

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА В СИСТЕМЕ Cu-Se

К.Б. Нуров¹, Т.Д. Джусраев², Ш.А. Джалолов, М.Т. Тошев²

(¹ДФНИТУ «МИСиС», ²ТТУ им. акад. М.Осими, 734042, г. Душанбе, пр. акад. Рахмоновых, 10, E-mail: mcm45@mail.ru)

В последнее время в научно-исследовательских работах широко стал применяться компьютерный анализ, который способствует получению недостающих справочных данных, необходимых для расчёта и разработки технологических и металлургических процессов, но трудно определяемых экспериментально в лабораторных условиях. В связи с этим в данном сообщении приводятся результаты расчёта термодинамической активности компонентов и свободной энергии Гиббса в системе Cu-Se, представленные в графической концентрационной зависимости по заранее составленной программе на ЭВМ.

Анализ литературных данных по некоторым термодинамическим свойствам сплавов системы Cu-Se указал на их отсутствие. Этот факт сподвигнул нас к изысканию возможности по применению расчётных методик, основанных на теории регулярных растворов, для определения указанных величин [1, 2].

При рассмотрении диаграммы состояния системы Cu-Se, построенной ранее [3] по результатам измерения микротвёрдости, дифференциального термического, рентгеновского и микроструктурного анализов установлено, что в ней существует четыре соединения Cu₂Se, Cu₃Se₂, CuSeCuSe₂, последние три из которых образуются по перитектической реакции при температурах 112, 377 и 332°C соответственно, а соединение Cu₂Se – конгруэнтно при температуре 1130°C. На диаграмме состояния также наблюдаются эвтектическая [Ж ↔ (Cu) + Cu₂Se] при температуре 1063°C с содержанием ~ 1.8% (ат.) Se в точке эвтектики и монотектическая при температуре 1100°C реакции.

Следовательно, диаграмма состояния системы Cu-Se характеризуется наличием областей гомогенности и расслаивания, указывающие на то, что к ней могут быть применимы приближения регулярных растворов для расчёта вышеуказанных термодинамических величин. Для этого мы использовали химические потенциалы компонентов (μ_1 и μ_2), являющиеся функциями, применяемыми при описании состояния систем.

Исходя из этого, используя равенство

$$\mu'_1 = \mu''_1 \text{ и } \mu'_2 = \mu''_2, \quad (1)$$

(где штрихи сверху обозначают номер фазы, а индексы внизу – номер компонента), справедливое для расслаивающихся систем, значения химических потенциалов компонентов в двух сосуществующих фазах рассчитывали из соотношений:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + x_2^2(Q_1 - Q_2) + 2x_2^3Q_2, \quad (2)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2(Q_1 + 2Q_2) - 2x_1^3Q_2, \quad (3)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; Q_1 и Q_2 – константы межчастичного взаимодействия.

Подставляя выражения (2) и (3) в равенство (1), получим:

$$RT \ln x_1'/x_1'' + [(x_2')^2 - (x_2'')^2] (Q_1 - Q_2) + 2Q_2 [(x_2')^3 - (x_2'')^3] = 0, \quad (4)$$

$$RT \ln x_2''/x_2' + [(x_1'')^2 - (x_1')^2] (Q_1 + 2Q_2) - 2Q_2 [(x_1'')^3 - (x_1')^3] = 0, \quad (5)$$

где $x_1' + x_2' = 1$ и $x_1'' + x_2'' = 1$.

В (1)-(5) входят параметры, которые нетрудно определить, используя данные о фазовых равновесиях в системе Cu-Se. Значения констант межчастичного взаимодействия рассчитали из условия равенства химических потенциалов компонентов в равновесных жидкостях при температуре монотектического равновесия.

Расчёты производили по диаграмме состояния системы Cu-Se в области богатой медью (до 50% Se), из которой установлено, что $x_2' = 0.02$; $x_2'' = 0.33$ и температура монотектики $T_M = 1373$ К. После совместного решения уравнений (4) и (5) получим $Q_1 = -5765$ и $Q_2 = -135537$ Дж/г-ат.

На основании уравнений (2) и (3) для коэффициентов активности компонентов в системе Cu-Se при температуре монотектики 1373 К имеем:

$$\ln f_{Cu} = 11.37(1 - x_{Cu})^2 - 23.75(1 - x_{Cu})^2 \quad (6)$$

$$\ln f_{Se} = -24.25(1 - x_{Se})^2 + 23.75(1 - x_{Se})^2 \quad (7)$$

Расчитанные по уравнениям (6) и (7) кривые активности меди и селена с учётом $a = f \cdot x$ при температуре монотектического равновесия показаны на рисунке 1. Можно видеть, что в области низких концентраций селена наблюдается положительное отклонение активности меди от закона Рауля, а в области с содержанием от 33.3 до 52.5 % (ат.) наблюдаются большие отрицательные отклонения активностей обоих компонентов от закона Рауля.

