

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 541.3

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

© 2022 г. И. А. Успенская^{а,*}, А. С. Иванов^а, Н. М. Константинова^а, И. Б. Куценок^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

*e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.01.2022 г.

После доработки 12.03.2022 г.

Принята к публикации 14.03.2022 г.

Проведен краткий обзор современных методов оценки теплоемкости; проанализированы их основные достоинства и недостатки. Более подробно рассмотрены инкрементные схемы, позволяющие прогнозировать температурные зависимости теплоемкости. Представлены результаты оценки теплоемкости твердых растворов $(\text{InAs})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ с помощью специально подобранных правил смешения.

Ключевые слова: теплоемкость, методы оценки теплоемкости

DOI: 10.31857/S0044453722090291

Теплоемкость — ключевая величина для определения температурных зависимостей термодинамических свойств различных веществ. При измерении изобарной теплоемкости используют разные методы — релаксационный (реализованный в измерительных системах PPMs), метод вакуумной адиабатической калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), калориметрии сброса (drop) и др. Первые три метода позволяют непосредственно получать значения $C_p(T)$, в последнем случае для оценки этой зависимости приходится проводить дифференцирование теплового эффекта по температуре. Все перечисленные методы различаются как температурным диапазоном измерений, так и точностью получаемых данных, а также трудоемкостью эксперимента. Наименьшую погрешность имеет метод адиабатической калориметрии (от 0.2 при 298 К до 10–15% вблизи 0 К), при этом верхний диапазон таких измерений, как правило, не превышает 300–350 К. Методы ДСК и drop-калориметрии характеризуются большими ошибками, но позволяют получать данные при достаточно высоких температурах. Есть еще одна проблема, связанная с измерениями теплоемкости: для некоторых веществ преимущественно высокоточных экспериментальных методов не удается реализовать, так как погрешность измерения свойства определяется не столько точностью методики, сколько воспроизводимостью свойств исследуемого образца.

В этой связи встает вопрос о возможности априорного прогноза как низко-, так и высокотемпературных значений $C_p(T)$ с погрешностью, сопоставимой с точностью эксперимента.

Цель настоящей работы — дать краткий обзор современных методов оценки теплоемкости кристаллических фаз. Основное внимание уделено наиболее востребованным способам оценки, даны ссылки на ранее опубликованные обзорные работы, в которых приведены альтернативные методы прогноза $C_p(T)$, в том числе, многочисленные корреляционные соотношения.

Методы оценки теплоемкости неорганических веществ, предложенные до 90-х гг. XX века, достаточно подробно описаны в монографиях [1–3] и обзорной работе [4]. Из работ последующих десятилетий следует особо отметить публикации [5–10]. Основным отличием методов оценки, развиваемых в настоящее время, от предложенных в середине прошлого столетия, является попытка оценить именно температурные зависимости $C_p(T)$, не ограничиваясь прогнозом значения $C_p(298.15 \text{ K})$.

ПРАВИЛО НЕЙМАНА–КОППА И ЕГО МОДИФИКАЦИИ

Мольную теплоемкость интересующего соединения $C_p(T)$ часто оценивают по правилу Неймана–Коппа (ПНК) суммированием при заданной температуре мольных теплоемкостей инди-

видуальных компонентов $C_{p,i}^{\circ}(T)$, умноженных на их количества в соединении n_i :

$$C_p(T) = \sum_i n_i C_{p,i}^{\circ}(T), \quad (1)$$

тем самым пренебрегая изменением теплоемкости при образовании соединения из компонентов [11].

Детальный анализ применимости указанного правила для описания теплоемкости различных веществ дан в публикациях Лейтнера с соавт. [6–8]. Как отмечалось в работе [8], правило Неймана–Коппа применимо для описания, в основном, тех веществ, у которых доминирует решеточный вклад в теплоемкость как самого вещества, так и образующих его компонентов. Несомненное достоинство этой работы – попытка проверить предсказательную способность ПНК в широком интервале температур и анализ факторов, обуславливающих отклонение экспериментальных данных от аддитивности.

На примере смешанных оксидов авторами [8] показано, что при низких температурах ненулевое значение $\Delta_{\text{ок}} C_p$ связано с различием в решеточном вкладе в теплоемкость смешанного оксида, обусловленном изменением колебательного спектра при образовании соединения. Так, анализ фононного спектра перовскита BaZrO_3 выявил заметное различие именно между низкочастотными акустическими модами BaZrO_3 и BaO , что, по мнению авторов, и привело к положительному отклонению от ПНК.

