

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Cu(Ag)-Ge-S И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИХ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© Ю. А. Юсубов, И. Дж. Алвердиев, З. М. Алиева,
Р. С. Надирова *, М. Б. Бабанлы **, 2013

*Гянджинский государственный университет,
Гянджа, Азербайджан, babanly_mb@rambler.ru

**Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

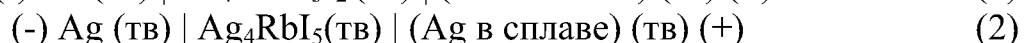
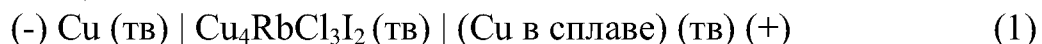
Халькогениды меди и серебра с элементами подгруппы германия привлекают внимание исследователей в связи с их перспективностью для разработки новых полупроводниковых, фотоэлектрических, термоэлектрических и других функциональных материалов.

Фазовые равновесия в тройных системах Cu(Ag)-Ge-S, кристаллографические и некоторые физико-химические свойства промежуточных фаз изучены в многочисленных работах, результаты которых обобщены в [1, 2]. Анализ литературных данных показывает, что термодинамические свойства титогерманатов меди и серебра не изучены.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств систем Cu(Ag)-Ge-S в областях составов Cu₂S-GeS₂-S и Ag₂S-GeS₂-S методом ЭДС с твердым электролитом.

Эксперименты и их результаты

Для исследования систем Cu(Ag)-Ge-S нами были составлены концентрационные цепи типов



и измерены их ЭДС. В цепях (1) и (2) электролитами служили твердые суперионные проводники Cu₄RbCl₃I₂ и Ag₄RbI₅, обладающие чистой ионной проводимостью по катионам Cu⁺ и Ag⁺ соответственно. Правыми электродами служили равновесные сплавы вышеуказанных систем.

Твердые электролиты Cu₄RbCl₃I₂ и Ag₄RbI₅ синтезировали из химически чистых CuCl, CuI, AgI, RbCl и RbI по методике [3]. Методики составления цепей типа (2) и измерений ЭДС описаны в [4].

Результаты измерений ЭДС находились в полном соответствии с диаграммами твердофазных равновесий исследуемых систем (рис.). В каждой из трехфазных областей на фазовой диаграмме ЭДС имели одинаковые значения, а при переходе из одной гетерогенной области в другую – менялись скачкообразно.

Для проведения термодинамических расчетов результаты измерений ЭДС обработали в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов представили в виде линейных уравнений E=a+bT, из которых по известным термодинамическим соотношениям [4] рассчитали

относительные парциальные молярные термодинамические функции меди и серебра в сплавах при 298 К (табл. 1).

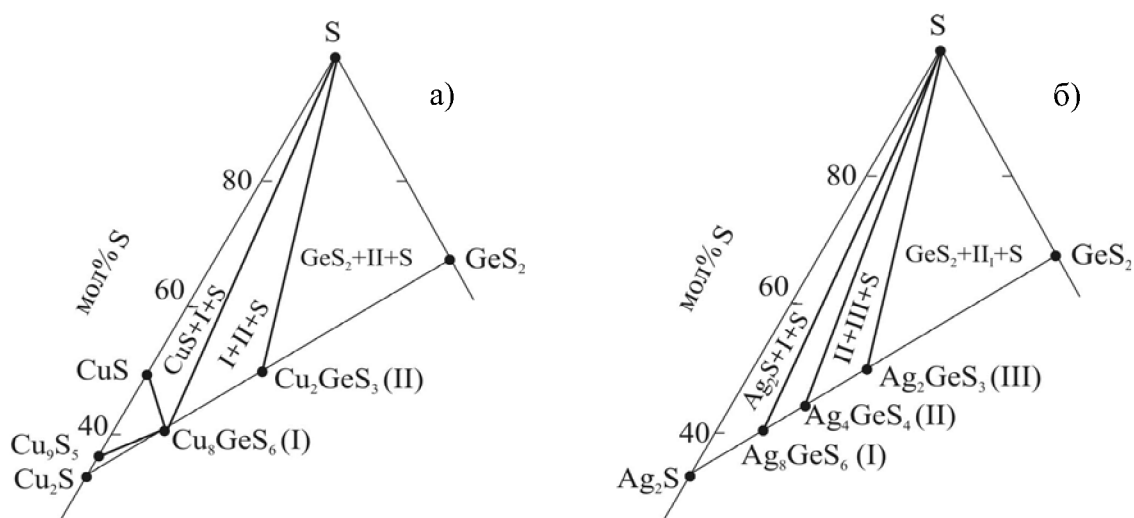


Рис. Диаграмма твердофазных равновесий систем $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{S}$ (а) и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{S}$ (б).

