

УДК 536:546.65'24

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Теллурида Иттербия

С.З.Имамалиева, З.С.Алиев, \*М.А.Махмудова, М.Б.Бабанлы, А.С.Аббасов

*Бакинский государственный университет**\*Институт физики Национальной АН Азербайджана**e-mail: info@bsu.az*

*В работе представлены результаты термодинамического исследования системы Yb-Te измерением электродвижущих сил концентрационных относительно Yb цепей методом быстрого фиксирования ЭДС. Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные молярные функции иттербия в сплавах и стандартные интегральные термодинамические функции соединения YbTe:  $\Delta G_{f,298}^0 = 289 \pm 1$  кДж · моль<sup>-1</sup>,*

$$\Delta H_{f,298}^0 = 298 \pm 3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; S_{298}^0 = 79 \pm 7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

**Ключевые слова:** YbTe, метод ЭДС, термодинамические свойства, теплота образования.

Халькогениды лантаноидов являются перспективными функциональными материалами. Наряду с тугоплавкостью, высокой термостойкостью и устойчивостью к резким изменениям внешних условий, многие из них обладают уникальными магнитными, оптическими и термоэлектрическими свойствами. Ряд этих соединений находит практическое применение в качестве полупроводников, люминофоров и ферромагнетиков [1,2]. Система Yb-Te характеризуется образованием

одного соединения - YbTe с конгруэнтным плавлением при 2003К [3]. Однако термодинамические свойства этого соединения до сих пор не изучены. Только в работе [4] путем сравнительного анализа с термодинамическими данными теллуридов ряда других РЗЭ оценены его некоторые термодинамические функции.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования соединения YbTe методом ЭДС.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Сплавы системы Yb-Te с составами (50.5; 51, 60 и 80 ат%Te) синтезировали прямым взаимодействием исходных простых веществ в вакуумированных (~10<sup>-2</sup>Па) кварцевых ампулах при 800К. После взаимодействия основной массы теллура температуру печи поднимали до 1200К, при которой ампулу выдерживали в течение часа, а затем подвергали длительному ступенчатому отжигу при 650К (500ч) и 400К (500ч.).

Для проведения экспериментов были составлены концентрационные цепи типа (-)Yb(тв) | жидкий эл-т, Yb<sup>+3</sup> | Yb<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>(тв) (+) (1)

Левый электрод готовили прикреплением металлического иттербия на молибденовый токоотвод, а правые электроды - за-

прессовыванием стертых в порошок равновесных сплавов YbTe-Te на токоотводы в виде цилиндрических таблеток массой ~0,5г.

В качестве электролита использовали глицериновый раствор CaCl<sub>2</sub>. Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите глицерин (марки ЧДА) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~450 К, используя безводный, химически чистый CaCl<sub>2</sub>.

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [5, 6]. Измерения ЭДС цепей типа (1) проводили методом быстрого фиксирования ЭДС с помощью цифрового вольтметра В-7-34А в интервале 320-400К. Суть этого ме-

тогда заключается в том [6], что до момента измерения ЭДС левый электрод находится не в ячейке с правым электродом, а в другом сосуде с электролитом при той же температуре. Измерение ЭДС проводится в момент введения левого электрода в электрохимическую систему с правым электродом и фиксируется максимальное значение ЭДС. Эти опыты были проведены в боксе, заполненном азотом при различных температурах в интервале 320–400К.

После выдерживания электрохимической ячейки при 380К в течение 35-40ч. были получены воспроизводимые значения

$$E, \text{ мВ} = 102,8 - 0,1043T \pm 2 \left[ \frac{1,6}{20} + 1,1 \cdot 10^{-4} (T - 360,7)^2 \right]^{1/2}$$

Из этого уравнения по известным термодинамическим соотношениям [5] вычислены относительные парциальные термодинамические функции иттербия в сплавах при 298К:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Yb}} = -288,77 \pm 0,41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Yb}} = -297,8 \pm 2,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

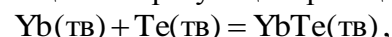
$$\Delta \bar{S}_{\text{Yb}} = -30,2 \pm 6,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Эти парциальные молярные величины являются термодинамическими функциями

ЭДС. При этом данные измерений ЭДС для всех четырех электродов – сплавов с вышеуказанными составами практически ( $\pm 3$  мВ) совпадали и имели линейную зависимость от температуры. Это свидетельствует о незначительности области гомогенности YbTe в сторону избытка теллура и подтверждает отсутствие в системе Yb-Te других соединений.