При высоких температурах отклонение от аддитивности связано с различием значений молярных объемов и термических коэффициентов, в связи с чем авторами [8] предложено вводить поправку ΔC_{dil} в формулу расчета теплоемкости соединения, содержащего несколько компонентов:

$$C_{p,m}(A_{x_A} B_{x_B} O_z) = x_A C_{p,m}(AO_a) + x_B C_{p,m}(BO_b) + \Delta C_{\text{dil}}. \quad (2)$$

Для оценки значения последнего слагаемого в этой формуле необходимо располагать сведениями о термических коэффициентах (α_i , β_i), а также о молярных объемах вещества и образующих его компонентов ($V_{m,i}$):

$$\Delta C_{\text{dil}} = -T x_A x_B \frac{\beta_A \beta_B V_{m,A} V_{m,B}}{\beta_{AB} V_{m,AB}} \left(\frac{\alpha_A}{\beta_A} - \frac{\alpha_B}{\beta_B} \right)^2.$$

Учет объемного фактора при использовании правила Неймана–Коппа коррелирует с заключением Мейера [12], который в свое время показал, что ПНК удовлетворительно выполняется для тех твердых соединений, молярный объем которых приблизительно равен стехиометрической сумме атомных объемов элементов, образующих

это соединение. Согласно его выводам, $C_{p,m}$ (соединение) $> C_{p,\text{at}}$ (элементы), если V_m (соединение) $> V_{\text{at}}$ (элементы) и наоборот.

Предложение улучшить описание экспериментальных данных за счет введения дополнительного слагаемого в уравнение (1) не является абсолютно новым; ранее аналогичное решение предложено, например, в работе [13], автор которой рекомендовал для оценки теплоемкости использовать соотношение:

$$C_p(T) = \sum_i n_i C_{p,i}^{\circ}(T) + n_{\text{misc}} C_{\text{misc}},$$

где первая сумма рассчитывается с учетом свойств индивидуальных веществ, а вторая представляет собой произведение двух варьируемых параметров; при этом основная проблема заключалась как раз в оценке численного значения этого добавочного члена.

В работе [14] для улучшения качества оценок теплоемкости с помощью ПНК предлагалось вводить поправочный множитель. Например, для согласования результатов оценки теплоемкости $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ с измеренными значениями $C_p(T)$ в правой части (1) перед суммой слагаемых был введен поправочный множитель 0.982. Значение этого множителя находили по измеренным в той же работе приращениям энтальпии $\{H^{\circ}(873 \text{ K}) - H^{\circ}(T_{\text{ref}})\}$ купрата иттрия.

В работах [7] и [15] для повышения точности метода Неймана–Коппа было предложено проводить суммирование свойств более крупных “псевдокомпонентов”; так, для расчета теплоемкости соединения $A_a B_b C_c$ рекомендовано использовать $C_p(T)$ бинарных соединений AC_{c_1} и BC_{c_2} , а не компонентов A, B и C:

$$C_{p,m}(A_a B_b C_{c,s}) = a C_{p,m}(AC_{c_1,s}) + b C_{p,m}(BC_{c_2,s}).$$

Такой подход, по мнению авторов, не только повышает надежность прогноза, но и расширяет возможности получения адекватных оценок в случае, если простые вещества не могут существовать в твердом состоянии при интересующих условиях (один из компонентов является летучим веществом – O_2 , N_2 , Hal_2 и т.п.).

ИНКРЕМЕНТНЫЕ СХЕМЫ

В основу всех инкрементных схем оценки теплоемкости положено допущение, что функция $C_p(T)$ интересующего вещества может быть представлена в виде суммы соответствующих вкладов отдельных структурных фрагментов ($\hat{C}_{p,i}(T)$):

$$C_p(T) = \sum_i \hat{n}_i \hat{C}_{p,i}(T), \quad (3)$$

где \hat{n}_i — количество i -го фрагмента в формуле соединения. Если при определении значений инкрементов используются данные только при комнатной температуре, то оцененное значение теплоемкости от температуры не зависит.

Конкретный вид функций $C_p(T)$ и, как следствие, $\hat{C}_{p,i}(T)$, в работах разных авторов отличается. Так, в работе [16] использована зависимость вида:

$$C_p(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + e/\sqrt{T}$$

и получающиеся из нее выражения при нулевых значениях некоторых параметров. Мостафа с соавт. [5] предложили описывать теплоемкость полиномом вида:

$$C_p(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2.$$

В программном комплексе ASPEN PLUS [17] для кристаллических веществ использована более сложная зависимость:

$$C_p(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + fT^{-1} + g/\sqrt{T^3}.$$

Авторы работ [18, 19] при выборе вида температурной зависимости теплоемкости смешанных оксидов ориентировались на обзор Бермана и Брауна [20], в котором для описания $C_p(T)$ выше 250 К рекомендовано использовать следующее выражение с неотрицательными значениями коэффициентов k_1 и k_2 :

$$C_p(T) = k_0 + k_1T^{-0.5} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3}.$$

В зависимости от вида выбранной функции $C_p(T)$, при построении инкрементной схемы различаются и выражения для оценки теплоемкости. Так, в схеме Мостафа для этого использовали соотношение:

$$C_p(T) = \sum_i n_i \hat{C}_{p,a,i} + \left(\sum_i n_i \hat{C}_{p,b,i} \right) 10^{-3} T + \left(\sum_i n_i \hat{C}_{p,c,i} \right) 10^6 T^{-2} + \left(\sum_i n_i \hat{C}_{p,d,i} \right) 10^{-6} T^2, \quad (4)$$

а в работе [19] принимали, что

$$C_p(T) = \sum_i n_i \hat{C}_{p,k_0,i} + \left(\sum_i n_i \hat{C}_{p,k_1,i} \right) T^{-0.5} + \left(\sum_i n_i \hat{C}_{p,k_2,i} \right) T^{-2} + \left(\sum_i n_i \hat{C}_{p,k_3,i} \right) T^{-3}.$$

Наиболее популярной инкрементной схемой, используемой в настоящее время, можно считать схему Мостафа. В настоящей работе на ее примере рассмотрены как основные преимущества, так и недостатки такого подхода.

