

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ag₂S – Al₂S₃, Ag₂Se – Al₂Se₃, Al – S(Se, Te), Dy – Te, Pr – Te МЕТОДАМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

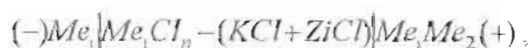
АББАСОВ А.С., АЛИЕВ И.Я., СУЛЕЙМАНОВ З.И., АСКЕРОВА К.А.,
АЛИЕВА Н.А., БАГИРОВА С.Д., АГАЕВ М.И., ИСКЕНДЕРОВ С.О.

Институт физики НАН Азербайджана

Рассмотрены принципиальные основы метода электродвижущих сил. В интервале 300-350К изучены температурные зависимости эдс сплавов систем Ag₂S – Al₂S₃, Ag₂Se – Al₂Se₃, Al – S(Se, Te), Dy – Te, Pr – Te. Определены потенциалобразующие процессы и рассчитаны энергии Гиббса, энтальпии, энтропии образования, абсолютные величины энтропий, энергии атомизации всех фаз, образующихся в системах.

В интервале 300-420К методом эдс проведено термодинамическое исследование системы Pr – Te. На основании полученных результатов рассчитаны энергии Гиббса, энтропии, энтальпии образования, а также энтропии и энтальпии атомизации всех фаз при 298К.

При термодинамических исследованиях сплавов широко используется метод электродвижущих сил, основанный на измерении эдс электрохимических цепей. Изучаются ячейки типа:



где Me₁ – чистый металл; Me₁ Me₂ – сплав Me₁ с более благородным металлом Me₂. Это концентрационные по отношению к электродам ячейки. Потенциал - образующий процесс в ячейке соответствует переносу Me₁ от электрода чистого металла к электроду – сплаву Me₁ Me₂. Термодинамические характеристики этого процесса связаны с измеряемой величиной эдс следующими соотношениями:

$$\Delta\mu_1 = -zF E \quad (1);$$

$$\Delta\bar{S}_1 = -zF \left(\frac{dE}{dT} \right) \quad (2);$$

$$\Delta\bar{H}_1 = -zF \left[T \left(\frac{dE}{dT} \right) - E \right] \quad (3),$$

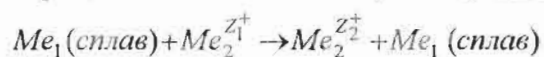
где z-валентность Me₁ в расплаве, F -число Фарадея, равное 23062 кал/г-экв.

Интегральные величины определяются по уравнению Гиббса-Дюгема $B = x_1 \int_0^{x_1} \bar{B}_1 d \frac{x_1}{x_2}$

(4), где B-интегральная величина; $\bar{B}_1$ -парциальная величина M₁ и x-мольная доля i-го компонента. Обзор работ по изучению термодинамических свойств металлических сплавов в твердом состоянии, выполненных методом эдс, приведен в [1]. В большинстве известных работ был использован электролит из расплавленной смеси хлоридов калия и лития эвтектического состава (47 мол% LiCl) с небольшой добавкой хлорида потенциал образующего металла. Следует отметить принципиальные ограничения метода эдс. Метод может быть использован для изучения сплавов,

компоненты которых достаточно различны по своей электрохимической природе, то есть по величине стандартных электродных потенциалов.

При близости электродных потенциалов Me_1 и Me_2 может протекать реакция:



Реакции такого типа изменяют состав электрода и электролита вблизи поверхности раздела электрод – электролит (2). Можно избавиться от взаимодействия разумным подбором электролита, так как электродные потенциалы зависят от растворителя. Далее следует отметить, что могут возникнуть трудности, если добавляемая соль потенциалобразующего металла диспропорционирует в расплаве. В этом случае в расплаве могут находиться ионы Me_1 разной валентности, что внесет неопределенность в величину Z уравнения (1). Нами были исследованы сульфиды, селениды, теллуриды празеодима, диспрозия, алюминия.

Оформление ячеек было весьма разнообразным. Существенно создать ячейку, которая работала бы в условиях инертной среды или вакуума, чтобы защитить электроды и электролиты от вредного действия атмосферы. Электролитом является глицериновый раствор хлоридов калия и потенциал-образующего металла Me_1 . Синтез сплавов осуществлялся из элементов ампульным методом в печи.

Полученный сплав тщательно растирался в яшмовой ступке и из порошка прессовались электроды-сплавы на вольфрамовые проволоки. Использовались элементы высокой частоты. Ячейки нагревались в термостатируемых электропечах, снабженных массивными металлическими блоками для выравнивания температуры по объему ячейки. Поддерживалось постоянство температуры до $\pm 1^\circ$. Измерение э.д.с. проводилось на потенциометре В7-21, а температуры хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 0,5^\circ$. Зависимость э.д.с. от температуры изучалось в цикле нагрев-охлаждение. Эксперимент длился 4-5 дней, так как равновесные потенциалы устанавливаются весьма медленно. Воспроизводимость данных э.д.с. было различной для разных систем и колебалась в пределах 1-3%.

