

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
 $3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ МЕТОДОМ ЭДС

З.А.ГУСЕЙНОВ, С.М.ВЕЙСОВА, Ф.Н.ГУСЕЙНОВ, М.Б.БАБАНЛЫ

Измерением ЭДС концентрационных цепей типа (-) Tl(тв.) / глицерин + KCl + TlCl / (Tl-Sb-Se-Te) (тв.) (+) изучены твердофазовые равновесия и термодинамические свойства взаимной системы $3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Вычислены парциальные термодинамические функции таллия в сплавах при 298 К. Стандартные термодинамические функции твердых растворов по сечениям TlSbSe_2 - TlSbTe_2 и Tl_9SbSe_6 - Tl_9SbTe_6 рассчитаны из соответствующих данных исходных соединений в квазиидеальном приближении.

Ранее методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости исследована взаимная система $3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [1,2]. Построены ряд политермических сечений и изотермическое сечение фазовой диаграммы при 500 К. Показано, что это система является обратимо-взаимной и характеризуется образованием широких областей гомогенности. Из политермических сечений системы квазибинарным оказался только разрез Tl_9SbSe_6 - Tl_9SbTe_6 , который характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях.

В данной работе приводятся результаты термодинамического исследования системы $3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Нами были составлены обратимые концентрационные электрохимические цепи типа (-) Tl(тв.) / глицерин + KCl + TlCl / (Tl-Sb-Se-Te) (тв.) (+) (1) и измерены их ЭДС в интервале температур 300-450 К. Методики приготовления электродов и электролита, а также сборки ячейки, измерений ЭДС и обработки их результатов были такими же как и в [3,4]. Левым электродом служил металлический таллий, правыми электродами — предварительно синтезированные и отожженные сплавы системы $3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. В качестве электролита использовали глицериновый раствор хлорида калия с добавкой ~1 масс% TlCl. Результаты измерений ЭДС для сплавов различных составов обработаны методом наименьших квадратов и представлены (табл.1) в виде уравнений типа [3].

$$E = a + bT + 2 \left[\frac{S_E^2}{n} + S_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2},$$

где S_E^2 и S_b^2 - дисперсии отдельных измерений ЭДС и температурного коэффициента - b , соответственно: n -число пар значений E и T .

Tabliia 1
Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) в системе
 $3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Раз- рез	Состав, Мол.% TlSbTe_2 (Tl_9SbTe_6)	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2S_E(T)$
TlSbSe_2 - TlSbTe_2	0 (TlSbTe_2)	$685,1 + 0,091T \pm 2 \left[\frac{33,4}{40} + 5 \cdot 10^{-4} (T - 366,4)^2 \right]^{1/2}$
	20	$625,7 - 0,032T \pm 2 \left[\frac{3,4}{22} + 7 \cdot 10^{-4} (T - 366,1)^2 \right]^{1/2}$
	40	$583,3 + 0,024T \pm 2 \left[\frac{2,5}{22} + 1,6 \cdot 10^{-4} (T - 366,1)^2 \right]^{1/2}$
	60	$547,2 + 0,049T \pm 2 \left[\frac{1,7}{22} + 5 \cdot 10^{-5} (T - 366,1)^2 \right]^{1/2}$
	80	$490,5 + 0,131T \pm 2 \left[\frac{2,3}{22} + 1,1 \cdot 10^{-4} (T - 366,1)^2 \right]^{1/2}$
	100	$468,8 + 0,111T \pm 2 \left[\frac{47,3}{40} + 7 \cdot 10^{-4} (T - 368,6)^2 \right]^{1/2}$
Tl_9SbSe_6 - Tl_9SbTe_6	0 (Tl_9SbSe_6)	$486,2 - 0,052T \pm 2 \left[\frac{22,5}{40} + 0,0003 (T - 366,5)^2 \right]^{1/2}$
	20	$468,7 - 0,018T \pm 2 \left[\frac{1,3}{20} + 4 \cdot 10^{-5} (T - 368,4)^2 \right]^{1/2}$
	40	$450,4 + 0,016T \pm 2 \left[\frac{1,8}{20} + 1,3 \cdot 10^{-4} (T - 368,4)^2 \right]^{1/2}$
	60	$426,4 + 0,058T \pm 2 \left[\frac{1,1}{20} + 3 \cdot 10^{-5} (T - 368,4)^2 \right]^{1/2}$
	80	$405,9 + 0,097T \pm 2 \left[\frac{2,4}{20} + 1,8 \cdot 10^{-4} (T - 368,4)^2 \right]^{1/2}$

	100	$402,7+0,094T\pm 2\left[\frac{34,7}{40}+5\cdot 10^{-4}(T-367,8)^2\right]^{1/2}$
--	-----	---

Из данных табл.1 по известным [3] соотношениям вычислены относительные парциальные термодинамические функции таллия ($\Delta\bar{G}_{Tl}, \Delta\bar{H}_{Tl}, \Delta\bar{S}_{Tl}$) при 298 К (табл.2).

