

УДК 536.6:669

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Cs–Bi

© 2024 г. А. Р. Хайрулин*, С. В. Станкус

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

*E-mail: rainjke95@yandex.ru

Поступило в редакцию 26.07.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принято к публикации 08.10.2024 г.

Представлены обобщение и анализ опубликованных ранее данных по энтальпии и теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi, содержащих 20.0, 27.1, 40.0, 50.0, 57.0 и 66.65 ат. % висмута. Данные по инкременту энтальпии были получены с использованием массивного калориметра смешения с изотермической оболочкой с погрешностью, не превышающей 0.3%. Показано, что теплоемкость жидких сплавов Cs–Bi существенно превышает теплоемкость компонентов. С ростом температуры теплоемкость расплавов постепенно приближается к теплоемкости идеального раствора. Концентрационная зависимость теплоемкости жидкой системы Cs–Bi имеет выраженный максимум в интервале от 20 до 50 ат. % Bi. Энтальпия смешения в свою очередь отрицательна, а ее концентрационная зависимость имеет минимум в том же интервале составов. Обнаруженные особенности в поведении калорических свойств подтверждают выдвинутые рядом авторов предположения о том, что в структуре расплавов системы Cs–Bi существует тенденция к образованию ионных комплексов в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами цезия, концентрация которых достигает максимума при определенных стехиометрических составах.

DOI: 10.31857/S0040364424060169

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие сплавы щелочных металлов с висмутом (ЩМ–Bi, где ЩМ – щелочной металл) относятся к классу так называемых ионно-металлических расплавов. По современным представлениям [1–4], из-за значительной разницы в электроотрицательности компонентов в данных расплавах наряду с металлическим типом связи существует и ионно-ковалентная связь. Согласно одной из наиболее популярных моделей, наличие ионно-ковалентной связи приводит к образованию в структуре расплавов ЩМ–Bi ионных комплексов в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами щелочного металла. Пример такой цепочки – комплекс вида $\text{ЩМ}_6^+[\text{Bi}_4]^{6-}$, включающий в себя четыре аниона висмута, соединенных между собой ковалентными связями, вокруг которых ионными связями удерживаются катионы щелочного металла. Средняя длина цепочки зависит от состава жидкого сплава и может быть в том числе и единичной длины (комплекс вида $\text{ЩМ}_3^+[\text{Bi}]^{3-}$) [1–4].

Следствием подобных структурных изменений является аномальное поведение различных

теплофизических и электрофизических свойств жидких сплавов данных систем при определенных концентрациях компонентов [5–7]. Так, например, на концентрационной зависимости электросопротивления жидкой системы Cs–Bi наблюдается гигантский максимум в районе 40 ат. % Bi (электросопротивление сплавов вблизи данной концентрации в несколько десятков раз превышает сопротивление жидких цезия и висмута), а температурный коэффициент электросопротивления становится отрицательным в интервале 20–50 ат. % Bi [5]. По мнению авторов [5], такое поведение связано с тем, что значительная часть валентных электронов оказываются «запертыми» в описанных выше ионных комплексах, что и приводит к аномально большому электросопротивлению при определенных концентрациях. Предполагается, что с ростом температуры происходит разрушение химического ближнего порядка и, соответственно, резкое падение сопротивления из-за увеличения числа электронов проводимости [5]. Непривычное для жидкометаллических сплавов поведение демонстрируют и термические свойства данной системы. Так, на концентрационной за-

висимости относительного избыточного молярного объема жидкой системы Cs–Bi имеется широкий минимум (величина которого достигает –41%) в интервале концентраций от 20 до 50 ат. % Bi, а объемный коэффициент теплового расширения достигает максимума при содержании 25 ат. % Bi [6]. Столь значительное объемное сжатие подтверждает высокую степень ионности химической связи в расплавах ЩМ–Bi, которая приводит к уменьшению межатомных расстояний [8]. Разрушение ассоциированных комплексов с ростом температуры, по-видимому, дает дополнительный вклад в тепловое расширение [6].

