

ЧЕБЫШЕВСКИЙ СБОРНИК

Том 24. Выпуск 5.

УДК 669.017.12.872

DOI 10.22405/2226-8383-2023-24-5-266-273

Закономерности изменения энергии взаимодействия индия с элементами периодической таблицы (ПТ) от их порядкового номера

Т. Д. Джураев, А. С. Джафаров, К. Б. Нуров, М. Т. Тошев

Джураев Тухтасун Джураевич — доктор химических наук, профессор, Таджикский технический университет имени академика М. С. Осими (г. Душанбе, Таджикистан).

e-mail: tcm45@mail.ru

Джафаров Амиршо Сайобидович — аспирант, Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (г. Душанбе, Таджикистан).

e-mail: jafarov_as@mail.ru

Нуров Курбонали Бозорович — кандидат химических наук, Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (г. Душанбе, Таджикистан).

e-mail: nurov-58@mail.ru

Тошев Мансур Толибжонович — кандидат технических наук, Таджикский технический университет имени академика М. С. Осими (г. Душанбе, Таджикистан).

e-mail: toshev1102@mail.ru

Аннотация

Энергия взаимодействия аналогично многим другим характеристикам, является периодическим свойством, зависящим от положения элемента в ПТ Д.И. Менделеева. В работе для установления этой закономерной периодичности используется график, представляющий собой зависимость энергии взаимодействия индия с другими элементами от их порядкового номера.

Графически изображая зависимость, полученную расчетом, величины энергии взаимодействия индия с другими элементами в пределах отдельных групп ПТ от заряда ядра между атомами, можно установить виды взаимодействия компонентов. Исходя из представления о разновидностях типов диаграмм состояния, показывающих на взаимную растворимость элементов друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях в зависимости от температуры и давления, в работе установленным закономерностям удается дать объяснение.

Ключевые слова: индий, элементы ПТ, энергия взаимодействия, периодическое свойство, заряд ядра, закономерность, типы диаграмм состояния, взаимная растворимость, температура, давление, расслаивание.

Библиография: 16 названий.

Для цитирования:

Т. Д. Джураев, А. С. Джафаров, К. Б. Нуров, М. Т. Тошев. Закономерности изменения энергии взаимодействия индия с элементами периодической таблицы (ПТ) от их порядкового номера // Чебышевский сборник, 2023, т. 24, вып. 5, с. 266–273.

CHEBYSHEVSKII SBORNIK

Vol. 24. No. 5.

UDC 669.017.12.872

DOI 10.22405/2226-8383-2023-24-5-266-273

Patterns of changes in the energy of indium interchange with the elements of the periodic table (PT) from their serial number

T. D. Dzhuraev, A. S. Jafarov, K. B. Nurov, M. T. Toshev

Dzhuraev Tukhtasun Dzhuraevich — doctor of chemical sciences, professor, Tajik Technical University named after academician M. S. Osimi (Dushanbe, Tajikistan).

e-mail: mcm45@mail.ru

Jafarov Amirsho Sayobidovich — postgraduate student, Tajik State Pedagogical University (Dushanbe, Tajikistan).

e-mail: jafarov_as@mail.ru

Nurov Kurbonali Bozorovich — candidate of chemical sciences, Tajik State Pedagogical University (Dushanbe, Tajikistan).

e-mail: nurov-58@mail.ru

Toshev Mansur Tolibzhonovich — candidate of technical sciences, Tajik Technical University named after academician M. S. Osimi (Dushanbe, Tajikistan).

e-mail: toshev1102@mail.ru

Abstract

The energy of interchange, like many other characteristics, is a periodic property of the position of the element in the D.I. Mendeleev. To establish this periodicity, a graph is used that represents the dependence of the energy of interchange of indium with other elements on their serial number.

Graphically depicting the dependence of the energy of interchange within individual groups (IC) on the charge of the nucleus between atoms, it is possible to establish new patterns. Based on the concept of varieties of types of state diagrams, showing the mutual solubility of elements in each other both in liquid and solid states, depending on temperature and pressure, these regularities can be given a satisfactory explanation.

Keywords: Indium, PT elements, interchange energy, periodic property, nuclear charge, regularity, types of state diagrams, mutual solubility, temperature, pressure, separation.

Bibliography: 16 titles.

