

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $Cu_2Se - Sm_2Se_3$

Е.Р. АЛИЕВА, И.Я. АЛИЕВ, З.И. СУЛЕЙМАНОВ, А.С. АББАСОВ

Институт Физики
Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

В работе изучены термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) образования соединений в системе $Sm_2Se_3 - Cu_2Se$ методом э.д.с.

Вычислены стандартные значения энтропии и энергии атомизации соединений.

The method of e.m.f. was first used to study the thermodynamical functions of the formation (Gibbs energy, enthalpy and entropy) of compounds in $Sm_2Se_3 - Cu_2Se$ systems.

The standart values of the absolute entropy and energy of atomization have been estimated.

Система $Sm_2Se_3 - Cu_2Se$ характеризуется (Рис. 1) образованием фаз Cu_5SmSe_4 , Cu_3SmSe_3 , $CuSmSe_2$ и $CuSm_5Se_8$ [1]. Согласно данным [2] фаза Cu_5SmSe_4 образуется при нагревании до 1048K и плавится инконгруентно при 1353K.

и устойчивости фаз, а также при решении технологических вопросов. Целью настоящей работы являлось исследование термодинамических функций образования фаз (Cu_5SmSe_4 , Cu_3SmSe_3) в системе $Sm_2Se_3 - Cu_2Se$ методом э.д.с. [4].

В интервале температур 300-380K изучались э.д.с. концентрационных, относительно электродов, цепей вида $(-)Sm_{ТВ}/Sm^{z+}$ в электролите $/(Sm_2Se_3)_x (Cu_2Se)_{1-x} (+)$, где z - заряд иона Sm, x - мольная доля Sm_2Se_3 в сплаве.

Энергия Гиббса (ΔG_T^0); энтальпия (ΔH_T^0) и энтропия (ΔS_T^0) образования фаз рассчитывались по уравнениям:

$$\Delta G_T^0 = -zFE \quad \Delta S_T^0 = -\frac{d(\Delta G_T^0)}{dT} = zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_P$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 + T \Delta S_T^0 = -zFE \left[E - T \left(\frac{dE}{dT}\right)_P \right]$$

Электролитом служил предварительно обезвоженный глицириновый раствор хлоридов калия и самария. Сплавы валового состава (30,00; 60,00; 65,00; 79,00; 85,00; 90,00мол% Cu_2Se), были синтезированы ампульным способом из элементов Cu - 99,99%, Sm марки СММ-1, Se - 99,999%, затем были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Исследование распалось на изучение э.д.с. в пределах отдельных фазовых областей. Диаграмма состояния системы $Sm_2Se_3 - Cu_2Se$ характеризуется следующими фазовыми областями: $Cu_5SmSe_4 - Cu_2Se$, $Cu_3SmSe_3 - Cu_5SmSe_4$, $CuSmSe_2 - Cu_3SmSe_3$, $CuSm_5Se_8 - CuSmSe_2$.

Все фазы рассматривались как соединения без интервала однородности. Работа была выполнена в ячейках из стекла пирекс. Температура измерялась термометром, а э.д.с. прибором В7-21.

Вся совокупность экспериментальных данных э.д.с. была обработана методом наименьших квадратов [5]. В таблице 1 приведены уравнения температурной зависимости э.д.с. изученных сплавов для всех фазовых областей. Комбинирование уравнений позволило рассчитать энергию Гиббса, энтальпию и энтропию образования всех тройных фаз из бинарных в стандартных условиях.

Полученные результаты представлены в таблице 2.

