

ПАРОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ

© 2000 г. Г.В. Семенова

Воронежский государственный университет

Экспериментальное изучение аналитического состава пара и расчет его молекулярного состава на основании данных тензиметрических исследований показало, что равновесная паровая фаза в системе фосфор — мышьяк обогащена фосфором, а помимо молекул P_4 и As_4 в паре присутствуют ассоциаты $P_n As_{4-n}$ ($n = 1 \div 3$) и двухатомные молекулы AsP , содержание которых растет с повышением температуры. Анализ процесса термической диссоциации твердых растворов $InAs_{1-x}P_x$, $GeAs_{1-x}P_x$ также выявил значительную долю фосфора в паровой фазе. В этом случае влияние твердой фазы на парофазное равновесие сказывается в еще большей степени - суммарное содержание ассоциатов не превышает 7-8 %, а основной молекулярной формой является P_4 .

Знание состава насыщенного пара в системах с участием летучих элементов пятой группы периодической системы - фосфора, мышьяка, сурьмы - имеет большое значение при изучении характера диаграмм фазовых состояний этих систем и их термодинамическом анализе. В то же время, именно эта область исследований позволяет не только глубже понять природу сплавов, но и с научной точки зрения подойти к процессам получения совершенных кристаллов веществ на основе этих элементов.

В настоящей работе на основании тензиметрических данных путем термодинамических расчетов оценен состав паровой фазы в двойных и тройных системах типа $A^III B^V$ с участием фосфора и мышьяка.

В зависимости от того, насколько сложен пар, задача определения его молекулярного состава может быть решена с помощью совокупности того или иного числа методов, позволяющих изучать различные свойства системы, количественно связанные с парциальными давлениями молекулярных форм. Это дает возможность получить ряд независимых уравнений, характеризующих состав пара. Обычно одновременно изучают общее давление P , плотность пара m/V и брутто-состав u , в ряде случаев - оптическую плотность, что дает хорошие результаты, но применение этих методов весьма ограничено, так как возможно их использование лишь для систем с несложным составом пара. Если в распоряжении авторов имеются определенные независимым путем (напри-

мер, из спектроскопических данных) константы равновесия протекающих в паровой фазе процессов, удастся оценить парциальные давления различных молекулярных форм в системах с достаточно сложным составом пара [1]. Если такие данные отсутствуют, задача определения термодинамических характеристик парофазных равновесий (констант равновесия, ΔH , ΔS) становится первоочередной. Такие результаты могут быть получены при изучении системы в области ненасыщенного пара. В [2] были получены дифференциальные уравнения, описывающие изменение давления и истинного состава одно- и двухкомпонентного ненасыщенного пара. При использовании статических методов тензиметрии [3] появляются дополнительные независимые уравнения при вычислении констант равновесия парофазных процессов.

Для оценки состава паровой фазы в двойной системе фосфор - мышьяк нами были проведены тензиметрические исследования парофазных равновесий в области ненасыщенного пара [4]. Давление пара измеряли статическим методом с мембранным нуль-манометром, причем двухстороннее вакуумирование реакционной камеры позволило значительно повысить чувствительность метода. Погрешность измерения температуры составляла ± 1 К, давления - ± 10 гПа.

В настоящей работе были изучены равновесия в области ненасыщенного пара чистых компонентов - фосфора и мышьяка. Знание температурной зависи-