For citation:

T. D. Dzhuraev, A. S. Jafarov, K. B. Nurov, M. T. Toshev, 2023, "Patterns of changes in the energy of indium interchange with the elements of the periodic table (PT) from their serial number", *Chebyshevskii sbornik*, vol. 24, no. 5, pp. 266–273.

1. Введение

Индий находит широкое применение в разработке легкоплавких сплавов. Известны многочисленные трехкомпонентные сплавы на основе индия, которые плавятся при температурах от 15 до 315 °С. Они обладают высокими физико-механическими характеристиками и устойчивостью против коррозии. Применяются в ювелирном деле для лужения и пайки элементов золотых и серебряных изделий. В медицине используются взамен гипсовых повязок и хирургических отливок. Используются сплавы индия также в качестве смазки высоковакуумных

и жидкометаллических затворов. Легкоплавкие индий содержащие сплавы применяются для систем сигнализации и даже в качестве нейтральных сред для синтеза материалов в промышленности полупроводниковой и электронной техники [1].

Исходя из того, что фундаментальной основой для создания новых сплавов являются диаграммы состояния, мы проанализировали имеющуюся информацию о двойных диаграммах состояния, строении, структуре и свойствах сплавов индия с элементами ПТ, приведенную в справочных руководствах, охватывающих публикации до 1971 г., и обобщенную в монографии [1]. Данные по изученным системам индия за период 1971-2000 гг. вошли в справочные издания, вышедшие в 1996-2000 гг. [2-5]. Ряд двойных сплавов систем индия с тугоплавкими металлами до настоящего времени ещё не изучался. Например, отсутствуют данные по взаимной растворимости ниобия, вольфрама, молибдена, рения, тантала, осмия, рутения и др. металлов с индием.

2. Методика и обработка результатов

На основе полученной информации провели разделение систем с участием индия, для которых возможно применение статистических и термодинамических критериев по определению растворимости некоторых тугоплавких элементов в индии. При сравнении полученных другими авторами расчетных данных с экспериментальными установлено существенное их различие [1]. Этим и определился наш интерес по оценке параметров термодинамического взаимодействия для того, чтобы на их основе выяснить виды возможных фазовых равновесий в двойных системах индия с другими элементами ПТ и уточнить их растворимости.

При расчете использовали термодинамическое выражение [6, 7-12]:

$$Q_{12} = ZN_o[H_{12} - 0.5(H_{11} + H_{22})], \quad (1)$$

где Q_{12} – энергия взаимообмена, H_{12} , H_{11} , H_{22} – энтальпии связи различных сочетаний пар атомов, Z – координационное число сплава и N_o – число Авогадро.

Из уравнения (1) следует, что при известных величинах Q_{12} , H_{12} , H_{11} и H_{22} можно найти значения ΔH_{12} , которые количественно определяют возможность образования растворов:

$$\Delta H_{12} = Q_{12} \cdot x_{11} \cdot x_{22}.$$

Поскольку Q_{12} не зависит от состава, ΔH_{12} является параболической функцией состава и должна быть симметричной.

Если Q_{12} будет отрицательной то, следовательно, взаимодействия разнородных пар 1-2 атомов сильнее, чем однородных, то при определенной температуре компоненты 1-2 образуют растворы. Если же Q_{12} будет положительной, то при определенной температуре происходит распад раствора на две несмешивающиеся фазы.

Для оценки возможности взаимной растворимости индия с другими элементами ПТ на основании справочных данных [13] рассчитали значение энергии взаимообмена (Q_{12}) в приближении Гильдебранда - Мотта с использованием электроотрицательностей (E), мольных объемов (V) и параметров растворимости (δ) [7-12]:

$$Q_{12} = V(\delta_1 - \delta_2)^2 - 23,06Z/2(E_1 - E_2)^2 : \text{ккал/г-атом}; \quad (2)$$

Оценка энтальпии атомизации ($\Delta H^{ат}$) и мольного объема (V) даёт возможность определить параметры растворимости (δ) в уравнении (2):

$$\delta = [(\Delta H^{0B} - RT/V)]^{1/2} \quad (3)$$

,где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Величина значений энергии взаимобмена, аналогично многим другим характеристикам [7-12], является периодическим свойством от положения элемента в ПТ Д.И. Менделеева. Для установления этой периодичности используется график, представляющий собой зависимость энергии взаимобмена индия с другими элементами от их порядкового номера.