Существующие представления о характере межатомного взаимодействия в расплавах ЩМ–Bi косвенно подтверждаются рядом структурных исследований [9, 10]. Методом нейтронной дифракции была исследована структура жидких сплавов K–Bi, Rb–Bi [9] и Cs–Bi [10]. Сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования показало, что положение первого пика на функции радиального распределения для расплавов цезий–висмут близко к наименьшим расстояниям между атомами висмута в твердых фазах [10]. Это, по мнению авторов [10], может свидетельствовать о присутствии одиночных анионов Bi^{3-} и коротких полианионных цепочек в расплавах.

Вышеописанные структурные особенности жидких сплавов Cs–Bi должны отразиться и на поведении их калорических свойств. Однако энтальпия и теплоемкость расплавов Cs–Bi ранее не исследовалась, за исключением отдельных составов [11–16]. Таким образом, цель настоящей работы – обобщить опубликованные ранее данные по энтальпии и теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi с целью выявления особенностей в их поведении, связанных с предполагаемым наличием в их структуре ионных комплексов различной конфигурации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерение инкремента молярной энтальпии $H_T - H_{298.15\text{K}} = M[h_T - h_{298.15\text{K}}]$ сплавов (где T – температура, M – молярная масса, $h_T - h_{298.15\text{K}}$ – измеренный инкремент массовой энтальпии) проводилось на массивном калориметре смешения с изотермической оболочкой. Теплоемкость C_p рассчитывалась дифференцированием сглаженных данных по инкременту энтальпии. Конструкция калориметра и методика получения и обработки первичных экспериментальных данных подробно описаны в [17–19]. Согласно оценкам, погрешность получаемых данных по энтальпии на данной установке не превыша-

ет 0.3%. Заявленная точность была подтверждена в экспериментах по измерению инкремента энтальпии лейкосапфира Al_2O_3 . Данные по инкременту энтальпии лейкосапфира, полученные в [17], в интервале 575–1275 К отклоняются от эталонных значений [20] не более чем на 0.05%. Рассчитанная теплоемкость лейкосапфира в данном температурном интервале отличается от рекомендаций [20] не более чем на 0.16%.

Всего было исследовано шесть сплавов системы Cs–Bi с содержанием висмута 20.0 ат. % (далее – Cs80Bi20), 27.1 ат. % (Cs73Bi27), 40.0 ат. % (Cs60Bi40), 50.0 ат. % (Cs50Bi50), 57.0 ат. % (Cs43Bi57) и 66.65 ат. % (Cs33Bi67) [11–16]. Исходные металлы содержали не менее 99.9 мас. % цезия и 99.98 мас. % висмута. Приготовление образцов для исследования происходило в перчаточном боксе в атмосфере чистого аргона (99.992 об. %). Концентрация компонентов определялась весовым методом с помощью электронных весов, установленных в боксе. Неопределенность установления состава не превышала 0.02 ат. %. В качестве измерительных ячеек использовались ампулы из нержавеющей стали 12X18Н10Т, которые герметизировались электродуговой сваркой непосредственно внутри перчаточного бокса. Подробное описание процедуры приготовления каждого из сплавов приведено в работах [11–16].

Первичные данные по инкременту энтальпии жидких сплавов [11–16] аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами вида

$$H_T - H_{298.15\text{K}} = \sum_{i=0}^n A_i (T - T_L)^i.$$

Оптимальная степень n выбиралась исходя из поведения так называемой «экспериментальной» теплоемкости, получаемой путем численного дифференцирования экспериментальных данных по инкременту энтальпии [18]. Температура ликвидуса T_L каждого из сплавов определялась методом термического анализа непосредственно в печи калориметра с использованием измерительных ячеек, предназначенных для экспериментов по измерению инкремента энтальпии. Результаты обработки экспериментальных данных по инкременту энтальпии жидких сплавов Cs–Bi [11–16] приведены в таблице. Здесь ΔT – температурный интервал, в котором получены экспериментальные данные; N – число экспериментальных точек в интервале ΔT ;

$$\text{CAO} = 100 \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| \frac{H_{\text{эксп}}(T_i) - H_{\text{аппр}}(T_i)}{H_{\text{аппр}}(T_i)} \right|$$