Основное достоинство любой инкрементной схемы — возможность априорной оценки тепло-

емкости интересующего соединения. Очевидно, что качество прогноза напрямую зависит от количества и точности данных, использованных при параметризации. Так, например, в работе [5] значения инкрементов O^{2-} рассчитывали с учетом того, что данный фрагмент присутствует в 1155 соединениях, Na^+ — в 91-м, а Cr^{2+} и Cr^{6+} — только в четырех. Очевидно, что достоверность оценок будет выше для тех фаз, которые содержат структурные фрагменты, присутствующие в большем количестве различных соединений. Расширение круга веществ, по свойствам которых оцениваются численные значения вкладов структурных единиц, приводит к увеличению числа веществ, теплоемкость которых можно предсказать, но при этом качество прогноза часто ухудшается по сравнению со схемами, в которых использован более узкий круг веществ с близкими структурными характеристиками [19].

К основным недостаткам инкрементных схем, по-видимому, следует отнести тот факт, что система инвариантов создается для коррелированных между собой параметров $\hat{C}_{p,i}$. Как отмечалось в работе [19], в этих условиях приходится решать численными методами плохо обусловленные системы уравнений и не удается эффективно разделить между собой зависимости свойств от температуры и от состава. Это отрицательно влияет на надежность получаемых оценок в целом. Прогнозируемая зависимость может оказаться даже физически противоречивой, например, с максимумом на кривой $C_p(T)$, рассчитанной по ионным вкладам.

Один из показателей качества любой термодинамической модели — возможность воспроизвести значения свойств, которые не были использованы при параметризации модели. В работе [5] в качестве тестовых объектов были выбраны некоторые соли кальция, магния, цинка и марганца. Показано, что расхождение рассчитанных и измеренных значений варьируется в интервале от 0.63% для $CaCO_3$ до 7.63% для $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В настоящей работе была поставлена задача выборочно проверить возможность прогноза свойств смешанных оксидов, образующих стехиометрические фазы и твердые растворы, экспериментальные данные для которых не учитывались при оценке значений инкрементов в работе [5]: $(U_{1-x}Th_x)O_2$ [21] и $(U_{1-x}La_x)O_{1.95}$ [22].

Для твердых растворов $(U_{1-x}Th_x)O_2$ проверена воспроизводимость экспериментально измеренных значений приращения энтальпии ($H_7^\circ - H_{298.15}^\circ$) с помощью значений инкрементов теплоемкости (см. табл. 1), рекомендуемых в работе [5]. Результаты сравнения эксперимента и расчета для двух составов ($x = 0.5$ и 0.1) представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что наблюдается хоро-

Таблица 1. Значения инкрементов теплоемкости (Дж/(моль К)) для структурных единиц U^{z+} ($z = 4, 5, 6$), La^{3+} , Th^{4+} и O^{2-} [5]

Структурный фрагмент	$\hat{C}_{p,a,i}$	$\hat{C}_{p,b,i}$	$\hat{C}_{p,c,i}$	$\hat{C}_{p,d,i}$	N
U^{4+}	26.669	-29.923	-0.066	2.171	7
U^{5+}	13.890	-31.178	0.627	-2.126	4
U^{6+}	-14.769	50.875	1.654	-14.399	11
Th^{4+}	20.291	-28.458	0.351	-1.633	11
La^{3+}	15.803	-11.296	0.458	3.344	8
O^{2-}	28.152	12.043	-0.747	-4.023	1155

Обозначение: N – частота присутствия данного фрагмента в соединениях, учтенных при параметризации.

шее согласие значений $\Delta H^\circ(T)$ ниже 700 К, расхождение увеличивается с ростом температуры. Среднее значение отклонений для трех твердых растворов ($x = 0.1, 0.5$ и 0.9) составляет $\sim 5\%$, максимальное – 10% .

Несколько иная картина наблюдается в твердых растворах $(U_{1-x}La_x)O_y$. Отличие данного случая от предыдущего – разная степень окисления урана, которую необходимо учитывать при оценке свойств этих фаз. При расчете теплоемкости и приращения энтальпии использованы численные значения параметров для соответствующих структурных единиц (см. табл. 1). Результаты расчетов иллюстрируют графики на рис. 2. Для функции $\Delta H^\circ(T)$ этих твердых растворов характерны те же закономерности, которые наблюдались в оксиде урана, допированном торием. Для фаз, представленных на рис. 2б, 2г, взятое по модулю среднее значение отклонений энтальпии ($H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$) составляет 3.8 и 9.4% при мольной доле урана 0.8 и 0.6, соответственно.

При этом обращает на себя внимание несколько нефизичное поведение рассчитанной теплоемкости фазы $(U_{0.8}La_{0.2})O_{1.95}$. На такой артефакт следует обратить внимание, так как это – не единственный случай, ранее аналогичное поведение при использовании инкрементов из работы [5] было обнаружено для стехиометрического соединения $Y_2Cu_2O_5$ [19].