Результаты расчетов энергии взаимобмена индия с элементами ПТ по уравнениям (2) и (3) приведены на рисунке 1 в зависимости от их порядкового номера. Можно видеть, что энергия взаимобмена (Q_{12}) характеризуется закономерной периодичностью.

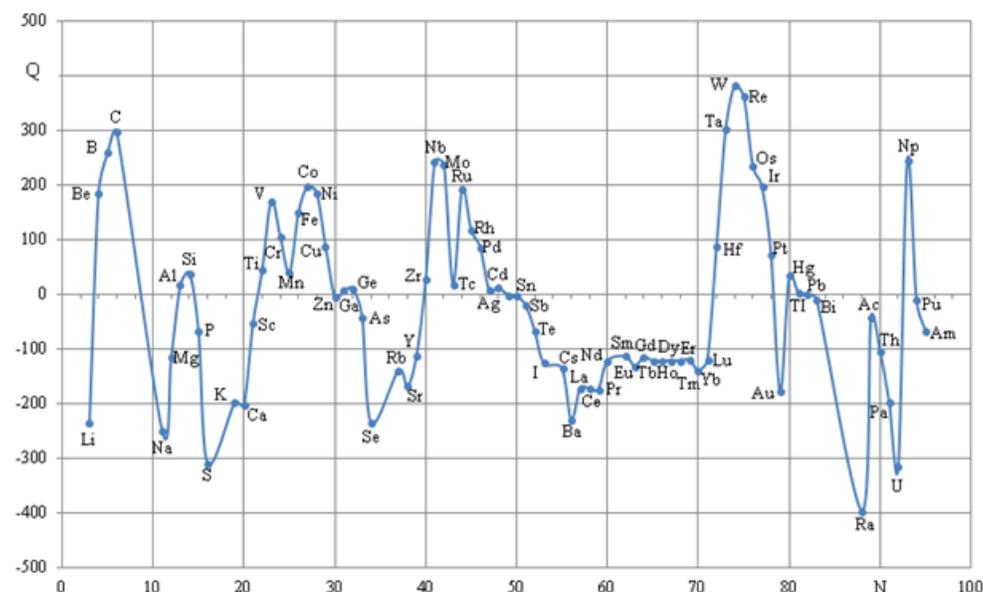


Рис. 1: Кривая зависимости значений энергии взаимобмена (Q , кДж/г-ат.) индия с элементами ПТ от их порядкового номера (N)

Для значений энергии взаимобмена индия с элементами в коротких периодах ПТ наблюдается по одному максимуму: во 2-ом периоде на C, в 3-м периоде наибольшее положительное значение приходится на Si, а в длинных периодах - по два максимума: 4-м периоде на V и Co, в 5-м периоде на Nb и Ru, в 6-м периоде на W и Hg и в 7-м периоде на Ac и Np. Можно видеть, что максимумы приходятся на элементы, имеющие высокие значения энергии взаимобмена (кроме кремния и ртути) и представляющие собой характеристику прочности кристаллической решетки, обнаруживают сложную периодическую зависимость от атомного номера элемента. В пределах каждого периода эти значения растут, достигают максимума, после чего падают. Максимумы в коротких периодах приходятся для бериллия, бора, углерода и алюминия, и кремния, соответственно. Для элементов длинных периодов эти зависимости изменяются несколько сложнее. В пределах периодов эти зависимости обнаруживают несколько максимумов. Первые и вторые максимумы, приходятся на тугоплавкие переходные металлы (ПМ): титан, ванадий, хром, железо, кобальт, никель, ниобий, молибден, тантал, вольфрам, рений, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина, а также на актиний, торий, протактиний и нептуний. Минимумы приходятся на элементы группы инертных газов (они здесь не указаны), а также на щелочные (ЩМ), щелочноземельные (ЩЗМ) и редкоземельные металлы (РЗМ), золото, серебро, уран и на америций.

