

## TALLIUMUN XALKOHALOGENİDLƏRİNİN ƏMƏLƏGƏLMƏ GIBBS SƏRBƏST ENERJİSİNİN FAZA DİAQRAMLARI ƏSASINDA QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

D.M.Babanlı

AMEA Kimya Problemləri İnstitutu

*Talliumun xalkohalogenidlərinin ( $Tl_5X_2Hal$ ,  $Tl_6XHal_4$ ) əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjiləri termodinamikanın II qanunundan istifadə etməklə,  $Tl-TlHal-X$  ( $X- S, Se, Te$ ;  $Hal-Cl, Br, I$ ) sistemlərinin bərkfaza tarazlıqları diaqramları əsasında hesablanmışdır. Baxılan bütün üçlü birləşmələr üçün  $-\Delta G_{298}^0$  kəmiyyətinin bu üsulla hesablanmış qiymətləri EHQ ölçmələrindən alınmış təcrübi nəticələrlə müqayisə edilmiş və onların bir-biri ilə yaxşı uyğun gəldiyi göstərilmişdir.*

Hər hansı sistemin, o cümlədən çoxkomponentli sistemin faza diaqramı onun tarazlıq halının qrafik mənzərəsi olub, çox mühüm termodinamik informasiya daşıyıcısıdır [1,2]. Faza diaqramlarında akkumulyasiya olunmuş bu qiymətli informasiyanı əldə etmək üçün istifadə edilən üsulları iki qrupa bölmək olar: 1) model təsəvvürlərinə əsaslanan təqribi hesablama üsulları; 2) ciddi termodinamik hesablama üsulları. Birinci qrupa aid üsullar müəyyən model yaxınlaşmalarına (ideal məhlul, requlyar məhlul, kvazirequlyar məhlul, kvazikimyəvi model və s.) əsaslandığından alınan kəmiyyətlər qiymətləndirmə xarakteri daşıyır və praktiki istifadə üçün yaramır.

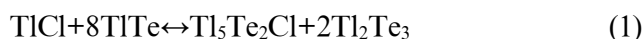
İkinci qrupa aid edilən üsullar isə məhdud miqdar termodinamik göstəricilərdən və faza diaqramlarından istifadə etməklə aralıq fazaların fundamental termodinamik funksiyalarının dəqiq hesablanmasına imkan verir. Bu yaxınlaşmanın bir variantı [3,4] işlərində təklif olunmuşdur və EHQ üsulunun tətbiqi ilə bağlıdır. Biz həmin yaxınlaşma çərçivəsində  $Tl-TlHal-X$  ( $X- S, Se, Te$ ;  $Hal-Cl, Br, I$ ) sistemlərində aşkar etdiyimiz üçlü birləşmələrin fundamental termodinamik funksiyalarını hesablamışıq [5-10].

Üçlü birləşmələrin əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisinin termodinamik cəhətdən korrekt hesablanması üçün [11] işində termodinamikanın II qanununa əsaslanan sadə üsul təklif olunmuşdur. Həmin üsulun mahiyyəti

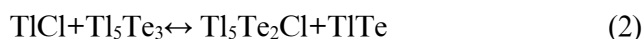
aşağıdakılardan ibarətdir.

Termodinamikanın II qanununa görə izobar-izotermik şəraitdə, istənilən prosesin öz-özünə getməsinin kriteriyası Gibbs sərbəst enerjisinin azalmasıdır:  $\Delta G < 0$ . Digər tərəfdən, aralıq birləşmə əmələ gətirən üçlü sistemlərin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarında müxtəlif faza sahələri, o cümlədən aralıq birləşmələrin iştirak etdiyi sahələr ixtiyari qaydada deyil, müvafiq fazaların əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjilərinin qiymətləri ilə müəyyən edilən qaydada yerləşirlər. Əgər üçlü sistemi təşkil edən kənar binar sistemlərdə bir neçə birləşmə əmələ gələrsə, onda üçlü sistemin hal diaqramı əsasında müxtəlif qarşılıqlı alt sistemlər tərtib etmək və onların stabil diaqonalını müəyyən etmək olar. Belə qarşılıqlı sistemləri elə seçmək olar ki, onları təşkil edən dörd fazadan biri termodinamik xassələri məlum olmayan üçlü birləşmə, qalan üçü isə əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi məlum olan binar (və ya üçlü) birləşmələr olsun. Bu qarşılıqlı sistemlər arasında adətən həm üçlü birləşmənin iştirak etdiyi diaqonalın stabil olduğu, həm də stabil olmadığı hallar olur. Hər iki hala uyğun gələn reaksiya tənlikləri və müvafiq termodinamik kəmiyyətlər əsasında üçlü birləşmələrin əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi asanlıqla hesablanıla bilər.