Для расчета интегральных термодинамических функций (ИТФ) соединений установили потенциалобразующие реакции, ответственные за соответствующие значения парциальных молярных величин меди и серебра. Например, для соединения Cu_2GeS_3 реакция потенциалобразования имеет вид

$$\text{Cu(тв.)} + 0,5\text{GeS}_2(\text{тв.}) + \text{S(тв.)} = 0,5\text{Cu}_2\text{GeS}_3(\text{тв.})$$

Таблица 1

Парциальные термодинамические функции серебра в сплавах систем $\text{Cu}(\text{Ag})-\text{Ge}-\text{S}$ ($T=298\text{ K}$)

Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{\text{Ag}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Ag}}$	$-\overline{\Delta S}_{\text{Ag}}, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
	кДж·моль ⁻¹		
$\text{GeS}_2 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{S}$	$42,778 \pm 0,110$	$42,09 \pm 0,51$	$2,32 \pm 1,49$
$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{S}$	$34,330 \pm 0,131$	$38,88 \pm 0,58$	$15,24 \pm 1,71$
$\text{GeS}_2 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{S}$	$25,981 \pm 0,170$	$22,36 \pm 0,95$	$12,16 \pm 2,73$
$\text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{Ag}_4\text{GeS}_4 + \text{S}$	$23,958 \pm 0,105$	$20,88 \pm 0,52$	$10,32 \pm 1,51$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_6 + \text{Ag}_4\text{GeS}_4 + \text{S}$	$21,756 \pm 0,117$	$18,36 \pm 0,61$	$11,39 \pm 1,75$

В соответствии с этим уравнением стандартная свободная энергия Гиббса или энтальпия образования этого соединения может быть вычислена по соотношению

$$\Delta Z_{\text{Cu}_2\text{GeS}_3}^0 = 2\overline{\Delta Z}_{\text{Cu}} + \Delta Z_{\text{GeS}_2}^0 \quad (3)$$

($\Delta Z^0 - \Delta G^0$ или ΔH^0 - соответствующего соединения, $\overline{\Delta Z}_{\text{Cu}} - \overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$, $\overline{\Delta H}_{\text{Cu}}$), а стандартная энтропия по

$$S_{\text{Cu}_2\text{GeS}_3}^0 = 2\overline{\Delta S}_{\text{Cu}} + 2S_{\text{Cu}}^0 + S_{\text{GeS}_2}^0 \quad (4)$$

Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений систем Cu(Ag)-Ge-S

Соединение	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K),$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
GeS ₂	125,7±2 [5]	127,9±1,3 [5]	87,5±2,1 [6]
Cu ₂ GeS ₃	225±12	226±13	189±8
Cu ₈ GeS ₆	456±13	429±18	579±24
Ag ₂ GeS ₃	177,7±2,3	172,6±3,2	229±9
Ag ₄ GeS ₄	125,6±2,6	214,4±4,2	367±13
Ag ₈ GeS ₆	312,6±3,0	287,8±6,6	615±22

Аналогичным образом рассчитаны интегральные термодинамические функции других соединений. При проведении расчетов помимо собственных данных (табл.1) использованы соответствующие термодинамические данные для GeS₂ [5, 6] (табл. 2) и элементарной серы ($S_{298}^0 = 33,92 \pm 0,21$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) [6]. Результаты расчетов приведены в табл.2.

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993. 342 с
2. Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.: Наука, 1989. 224 с.
3. Иванов Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. 2000. 616 с.
4. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, ЭЛМ, 2011, 306с
5. O'Hare P. A. G., Curtiss L. A. // J. Chem. Thermodyn., 1995. V. 27. P. 643–662.
6. База данных термические константы веществ. Электронная версия / под. ред. В.С. Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>