

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sm}_2\text{Se}_3$.

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

Институт Физики НАН Азербайджана

AZ1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Məqalədə ilk dəfə olaraq elektrik hərəkət qüvvəsi metodu ilə $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sm}_2\text{Se}_3$ sistemində əmələ gələn üçqat birləşmələrin termodinamiki funksiyaları (Gibbs enerjisi, entalpiya, entropiya) öyrənilmişdir.

Birləşmələrin mütləq entropiyalarının və atomizasiya enerjilərinin standart qiymətləri hesablanmışdır.

В работе изучены термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) образования соединений в системе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sm}_2\text{Se}_3$ 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 $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sm}_2\text{Se}_3$ systems.

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

Система $\text{Sm}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ характеризуется 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 инконгруэнтно при 1353K.

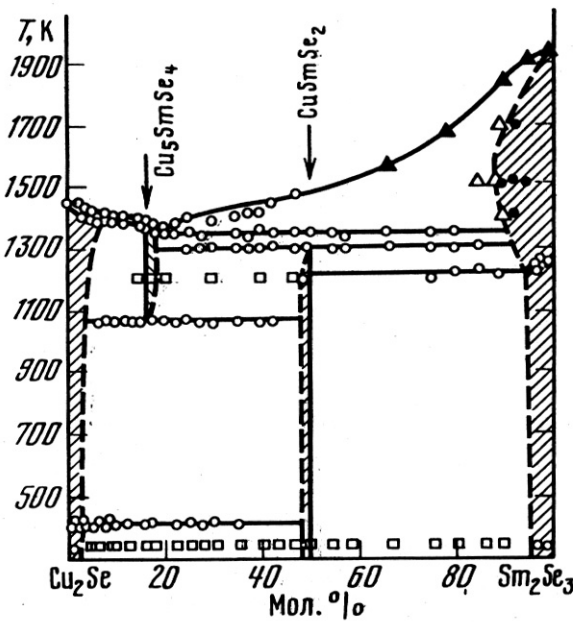


Рис. 1 Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sm}_2\text{Se}_3$

Соединение CuSmSe_2 (Рис.1) 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 и устойчивости фаз, а также при решении технологических вопросов.

Целью настоящей работы являлось исследование термодинамических функций образования фаз (Cu_5SmSe_4 , Cu_3SmSe_3 , CuSmSe_2 , CuSm_5Se_8) образующихся в системе $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ методом э.д.с. [4].

В интервале температур 300-380K изучались э.д.с. концентрационных относительно электродов цепей вида $(-)\text{Sm}_{\text{ТВ}}/\text{Sm}^{z+}$ в электролите $(\text{Sm}_2\text{Se}_3)_x (\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}$ (+), 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 соответственно по уравнениям:

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

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

Электролитом служил предварительно обезвоженный глицериновый раствор хлоридов калия и самария. Сплавы валового состава (30,00; 60,00; 65,00; 79,00; 85,00; 90,00 мол% 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 четырех фазовых областей, внутри которых она была постоянной.

Диаграмма состояния системы $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ характеризуется следующими фазовыми областями: $\text{Cu}_5\text{SmSe}_4 - \text{Cu}_2\text{Se}$, $\text{Cu}_3\text{SmSe}_3 - \text{Cu}_5\text{SmSe}_4$, $\text{CuSmSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SmSe}_3$, $\text{CuSm}_5\text{Se}_8 - \text{CuSmSe}_2$. При исследовании все фазы рассматривались как соединения без интервала однородности. Работа была выполнена в ячейках из стекла типа пирекс. Температура измерялась термометром, а э.д.с. – прибором В7-21.

Вся совокупность экспериментальных данных э.д.с. для каждой фазовой области была обработана методом наименьших квадратов [5]. В таблице 1 приведены последовательно уравнения температурной зависимости э.д.с. изученных сплавов для всех рассмотренных фазовых областей разреза $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Комбинирование полученных уравнений позволило рассчитать энергию Гиббса, энтальпию и энтропию образования всех тройных фаз из элементов в стандартных условиях. Для расчёта величин стандартных энтропий и энергий атомизации соединений необходимые справочные данные были заимствованы из [7].

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sm}_2\text{Se}_3$.

Таблица 1.

Фазовая область	Потенциалобразующая реакция	$E = f(T), V$
$\text{Cu}_5\text{SmSe}_4 - \text{Cu}_2\text{Se}$	$0,5\text{Sm}_2\text{Se}_3 + 2,5\text{Cu}_2\text{Se} = \text{Cu}_5\text{SmSe}_4$	$0,791 - 0,746 \times T \times 10^{-3}$
$\text{Cu}_3\text{SmSe}_3 - \text{Cu}_5\text{SmSe}_4$	$\text{Sm}_2\text{Se}_3 + 3\text{Cu}_5\text{SmSe}_4 = 5\text{Cu}_3\text{SmSe}_3$	$0,530 - 0,235 \times T \times 10^{-3}$
$\text{CuSmSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SmSe}_3$	$\text{Sm}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_3\text{SmSe}_3 = 3\text{CuSmSe}_2$	$0,559 - 0,320 \times T \times 10^{-3}$
$\text{CuSm}_5\text{Se}_8 - \text{CuSmSe}_2$	$4 \text{Sm}_2\text{Se}_3 + 2\text{CuSmSe}_2 = 2\text{CuSm}_5\text{Se}_8$	$0,316 + 0,081 \times T \times 10^{-3}$

Полученные результаты представлены в таблице 2. Там же приведены значения энтропий и энергий атомизации всех изученных соединений.

Таблица 2.

Фаза	298 К				
	$-\Delta G^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta H^{\text{at}}$	$-\Delta S^0$	S^0
	Ккал/моль			Ккал/моль К	
Cu_5SmSe_4	73,6	94,7	747,8	34,33	130,8
Cu_3SmSe_3	56,9	71,5	513,0	27,1	99,6
CuSmSe_2	29,6	36,7	266,6	16,4	66,1
CuSm_5Se_8	53,2	59,0	785,3	22,6	193,48

ВЫВОДЫ

Впервые методом э.д.с. изучены термодинамические функции образования (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) соединений Cu_5SmSe_4 , Cu_3SmSe_3 , Cu_5SmSe_8 ,

CuSmSe_2 из элементов. Рассчитаны так же стандартные значения абсолютных энтропий, а также энергий атомизации соединений.

- [1]. *J.P. Maud, M. Guittard.* C.R. Acad. Sc. C267, №14, 823, 1968.
 [2]. *А.А. Калинин.* Лазерные кристаллы. М. Наука, 1975.
 [3]. *П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, Т.Х. Курбанов.* Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку, «Элм», 1981, 228 с.

- [4]. *А.С. Аббасов, А.В. Никольская, Я.И. Герасимов.* Исследование термодинамических свойств теллуридов галлия. ДАН СССР, 1964, т.14.
 [5]. *В.В. Налимов.* Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960.
 [6]. *K. Mills.* Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides. Butterworths, London, 1974
 [7]. *В.П. Глушко* Термические константы веществ. Выпуск VII. Москва 1978.

Daxil olunub: 01.07.2007