

УДК 544.31; 544.016

Мороз М. В., к.ф.-м.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ СИСТЕМИ $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Розраховано значення термодинамічних функцій граничних твердих розчинів фаз $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$, Bi_2Te , BiTe та Bi_2Te_3 системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ в стандартному стані на основі методу ерс.

Ключові слова: неорганічні сполуки, термодинамічні функції, метод ерс.

T - x простір системи $\text{Ag}-\text{Bi}-\text{Te}$ (I) характеризується конгруентним виділенням із розплаву сполук Ag_2Te (1232 K), Bi_2Te_3 (818 K) та AgBiTe_2 (828 K) [1–3]. Потрійна сполука існує в обмеженому інтервалі температур. При $T \leq 716 \pm 5$ K має місце твердотільний розпад AgBiTe_2 з виділенням фаз Ag_2Te та Bi_2Te_3 . T - x площини $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}$ ділять (I) на три квазіпотрійні системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Ag}$. На ділянці $\text{Ag}-\text{Te}$ системи (I) формуються проміжні фази Ag_2Te , $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ та Ag_5Te_3 . Області існування, поліморфні перетворення, термодинамічні властивості структурних різновидностей зазначених фаз детально описані в [4]. Відомості про термодинамічні властивості Ag_2Te як фази змінного складу в T - x просторі системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Ag}$ відсутні. У квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ встановлено існування проміжних фаз Bi_2Te_3 , BiTe , Bi_2Te та $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$. Кристалічні ґратки фаз сформовані із гексагональних шаруватих атомних площин розміщених перпендикулярно вісі c . Різняться ґратки кількістю та порядком чередування атомних площин. Значення параметру a для ґраток сполук є близькими [5].

Термодинамічні властивості зазначених фаз вивчені недостатньо. Для Bi_2Te та $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ встановлено лише температури перитектичних процесів утворення (розпаду): 693 K та 585 K відповідно [5]. Плавиться BiTe інконгруентно при 813 K. Для ентальпії та ентропії утворення фази із елементів отримані значення: $-\Delta H_{298}^0 = 27.2$ кДж/моль [6] або $-\Delta H_{298}^0 = 34.6$ кДж/моль, $-\Delta S_{298}^0 = 111.0 \pm 12.6$ Дж/(моль·K) [7]. Калориметричними вимірюваннями для Bi_2Te_3 встановлені значення $-\Delta H_{298}^0 = 78.7 \pm 2.1$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 261 \pm 85$ Дж/(моль·K) [6, 7],

$-\Delta H_{670}^0 = 100.6$ кДж/моль [5]. Термодинамічні властивості Bi_2Te_3 вивчались методом ЕРС в інтервалі 503–533 К. Із залежності $\varepsilon = \varepsilon(T)$ отримано $-\Delta G_{298}^0 = 44.8$ кДж/моль, $-\Delta H_{298}^0 = 45.4$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = -2.1$ Дж/(моль·К) [8]. Відомості про $\Delta H_{\text{пл.}}$, $\Delta H_{\text{вип.}}$, $\Delta S_{\text{пл.}}$, $C_{p, 298}$ фази Bi_2Te_3 містять роботи [6, 7, 9].

Рівноважний концентраційний простір подвійних та більш складних систем є поєднанням фаз граничних твердих розчинів на основі сполук стехіометричного складу. Термодинамічні властивості сполук стехіометричного складу та твердих розчинів на їх основі можуть суттєво різнитись. Відомості про зазначені властивості фаз є базовою основою математичного моделювання фізико-хімічних процесів T - x простору неорганічних систем.

Мета роботи: використовуючи метод ЕРС [10–12], розрахувати значення термодинамічних функцій граничних твердих розчинів фаз Bi_2Te_3 , BiTe , Bi_2Te та $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ квазіпотрійної системи Ag_2Te - Bi - Bi_2Te_3 в стандартному стані.

Розрахункам значень термодинамічних функцій передували експериментальні роботи по вивченню методами фізико-хімічного аналізу способу триангуляції субсолідусної частини T - x простору системи (I), встановленню змісту сумарних потенціалоутворюючих процесів у гальванічних елементах (електрохімічних комірках – ЕХК), вивченню залежності ЕРС (ε) ЕХК від температури.