Дополнительно на примере ZrO_2 была оценена возможность экстраполяции результатов оценки на температуры ниже 298.15 К. Следует отметить, что попытки экстраполировать предлагаемые модельные зависимости на более низкие температуры оказались неудачными; если при 298.15 К разница в рассчитанных и измеренных значениях составляла для оксида циркония 0.1%, то при понижении температуры до 278 К она достигала 1%, а далее расхождение увеличивалось все более существенно (так, при 238 К оно составило 5.6%). При введении в ZrO_2 добавки 0.08 мол. % Y_2O_3 качество прогноза ухудшилось, разница в значениях $C_p(298.15)$ составила $\sim 1\%$, но при 278 К откло-

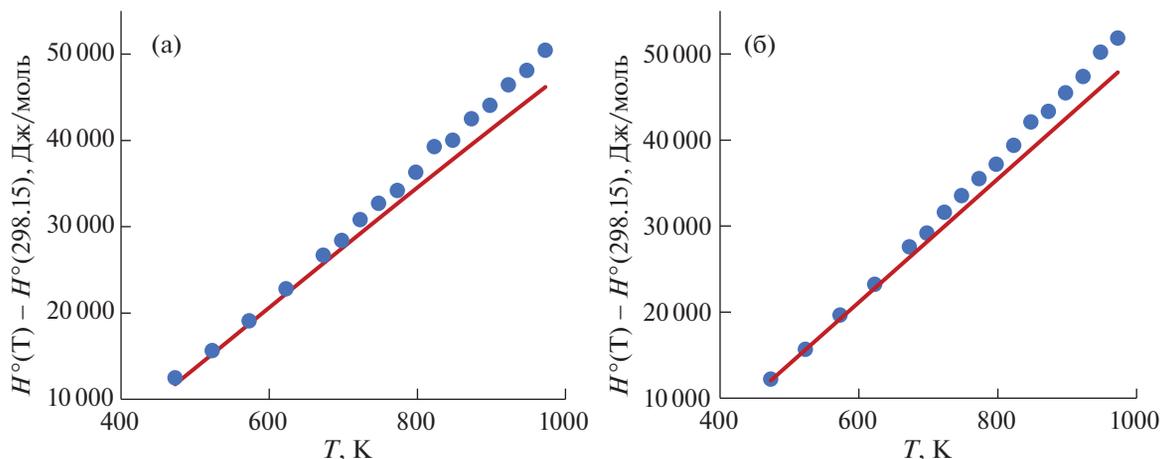


Рис. 1. Сравнение рассчитанных и измеренных значений приращения энтальпии для фаз: а – $(U_{0.5}Th_{0.5})O_2$, б – $(U_{0.9}Th_{0.1})O_2$. Символы – экспериментальные данные [21], линия – расчет с использованием значений инкрементов из табл. 1.