Таким образом, графически изображая зависимость энергии взаимобмена в пределах отдельных групп (ПТ) от заряда ядра между атомами, можно установить новые закономерности. Исходя из представления о разновидностях типов диаграмм состояния, показывающих на взаимную растворимость элементов друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях

в зависимости от температуры и давления, этим закономерностям удастся дать удовлетворительное объяснение. Поскольку энергия взаимообмена между компонентами, является одним из лучших критериев растворимости в жидком состоянии [6]. Можно видеть (см. рис.1), что по значениям Q_{12} элементы разделяются на два класса [7-12]:

- 1) с энергией взаимообмена $Q_{12} < 0$; [$H_{12} < 0.5 (H_{11} + H_{22})$],
- 2) с энергией взаимообмена $Q_{12} > 0$; [$H_{12} > 0.5 (H_{11} + H_{22})$].

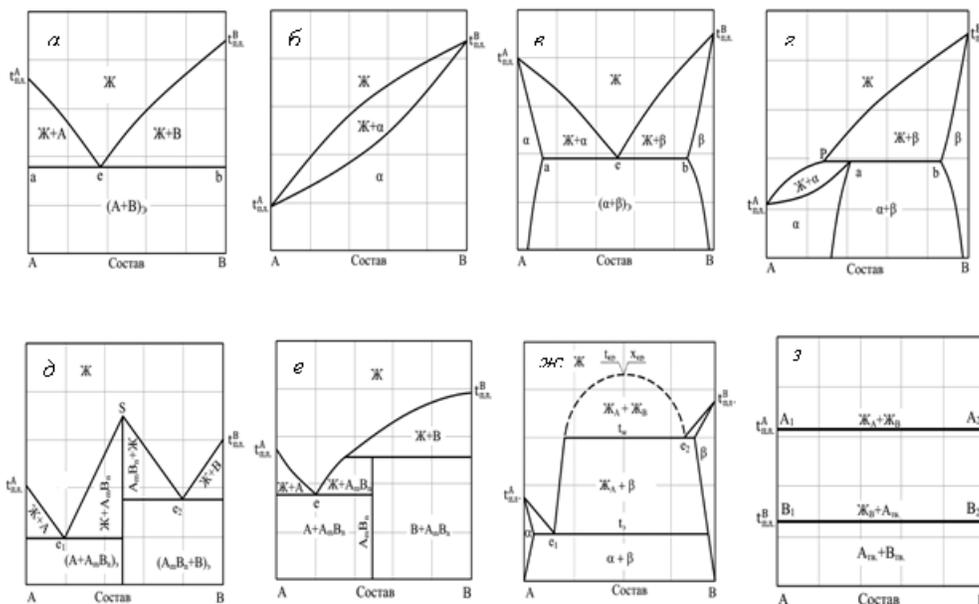


Рис. 2: Виды фазовых равновесий в бинарных системах:первого типа – а, второго типа – б, третьего типа – в, г, четвертого типа – д, е, пятого типа – ж, з

Отрицательные значения Q_{12} указывают на сплавообразование в системах индий - элементы ПТ, на диаграммах состояния которых возможно наблюдать наличие механических смесей, областей жидких, твёрдых растворов и интерметаллидов (см. рис. 2. а - е). Расслаиванием компонентов в жидкости и образованием незначительных твёрдых растворов характеризуются двухкомпонентные системы индия, когда $Q_{12} > 0$ (рис. 2.ж, з). Анализ показал, что они подтверждаются имеющимися расчётными и опытными данными [2-5, 7-12].

Несмотря на удобность использования значений энергии взаимообмена для оценки взаимодействия, они оказались недостаточными для прогноза диаграмм состояния с расслаиванием, монотектикой и полным отсутствием взаимодействия индия с другими компонентами. В связи с этим, в работах [7-13] предложен новый критерий – степень ближнего порядка σ_{12} для определения взаимодействия в подобных системах, который хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для разграничения расслаивающихся систем индия с другими элементами нами также в расчётах применён указанный критерий, значения которого определяли по следующему уравнению [7-12]:

$$(1 - \sigma)/(1 + \sigma) = \exp(-\Delta H/kT) \quad (4)$$

, где k - постоянная Больцмана, а $\Delta H = [0.5(H_{11} + H_{22})]$.

Мы исходили из того, что если значения ΔH положительны, то σ_{12} аналогично примет плюсовые значения. Это указывает на ближний порядок. Если ΔH отрицательна, σ_{12} также будет отрицательной, то есть происходит взаимодействие одноименных частиц 1-1 (индий-индий) и 2-2 (элемент-элемент), а взаимодействие пар 1-2 (индий-элемент) невозможно.