Потенціалоутворюючі процеси здійснені в ЕХК структури $\text{C}|\text{Ag}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_2\text{GeS}_3|\text{D}|\text{C}$ (C – струмові (графітові) електроди, $\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ – двошарова мембрана з чисто іонною (Ag^+) електропровідністю, D – гетерофазні сплави (I)). Двошарова іоноселективна мембрана блокує електронну складову електропровідності ЕХК в передкристалізаційному для скла Ag_2GeS_3 інтервалі температур 560–630 К.

Синтез кристалічних та склоподібних сплавів здійснено сплавленням елементів напівпровідникової чистоти у вакуумованих до тиску $p \sim 1$ Па кварцевих ампулах. Скло Ag_2GeS_3 отримано гартуванням розплаву у воді з льодом [13], йодид срібла – осадженням із суміші водних розчинів нітрату срібла та йодиду калію [14]. Сплави подрібнювали до розмірів частинок ≤ 5 мкм. Гомогенізуючий відпал кристалічного порошкоподібного матеріалу здійснено у вакуумованих кварцевих ампулах при температурах на 20–30 К нижче температур солідуса. В подальшому його використовували для встановлення положення ліній двофазних рівноваг в триелементній частині T - x простору (I), виготовлення ЕХК. Порошкоподібні складові комірок впресовували в наскрізні

отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho=(0.93\pm 0.02)\rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Нагрів комірок з кроком 3–5 К здійснено в печі, наповненій H_2 та Ag_2 , взятих в молярному співвідношенні 1:9, $p=10^5$ Па. Фазовий склад сплавів контролювався методами рентгенофазового (РФА) та диференціально-термічного аналізів (ДТА). РФА виконано на дифрактометрі STOE STADI P з лінійно позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє (Guinier), метод на проходження: $\text{Cu K}\alpha_1$ випромінювання, вигнутий монохроматор Ge (111); $2\theta/\omega$ -сканування. Обробку дифракційних масивів здійснено за допомогою пакету програм STOE WinX^{POW} (версія 2.21) [15] та PowderCell (версія 2.3) [16].

Залежності $\varepsilon=\varepsilon(T)$ комірок в інтервалі 490–550 К визначені методом температурного титрування [17]. Повнота зв'язування Ag^+ в рівноважну суміш фаз D при температурах $T\geq 500$ К встановлена в окремих експериментах, шляхом ДТА та РФА механічних сумішей порошкоподібних срібла та складів D , витриманих в умовах температурного титрування ЕХК. Значення ε визначені безпосередньо вольтметром з входним опором $>10^{10}$ Ом. При повторних нагрівах комірок розраховані значення термодинамічних функцій фаз відтворювались в межах похибок зазначених в таблиці.

Результати та обговорення. На рис. 1 зображено триангуляцію

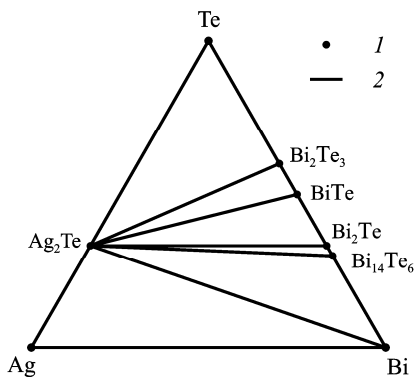


Рис. 1. Триангуляція концентраційної ділянки $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ системи $\text{Ag}-\text{Bi}-\text{Te}$ в інтервалі температур 300–600 К: 1, 2 – одно- та двофазні сплави

концентраційного простору квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ у вигляді ліній двофазних рівноваг. Положення ліній дозволяє використати метод ЕРС для розрахунку термодинамічних властивостей сполук $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$, Bi_2Te , BiTe та Bi_2Te_3 . Сплави D виготовлялися із елементів та сполук взятих в наступних молярних співвідношеннях $\text{Ag}:\text{Bi}_{14}\text{Te}_6=6:1$, концентраційна ділянка $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}_{14}\text{Te}_6-\text{Bi}$; $\text{Ag}:\text{Bi}_2\text{Te}=1:7$, концентраційна ділянка $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}-\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$;

Ag:BiTe=1:2, концентраційна ділянка $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{BiTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$; Ag:Bi₂Te₃=1:1, концентраційна ділянка $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{BiTe}$. Рівноважні трифазні сплави D є поєднанням граничних твердих розчинів сполук та вісмуту зазначених ділянок концентраційного простору. Залежності ЕРС комірок від температури $\varepsilon=\varepsilon(T)$ містить рис. 2. Злом на кривій $\varepsilon_1=\varepsilon_1(T)$ при $T=531$ К пов'язаний із плавленням потрійної евтектики системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$.