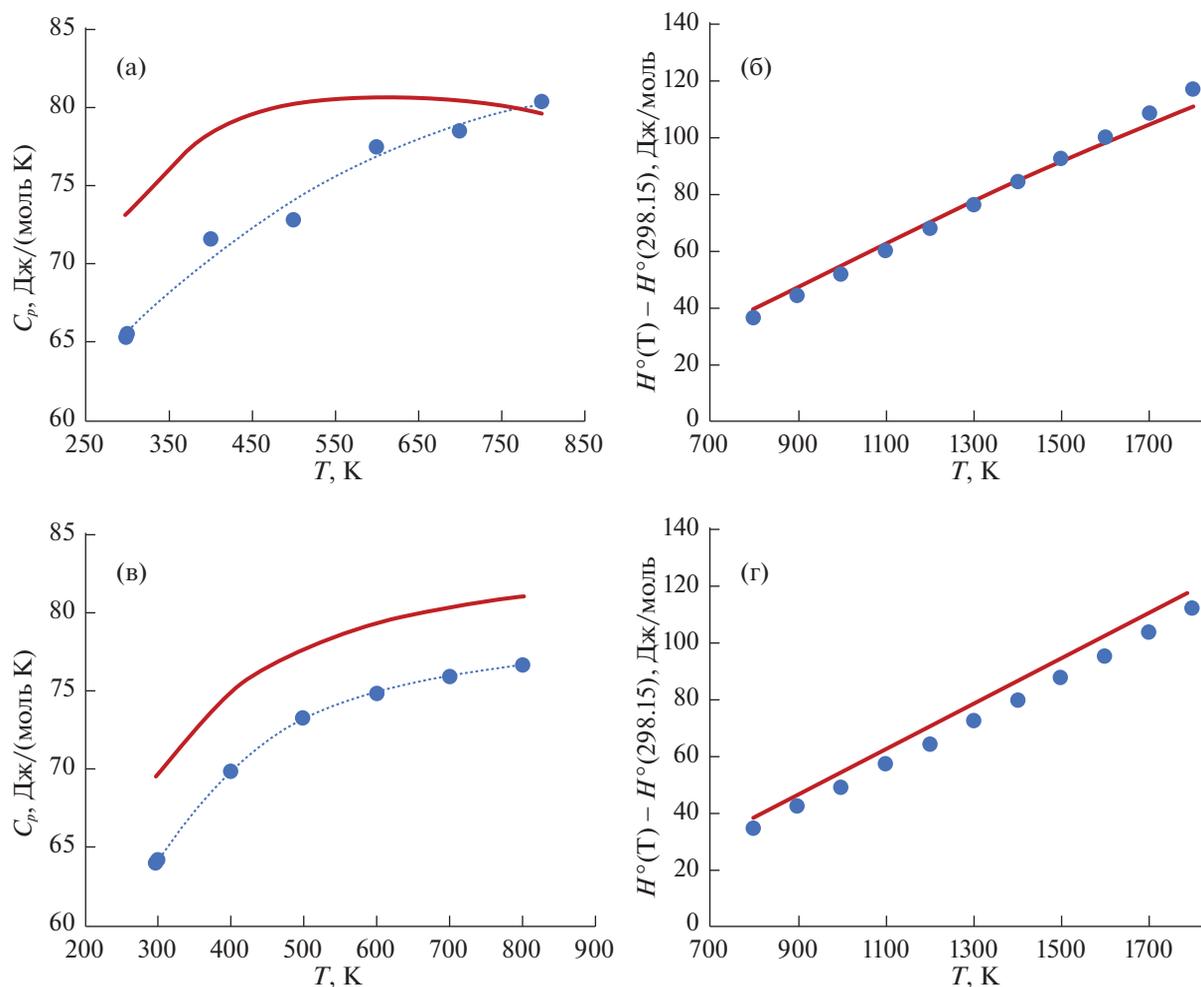


Рис. 2. Сравнение рассчитанных и измеренных значений теплоемкости и приращения энтальпии для фаз $(U_{0.8}La_{0.2})O_{1.95}$ (а, б) и $(U_{0.6}La_{0.4})O_{1.87}$ (в, г). Символы – экспериментальные данные [22], пунктирная линия – сглаженные значения $C_p(T)$, сплошная линия – расчет с использованием значений инкрементов из табл. 1.

нения были аналогичны наблюдаемым для чистого оксида циркония (т.е. увеличились на 1% по сравнению с 298.15 К). При расчетах использованы данные [23].

Помимо вида функциональной зависимости $C_p(T)$ при построении инкрементной схемы важен выбор структурных фрагментов, в качестве которых могут быть использованы ионы, ионные или нейтральные формы, ассоциаты и т.п. Выбранные инкременты могут вообще не соответствовать реальным структурным элементам описываемых соединений или каким-либо существующим индивидуальным веществам. Обычно в качестве таких “псевдокомпонентов” выбирают ионы; причина этого – ограниченность набора экспериментальных данных и возможность при таком выборе проводить усреднение по большим выборкам экспериментальных данных. Однако, как отмечалось в работе [19], если при построении аддитивной схемы в качестве структурных

единиц выбирать не группы атомов, а отдельные атомы или ионы, то при последовательном применении такого способа расчета свойств функции образования из индивидуальных оксидов (галогенидов, сульфидов и т.п.) более сложных фаз должны быть нулевыми.

МЕТОД ГЛАССЕРА И ДЖЕНКИНСА

Выше уже обсуждался вопрос о возможности улучшения предсказательной способности правила Неймана–Коппа за счет введения дополнительного слагаемого $\Delta C_{p,dil}$, при расчете которого используются сведения об объемных свойствах веществ.

На корреляции теплоемкости и мольного объема ионных соединений основан метод оценки теплоемкости, предложенный в работах Глассера и Дженкинса (Glasser&Jenkins) [9, 10]; следует обратить внимание, что предлагаемый подход поз-

воляет прогнозировать значения C_p только при одной температуре (298.15 К). Для расчета теплоемкости $C_p(298.15 \text{ К})$ авторы предлагают использовать следующие выражения:

$$C_p(298.15), \text{ Дж}/(\text{моль К}) \approx k_1 V_m + c,$$

$$C_p(298.15), \text{ Дж}/(\text{моль К}) \approx k' \left(\frac{M}{\rho} \right) + c,$$

где V_m – мольный объем (нм^3), рассчитанный на формульную единицу соединения, M – молярная масса ($\text{г}/\text{моль}$), ρ – плотность ($\text{г}/\text{см}^3$); k_1 , k' , c – параметры уравнения. Для большого числа ионных соединения $k_1 = 1322 \text{ Дж}/(\text{моль К нм}^3)$, $c = -0.8 \text{ Дж}/(\text{моль К})$. Также в этих работах уточнены значения инкрементов теплоемкости для отдельных ионов (катионов и анионов) и нейтральных частиц (для оценки свойств гидратов), которые могут быть объединены с набором инкрементов, ранее предложенных Спенсером [24].