Если принять в расчет теплоты атомизации, то энтальпии образования связей можно рассчитать для компонентов систем индия, учитывая, что имеется 1 грамм-моль атомов 1-1 и 2-2 [7-13]:

$$-\delta_1^{0B} = 0.5zN_0H_{11} и -\Delta_2^{0B} = 0.5zN_0H_{22} \quad (5)$$

Следовательно, с учетом уравнения (4), получим:

$$12zN_0 = Q_{12} - \delta_1^{0B} - \delta_2^{0B}. \quad (6)$$

Вычисленные по уравнениям (1) – (6) значения Q_{12} и σ_{12} для систем индия с другими элементами подверглись анализу. Общий вид диаграмм состояния систем с положительными значениями энергии взаимодействия представлен на рисунке 3.

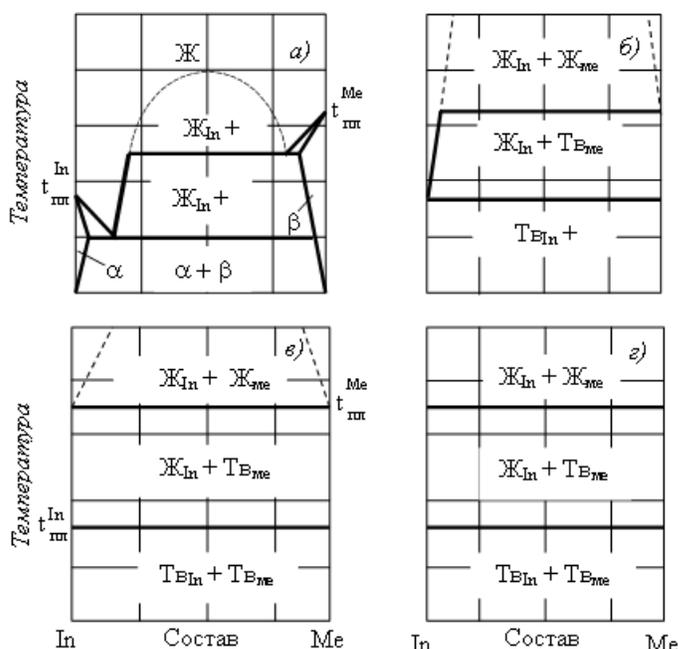


Рис. 3: Виды расслаивания (предельные (а, г) и (б, в)) в двухкомпонентных системах индия с другими элементами ПТ Д. И. Менделеева

3. Выводы

Проведённый анализ расчёта показал, что к системам, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы индия с элементами: Be, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Np. Их диаграммы состояния характеризуются не смешиваемостью компонентов в жидком и образованием ограниченных растворов в твёрдом состояниях, то есть в них наблюдается монотектический тип взаимодействия (рис. 3, а).

К системам, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx -1$, относятся системы индия с В, С, Nb, в которых компоненты полностью не смешиваются как в жидком, так и в твёрдом состояниях. В них при охлаждении наблюдается, вначале, кристаллизация легкоплавкого, затем тугоплавкого элементов (рис. 3, г).

Если значения степени ближнего порядка (σ_{12}) близки к нулевым отметкам, то система будет характеризоваться проявлением промежуточных видов расслаивания (рис. 3 (б) и (в)), многие из которых подтверждены экспериментально [14-16]. Таким образом, установленные