$Tl-TlCl-Te$  sistemində  $Tl_5Te_2Cl$  birləşməsi üçün belə hesablama aparaq. Bu sistemin 300K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramına [12] (şəkil) görə



tarazlığı sola,



tarazlığı isə sağa yönəlmişdir. (1) və (2) tənliklərinə görə

$$\Delta G_{Tl_5Te_2Cl}^0 > \Delta G_{TlCl}^0 + 8\Delta G_{TlTe}^0 - 2\Delta G_{Tl_2Te_3}^0 \quad (3)$$

$$\Delta G_{Tl_5Te_2Cl}^0 < \Delta G_{TlCl}^0 + \Delta G_{Tl_5Te_3}^0 - \Delta G_{TlTe}^0 \quad (4)$$

Aydın ki, (3) ifadəsi əsasında hesablanan  $\Delta G^0$  qiyməti  $Tl_5Te_2Cl$  birləşməsinin əmə-

ləgəlmə Gibbs enerjisinin aşağı (dərin) sərhədini, (4) ifadəsindən alınan qiymət isə yuxarı sər-

hədini verməlidir. Ona görə də aşağı sərhəd hesablanarkən toplanan kəmiyyətlərin səhvləri onların mütləq qiymətlərinin üstünə gəlinməli, onlardan çıxılan kəmiyyətin səhvi isə

çıxılmalıdır. Yuxarı sərhəd üçün isə əksinə olmalıdır. Bu halda həqiqi qiymətin bu iki sərhəd qiyməti arasında olması tam təmin olunur.

(1) və (2) tənliklərində iştirak edən birləşmələrin standart Gibbs sərbəst enerjilərinin ədəbiyyatdan məlum olan qiymətlərindən (TlCl [13],  $Tl_5Te_3$ , TlTe və  $Tl_2Te_3$  [14]) istifadə etməklə (3) və (4) ifadələri üzrə hesablamalar aparaq:

$$\Delta G_{Tl_5Te_2Cl}^0 > [(-189,97+0,69)-8(44,48+0,38)+2(90,79+0,84)]$$

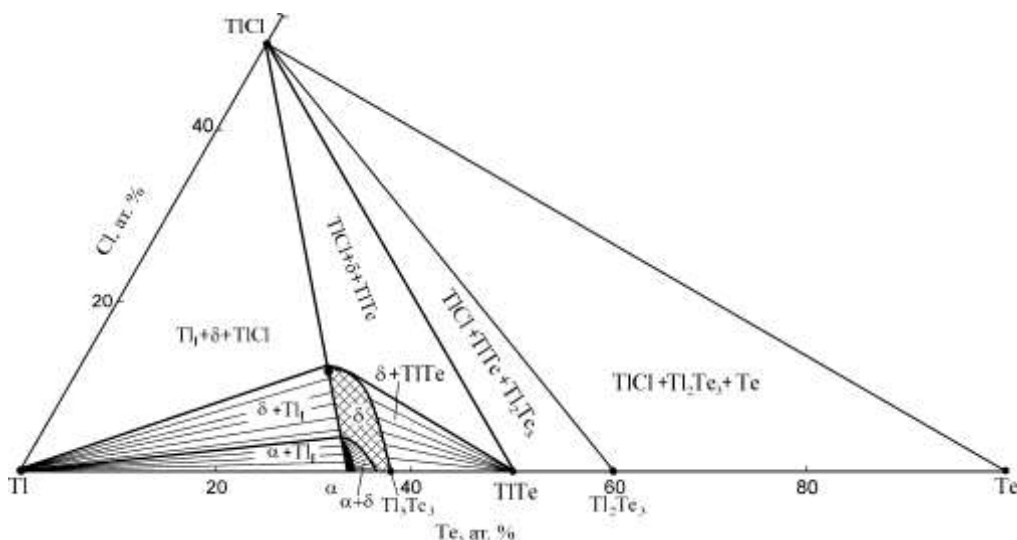
və ya 
$$\Delta G_{Tl_5Te_2Cl}^0 > -359,2+5,4=-364,6 \text{ kC/mol.}$$