Таблица 2.
Относительные парциальные термодинамические функции таллия в твердых растворах системы $3Tl_2Se+Sb_2Te_3 \rightleftharpoons 3Tl_2Te+Sb_2Se_3$

Разрез	Состав Мол.% TlSbTe ₂ (Tl ₉ SbTe ₆)	$-\Delta\bar{G}_{Tl}$	$-\Delta\bar{H}_{Tl}$	$\Delta\bar{S}_{Tl}$
		КДж/моль		Дж/(моль·К)
TlSbSe ₂ -TlSbTe ₂	0 (TlSbSe ₂)	63,5±0,34	66,10±1,52	-8,78±4,13
	20	59,45±0,36	60,37±1,87	-3,13±5,1
	40	57,0±0,18	56,3±0,90	2,38±2,4
	60	54,2±0,10	52,8±0,15	4,7±1,4
	80	51,1±0,20	47,3±0,80	12,6±2,0
	100	48,42±0,42	45,23±1,89	10,7±5,1
Tl ₉ SbSe ₆ -Tl ₉ SbTe ₆	0 (Tl ₉ SbSe ₆)	45,42±0,27	46,91±1,20	-5,0±3,4
	20	44,71±0,10	45,2±0,45	-1,7±1,2
	40	43,92±0,17	43,46±0,81	1,5±2,2
	60	42,81±0,40	41,14±0,39	5,6±1,1
	80	41,95±0,19	39,16±0,96	9,4±2,7
	100	41,56±0,35	38,85±1,60	9,1±4,3

На рис.1 и 2 представлены зависимости парциальных термодинамических функций таллия от состава по разрезам Tl₉BiSe₆- Tl₉SbTe₆ (рис.1) и TlSbSe₂- TlSbTe₂ (рис.2).

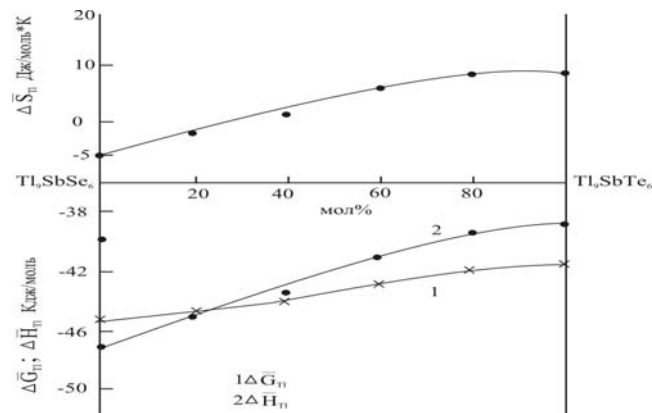


Рис.1 Зависимость ПТФ таллия от состава по разрезу $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-Tl}_9\text{SbTe}_6$

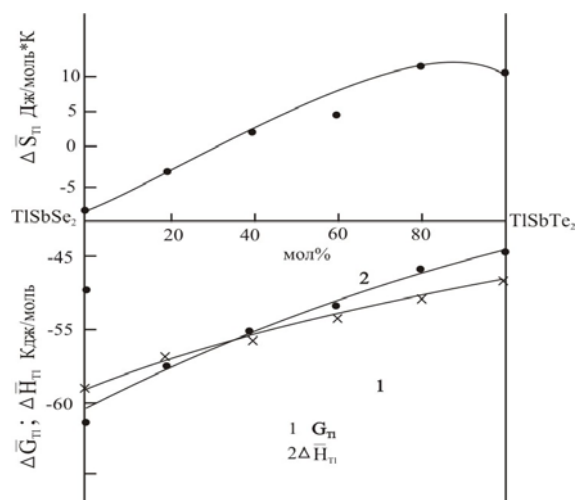


Рис.2. Зависимость ПТФ таллия от состава по разрезу $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbTe}_2$

Как видно из рис.1 и 2, изотермы $\Delta\bar{G}_{Tl}, \Delta\bar{H}_{Tl}, \Delta\bar{S}_{Tl}$ имеют вид, характерный для систем с непрерывными твердыми растворами. Отсутствие скачков и разрывов на этих кривых, свидетельствует о том, что при образовании твердых растворов в системе не происходят заметные структурные и энергетические изменения.

Учитывая, что тепловой эффект взаимодействия тройных соединений при образовании твердых растворов практически равен нулю, стандартные термодинамические функции образования твердых растворов в системах $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbTe}_2$ и $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-Tl}_9\text{SbTe}_6$ рассчитаны в квазиидеальном приближении и представлены в табл.3.