ОЦЕНКА ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОМБИНАЦИИ ФУНКЦИЙ ПЛАНКА–ЭЙНШТЕЙНА

В 2013 г. Ворониным и Куценком [25] для описания температурных зависимостей теплоемкости в интервале температур от 0 К до температуры плавления было предложено использовать комбинацию функций Планка–Эйнштейна:

$$C_p(x, T) = \sum_{i=1}^m \alpha_i(x) C_E \left(\frac{\theta_i(x)}{T} \right),$$

$$\frac{C_E \left(\frac{\theta}{T} \right)}{R} = \frac{3 \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}, \quad (5)$$

где α_i , θ_i – варьируемые параметры, в общем случае не имеющие строгого физического смысла, но обеспечивающие физически корректное предельное поведение функции $C_p(T)$ и адекватное описание результатов измерений теплоемкости.

В дальнейшем этот метод получил широкое развитие и сейчас активно используется при представлении $C_p(T)$ веществ различной природы [26, 27]. В 2019 г. была предпринята первая успешная попытка разработать метод оценки термодинамических свойств с использованием данного подхода [28]; в качестве объектов исследования выбраны цеолиты. Для описания теплоемкости

данного класса веществ предложено использовать выражение вида:

$$C_p(\bar{\alpha}^{(1)}, \dots, \bar{\alpha}^{(m)}, \bar{\theta}^{(1)}, \dots, \bar{\theta}^{(m)}, \bar{n}, T) =$$

$$= \sum_{i=1}^m f_i(\bar{n}) \sum_{j=1}^{m_i} \alpha_j^{(i)} C_E \left(\frac{\theta_j^{(i)}}{T} \right),$$

где f_i – функции, зависящие от состава цеолита, выраженные через количества компонентов (определяются вектором \bar{n}); $\bar{\alpha}^{(i)}$, $\bar{\theta}^{(i)}$ – векторы эмпирических параметров, оптимизируемые методом наименьших квадратов, m_i – число термов i -го инкремента, m – число инкрементов; C_E – функция Планка–Эйнштейна, рассчитываемая по уравнению (5). Значения вкладов были оценены на основании результатов экспериментальных исследований 46 различных цеолитов, содержащих воду и оксиды Li, Na, K, Tl, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Al, Si при $T = 0$ –1000 К. Аномалии на кривых теплоемкости, связанные с фазовыми переходами, исключались с помощью специально разработанного подхода, описанного в работе [29].

Следующий шаг в развитии методов оценки термодинамических функций (в частности, теплоемкости) с использованием комбинации функций Планка–Эйнштейна сделан авторами настоящей работы. На примере твердых растворов $(\text{InAs})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ протестирована возможность применения различных “правил смешения” для оценки теплоемкости твердых растворов. Выбор именно этой системы обусловлен наличием достаточно точных измерений $C_p(T)$ при различных составах фаз (в широком температурном интервале ниже 298 К), в том числе, для граничных составов – вплоть до температуры плавления [30, 31]. Немаловажным оказался также тот факт, что в настоящее время методы оценки термодинамических свойств сплавов представлены крайне скудно, в отличие от смешанных оксидов или солевых систем. Поэтому в случае успешного решения задачи можно было бы предложить новый способ оценки термодинамических свойств сплавов.

В ходе расчетов было опробовано несколько вариантов правил смешения для параметров α и θ . Оказалось, что удовлетворительное описание экспериментальных данных можно получить, если варьировать зависимость характеристических температур от состава только первых двух наибольших по значению параметров: θ_1 и θ_2 , остальные же характеристические температуры θ_i ($i \geq 3$) зафиксировать постоянными и не зависящими от состава (это несущественно повлияло на точность описания данных в пределах погрешностей их измерения). При этом все параметры α_i ($i \neq 2$) и характеристическую температуру θ_1 можно принять линейно зависимыми от состава, а для характеристической температуры θ_2 и параметра α_2