– среднее абсолютное отклонение, i – номер экспериментальной точки, $H_{\text{эксп}}(T_i)$ – измерен-

Результаты обработки экспериментальных данных для жидких сплавов Cs–Bi

Сплав	Cs80Bi20	Cs73Bi27	Cs60Bi40	Cs50Bi50	Cs43Bi57	Cs33Bi67
ΔT , К	857–1076	952–1177	808–1127	694–1127	803–1127	906–1226
N	7	10	18	13	8	8
T_L , К	834	927.3	794.9	665.8	784.5	873.5
A_0 , Дж/моль	23927	27453	23435	17810	24218	31926
A_1 , Дж/(моль К)	37.08	45.38	42.46	40.88	39.61	36.59
A_2 , Дж/(моль К ²)	0	0	–0.00543	–0.00347	–0.00498	0
CAO, %	0.05	0.07	0.08	0.21	0.03	0.1
$\varphi(C_p)$, %	0.7	0.9	0.4–1.4	1.1–3.8	0.3–1.1	1.2

ное значение инкремента энтальпии при температуре T_i , $H_{\text{аппр}}(T_i)$ – рассчитанный по аппроксимационному уравнению инкремент энтальпии при температуре T_i ; $\varphi(C_p)$ – случайная погрешность C_p для доверительного интервала 95%.

На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi [11–16], а также жидких висмута и цезия [18, 21]. Как видно, значения C_p для всех исследованных расплавов Cs–Bi существенно превышают величины C_p для компонентов. Для ряда сплавов, которые были исследованы в относительно широком температурном интервале, наблюдается тенденция к уменьшению теплоемкости с ростом температуры.

У всех жидких сплавов наблюдается превышение теплоемкости над значениями, рассчитанными по правилу аддитивности для идеального раствора соответствующего состава. Максимальное отклонение наблюдается при температуре ликвидуса, с ростом температуры оно уменьшается. Это можно объяснить наличием в расплавах ассоциированных ионных комплексов и их распадом с ростом температуры. По мере уменьшения концентрации комплексов теплоемкость расплава приближается к теплоемкости идеального раствора. Наибольшее отклонение от правила аддитивности наблюдается у сплава Cs73Bi27: при температуре ликвидуса оно достигает 55%.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости теплоемкости жидкой системы Cs–Bi при температуре ликвидуса и 1000 К. Размытый максимум наблюдается в интервале концентраций от 20 до 50 ат. % Bi с пиком в окрестности 30 ат. % Bi, что близко к положению экстремумов на концентрационных зависимостях электрофизических и теплофизических свойств жидких сплавов данной системы [5–7].

С использованием данных по энтальпии смешения твердых фаз CsBi_2 , Cs_5Bi_4 , Cs_3Bi_2 и Cs_3Bi при 298.15 К [22], данных по инкременту энтальпии висмута [18] и цезия [21] и результатов по инкременту энтальпии сплавов Cs–Bi [11–16]

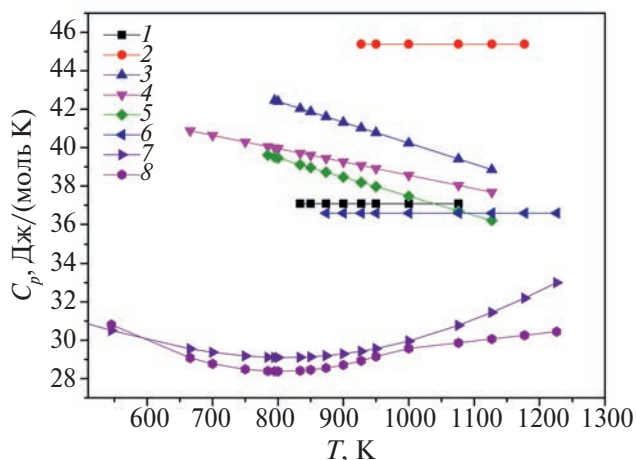


Рис. 1. Теплоемкость жидких сплавов Cs–Bi, а также чистых Cs и Bi в жидком состоянии в зависимости от температуры: 1 – Cs80Bi20 [11], 2 – Cs73Bi27 [12], 3 – Cs60Bi40 [13], 4 – Cs50Bi50 [14], 5 – Cs43Bi57 [15], 6 – Cs33Bi67 [16], 7 – Cs [21], 8 – Bi [18].