Таблица 3

Стандартные термодинамические функции образования твердых растворов в системах $\text{TlSbSe}_2\text{-TlSbTe}_2$ и $\text{Tl}_9\text{SbSe}_6\text{-Tl}_9\text{SbTe}_6$ (расчет в квазиидеальном приближении).

Состав фазы	$-\Delta\bar{G}_{298}$	$-\Delta\bar{H}_{298}$
	кДж/моль	
TlSbSe_2	$130,6 \pm 4,4$	$134,3 \pm 4,7$
$0,2 \text{TlSbSe}_{1,6}\text{Te}_{0,4}$	$120,2 \pm 4,0$	$122,14 \pm 4,2$
$0,4 \text{TlSbSe}_{1,2}\text{Te}_{0,8}$	$110,8 \pm 3,6$	$110 \pm 3,7$
$0,6 \text{TlSbSe}_{0,8}\text{Te}_{1,2}$	$110,0 \pm 3,1$	$97,8 \pm 3,2$
$0,8 \text{TlSbSe}_{0,4}\text{Te}_{1,6}$	$88,9 \pm 2,7$	$85,7 \pm 2,7$

TlSbTe ₂	76,9±2,3	73,5±2,2
Tl ₉ SbSe ₆	558,1±6,0	566,1±12,4
Tl ₉ SbSe _{4,8} Te _{1,2}	531,1±6,2	533,5±12,0
Tl ₉ SbSe _{3,6} Te _{2,4}	505,0±6,4	500,8±11,5
Tl ₉ SbSe _{2,4} Te _{3,6}	477,7±6,5	468,2±11,1
Tl ₉ SbSe _{1,2} Te _{4,8}	449,9±4,4	435,5±10,6
Tl ₉ SeTe ₆	421,3±6,9	402,9±10,2

LİTERATURA

1. С.М.Вейсова, З.А.Гусейнов, М.Б.Бабанлы. Твердофазовые равновесия в системе $3Tl_2Se+Sb_2Te_3 \rightleftharpoons 3Tl_2Te+Sb_2Se_3$. VII Республиканская конференция «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение» Баку, 2001 г., с15-19.
2. М.Б.Бабанлы, З.А.Гусейнов, А.Ахмаджяр, С.М.Вейсова, А.А.Аббасов. Новые фазы переменного состава в системах $3Tl_2Se+Ga_2(Sb_2)Te_3 \rightleftharpoons 3Tl_2Te+Ga_2(Sb_2)Se_3$. Научная конференция посвящается 80 лет. Азерб. Государственности, Баку, 1998, с.115.
3. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку, БГУ, 1992, 317 с.
4. З.А.Гусейнов, С.М.Вейсова, Ф.Н.Гусейнов, В.Алескерли, М.Б.Бабанлы. Термодинамическое исследование системы $Tl_2Se-Sb_2Se_3-Bi_2Se_3$ методом ЭДС, Баку, Вестник БГУ, серия естест.наук, 2003, с.10-20.

$3Tl_2Se_3+Sb_2Te_3 \rightleftharpoons 3Tl_2Te+Sb_2Te_3$ SİSTEMİNİN EHQ ÜSULU İLƏ TERMODİNAMİK TƏDQIQI

Z.A.HÜSEYNOV, S.M.VEYSOVA, F.N.HÜSEYNOV, M.B.BABANLI

ANNOTASIYA

Tallium elektroduna görə qatışıq elementlərinin EHQ ölçmələri əsasında $3Tl_2Se_3+Sb_2Te_3 \leftrightarrow 3Tl_2Te+Sb_2Te_3$ qarşılıqlı sistemində bərk faza tarazlıqları və termodinamik xassələri öyrənilmişdir. Xəlitələrdə talliumun parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır. Müvafiq birləşmələrin termodinamik xassələrindən istifadə etməklə TlSbSe₂-TlSbTe₂ və Tl₉SbSe₆-Tl₉SbTe₆ kəsikləri üzrə bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları kvaziideal yaxınlaşmada hesablanmışdır.

**THERMODYNAMIC STUDY OF $3\text{Tl}_2\text{Se}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$
SYSTEM BY EMF METHOD**

Z.A.HUSEYNOV, S.M.VEYSOVA, F.N.GUSEYNOV, M.B.BABANLY

ABSTRACT

Solid-phase equilibria and thermodynamic properties of $3\text{Tl}_2\text{Se}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$ mutual system are studied using EMF measurement of (-)Tl(solid)/glycerine+KCl+TlCl/(Tl-Sb-Bi-Se)(solid)(+) type concentration chains. Partial thermodynamic functions of thallium in alloys at 298 K are calculated. Standard thermodynamic function of solid solution on section TlSbSe_2 - TlSbTe_2 and Tl_9SbSe_6 - Tl_9SbTe_6 are determined using appropriate data of initial compounds in quasi-ideal approximation.