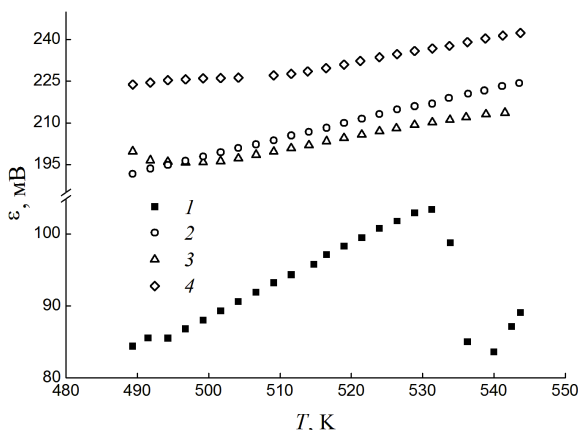
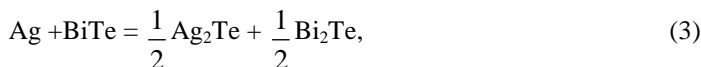
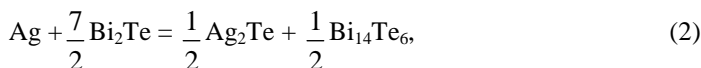
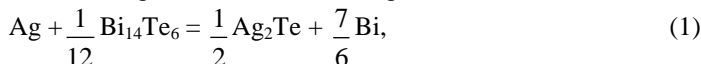


Рис. 2. Температурні залежності ЕРС гальванічних елементів $\text{C}|\text{Ag}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_2\text{GeS}_3|\text{D}|\text{C}$, де D сплави концентраційних ділянок:
 1 – $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}_{14}\text{Te}_6-\text{Bi}$; 2 – $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}_{14}\text{Te}_6-\text{Bi}_2\text{Te}_3$; 3 – $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{BiTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$;
 4 – $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{BiTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Термодинамічні властивості $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$, Bi_2Te_3 , BiTe та Bi_2Te_3

Реакції моля срібла та сплавів електродів D по схемах



здійснені в умовах оборотних процесів розрядки гальванічних елементів ($p, T=\text{const}$) та потенціалоформуючі процеси при тих же умовах, характеризуються однаковими по модулю значеннями енергії Гіббса,

тобто

$$-\Delta G_{T, (1)-(4)} = n_e F \epsilon_{(1)-(4)}(T). \quad (5)$$

У рівнянні (5)

$$\Delta G_{T, (1)} = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} - \frac{1}{12} \Delta G_{T, Bi_4Te_6} + \frac{7}{6} \Delta G_{T, Bi} - \Delta G_{T, Ag}, \quad (6)$$

$$\Delta G_{T, (2)} = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} + \frac{1}{2} \Delta G_{T, Bi_4Te_6} - \frac{7}{6} \Delta G_{T, Bi_2Te} - \Delta G_{T, Ag}, \quad (7)$$

$$\Delta G_{T, (3)} = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} + \frac{1}{2} \Delta G_{T, Bi_2Te} - \Delta G_{T, BiTe} - \Delta G_{T, Ag}, \quad (8)$$

$$\Delta G_{T, (4)} = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} + \Delta G_{T, BiTe} - \frac{7}{6} \Delta G_{T, Bi_2Te_3} - \Delta G_{T, Ag}, \quad (9)$$

де $\Delta G_{T, Ag_2Te, Bi_4Te_6, Bi_2Te, BiTe, Bi_2Te_3}$ – енергії Гіббса утворення із елементів зазначених сполук при температурі T ; $\Delta G_{T, Ag, Bi}$ – різниця енергій

Гіббса процесів утворення із елементів моля срібла, вісмуту при температурах 298 К та T , $n_e=1$ – валентність потенціалоформуючого іону (Ag^+), $F=96487.1$ Кл/моль – число Фарадея, $\epsilon_{(1)-(4)}(T)$ – рівняння температурної залежності ЕРС гальванічних елементів з електродами D чотирьох зазначених концентраційних ділянок. Рівноважний стан в сплавах D ЕХК досягається при температурах що перевищують 500 ± 10 К.