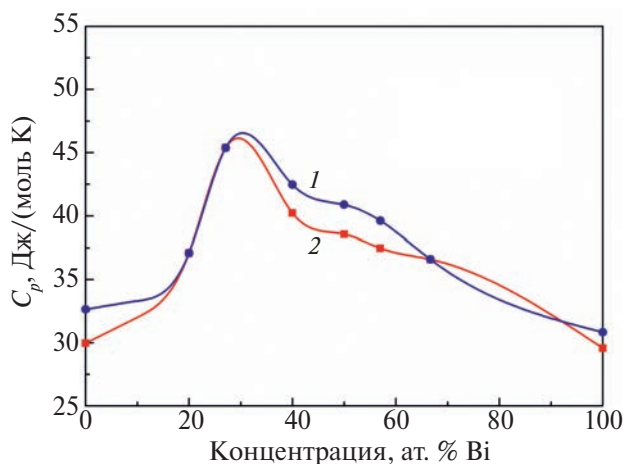


Рис. 2. Концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов Cs–Bi при температуре ликвидуса (1) и 1000 К (2): маркеры – значения C_p , рассчитанные по аппроксимационным уравнениям (см. таблицу); кривые – интерполяция точек кубическими сплайнами.

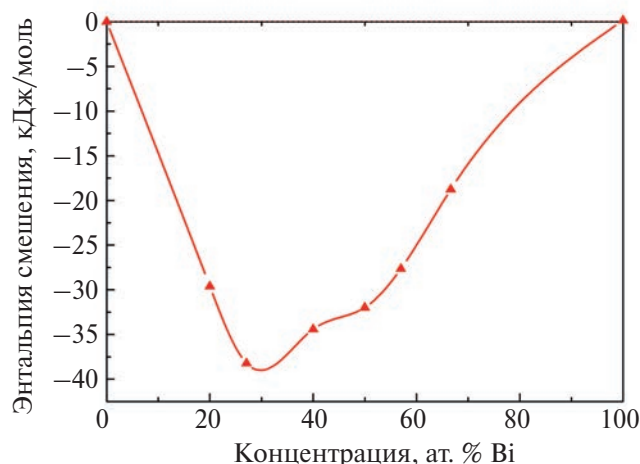


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Cs–Bi при 1000 К: маркеры – значения энтальпии смешения, рассчитанные с использованием данных [22]; кривая – интерполяция точек кубическими сплайнами.

построена концентрационная зависимость энтальпии смешения жидкой системы Cs–Bi при температуре 1000 К (рис. 3). Отрицательная и очень большая по абсолютной величине энтальпия смешения свидетельствует о сильной межатомной связи. Минимум энтальпии смешения находится в интервале от 20 до 50 ат. % Bi, а полученная зависимость хорошо коррелирует с концентрационными зависимостями других структурно-чувствительных свойств жидкой системы Cs–Bi [5–7]. В частности, ее поведение вплоть до деталей совпадает с поведением избыточного молярного объема [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение и анализ экспериментальных данных по калорическим свойствам системы Cs–Bi показали, что теплоемкость жидких сплавов существенно превышает теплоемкость расплавов висмута и цезия, а следовательно, и теплоемкость их идеального раствора. Это различие постепенно уменьшается с ростом температуры. Положение экстремумов на концентрационных зависимостях теплоемкости и энтальпии смешения жидкой системы Cs–Bi совпадает с положением минимумов и максимумов на концентрационных зависимостях других теплофизических и электрофизических свойств [5–7]. Все это косвенно подтверждает существующие в литературе представления [1–4], согласно которым в структуре жидких сплавов системы Cs–Bi присутствуют ассоциированные ионные комплексы в виде цепочек различной длины из анионов висмута, окруженных катионами цезия,