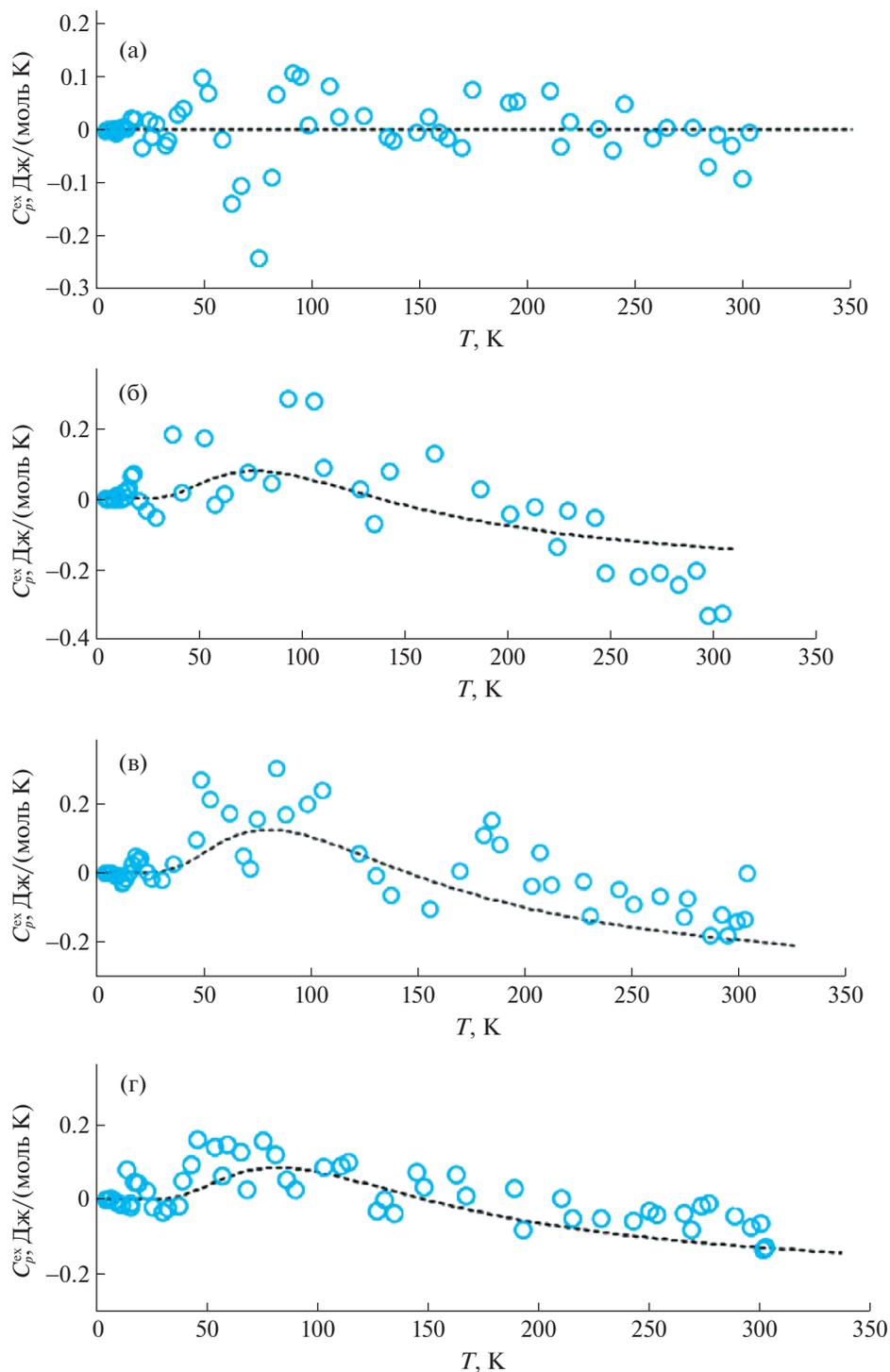


Рис. 3. Зависимости избыточной теплоемкости от температуры для различных составов твердых растворов $(\text{InAs})_{1-x}(\text{GaAs})_x$, $x = 0$ (а), 0.4 (б), 0.6 (в) и 0.8 (г); символы – данные [30], пунктирная линия – наши результаты расчета.

необходимо учитывать, как минимум, параболическую зависимость от состава (без этого невозможно воспроизвести типичные аномалии на кривых избыточных теплоемкостей от температуры) (см. рис. 3).

С учетом этих ограничений, расчет теплоемкостей твердого раствора проводили с использованием формулы (5) с зависимостями параметров от состава, представленными в табл. 2. “Смешанные” параметры α_{2x} и θ_{2x} рассчитывали с помо-

Таблица 2. Виды зависимости от состава параметров $\alpha_i(x)$ и $\theta_i(x)$; для оценки “смешанных” параметров α_{2x} и θ_{2x} использованы формулы (6)

i	$\alpha_i(x)$	$\theta_i(x)$
1	$\alpha_1(x) = (\alpha_1(1) - \alpha_1(0))x + \alpha_1(0)$	$\theta_1(x) = (\theta_1(1) - \theta_1(0))x + \theta_1(0)$
2	$\alpha_2(x) = \alpha_2(0)(1-x)^2 + 2\alpha_{2x}(1-x)x + \alpha_2(1)x^2$	$\theta_2(x) = \theta_2(0)(1-x)^2 + 2\theta_{2x}(1-x)x + \theta_2(1)x^2$
≥ 3	$\alpha_i(x) = (\alpha_i(1) - \alpha_i(0))x + \alpha_i(0)$	$\theta_i(x) = \theta_i(0) = \theta_i(1)$

Таблица 3. Параметры α и θ функций Планка–Эйнштейна для индивидуальных соединений InAs и GaAs

i	InAs		GaAs	
	α_i	θ_i	α_i	θ_i
1	0.353146	3453.40	0.318291	4187.68
2	0.535623	331.677	0.633299	358.682
3	0.274842	130.221	0.339065	130.221
4	0.199201	67.2747	0.042965	67.2747
5	0.003273	21.1449	0.00092034	21.1449

щью соотношений с единственным эмпирическим параметром $z = 1/24$ (это значение получено в ходе оптимизации по всем имеющимся экспериментальным данным):

$$\alpha_{2x} = \frac{\alpha_2(0) + \alpha_2(1)}{2}(1-z),$$

$$\theta_{2x} = \frac{\theta_2(0) + \theta_2(1)}{2}(1-z). \tag{6}$$

Для адекватного описания температурных зависимостей теплоемкостей компонентов оказалось достаточно четырех пар функций Планка–Эйнштейна; при расширении интервала температур до точки плавления пришлось вести еще одну пару параметров α_1 и θ_1 (отсчет велся заново, начиная с пары параметров, имевшей наибольшее значение характеристической температуры θ_i). При оптимизации параметры θ_i , $i \geq 3$ были принудительно уравнены, что позволило впоследствии упростить процедуру применения правил смешения. Численные значения параметров для компонентов приведены в табл. 3 (все цифры даны с избыточным числом значащих цифр для корректного воспроизведения представленных на рисунке зависимостей).

