

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ YbSe-Ga₂Se₃

**Е.Р. АЛИЕВА, З.И. СУЛЕЙМАНОВ, И. Я. АЛИЕВ,
К.А. АСКЕРОВА, Н.А. АЛИЕВА, А.С. АББАСОВ**
*AMEA Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева
пр. Г. Джавида 33, Баку. Az-1143, Азербайджан*

YbSe-Ga₂Se₃ sisteminin elektrik hərəkət qüvvəsinin temperaturdan (310 – 420 K) və qatılıqdan asılılığı öyrənilmişdir. Halkoqenidin əmələ gəlmə Gibbs enerjisi, entalpiyası, entropiyası, atomizasiya enerjisi hesablanmışdır.

Исследованы зависимость э.д.с. системы YbSe-Ga₂Se₃ от температуры (310 – 420 K) и концентрации. Рассчитаны энергия Гиббса образования халькогенида, энтальпия и энтропия, энергия атомизации.

The temperature (310-420 K) and concentrative dependence of EMF for the alloys of YbSe-Ga₂Se₃ systems have been investigated. On the basis of the received results designed Gibbs energy, enthalpy, entropy and enthalpy atomization of halkogenides.

В интервале 310-420 К методом э.д.с. проведено термодинамическое исследование системы YbSe-Ga₂Se₃. На основании полученных результатов рассчитаны энергия Гиббса, энтальпия, энтропия образования YbGa₂Se₄ и YbGa₄Se₇.

Исследование взаимодействия в системе YbSe- Ga₂Se₃ проведено в работе [1] методами дифференциального термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов и измерения микротвердости. Авторами [1] показано, что разрез Yb Se- Ga₂Se₃ является квазибинарным – в системе образуются два тройных соединения состава YbGa₂Se₄ и YbGa₄Se₇, плавящиеся конгруэнтно при 1080 и 1020 °С соответственно. В работе [2] для соединения YbGa₂Se₄ определена ромбическая сингония, а YbGa₄Se₇ – моноклиная. Целью настоящей работы являлось исследование термодинамических свойств соединений YbGa₂Se₄ и YbGa₄Se₇, сведения о которых в литературе отсутствуют. Нами был применен э.д.с. электрохимических целей, концентрационных относительно электродов

(-)Yb(тв) | Yb⁺³ в электролите | (YbSe)_x (Ga₂Se₃)_{1-x} (+) (тв)

в интервале температур 300-420 К. Электролитом служил глицериновый раствор хлоридов калия (4%), иттербия (0,5%), предварительно очищенный от влаги.

Сплавы синтезировались из элементов в вертикальной однотемпературной печи в кварцевых ампулах, эвакуированных до 10⁻³ мм.рт.ст.

Для достижения равновесия проводился отжиг при 700 °С (250 часов). Значения э.д.с. для сплавов 75,00; 80,00; 85,00 мол % Ga₂Se₃ оказались одинаковыми. То же самое имело место для сплавов составов 10,00; 25,00; 35,00; 40,00; 45,00 мол % Ga₂Se₃. Это указывает на наличие гетерогенных фазовых областей - YbGa₄Se₇- Ga₂Se₃, YbGa₂Se₄- YbGa₄Se₇, YbSe- YbGa₂Se₄. Совокупность данных э.д.с. для сплавов, относящихся к каждой отдельной области, обрабатывалась совместно методом наименьших квадратов [3]. Выведенные уравнения температурной зависимости э.д.с. представлены в таблице 1.

Используя полученные уравнения, а также соотношения термодинамики, мы рассчитали основные термодинамические функции образования тройных соединений YbGa₂Se₄ и YbGa₄Se₇ из твердых элементов.

В таблице 2 приведены значения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии образования, а также энтропии при 298 К.

Для расчета стандартных энтропии мы пользовались значениями энтропии элементов (иттербий, галлий, селен), заимствованными из справочника [4-5]. На основании наших данных по теплотам образования соединений, а также теплот атомизации YbGa₂Se₄ и YbGa₄Se₇, характеризующие энергетическую прочность химической связи в них. Как следует из таблицы 2, фаза YbGa₂Se₄ стабильнее, что в соответствии с температурой плавления.

Таблица 1.

Фазовая область	Температурный интервал, К	E = f(T), В
YbGa ₄ Se ₇ - Ga ₂ Se ₃	300 - 460	(0,531 - 0,191·10 ⁻³ T) ± 3·10 ⁻³
YbGa ₂ Se ₄ - YbGa ₄ Se ₇	300 - 460	(0,448 - 0,213·10 ⁻³ T) ± 4·10 ⁻³
YbSe- YbGa ₂ Se ₄	300 - 460	(0,211 - 0,102·10 ⁻³ T) ± 3·10 ⁻³

Таблица 2

Фаза	298 К				
	- ΔG ⁰	- ΔH ⁰	ΔS ⁰	S ⁰	ΔH ^{ат}
	ккал/ моль		кал/ моль·град		Ккал/г-ат
YbGa ₄ Se ₇	220,1± 3,6	221,3± 10,4	4,0±5,3	121,3±5,3	55,8
YbGa ₂ Se ₄	123,3±3,0	126,1± 6,0	9,3± 4,1	85,9±4,1	70,9

- [1]. *О.А. Алиев, П.Г. Рустамов, С.М. Салманов.* Журнал Неорг. матер. том XXII вып.1, 1977.
- [2]. *О.Кубашевский, Э.Эванс.* Термохимия в металлургии. Москва ИЛ. 1954.
- [3]. *В.В. Налимов.* Применение математической статистики при анализе вещества. Москва 1960.
- [4]. *K.Mills.* Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides. Butterworths, London 1974.
- [5]. *А.С. Аббасов.* Термодинамические свойства полупроводниковых веществ. Баку «Элм», 1981.