Розраховані в наближенні $\Delta C_p = \text{const}$ вклади змін енергії Гіббса елементів в значення $\Delta G_{T, (1)-(4)}$ для інтервалу $T=298-600$ К складають менше 0.5%. В подальших розрахунках значення $\Delta G_{T, Ag, Bi}$ не враховувались. У наближенні малих відмінностей значень термодинамічних функцій граничних твердих розчинів сполук у межуючих трифазних концентраційних ділянках, (6)–(9) утворюють систему лінійних рівнянь, що зв'язують $\Delta G_{T, (1)-(4)}$ та $\Delta G_{T, Ag_2Te, Bi_4Te_6, Bi_2Te, BiTe, Bi_2Te_3}$:

$$-F \epsilon_{(1)}(T) = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} - \frac{1}{12} \Delta G_{T, Bi_4Te_6}, \quad (10)$$

$$-F \epsilon_{(2)}(T) = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} + \frac{1}{2} \Delta G_{T, Bi_4Te_6} - \frac{7}{6} \Delta G_{T, Bi_2Te}, \quad (11)$$

$$-F \epsilon_{(3)}(T) = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} + \frac{1}{2} \Delta G_{T, Bi_2Te} - \Delta G_{T, BiTe}, \quad (12)$$

$$-F \epsilon_{(4)}(T) = \frac{1}{2} \Delta G_{T, Ag_2Te} + \Delta G_{T, BiTe} - \frac{7}{6} \Delta G_{T, Bi_2Te_3}. \quad (13)$$

Розв'язком системи рівнянь (10)–(13) відносно $\Delta G_{T, Bi_{14}Te_6, Bi_2Te, BiTe, Bi_2Te_3}$ отримано:

$$\Delta G_{T, Bi_{14}Te_6} = 6\Delta G_{T, Ag_2Te} + 12F\varepsilon_1(T), \quad (14)$$

$$\Delta G_{T, Bi_2Te} = \frac{1}{7}\Delta G_{T, Ag_2Te} + \frac{1}{7}\Delta G_{T, Bi_{14}Te_6} + \frac{2}{7}F\varepsilon_2(T), \quad (15)$$

$$\Delta G_{T, BiTe} = \frac{1}{2}\Delta G_{T, Ag_2Te} + \frac{1}{2}\Delta G_{T, Bi_2Te} + F\varepsilon_3(T), \quad (16)$$

$$\Delta G_{T, Bi_2Te_3} = \Delta G_{T, Ag_2Te} + 2\Delta G_{T, BiTe} + 2F\varepsilon_4(T). \quad (17)$$

Розраховані МНК температурні залежностей ЕРС комірок описуються рівняннями:

$$\varepsilon_1, \text{ мВ} = (-166.174 \pm 1.664) + (0.5093 \pm 0.0033) \cdot 10^{-3}T, R^2 = 0.9997, \quad (18)$$

інтервал температур 505–545 К;

$$\varepsilon_2, \text{ мВ} = (-105.847 \pm 1.355) + (0.6083 \pm 0.0028) \cdot 10^{-3}T, R^2 = 0.9998, \quad (19)$$

інтервал температур 500–540 К;

$$\varepsilon_3, \text{ мВ} = (-39.336 \pm 2.919) + (0.4694 \pm 0.0056) \cdot 10^{-3}T, R^2 = 0.9992, \quad (20)$$

інтервал температур 500–540 К;

$$\varepsilon_4, \text{ мВ} = (-9.6111 \pm 2.6603) + (0.4638 \pm 0.0051) \cdot 10^{-3}T, R^2 = 0.98, \quad (21)$$

інтервал температур 495–530 К.

З урахуванням (18)–(21) та рівняння температурної залежності енергії Гіббса для $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ [4]

$$\Delta G_{T, Ag_2Te} = (-26.013 \pm 1.858) - (42.8 \pm 9) \cdot 10^{-3}T, \quad (22)$$

співвідношення (14)–(17) набувають вигляду:

$$\Delta G_{T, Bi_{14}Te_6}, \text{ кДж/моль} = (-350 \pm 11) + (333 \pm 54) \cdot 10^{-3}T, \quad (23)$$

$$\Delta G_{T, Bi_2Te}, \text{ кДж/моль} = (-56.6 \pm 1.7) + (58.2 \pm 7.9) \cdot 10^{-3}T, \quad (24)$$

$$\Delta G_{T, BiTe}, \text{ кДж/моль} = (-45.1 \pm 1.3) + (53.0 \pm 6.0) \cdot 10^{-3}T, \quad (25)$$

$$\Delta G_{T, Bi_2Te_3}, \text{ кДж/моль} = (-118.1 \pm 3.2) + (152 \pm 15) \cdot 10^{-3}T. \quad (26)$$

Рівняння (23)–(26) описують температурні залежності енергії Гіббса процесу утворення із елементів граничних твердих розчинів сполук в концентраційній площині системи $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--Bi--Bi}_2\text{Te}_3$. Розраховані на їх основі величини термодинамічних функцій фаз в стандартному стані містить таблиця.

