

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 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 им. академика Г.М.Абдуллаева

НАН Азербайджана

AZ- 1143, 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 əmələgələn üçqat birləşmələrin əmələgəlmə termodinamik 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, энтальпии 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, enthalpy, entropy of atomization have been estimated.

Система $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 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 1048 К и плавится инконгруэнтно при 1353К.

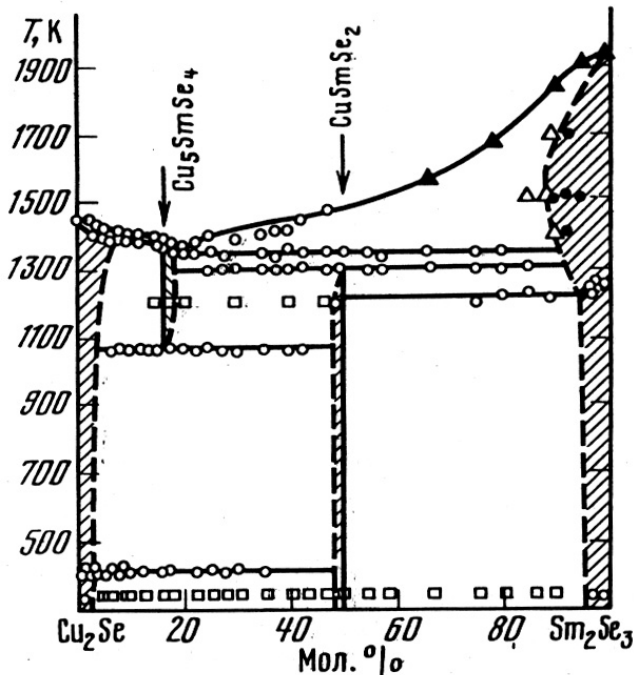


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sm}_2\text{Se}_3$: ○ - данные ДТА; ▲ - данные ВДТА; ● - однофазные образцы; □ - двухфазные образцы; △ - частичное оплавление.

Соединение CuSmSe_2 стабильно лишь в твердой фазе и при нагревании до 1270К - 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 определение термодинамических функций атомизации фаз Cu_5SmSe_4 , Cu_3SmSe_3 , CuSmSe_2 и CuSm_5Se_8 . С этой целью в интервале температур 300-380К были изучены 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 ($\Delta\mathcal{E}_T^0$); энтальпия ($\Delta\mathcal{H}_T^0$) и энтропия ($\Delta\mathcal{S}_T^0$) образования фаз рассчитывались по уравнениям:

$$\Delta\mathcal{E}_T^0 = -zFE \quad \Delta\mathcal{S}_T^0 = -\frac{d(\Delta\mathcal{G}^0)_p}{dT} = zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

$$\Delta\mathcal{H}_T^0 = \Delta\mathcal{E}_T^0 + T\Delta\mathcal{S}_T^0 = -zFE \left[E - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \right]$$

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 фазовых областей внутри которой она была постоянной. Диаграмма состояния системы $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ характеризуется следующими фазовыми областями: $\text{Cu}_5\text{SmSe}_4 - \text{Cu}_2\text{Se}$, $\text{Cu}_3\text{SmSe}_3 - \text{Cu}_5\text{SmSe}_4$, $\text{CuSmSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SmSe}_3$, $\text{CuSm}_5\text{Se}_8 - \text{CuSmSe}_2$.

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 области 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 элементов в стандартных условиях. Для расчёта величин стандартных энтропий, энергий и энтальпий атомизации фаз необходимые справочные данные были заимствованы из [7].

ВЫВОДЫ

Впервые методом э.д.с. изучены термодинамические свойства (Энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) соединений Cu_5SmSe_4 , Cu_3SmSe_3 , Cu_5SmSe_8 , CuSmSe_2 . Рассчитаны также стандартные значения энтропий, энергий и энтальпий атомизации всех соединений.

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.

Таблица 2.

Фаза	298 К						
	$-\Delta E^0$	$-\Delta E^{\text{ат}}$	$-\Delta H^0$	$-\Delta H^{\text{ат}}$	$-\Delta S^0$	S^0	$-\Delta S^{\text{ат}}$
	Ккал\моль				Кал\моль К		
Cu_5SmSe_4	73,6	633,0	94,7	766,2	34,3	130,8	444,7
Cu_3SmSe_3	56,9	432,0	71,5	526,8	27,1	99,0	316,1
CuSmSe_2	29,6	220,6	36,7	275,8	16,4	61,1	183,9
CuSm_5Se_8	53,2	637,0	59,0	822,1	22,6	193,4	617,1

- [1]. J.P. Maud, M. Guittard. С.г. 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]. Термические константы веществ. М., т. VI, VII, 1978