

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

А.С. АББАСОВ, М.А. МАХМУДОВА, М.И. АГАЕВ,  
И.Я. АЛИЕВ, О.Р. АХМЕДОВ

Институт физики  
Национальной Академии Наук Азербайджана  
AZ1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Мәqаләдә ilk dəfә olaraq elektrik hərәkәt qüvvәsi metodu ilə YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sistemində әmәlә gәlән üçqat birlәşmələrin termodinamiki funksiyaları (Gibbs enerjisi, entalpiya, entropiya) öyrәnilmişdir. Birlәşmələrin entropiyalarının və atomlaşma entalpiyalarının standart qiymәtlәri hesablanmışdır.

Впервые методом электродвижущих сил изучены термодинамические функции образования (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) фаз, образующихся в системе YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Рассчитаны стандартные энтропии и энтальпии атомизации соединений.

The method of e.m.f. was first used to study the thermodynamical functions (Gibbs energy, enthalpy and entropy) and atomization for compounds in YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> systems.

В системе YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, согласно результатам работы [1], полученным методами ДТА, РФА и измерения микротвердости, установлено образование двух устойчивых фаз YbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и YbBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>. Фаза YbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> плавится при 988К, а YbBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> – 963 К. Разрез YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> представлен на рис. 1.

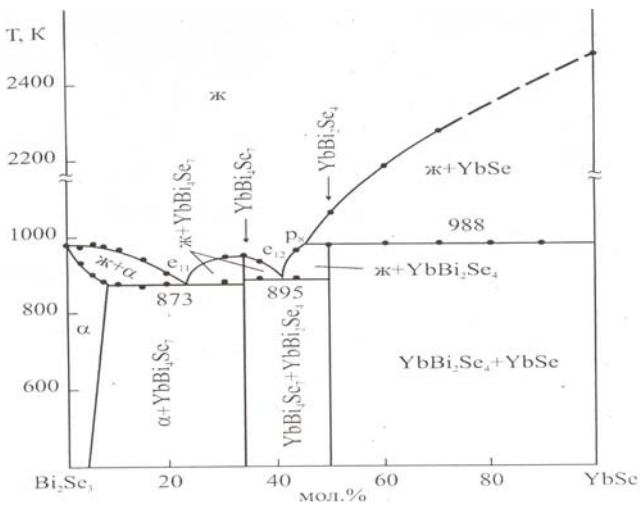
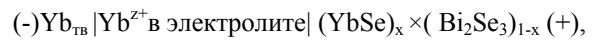


Рис. 1 Диаграмма состояния YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Структура YbBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> относится к гексагональной сингонии и характеризуется полупроводниковыми свойствами [2]. Фаза YbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> также кристаллизуется в гексагональной сингонии. Согласно [1,2] указанные фазы обладают полупроводниковыми свойствами и перспективны для использования в технике, что стимулирует изучение их термодинамических свойств, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось исследование термодинамических свойств системы YbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> методом э.д.с. подробно описанным в [3].

В интервале температур 300-400 К были исследованы температурные и концентрационные зависимости эдс цепей вида



где z - заряд иона иттербия, x - мольная доля Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в сплаве. Сплавы валового состава (30; 40; 60; 70 мол.% YbSe) были синтезированы из висмута чистоты 99,999 иттербия марки И<sub>7</sub>б-1, селена элементарного марки В-5 в кварцевых ампулах, эвакуированных до 10<sup>-4</sup> мм. рт. ст., термическим методом.

Электролит представлял предварительно обезвоженный глицериновый раствор хлоридов калия и иттербия. Энергия Гиббса (ΔG<sub>T</sub><sup>0</sup>), энтальпия (ΔH<sub>T</sub><sup>0</sup>) и энтропия (ΔS<sub>T</sub><sup>0</sup>) образования фаз YbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и YbBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> определялись по формулам:

$$\Delta G_T^0 = -zFE$$

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

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

Исследование распалось на изучение эдс сплавов гетерогенных областей. Температура измерялась термометром, а эдс прибором В7-21. Работа проводилась в ячейках из стекла пирекс. Вся совокупность данных эдс была обработана методом наименьших квадратов (4).

Используя необходимые справочные данные для Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [5], мы рассчитали термодинамические функции образования тройных фазах YbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, YbBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> из элементов в стандартных условиях. На основании полученных данных, а также справочных величин, заимствованных из [6], нами были рассчитаны также стандартные энтропии и энтальпии атомизации соединений YbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и YbBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>. Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Фазовая область	Потенциалобразующая реакция	$E = f(T), V$
$YbBi_4Se_7 - Bi_2Se_3$	$YbSe + 2Bi_2Se_3 = YbBi_4Se_7$	$(0,674 - 0,458 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 8 \cdot 10^{-3}$
$YbBi_2Se_4 - YbBi_4Se_7$	$YbSe + YbBi_4Se_7 = 2 YbBi_2Se_4$	$(0,587 + 0,218 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2.

Фаза	298 К				
	$-\Delta G^0$	$-\Delta H^0$	$\Delta H^{ат}$	$-\Delta S^0$	$S^0$
	Ккал/моль			Ккал/моль К	
$YbBi_4Se_7$	79,7	82,5	480,1	9,6	138,8
$YbBi_2Se_4$	46,6	48,0	233,8	4,8	72,1

## ВЫВОДЫ

Впервые методом э.д.с. исследованы термодинамические свойства фаз  $YbBi_4Se_7$ ,  $YbBi_2Se_4$ .

- 
- |  |  |
|--|--|
| <p>[1]. <i>Т.Ф.Максудова, И.И.Алиев</i> Характер химического взаимодействия в системе <math>YbSe-Bi_2Se_3</math>, «Rabitə və elm», Elmi – texniki konfransının materialları, Bakı 2002, s. 135</p> <p>[2]. <i>Т.Ф.Максудова</i> Фазовая диаграмма системы <math>YbSe-Bi_2Se_3</math>. Журнал химических проблем, Баку 2005, №1, с.89-92.</p> | <p>[3]. <i>А.С.Аббасов, А.В.Никольская, Я.И.Герасимов</i>, ДАН СССР, 1964, т.14, №4 с.231.</p> <p>[4]. <i>В.В. Налимов</i> Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960, 350 с.</p> <p>[5]. Mills K. Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides. Butterworths, London, 1974.</p> <p>[6]. <i>В.П. Глушко</i> Термические константы веществ. Том VII М.1978.</p> |
|--|--|

*Daxil olunub: 01.07.2007*