

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
 $TiBiS_2 - TiBiSe_2$

Я.И.ДЖАФАРОВ, А.М.МИРЗОЕВА, Ю.М.ШИХИЕВ, М.Б.БАБАНЛЫ
Бакинский Государственный Университет

Методом ЭДС исследована система $TiBiS_2 - TiBiSe_2$. Показано, что характер «межмолекулярных» взаимодействий близок к идеальному. В квазиидеальном приближении вычислены стандартные термодинамические функции образования твердых растворов $TiBiS_xSe_{2-x}$.

Ранее нами методами ДТА, РФА и ЭДС изучены фазовые равновесия во взаимной системе $3Ti_2S + Bi_2Se_3 \leftrightarrow 3Ti_2Se + Bi_2S_3$ [1,2]. Показано, что данная система характеризуется образованием широких областей четырехкомпонентных твердых растворов на основе исходных двойных соединений Ti_2S , Ti_2Se , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , а также γ -фазы, которая расположена в виде полосы шириной ~1-3 мол% вдоль квазибинарной системы $TiBiS_2 - TiBiSe_2$. Соединения $TiBiS_2$ и $TiBiSe_2$ плавятся конгруэнтно (1043К и 980К) и кристаллизуются в гексагональной структуре (пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами решетки: $a=4,12$; $c=21,9$ Å [3] и $a=3,24$; $c=22,33$ Å [4] соответственно. В [5] показано существование кубической модификации $TiBiSe_2$ ($a = 6,18$ Å) в тонких пленках.

Система $TiBiS_2 - TiBiSe_2$ [2] образует диаграмму состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях, без точек экстремума на кривых ликвидус и солидус.

Настоящая работа посвящена термодинамическому исследованию системы $TiBiS_2 - TiBiSe_2$. Нами были составлены обратимые концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430 К.

Методики приготовления электролита и электродов, а также измерений ЭДС были аналогичными описанным в [6]. Правыми электродами служили равновесные сплавы системы $TiBiS_2 - TiBiSe_2$, которые готовили сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах исходных тройных соединений в нужных соотношениях с добавлением 0,2мол.% элементар-

ного халькогена. Для приведения сплавов в равновесное состояние их подвергали ступенчатому отжигу при температурах 900К (100ч), 700К (200ч), 600К (400ч), 400К (800ч).

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что значения ЭДС цепей типа(1) являются воспроизводимыми, а их температурные зависимости линейны. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1), полученные методом наименьших квадратов, приведены в табл.1 в виде компактных уравнений типа [7] $E=a+bT\pm 2S_E(T)$.

Таблица 1

**Температурные зависимости ЭДС цепей типа(1) в системе
TlBiS₂ - TlBiSe₂**

Состав	$E_{,MB} = a + bT \pm 2 \left[S_E^2 / n + S_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$
TlBiS ₂ [8]	$716,3 - 0,177T \pm 2 [39,6/40 + 0,0014(T - 339,5)^2]^{\frac{1}{2}}$
TlBiS _{1,8} Se _{0,2}	$715,3 - 0,122T \pm 2 [23,2/40 + 0,0026(T - 352,3)^2]^{\frac{1}{2}}$
TlBiS _{1,4} Se _{0,6}	$713,5 - 0,079T \pm 2 [28,4/40 + 0,0018(T - 352,3)^2]^{\frac{1}{2}}$
TlBiSSe	$710,98 - 0,047T \pm 2 [22,6/40 + 0,0014(T - 352,3)^2]^{\frac{1}{2}}$
TlBiS _{0,6} Se _{1,4}	$710,05 - 0,010T \pm 2 [30,2/40 + 0,0019(T - 352,3)^2]^{\frac{1}{2}}$
TlBiS _{0,2} Se _{1,8}	$709,43 + 0,042T \pm 2 [26,7/40 + 0,0020(T - 352,3)^2]^{\frac{1}{2}}$
TlBiSe ₂ [9]	$708,8 + 0,090T \pm 2 [30,3/40 + 0,0004(T - 369,2)^2]^{\frac{1}{2}}$

Из данных табл.1 по известным термодинамическим соотношениям были вычислены значения парциальных молярных функций таллия при 298 К (табл.2).

В табл.1 и 2 помимо наших результатов представлены также соответствующие литературные данные [8,9] для исходных соединений.