При анализе графиков зависимости избыточной теплоемкости твердого раствора (ss) ($C_p^{ex} = C_{p,ss} - (1-x)C_{p,InAs} - xC_{p,GaAs}$) от температуры на рис. 3 обращают на себя внимание два момента: (а) отсутствие значимых остаточных аномалий на

зависимостях $C_p^{ex}(T)$ для граничных компонентов и систематическое присутствие экстремумов на аналогичных зависимостях для твердых растворов, (б) довольно малые значения избыточной теплоемкости (что накладывает определенные требования к измерениям теплоемкости, их погрешности должны быть меньше C_p^{ex}). Видно, что использованные правила смешения (расчетная кривая с учетом правил смешения обозначена на рис. 3 пунктирной линией) позволяют удовлетворительно описать как вид кривых, так и численные значения избыточной теплоемкости твердых растворов в интервале температур 5–300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературных данных и собственные расчеты позволяют сделать вывод, что, в целом, инкрементные схемы описывают экспериментальные данные лучше, чем классический вариант правила Неймана–Коппа. Однако, прежде чем использовать оценочные значения теплоемкости при расчетах фазовых и химических равновесий, следует проверить наличие нефизичных аномалий на кривых $C_p(T)$.

При удачном подборе “правил смешения” могут быть разработаны схемы оценки термодинамических свойств фаз переменного состава, основанные на использовании комбинаций функций Планка–Эйнштейна. По-видимому, основным фактором, сдерживающим развитие такого рода работ, является ограниченность высокоточных данных, полученных методом адиабатической калориметрии для серий твердых растворов в системах различной природы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-70269), а также частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ ЦИТИС – 121031300039-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с
2. *Караетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965, 405 с.
3. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 264 с
4. *Moiseev G.K., Sestak J.* // Prog. Crystal Growth and Charact. 1995. V. 30. P. 23.
5. *Mostafa G.A.T.M., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
6. *Leitner J., Sedmidubsky D., Chuchvales P.* // Ceramics – Silikaty. 2002. V. 46 (1). P. 29.

7. *Leitner J., Chuchvales P., Sedmidubsky D.* // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 395. P. 27.
8. *Leitner J., Vonka P., Sedmidubsky D.* // *Ibid.* 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
9. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 8565.
<https://doi.org/10.1021/ic201093p>
10. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* // *Ibid.* 2012. V. 51. P. 6360.
<https://doi.org/10.1021/ic300591f>
11. *Кубашевский О., Оллок С.Б.* *Металлургическая термодинамика*. М.: *Металлургия*, 1982. 392 с.
12. *Meyer S.* // *Ann. Phys.* 1900. V. 2. P. 135.
13. *Hurst J.E., Harrison B.K.* // *Chem. Eng. Comm.* 1992. V. 112. P. 21.
14. *Zimmermann E., Hack K., Mohammad A. et al.* // *Z. Metallkd.* 1995. V. 86. P. 2.
15. *Qiu L., White M.A.* // *J. Chem. Educ.* 2001. V. 78. P. 1076.
16. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.M.* *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascal) Pressure and at higher Temperatures*; United States Government Printing Office: Washington, DC, 1979.
17. *ASPEN PLUS. User Guide Appendices*, 2nd ed.; Aspen Technology, Inc.: Cambridge, MA, 1990.
18. *Voronin G.F., Uspenskaya I.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*, 1996. V. 71 (10). P. 1572.
19. *Voronin G.F., Uspenskaya I.A.* // *Ibid.* 1997. V. 71 (11). P. 1927.
20. *Berman R.G., Brown T.H.* // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V. 89. P. 168.
21. *Anthony S., Joseph J., Vasudeva Rao P.R.* // *J. Alloys and Compounds*. 2000. V. 299. P. 112.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00744-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00744-6)
22. *Krishnan R.V., Mittal V.K., Babu R., Senapati A., Bera S., Nagarajan K.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 3229.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.090>
23. *Tojo T., Atake T., Mori T., Yamamura H.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 1999. V. 31. P. 831.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1998.0481>
24. *Spencer P. J.* // *Thermochim. Acta*. 1998. V. 314. P. 1.
25. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58 (7). P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
26. *Benigni P.* // *CALPHAD*. 2021. V. 72. P. 102238.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102238>
27. *Khvan A.V., Uspenskaya I.A., Aristova N.M. et al.* // *Ibid.* 2020. V. 68. P. 101724
28. *Voskov A.L., Voronin G.F., Kutsenok I.B. et al.* // *Ibid.* 2019. V. 66. P. 101623
29. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Ibid.* 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
30. *Новиков В.В.* *Температурная зависимость теплоемкости твердых растворов системы арсенид галлия – фосфид индия – арсенид индия в области 5–300 К*: Дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984.
31. *Pässler R.* // *AIP Advances* 2013. V. 3.8. P. 082108.