Результаты измерений наносились на график э.д.с. – температура, на котором была ясно видна линейная зависимость, выраженная в виде уравнения $E=A+B \cdot T$ для каждого гомогенного сплава определенного состава.

Система Pr – Te характеризуется соединениями состава $PrTe_{1,9}$, Pr_4Te_7 , Pr_2Te_3 , Pr_3Te_4 и $PrTe$ [5]. Физические свойства полупроводниковых фаз Pr_2Te_3 , $PrTe$ исследованы в работе [6]. Известные физико-химические характеристики теллуридов празеодима представлены в справочнике [7]. Целью настоящей работы являлось изучение термодинамических функций образования теллуридов празеодима методом э.д.с. детально описанным в [8]. Синтез сплавов валового состава был проведен из элементов чистоты Pr -98,9 и Te-99,999% ампульным способом в калориметрической бомбе при 1300 К с последующим отжигом при 600 К в течение ~ 100 часов. Электролитом являлся обезвоженный глицериновый раствор хлоридов празеодима и калия. Э.д.с. измерялось вольтметром В7-21, температура ртутным термометром. Критерием обратимой работы гальванического элемента - $Pr_{\text{мб}} | Pr^{3+}$ в эл-те $(Pr_xTe_{1-x})_{\text{мб}} + (x\text{-ат. доля Pr в сплаве})$ являлась неизменность э.д.с. (E) при постоянной температуре (T) в цикле нагрев – охлаждение в интервале 300-420 К.

Данные для сплавов всех составов одной и той же двухфазной области диаграммы состояния изучаемой системы обрабатывались совместно методом наименьших квадратов [3]. Результаты для интервала 300-420 К приведены в таблице 1.

Для всех фаз термодинамические функции образования рассчитывались по полученным уравнениям с помощью соотношений (1)-(4) путем комбинирования уравнений.

Таблица 1

Фазовая область	Потенциал-образующая реакция	$E=f(T)$, В
PrTe _{1,9} -Te	Pr+1,9Te=PrTe _{1,9}	$(0,984-0,11 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 4 \cdot 10^{-3}$
Pr ₄ Te ₇ -PrTe _{1,9}	0,6Pr+7PrTe _{1,9} =1,9Pr ₄ Te ₇	$(0,871-0,115 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 5 \cdot 10^{-3}$
Pr ₂ Te ₃ -Pr ₄ Te ₇	3Pr+3Pr ₄ Te ₇ =7Pr ₂ Te ₃	$(0,704-0,146 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 3 \cdot 10^{-3}$
Pr ₃ Te ₄ -Pr ₂ Te ₃	Pr+4Pr ₂ Te ₃ =3Pr ₃ Te ₄	$(0,651-0,119 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 4 \cdot 10^{-3}$
PrTe-Pr ₃ Te ₄	Pr+Pr ₃ Te ₄ =4PrTe	$(0,602-0,201 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 4 \cdot 10^{-3}$
Dy ₂ Te ₃ -Te	Dy+1,5Te=0,5Dy ₂ Te ₃	$(0,560-0,061 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 11 \cdot 10^{-3}$
DyTe-Dy ₂ Te ₃	Dy+Dy ₂ Te ₃ =3DyTe	$(0,491-0,042 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 9 \cdot 10^{-3}$
AgAlS ₂ -AgS-S	Al+0,5Ag ₂ S+1,5S=AgAlS ₂	$(0,701-0,09 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 8 \cdot 10^{-3}$
AgAlSe ₂ -Ag ₂ Se-S	Al+0,5Ag ₂ Se+1,5Se=AgAlSe ₂	$(0,634-0,1 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 8 \cdot 10^{-3}$
Al ₂ S ₃ -S	Al+1,5S=0,5Al ₂ S ₃	$(1,211-0,02 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 12 \cdot 10^{-3}$
Al ₂ Se ₃ -Se	Al+1,5Se=0,5Al ₂ Se ₃	$(0,980-0,09 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 13 \cdot 10^{-3}$
Al ₂ Te ₃ -Te	Al+1,5Te=0,5Al ₂ Te ₃	$(0,560-0,123 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 10 \cdot 10^{-3}$

Используя полученные уравнения и известные термодинамические соотношения:

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

мы рассчитали стандартные значения энергии Гиббса (ΔG^0), энтропии (ΔS^0), энтальпии (ΔH^0) образования всех теллуридов празеодима из твердых элементов (Pr, Te), а также энтропии и энтальпии атомизации (ΔH^{am}). Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Фаза	298 К				
	$-\Delta G^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	S^0	ΔH^{am}
	кДж/моль		Дж/моль·К		КДж/г-атм
PrTe _{1,9}	279,3±8	289,2±30	32,3±10	167,7±12	351,0
Pr ₄ Te ₇	1159,6±23	1200,3±100	136,5±16	504,6±29	363,5
Pr ₂ Te ₃	523,7±11	543,9±48	66,4±9	243,3±31	369,1
Pr ₃ Te ₄	759,8±15	788,7±75	96,2±10	322,5±34	377,6
PrTe	231,4±7	241,5±23	32,8±7	90,3±11	397,2

В расчетах использованы величины, заимствованные из справочника [4]. В таблице 3 приведены значения энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии образования (ΔS), а также абсолютных энтропий (S) и энтальпий атомизации (ΔH^{am}) всех фаз при 298 К. Необходимые справочные данные были заимствованы из [4].

Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Фаза	$-\Delta G^o$	$-\Delta H^o$	$-\Delta S^o$	S^o	ΔH^{am}
	кДж/моль		Дж/моль·К		кДж/г-ат
Al ₂ S ₃	560,3±8,4	576,2±63	52,9±10	131,9±12	381,4
Al ₂ Se ₃	707,7±9	711,5±88	12,0±3	142,8±42	438,9
Al ₂ Te ₃	325,5±6	335,6±31	71,4±13	135,2±15	296,1
AgAlS ₂	490,3±7	498,1±50	27,1±6	124,1±9	360,2
AgAlSe ₂	462,9±6	470,8±43	25,7±8	120,0±11	349,7
Pr ₂ Te ₃	523,7±11	543,9±48	66,4±9	243,3±3,1	369,1
PrTe	231,4±7	241,5±23	32,8±7	90,3±11	397,2
Pr ₃ Te ₄	759,8±15	788,7±75	96,2±10	322,5±34	377,6
Pr ₄ Te ₇	1159,6±23	1200,3±100	136,5±16	504,6±29	363,5
Dy ₂ Te ₃	479,8±11	468,9±49	36,5±13	262,6±13	152,2
DyTe	219,6±15	214,8±28	16,1±6	108,3±6	168,7

- [1] А.С.Аббасов. термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ. Баку. "Элм". 1981. 87с.
- [2] R.A. Oriani. J. Electrochem. Soc. 103, №3, 199, 1969.
- [3] Б.В.Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. М. 1962.
- [4] Термические константы веществ. Изд. ВНИИТИ, 1971 вып.5, 1978 вып.8.
- [5] Ярембаш Е.И. – Халькогениды редкоземельных элементов цериевой под группы М. ИОНХАНСССР – 1967
- [6] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Под ред. В.П.Жузе. Л. «Наука» 1973
- [7] Физико – химические свойства полупроводниковых веществ Справочник. Изд-во «Наука» М. 1979
- [8] Аббасов А.С.и др. ДАНСССР 147, 835, 1962

HƏLİTƏLƏRİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİNİN Ag₂S – Al₂S₃, Ag₂Se – Al₂Se₃, Al – S(Se, Te), Dy – Te, Pr – Te SİSTEMLƏRDƏ ELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİ METODU İLƏ TƏDQIQI

ABBASOV A.S., ƏLİYEV İ.YA., SÜLEYMANOV Z.İ., ƏSKƏROVA K.Ə.,
ƏLİYEV N.Ə., BAĞIROVA S.Ç., AĞAYEV M.İ., İSKƏNDƏROV S.O.

Ag₂S – Al₂S₃, Ag₂Se – Al₂Se₃, Al – S(Se, Te), Dy – Te, Pr – Te sistemlərdə elektrik hərəkət qüvvəsinin temperaturdan (300-450K) və qatılıqdan asılılığı öyrənilmişdir. Halkogenidlərin əmələ gəlmə Gibbs enerjisi, entalpiyası, entropiyası, entropiyanın mütləq qiyməti, atomizasiya enerjisi hesablanmışdır.

İlk dəfə olaraq elektrik hərəkət qüvvəsi metodu ilə 300-450K temperatur intervalında prozedim telluridlərinin termodinamik xassələrinin tədqiqi aparılıb. Hibs enerjisinin, entalpiyanın entropiyanın və atomizasiya enerjilərinin standart qiymətləri hesablanmışdır

**INVESTIGATION THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALLOYS OF
Ag₂S – Al₂S₃, Ag₂Se – Al₂Se₃, Al – S(Se, Te), Dy - Te, Pr – Te SYSTEMS THE
ELECTROMOTIVE FORCE METHOOL**

**ABBASOV A.S., ALIYEV I.Y., SULEYMANOV Z.I., ASKEROVA K.A.,
ALIYEVA N.A., BAGIROVA S.J., AGAYEV M.I., ISKENDEROV S.O.**

The temperature (300-450K) and concentrative dependence of EMF for the alloys of Ag₂S – Al₂S₃, Ag₂Se – Al₂Se₃, Al – S(Se, Te), Dy - Te, Pr – Te systems have been investigated.

There has been calculated Gibbs energy, enthalpies, entropy's of formation and absolute entropy values and atomization energies for all chalcogenides.

In an interval 300-420K the method EMF carries out thermodynamic research of system Rr - Te. On the basis of the received results designed Gibbs energy, entropny, enthalpy formations, and also entropy and atomic enthalpy all phases at 298K.