Таблица 2

Относительные парциальные термодинамические функции таллия в сплавах $TiBiS_2$ - $TiBiSe_2$ при 298К

Состав	$-\Delta\bar{G}_{Tl}$	$-\Delta\bar{H}_{Tl}$	$\Delta\bar{S}_{Tl}$ Дж/моль·К
	кДж/моль		
$TiBiS_2$ [8]	$64,02 \pm 0,36$	$69,11 \pm 2,46$	$-17,08 \pm 7,22$
$TiBiS_{1,8}Se_{0,2}$	$65,52 \pm 0,55$	$69,03 \pm 3,47$	$-11,78 \pm 9,84$
$TiBiS_{1,4}Se_{0,6}$	$66,58 \pm 0,47$	$68,85 \pm 2,89$	$-7,58 \pm 8,18$
$TiBiSSe$	$67,26 \pm 0,42$	$68,61 \pm 2,55$	$-4,53 \pm 7,22$
$TiBiS_{0,6}Se_{1,4}$	$68,23 \pm 0,49$	$68,52 \pm 2,97$	$-0,97 \pm 8,41$
$TiBiS_{0,2}Se_{1,8}$	$69,67 \pm 0,49$	$68,40 \pm 3,04$	$4,06 \pm 8,63$
$TiBiSe_2$ [9]	$70,98 \pm 0,32$	$68,39 \pm 1,42$	$8,68 \pm 3,86$

На основании данных табл.2 нами построены изотермы парциальных термодинамических функций таллия в системе $TiBiS_2 - TiBiSe_2$ (рис.1). Как видно из рисунков, эти зависимости имеют форму, характерную для систем с непрерывным изменением составов фаз. При этом зависимости ПТФ таллия от состава практически линейны, что является признаком близости характера «межмолекулярных» взаимодействий к идеальному. Это показывает, что замена S на Se в кристаллической решетке при образовании твердых растворов $TiBiS_xSe_{2-x}$ не сопровождается заметными энергетическими и структурными изменениями.

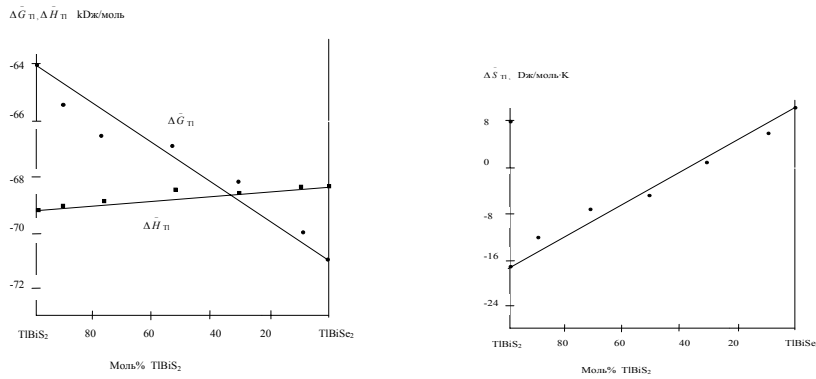


Рис.1. Зависимость относительных термодинамических функций таллия от состава при 298К в системе $TiBiS_2 - TiBiSe_2$.

Учитывая, что система $TiBiS_2 - TiBiSe_2$ образует диаграмму состояния типа «сигары», мы провели термодинамический анализ кривых

ликвидуса и солидуса в приближении теории идеальных растворов по уравнению Ван-Лаара [10]:

$$\text{для линии ликвидуса } x_B^L = \frac{e^{-\lambda_A} - 1}{e^{-\lambda_A} - e^{\lambda_B}}$$

$$\text{для линии солидуса } x_B^S = \frac{e^{-\lambda_A} - 1}{e^{-(\lambda_A + \lambda_B)} - 1}$$

$$\text{где } \lambda_A = \frac{\Delta H_{пл,A}}{R} \left(\frac{1}{T_{пл,A}} - \frac{1}{T} \right); \quad \lambda_B = \frac{\Delta H_{пл,B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл,B}} \right); \quad T_{пл,B} > T_{пл,A}.$$

Результаты расчетов приведены в табл.3 и на рис.2. При расчетах нами использованы энтальпии плавления $TiBiS_2$ и $TiBiSe_2$, которые рекомендованы в [11] как наиболее достоверные. Для $TiBiS_2$ $\Delta H_{пл} = 53,8 \pm 4$ кДж/моль; для $TiBiSe_2$ $\Delta H_{пл} = 61,2 \pm 5$ кДж/моль.

Таблица 3

Результаты расчета кривых ликвидуса и солидуса системы

$TiBiS_2 - TiBiSe_2$

T, K	λ_A	λ_B	$e^{-\lambda_A}$	$e^{-\lambda_A} - 1$	e^{λ_B}	$e^{-\lambda_A} - e^{\lambda_B}$	$e^{-(\lambda_A + \lambda_B)}$	X_B^L	X_B^S
1035	0,3993	0,0301	0,6708	-0,3292	1,0305	-0,3597	0,6509	0,9152	0,9430
1030	0,3648	0,0604	0,6943	-0,3057	1,0623	-0,3680	0,6536	0,8307	0,8826
1020	0,2947	0,1221	0,7448	-0,2552	1,1298	-0,3850	0,6592	0,6629	0,7487
1010	0,2232	0,1849	0,8000	-0,2000	1,2031	-0,4031	0,6649	0,4962	0,5969
1000	0,1503	0,2490	0,8604	-0,1396	1,2827	-0,4223	0,6708	0,3306	0,4240
990	0,0759	0,3144	0,9269	-0,0731	1,3694	-0,4425	0,6769	0,1652	0,2262

Как видно из рис.2 экспериментальные и расчетные значения температуры отличаются на $\pm 3K$, что в пределах ошибки эксперимента.

