

# ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВСЕБІЧНОГО СТИСНЕННЯ КРИСТАЛІВ СІМЕЙСТВА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

О.Г.Сливка

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. А.Волошина,54

На основі результатів експериментальних досліджень коефіцієнта термічного розширення та об'ємної стисливості, розраховані термодинамічні характеристики процесу всебічного стиснення кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Гідростатичне стиснення речовини можна описати зміною основних термодинамічних функцій: ентропії  $S$ , ентальпії  $H$ , внутрішньої енергії  $U$  та ізотермічно-ізобаричного потенціалу  $G$ . Виходячи із першого та другого початків термодинаміки лінійні коефіцієнти цих змін можна представити у виді

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (4)$$

В правій частині цих співвідношень стоять частинні похідні об'єму по температурі та тиску. Тому, для знаходження цих коефіцієнтів необхідно знати рівняння стану речовини, тобто функціональну залежність між температурою  $T$ , тиском  $p$  та об'ємом  $V$ . Вид рівняння стану  $f(T, p, V) = 0$  не можна вивести із основ термодинаміки. Тому для їх розрахунку необхідні результати експериментальних досліджень, найбільш простішими та доступними з яких є дослідження термічного розширення і стисливості речовини.

Ізотермічне стиснення тіла можна охарактеризувати також затраченою механічною роботою  $A$  та кількістю теплоти  $Q$ , яка при цьому виділяється.

Якщо, ці величини відомі, то можна знайти зміну внутрішньої енергії  $\Delta U$  кристала. При вивченні різних баричних гістерезисних явищ важливо знати величину зміни температури  $\Delta T$  зразка, при його адіабатичному стисненні.

В даній роботі, на основі експериментальних результатів досліджень коефіцієнта термічного розширення  $\beta_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  [1] та об'ємної стисливості  $\chi_V = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  [2], проведено розрахунок вказаних термодинамічних характеристик процесу стиснення халькогенідних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Величину механічної роботи, яка затрачується на стиснення кристалу, можна розрахувати як

$$A = -\int_0^p \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T dp = -\int_0^p p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (5)$$

Знак мінус означає, що робота виконується над системою. Тиск виражається у МПа, тому нижня границя в інтегралі взята не 0,1013 МПа, а нуль. Величина  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  представляє собою ізотермічну стисливість одиничного об'єму речовини. На основі співвідношення (5) та результатів експериментальних досліджень ізотермічної стисливості кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [2], розрахована величина механічної роботи  $A$  (див.табл.), яку необхідно затратити на стиснення 1 г кристала тиском до 200 МПа при температурі  $T=293$  К. Для

порівняння в таблиці наведено значення механічної роботи  $A$  для стиснення 1 г міді при аналогічних умовах.

Кількість теплоти, що виділиться при стисненні кристала, може бути розрахована, як

$$Q = - \int_0^p \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T dp$$

Знак мінус перед інтегралом вказує, що теплота виділяється кристалом. Так як  $dQ = TdS$ , тоді

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{TdS}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

Враховуючи (1), одержуємо

$$Q = - \int_0^p \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T dp = T \int_0^p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (6)$$

Під знаком інтеграла стоїть величина  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , тобто коефіцієнт термічного розширення речовини, який можна експериментально визначити. Використовуючи результати робіт [1,2], з допомогою (6) розраховані значення  $Q$  для кристалів  $Sn_2P_2S_6$ ,  $Sn_2P_2Se_6$  та  $Pb_2P_2S_6$ , які приведені

Таблиця.

|               | $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | $\beta_T$ ,<br>10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> | $\chi_V$ ,<br>10 <sup>-11</sup> Па <sup>-1</sup> | $C_p$ ,<br>Джмоль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> | $A$ ,<br>Дж | $Q$ ,<br>Дж | $\Delta U$ ,<br>Дж | $\Delta T$ ,<br>К |
|---------------|-------------------------------|---|--|---|-------------|-------------|--------------------|-------------------|
| $Sn_2P_2S_6$  | 3560                          | 75  | -6,24  | 245   | 0,448       | 1,581       | 1,133              | 3,17              |
| $Sn_2P_2Se_6$ | 4990                          | 55  | -3,53  | 225   | 0,141       | 0,646       | 0,505              | 2,23              |
| $Pb_2P_2S_6$  | 4660                          | 60  | -2,63  | 230   | 0,113       | 0,755       | 0,642              | 2,22              |
| Cu            | 8800                          | 45  | -0,76  | 24,3  | 0,087       | 0,279       | 0,193              | 0,67              |

1. М.М.Майор и др., ФТТ. 25, 1, 214(1983).  
2. В.С.Шуста та ін., УФЖ, 40, 9, 959(1995).

в таблиці. При розрахунках взяті тіж самі умови, що й у попередньому випадку. Порівнюючи значення величин  $A$  та  $Q$ , відповідно для кристалів  $Sn_2P_2S_6$ ,  $Sn_2P_2Se_6$  та  $Pb_2P_2S_6$ , бачимо, що значення енергії, яка відповідає механічній роботі стиснення кристалу складає 0,28; 0,22 та 0,15 частину від загальної енергії, що виділяється при цьому. Це означає, що проходить зменшення внутрішньої енергії кристала  $\Delta U = Q - A$ . Визначені величини  $\Delta U$  для різних кристалів приведені в таблиці.

Величину зміни температури  $\Delta T$  кристалів при адіабатному стисненні було розраховано за формулою [3]:

$$\Delta T = \int_0^p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp = \int_0^p \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (7)$$

де  $C_p$ - теплоємність кристала. Як показують проведені нами розрахунки, при стисненні кристалів  $Sn_2P_2S_6$ ,  $Sn_2P_2Se_6$  та  $Pb_2P_2S_6$  має місце зміна їх температури всередньому в чотири раз більша, ніж це характерно для чистих металів (див.табл.).

## THE THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF UNIFORM PRESSURE OF $Sn_2P_2S_6$ FAMILY CRYSTALS

A.G.Slivka

Uzhgorod State University, 294000, Voloshin str.,54

On the basis of resuts of experimental studies for thermal expansion coefficient and volume compliance, the thermodynamic characteristics of uniform pressure process in  $Sn_2P_2S_6$ ,  $Sn_2P_2Se_6$  and  $Pb_2P_2S_6$  crystals were calculated.