$$\Delta G_{Tl_5Te_2Cl}^0 < [(-189,97-0,69)-(213,55-1,67)+(44,48-0,38)]$$

və ya 
$$\Delta G_{Tl_5Te_2Cl}^0 < -354,0-2,7=351,4 \text{ kC/mol.}$$

Bu iki sərhəd qiymətindən alınan orta qiymət  $\Delta G_{Tl_5Te_2Cl}^0 = -358,0 \pm 6,6 \text{ kC/mol}$  təşkil edir. Aldığımız bu kəmiyyət kifayət qədər yük-

sək dəqiqliyə malikdir (xəta 2%-dən aşağıdır) və EHQ üsulu ilə alınan təcrübi nəticə ilə demək olar ki, üst-üstə düşür (cədv.).



**Şəkil.** Tl-TlCl-Te sisteminin 300K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı [12]

Tallium xalkohalogenidlərinin standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjilərinin bərkfaza tarazlıqları diaqramları əsasında hesablanmış və EHQ üsulu ilə təyin edilmiş qiymətləri

Birləşmə	$-\Delta G_{298}^0, \text{ kC/mol}$	
	hesablama	təcrübə
$Tl_6SCl_4$	$833 \pm 6$	$834 \pm 4$ [5]
$Tl_6SBr_4$	$770 \pm 11$	$767 \pm 3$ [5]
$Tl_6SI_4$	$599 \pm 7$	$602 \pm 3$ [6]
$Tl_6SeI_4$	$609 \pm 13$	$613 \pm 4$ [7]
$Tl_5Se_2Cl$	$401 \pm 26$	$393 \pm 1$ [8]
$Tl_5Se_2Br$	$383 \pm 26$	$347 \pm 1$ [9]
$Tl_5Se_2I$	$343 \pm 24$	$334 \pm 5$ [7]
$Tl_5Te_2Cl$	$358 \pm 7$	$356 \pm 1$ [10]
$Tl_5Te_2Br$	$341 \pm 7$	$340 \pm 1$ [10]
$Tl_5Te_2I$	$298 \pm 6$	$297 \pm 5$ [7]

Bu qayda ilə talliumun digər xalkohalogenidlərinin də standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi hesablanmışdır (cədv.). Hesablamalarda müvafiq sistemlərin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarından [6,8,9,15-18], həmçinin talliumun halogenid və xalkogenlərinin əmələgəlmə Gibbs enerjilərinə aid ədəbiyyat məlumatlarından [13,14,19,20] istifadə edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, selenid sistemlərində yuxarıdakı şərtləri ödəyən yalnız bir qarşılıqlı alt sistem tərtib etmək mümkün olur. Məs.:  $Tl_5Se_2Cl + 2Se \leftrightarrow TlCl + 4TlSe$ . Bu

tarazlıq sağa yönəlmişdir və  $\Delta G$ -nin aşağı sərhədini müəyyən edir. Yuxarı sərhədi isə sağa yönəlmiş  $TlCl + Tl_2Se \leftrightarrow Tl_5Se_2Cl$  prosesi müəyyən edir.