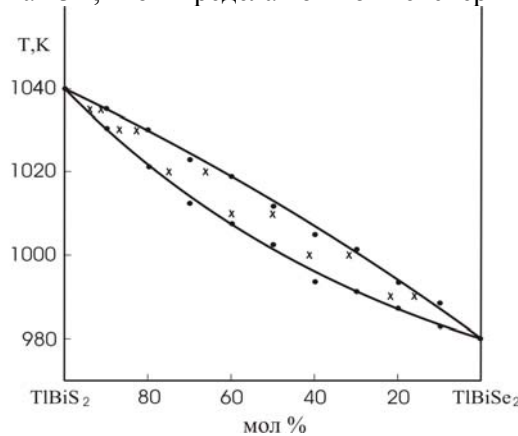


Рис.2 Кривая ликвидуса и солидуса системы $TiBiS_2 - TiBiSe_2$
 •-эксперимент, ×-расчет

Полученные результаты показывают, что система $TiBiS_2 - TiBiSe_2$ практически квазиидеальна. Учитывая это, нами вычислены стандартные термодинамические функции образования твердых растворов $TiBiS_xSe_{2-x}$ в приближении квазиидеальных растворов:

$$\begin{aligned}\Delta H &= x_1 \Delta H_1 + x_2 \Delta H_2 \\ \Delta G &= x_1 \Delta G_1 + x_2 \Delta G_2 + \Delta G_{см} \\ \Delta G_{см} &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)\end{aligned}$$

Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Стандартные термодинамические функции образования фаз в системе $TiBiS_2 - TiBiSe_2$

Состав фазы	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$
	кДж/моль	
$TiBiS_2$ [8]	$163,47 \pm 4,11$	$169,96 \pm 4,56$
$TiBiS_{1,8}Se_{0,2}$	$162,1 \pm 3,8$	$166,9 \pm 4,40$
$TiBiS_{1,4}Se_{0,6}$	$158,4 \pm 3,2$	$160,9 \pm 4,1$
$TiBiSSe$	$154,2 \pm 2,5$	$154,8 \pm 3,8$
$TiBiS_{0,6}Se_{1,4}$	$149,6 \pm 1,9$	$148,8 \pm 3,5$
$TiBiS_{0,2}Se_{1,8}$	$144,5 \pm 1,2$	$142,7 \pm 3,0$
$TiBiSe_2$ [9]	$141,5 \pm 0,9$	$139,7 \pm 3,0$

ЛИТЕРАТУРА

1. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Мустафаева А.Л., Салимов З.Э., Бабанлы М.Б. // Химические проблемы. 2004, Т.2, №4, с.40
2. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Бабанлы М.Б. // Ж.неорг.химии. 2006, Т.5, №5 с.
3. Julien-Pouzel M, Guittard M. // Bull. Soc.Chem.France. 1975, № 5-6, p.1037
4. Манн Л.И., Семилетов С.А. // Кристаллография. 1962, Т.7, №6, с.844
5. Семилетов С.А., Манн Л.И. // Кристаллография. 1959, Т.4, №3, с.414.
6. Бабанлы М.Б. Юсифов Ю.А., Абишев В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку, Азерб.РП СНИО, 1992, 322 с.
7. Корнилов А.Н., Степина Л.Б. Соколов А.В. // Журн. физ. химии, 1972, Т.46, №11, с.2975.
8. Бабанлы М.Б., Кесаманлы М.Ф., Кулиев А.А., Юсифов Ю.А. // Доклады АН Аз.ССР., 1988, Т.41, №2, с.40
9. Бабанлы М.Б., Замани И.С., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. // Ж.неорг.химии. 1990, Т.35, №5, с.1285.
10. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988, 560 с.
11. Бабанлы М.Б. Диссертация на соискание доктора химических наук. М. 1988, 481 с.

TiBiS₂ - TiBiSe₂ SİSTEMİNİN TERMODİNAMİK TƏDQIQI

Y.I.CƏFƏROV, A.M.MİRZƏYEVA, Y.M.ŞİXİYEV, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

ENQ üsulu ilə TiBiS₂-TiBiSe₂ sistemi tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, «molekullararası» qarşılıqlı təsir xarakteri ideala yaxındır. Kvaziideal yaxınlaşmada TiBiS_xSe_{2-x} bərk məhlulların standart termodinamik əmələgəlmə funksiyalarının qiymətləri hesablanmışdır.

TERMODINAMIC STUDY OF THE TiBiS₂ - TiBiSe₂ SISTEM

Y.I.JAFAROV, A.M.MIRZOEVA, Y.M.SHIKHIEV, M.B.BABANLY

SUMMARY

The TiBiS₂-TiBiSe₂ system was researched using EMF method. It was show, that character of “intermolecular” interactions is close to ideal. A standard thermodynamic functions of formation of solid solutions TiBiS_xSe_{2-x} are calculated in gauzy-ideal approach.