максимальное содержание которых достигается при определенных стехиометрических концентрациях. С ростом температуры, по-видимому, происходит диссоциация данных комплексов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИТ СО РАН № 121031800219-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van der Lugt W.* Zintl Ions as Structural Units in Liquid Alloys // *Phys. Scripta*. 1991. V. T39. P. 372.
2. *Van der Lugt W.* Polyanions in Liquid Ionic Alloys: a Decade of Research // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996. V. 8. № 34. P. 6115.
3. *Saboungi M.-L., Geertsma W., Price D.L.* Ordering in Liquid Alloys // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 207.
4. *Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В.* Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом // *Теплофизика и аэромеханика*. 2024. Т. 31. № 1. С. 175.
5. *Meijer J.A., van der Lugt W.* Resistivity of Liquid K–Bi and Cs–Bi Alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1989. V. 1. № 48. P. 9779.
6. *Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V.* Volume Contraction in Liquid Caesium–Bismuth Alloys // *Phys. Chem. Liq.* 2020. V. 58. № 2. P. 143.
7. *Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Stankus S.V.* Mutual Diffusion in Liquid Alloys of Heavy Alkali Metals with Bismuth // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1382. 012173.
8. *Franz J.R., Brouers F., Holzhey C.* Metal–Non-metal Transition in Liquid Alloys with Polyvalent Components // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. № 11. P. 2611.
9. *Hochgesand K., Winter R.* Structure of the Equiatomic Liquid Alloys K–Sb, K–Bi, and Rb–Bi over a Wide Temperature Range // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 7551.
10. *Van der Aart S.A., Verhoeven V.W.J., Verkerk P., van der Lugt W.* Structure of Liquid Caesium–Bismuth Alloys Studied by Neutron Diffraction // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 857.
11. *Khairulin A.R., Savchenko I.V., Stankus S.V.* Heat Capacity of Liquid $\text{Cs}_{80}\text{Bi}_{20}$ Alloy with a Partly Ionic Character of Interatomic Interaction // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1675. 012100.
12. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Khairulin A.R., Yatsuk O.S.* Enthalpy and Heat Capacity of $\text{Cs}_{72.9}\text{Bi}_{27.1}$ Alloy with a Partly Ionic Character of Interatomic Interaction in the Condensed State // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1382. 012190.
13. *Khairulin A.R., Stankus S.V.* Caloric Properties of $\text{Cs}_{60}\text{Bi}_{40}$ Alloy in the Temperature Range of 293–1125 K // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1677. 012165.
14. *Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С.* Энтальпия и теплоемкость сплава CsBi в интервале температур 293–1125 К // *Теплофизика и аэромеханика*. 2020. Т. 27. № 2. С. 333.

15. Хайрулин А.Р., Савченко И.В., Станкус С.В. Калорические свойства сплава $\text{Cs}_{0.43}\text{Bi}_{0.57}$ в твердом и жидком состояниях // Тез. докл. 13-й Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск: ИХ СО РАН, 2020. С. 184.
16. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Козловский Ю.М. Энтальпия и теплоемкость интерметаллического соединения CsBi_2 в твердом и жидком состояниях // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25. № 4. С. 665.
17. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Высокотемпературный калориметр смешения для исследования веществ и материалов в твердом и жидком состояниях // ПТЭ. 2017. № 4. С. 150.
18. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Калорические свойства жидкого висмута // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 30.
19. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Расчектаева Е.П. Термохимические свойства «металлической соли» $\text{Rb}_{73}\text{Bi}_{27}$ в твердом и жидком состояниях // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 9. С. 1379.
20. Ditmars D.A., Douglas T.B. Measurement of the Relative Enthalpy of Pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NBS Heat Capacity and Enthalpy Standard Reference Material No. 720) from 273 to 1173 K // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1971. V. 75A. P. 401.
21. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд.: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расшир. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
22. Djaballah Y., Said Amer A., Uğur Ş., Uğur G., Hidoussi A., Belgacem-Bouzida A. Thermodynamic Description of the Bi–Cs and Bi–Tm System Supported by First-principles Calculations // CALPHAD. 2015. V. 48. P. 72.