Termodinamianın II qanunu əsasında hesablanmış kəmiyyətlərin təcrübi qiymətlərlə müqayisəsi onların bir-biri ilə çox yaxşı uyğun gəlməsini aşkar şəkildə göstərir (cədv.). Bu, müvafiq təcrübi nəticələr olmayan hallarda üçlü birləşmələrin əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjilərinin yuxarıda göstərilən üsulla kifayət qədər yüksək dəqiqliklə hesablanması mümkün olduğunu təsdiq edir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Babanlı M.B., İlyasov T.M., Sadıqov F.M., Yusibov Y.Ə. Fiziki-kimyəvi analizin əsasları. Bakı. BDU nəşr. 2002. 250 s.
2. Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Зломанов В.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем.: Учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М.: МФТИ. 2006. 332 с.
3. Babanlı M.B., Кулиев А.А. / В. кн. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1985. С.192-201.
4. Babanlı M.B. / В кн.: Применение математич. методов для описания и изучения физико-химических равновесий. ч.2, Новосибирск: Наука. 1985. С. 3-7.
5. Babanlı M.B., Гусейнов Г.М., Babanlı Д.М., Садыгов Ф.М. // Химич. Проблемы. 2008. №1. С.24-28.
6. Babanlı M.B., Гусейнов Г.М., Babanlı Д.М., Садыгов Ф.М. // Азерб. хим. журн., 2008. №3. с.63-68.
7. Алиева Р.А., Babanlı И.М., Babanlı Д.М., Алиев И.И. // Вестник БГУ. Сер. естеств. Наук. 2005. №1. С.42-45.
8. Babanlı Д.М., Юсубов Ю.А., Babanlı М.Б. // Ж. неорган. Химии. 2007. т.52. №5. С. 819-826.
9. Babanlı Д.М., Юсубов Ю.А., Babanlı М.Б. // Ж. неорган. Химии. 2007. т.52. №5. С. 827-833.
10. Babanlı Д.М., Юсубов Ю.А., Шыхыев Ю.М. // Вестник БГУ. Сер. естеств. наук. 2007. №2. С.22-27.
11. Babanlı М.Б. / В кн.: Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М.: МИЭТ. 1983. С.110-113.
12. Babanlı Д.М., Юсубов Ю.А. // Химич. Проблемы. 2006. №4. С.661-664.
13. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P. Materials Thermochemistry. Pergamon Press. 1993. 350 p.
14. Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И., Кузнецов А.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1968. т.4. №7. С.1040-1046.
15. Алиева Р.А., Babanlı И.М., Babanlı Д.М., Алиев И.И. // Химич. Проблемы. 2004. №4. С.83-88.
16. Алиева Р.А., Babanlı И.М., Babanlı Д.М., Алиев И.И. // Вестник БГУ. Сер. естеств. Наук. 2004. №4. с.83-88.
17. Babanlı Д.М., Гусейнов Г.М., Садыгов Ф.М. // Ж. неорган. химии. 2006. т.5. №5. С.876-879.
18. Babanlı М.Б., Гусейнов Г.М., Babanlı Д.М., Садыгов Ф.М. // Химич. Проблемы. 2007. №2. С.241-246.
19. Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И. // Ж. физ. Химии. 1971. т.45. № 8. С.2061-2063.
20. Васильев В.П., Никольская А.В., Чернышев В.В., Герасимов Я.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. т.9. №6. С.900-903.

**ОЦЕНКА СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ  
ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ НА ОСНОВАНИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ**

*Д.М.Бабанлы*

*Представлены результаты расчета стандартных свободных энергий Гиббса образования 10 соединений типов  $Tl_6X\Gamma_4$  и  $Tl_5X_2\Gamma$  ( $X-S, Se, Te$ ;  $\Gamma-Cl, Br, I$ ) по II закону термодинамики с использованием фазовых диаграмм систем  $Tl-Tl\Gamma-X$  и соответствующих термодинамических данных исходных бинарных соединений  $Tl\Gamma$ ,  $Tl_2X$  и  $TlX$ . Показано хорошее соответствие расчетных данных с экспериментальными.*

**ESTIMATION OF GIBBS FREE ENERGY OF FORMATION OF THALLIUM CHALCOHALOGENIDES ON THE BASIS OF PHASE DIAGRAMS**

*D.M.Babanly*

*Results of calculation of standard Gibbs free energy formation of 10 compounds of type  $Tl_6XHal_4$  and  $Tl_5X_2Hal$  ( $X-S, Se, Te$ ;  $Hal-Cl, Br, I$ ) using II law of thermodynamics using phase diagrams of systems  $Tl-TlHal-X$  and corresponding thermodynamic data of initial binary compounds  $TlHal$ ,  $Tl_2X$  and  $TlX$  are presenten. Strict conformity of calculated data with experiments shown.*