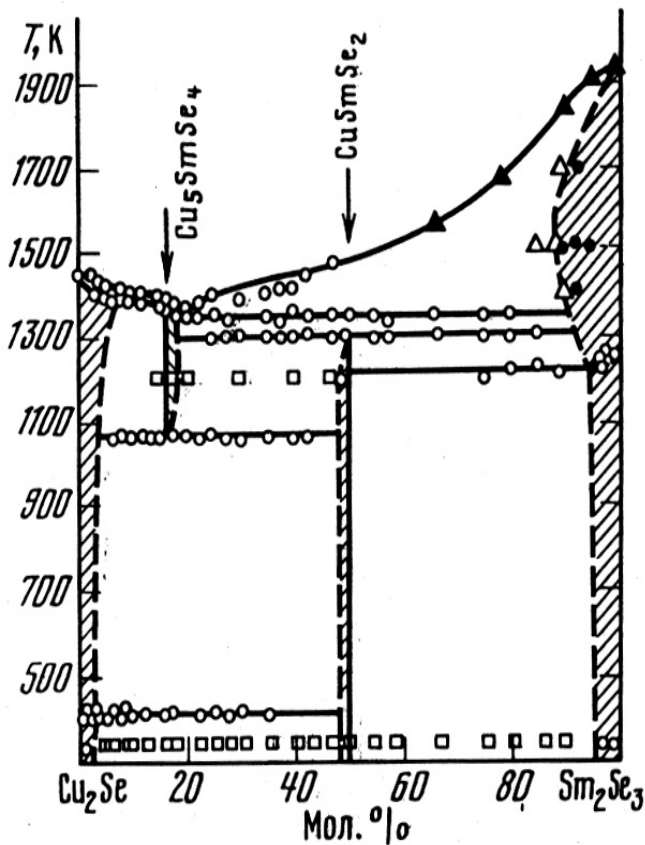


Рис. 1 Фазовая диаграмма системы $Cu_2Se - Sm_2Se_3$

Соединение $CuSmSe_2$ стабильно лишь в твердой фазе и при нагревании до 1270K - разлагается. Указанные фазы обладают полупроводниковыми свойствами и перспективны в радиотехнике и оптоэлектронике.

В этой связи, важным и необходимым является изучение термодинамики образования указанных фаз, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Термодинамические константы, помимо самостоятельной ценности важны при определении стабильности

Таблица 1.

Фазовая область	Потенциалообразующая реакция	$E = f(T), V$
$Cu_5SmSe_4 - Cu_2Se$	$0,5Sm_2Se_3 + 2,5Cu_5Se = Cu_5SmSe_4$	$0,791 - 0,746 \times T \times 10^{-3}$
$Cu_3SmSe_3 - Cu_5SmSe_4$	$Sm_2Se_3 + 3Cu_5SmSe_4 = 5Cu_3SmSe_3$	$0,530 - 0,235 \times T \times 10^{-3}$
$CuSmSe_2 - Cu_3SmSe_3$	$Sm_2Se_3 + Cu_3SmSe_3 = 3CuSmSe_2$	$0,559 - 0,320 \times T \times 10^{-3}$
$CuSm_5Se_8 - CuSmSe_2$	$4 Sm_2Se_3 + 2CuSmSe_2 = 2CuSm_5Se_8$	$0,316 + 0,081 \times T \times 10^{-3}$

Таблица 2.

Фаза	298 К			
	$-\Delta G^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	S^0
	Ккал\моль		Кал\моль К	
Cu_5SmSe_4	39,3	54,7	51,6	148,1
Cu_3SmSe_3	33,7	36,6	16,2	86,8
$CuSmSe_2$	31,9	38,6	22,1	66,7
$CuSm_5Se_8$	23,6	21,9	- 5,6	174,89

ВЫВОДЫ

Впервые методом э.д.с. изучены термодинамические свойства (Энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) соеди-

нений Cu_5SmSe_4 , Cu_3SmSe_3 , Cu_5SmSe_8 , $CuSmSe_2$ из бинарных. Рассчитаны стандартные значения абсолютных энтропий.

- | | |
|--|--|
| <p>[1]. <i>J.P. Maud, M. Guittard.</i> C.r. Acad. Sc. C267, №14, 823, 1968.</p> <p>[2]. <i>А.А. Калинин.</i> Лазерные кристаллы. М. Наука, 1975.</p> <p>[3]. <i>П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, Т.Х. Курбанов.</i> Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку, «Элм», 1981, 228 с.</p> | <p>[4]. <i>А.С. Аббасов, А.В. Никольская, Я.И. Герасимов.</i> Исследование термодинамических свойств теллуридов галлия. ДАН СССР, 1964, т.14.</p> <p>[5]. <i>В.В. Налимов.</i> Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960.</p> <p>[6]. <i>K. Mills.</i> Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides. Butterworths, London, 1974</p> |
|--|--|

Received: 10.02.2007