закономерности следует рассматривать как возможное средство оценки значения энергии взаимодействия для проверки экспериментальных результатов по типам диаграмм состояния индия с элементами ПТ Д.И. Менделеева.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко, С.П. Индий. Свойства и применение / С.П. Яценко. – М.: Наука, 1987. – 250 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т.1. – 992 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т.2. – 1024 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т.3. Кн. 1. – 872 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – Т.3. Кн. 2. – 448 с.
6. Мельвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия / Э.А. Мельвин-Хьюз. – М.: ИЛ, 1962. – Т.2. – 1148с.
7. Бурыйлёв, Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения. / Б.П. Бурыйлёв. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1984. – 160 с.
8. Джураев, Т.Д. Диаграмма состояния и термодинамические свойства системы барий-лантан / Т.Д. Джураев // Докл. АН Тадж.ССР, – 1989. Т. 32. – № 11. – С. 754-756.
9. Джураев Т.Д., Расчет термодинамических свойств сплавов системы Cu-Nb. / Т.Д. Джураев, М.Т. Тошев, Р.А. Нимонов // Вестник педагогического университета. – Душанбе, № 1(10-11). 2021. С 82-85.
10. Джураев, Т.Д. Диаграммы состояния и термодинамика сплавов бария: монография / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, У.А. Муминов. – Германия: LAP LAMBERT AP, 2014. – 132 с.
11. Свелин, Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин – М.: Металлургия, 1968. – 315 с.
12. Джураев, Т.Д. Разработка композиций и сплавов кальция, стронция и бария: дис. док. хим. наук: 02.00.01 / Джураев Тухтасун Джураевич. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1991. – 327с.
13. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965. – 807с.
14. Джураев, Т.Д., Степень ближнего порядка, критерий для определения разновидности расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов // Докл. АН Тадж. ССР, – 1986. – Т.29. №1. – С. 32-35.
15. Джураев, Т.Д. Степень ближнего порядка и разновидности диаграмм состояний расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев // Мат. Всесоюзной конференции «По диаграммам состояния металлических систем» М.: ИМЕТ им. Байкова А.А., 1989. – С. 8-9.
16. Джураев, Т.Д. Диаграммы состояния и термодинамика сплавов свинца: монография / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов. – Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2021. – 116 с.

REFERENCES

1. Yatsenko, S.P., 1987, "Indium. Properties and Application", Moscow: Nauka, - 250 p.
2. Lyakishev, N. P., 1996, "State Diagrams of Dual Metallic Systems: Handbook", M.: Mashinostroenie, Vol. 1. 992 p.
3. Lyakishev, N. P., 1997, "State diagrams of double metal systems: Handbook", M.: Engineering, Vol. 2, 1024 p.
4. Lyakishev, N. P., 2001, "Diagrams of state of binary metal systems: Handbook", Moscow: Mashinostroenie, Vol. 3. 1. - 872 p.
5. Lyakishev, N. P., 2000, "Diagrams of state of binary metal systems: Handbook", M.: Engineering, Vol. 3. 2. - 448 p.
6. Melvin-Hughes, E.A., 1962, "Physical Chemistry", M.: IL, Vol.2., 1148 p.
7. Burylev, B. P., 1984, "Thermodynamics of metallic solutions of introduction", Rostov-on-Don: Rostov University, 160 p.
8. Dzhuraev, T. D., 1989, "State diagram and thermodynamic properties of the barium-lanthanum system", Dokl. of the Academy of Sciences of the Tajik SSR, Vol. 32, № 11, pp. 754-756.
9. Dzhuraev, T. D., Toshev, M. T., Nimonov, R. A., 2021, "Calculation of thermodynamic properties of alloys of Cu-Nb system", Bulletin of Pedagogical University. - Dushanbe, № 1(10-11), pp. 82-85.
10. Dzhuraev, T. D., Gazizova, E. R., Muminov, U. A., 2014, State diagrams and thermodynamics of barium alloys: monograph, Germany: LAP LAMBERT AP, 132 p.
11. Svelin, R. A., 1968, "Thermodynamics of solid state", M.: Metallurgy, 315 p.
12. Dzhuraev, T. D., 1991, "Development of compositions and alloys of calcium, strontium and barium: Ph.D. in Chemistry: 02.00.01", M.: Lomonosov Moscow State University, 327 p.
13. Samsonov, G. V., 1965, "Physical and chemical properties of elements: Handbook", Kiev: Naukov Dumka, 807 p.
14. Dzhuraev, T. D., Vakhobov A. V., 1986, "Degree of near-order, a criterion for determining the variety of stratifying systems", Dokl. SSR, Vol. 29. № 1, pp. 32-35.
15. Dzhuraev, T. D., 1989, "Degree of near-order and varieties of state diagrams of stratifying systems", Mat. All-Union Conference on State Diagrams of Metal Systems, (IMET named after A.A. Baykov), pp. 8-9.
16. Dzhuraev, T.D., Khojaev, F.K., Gazizova, E.R., Muslimov, I.S., 2021, State diagrams and thermodynamics of lead alloys: monograph, Dushanbe: TTU named after Acad. M. S. Osimi, 116 p.

Получено: 30.04.2022

Принято в печать: 21.12.2023