Таблиця

Значення термодинамічних функцій фаз системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Фаза	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	$(T \cdot \Delta S^0)_{298}$, кДж/моль
$\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$	250.3±19.7	349.5±11.3	-333±54	99.3±16.2
Bi_2Te	39.3±2.9	56.6±1.7	-58.2±7.9	17.3±2.4
BiTe	29.3±2.4	45.1±1.3	-53.0±6.0	15.8±1.8
Bi_2Te_3	72.8±15.3	118.1±3.2	-152±15	45.3±3.9

Невизначеність термодинамічних величин, пов'язана з використанням в розрахунках наближення незначних відмінностей властивостей фаз в межуючих трифазних ділянках, залишається невідомою і не відмічена в таблиці. Для фаз постійного складу зазначеною невизначеністю можна знехтувати.

Висновки. Отримано аналітичні рівняння температурної залежності енергії Гіббса процесу утворення із елементів граничних твердих розчинів фаз $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$, Bi_2Te , BiTe та Bi_2Te_3 в концентраційній площині системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Розраховано значення термодинамічних функцій фаз в стандартному стані в наближенні $\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta S}{\partial T} = 0$. Встановлено значний внесок структурного параметру $(T\Delta S^0)_{298}$ в значення ΔG_{298}^0 , що є свідченням аморфізації сплавів граничних твердих розчинів.

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962.
2. Stegherr A. Metallkunde / Stegherr A., Echerlin P., Wald F. – 1963. – V. 54. – P. 598–601.
3. Бабанлы Н. Б., Алиев И. И., Бабанлы К. Н., Юсиров Ю. А. // Журн. неорганич. химии. 2011. – Т. 56. № 9. – С. 1547–1553.
4. Tesfaye F., Taskinen P., Aspiala M., Feng D. // Intermetallics. – 2013. – V. 34. – P. 56–62.
5. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Н. В. и др. – М.: Наука, 1967.
6. Термические константы веществ. / под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1968. – Вып. 3.
7. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides, tellurides. – London: Butterworths, 1974.
8. Semenkovich S. A., Melekh B. T. // Chemical bonds in solids. – 1995. – P. 159–162.
9. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н., Тимошин И. А. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 1. – С. 166–169.
10. Вагнер К. Термодинамика сплавов / К. Вагнер. – М.: Из-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1957.
11. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценок И. Б. – М.: Академкнига, 2003.
12. Бабанлы М. Б. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ

/ Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А., Абишов В. Т. – Баку: Азерб. РПСНИО, 1992. **13.** Robinel E., Carette B., Ribes M. // Non-Cryst. Solids. 1983. – V. 57. N. 1. – P. 49–58. **14.** Руководство по неорганическому синтезу: в 6 томах. Т. 4. / под ред. Брауэра Г. – М.: Мир, 1985. **15.** Diffractometer Stoe WinX^{POW}, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2007. **16.** Kraus W. PowderCell for Windows (version 2.3) / Kraus W., Nolze G. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, February 1999. **17.** Воронин М. В., Осадчий Е. Г. // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49. № 6. – С. 585–589.

Рецензент: д.х.н., проф. Колупаев Б. С. (Рівненський державний гуманітарний університет)

Moroz M. V., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PHASE $\text{Ag}_2\text{Te-Bi-Bi}_2\text{Te}_3$

On base emf method the values of thermodynamic functions of the saturated solutions of $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$, Bi_2Te , BiTe та Bi_2Te_3 phases of the $\text{Ag}_2\text{Te-Bi-Bi}_2\text{Te}_3$ system were calculated in standard state.

Keywords: inorganic compound, thermodynamic functions, emf method.

Мороз М. В., к.ф.-м.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ СИСТЕМЫ $\text{Ag}_2\text{Te-Bi-Bi}_2\text{Te}_3$

Рассчитаны значения термодинамических функций граничных твердых растворов фаз $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$, Bi_2Te , BiTe та Bi_2Te_3 системы $\text{Ag}_2\text{Te-Bi-Bi}_2\text{Te}_3$ в стандартном состоянии на основе метода эдс.

Ключевые слова: неорганические соединения, термодинамические функции, метод эдс.