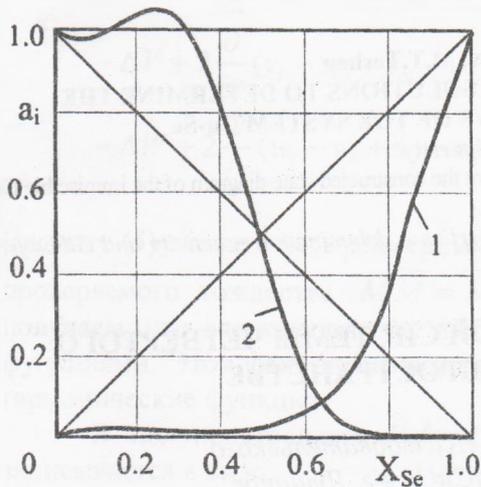


Рисунок 1. Зависимость активности (a_i) селена (1) и меди (2) в системе Cu-Se от концентрации (x_{Se}).

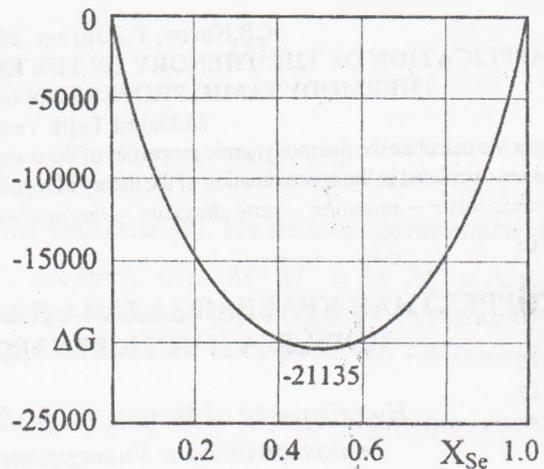


Рисунок 2. Зависимость избыточной энергии Гиббса (ΔG , Дж/г-ат.) от концентрации (x_{Se}) в системе Cu-Se.

на появление ограниченной растворимости меди и селена в жидком состоянии и возможности расслоения раствора на две фазы.

Концентрационную зависимость избыточной свободной энергии Гиббса в рамках модели регулярного раствора для сплавов системы Cu-Se можно определить выражением (примерно такое же значение будет для теплоты смешения, если принять $\Delta G = \Delta H \neq 0$):

$$\Delta G^{изб} = \Delta H^{см} = -5765x_{Cu} \cdot x_{Se} - 135537x_{Se} \cdot x_{Cu}^2 \quad (8)$$

Результаты расчётов по уравнению (8) показаны на рисунке 2. Отсюда можно заключить, что сплавление меди и селена происходит экзотермически. Эти данные хорошо согласуются с характером фазового равновесия системы Cu-Se в области изученных концентраций.

Можно видеть (см. рис. 1, 2), что в рассматриваемой системе наблюдаются отрицательные асимметричные отклонения от закона Рауля, подтверждающие ограниченную растворимость компонентов друг в друге в узкой области и сильное химическое взаимодействие, приводящее к образованию ряда химических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурыйлёв Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1984, 160 с.
2. Джураев, Т.Д. Диаграмма состояния и термодинамические свойства системы барий-лантан. ДАН Тадж.ССР, 1989, т. 32, № 11, с. 754-756.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под.ред. акад. РАН Н.П.Лякишева – М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001, т. 1-3, 992, 1024, 1320 с.с.

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА В СИСТЕМЕ Cu-Se

К.Б. Нуров¹, Т.Д.Джураев², Ш.А. Джалолов, М.Т.Тошев²

¹ДФНИТУ «МИСиС», ²ТТУ им. акад. М.Осими, 734042, г. Душанбе, пр. акад. Раджабовых, 10. E-mail: mcm45@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе рассчитаны термодинамические свойства компонентов из построенной диаграммы состояния несмешивающейся системы Cu-Se в приближении теории регулярных растворов.

Ключевые слова: медь - селен - диаграмма состояния - термодинамические свойства - расплавление - активность и свободная энергия Гиббса.

K.B.Nurov, T.J.Juraev, Sh.A.Jalalov, M.T.Toshev

APPLICATION OF THE THEORY OF THE REGULAR SOLUTIONS TO DETERMINE THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALLOYS OF THE SYSTEM Cu-Se

M.Osimi Tajik Technical University

In this paper we calculate the thermodynamic properties of the components from the constructed state diagram of the immiscible Cu-Se system are calculated in the approximation of the theory of regular solutions.

Key words: copper – selenium - state diagram – thermodynamic properties – delamination – activity and Gibbs free energy.