Обработка данных измерений ЭДС методом наименьших квадратов [7] привела к получению линейного уравнения, представленного в виде, рекомендованном [8].

ми потенциалообразующей реакции



которая совпадает с равновесной реакцией образования твердого YbTe и твердых элементарных компонентов при стандартных условиях. Поэтому  $\Delta \bar{Z}_{\text{Yb}} = \Delta_f^0 Z^0(\text{YbTe})$  (где  $\Delta Z^0 = \Delta G, \Delta H, \Delta S$ ). Таким образом, вышеприведенные парциальные молярные функции иттербия являются стандартными термодинамическими функциями образования соединения YbTe (табл.).

Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии халькогенидов иттербия

Вещество	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	$S_{298}^0$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Источник
	кДж·моль <sup>-1</sup>			
Yb <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	1362±2	1347±10	286±17	[6]
Yb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	905±2	896±6	186±17	[6]
	1153	1172	161	[10]
Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	1326±3	1340±11	260±26	[6]
YbS	395±1	403±5	65±8	[6]
	444	452	69	[10]
		410±25		[11]
Yb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	835±1	836±4	244±11	[12]
	946	962	199	[10]
Yb <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	1218±2	1222±6	336±13	[12]
YbSe	359±1	364±2	85±4	[12]
	353	360	82	[10]

YbTe	289±1 294	298±3 301	79±7 89	Наст. раб [10]
------	--------------	--------------	------------	-------------------

Стандартная энтропия YbTe нами вычислена комбинированием парциальной

энтропии иттербия со значениями стандартных энтропий элементарных компонентов, взятых из справочника [9]:

$$S^0(\text{YbTe}) = S_{\text{Yb}}^0 + S_{\text{Te}}^0 + \Delta \bar{S}_{\text{Yb}}$$

$$S^0(\text{YbTe}) = (59,8 \pm 0,5) + (49,5 \pm 0,2) + (-30,2 \pm 6,1) = 79,1 \pm 6,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Полученные данные (табл.) немного отличаются от оценочных данных, рассчитанных в [10] на основании калориметрических данных для ряда соединений типа Ln<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (табл.).

В таблице приведены также термодинамические данные для сульфидов и селенидов иттербия, полученные методом ЭДС [6, 12].

Из таблицы следует, что для YbS данные, полученные методом ЭДС [6], хорошо согласуются с рекомендованными в справочнике [11] значениями Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup> и S<sup>0</sup>. Также можно отметить хорошее соответ-

ствие оценочных данных [10] с результатами [12] для соединения YbSe. Для других соединений расчетные данные [10] значительно выше экспериментальных [6,12].

В заключение следует отметить, что истинные погрешности данных [6,12] и настоящей работы могут быть несколько выше приведенных в таблице, т.е. последние учитывают только случайные ошибки эксперимента. Однако эти данные, по нашему мнению, вполне надежны, так как взаимосогласованы в пределах каждой системы и согласуются с фазовой диаграммой

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. 260с.
2. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. М.:Наука. 1989. 284с.
3. Binary Alloys Phase Diagrams, Ed. T.V.Massalski, second edition. ASM International, Materials park, Ohio, 1990. v.2. p.1163-1166.
4. Мустафаев Ф.М., Азизов Т.Х., Аббасов А.С., Алиев И.Я. Термодинамические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Ин-т Физики АН Азерб.ССР, Препринт №50. Баку. 1977. 10с.
5. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводников веществ. Баку: БГУ. 1992. 317 с.
6. Makhmudova M.A., Imamaliyeva S.Z., Abbasov A.S., Babanly M.B. Thermodynamic investigation of Yb-S system by EMF method. // Fizika. 2010. №3. pp.48-50.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541с.
8. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. // Журн. физ. Химии. 1972. т.46. №11. С. 2974-2979.
9. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. В.С. Юнгмана, 2006.: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv>
10. Мустафаев Ф.М., Азизов Т.Х., Аббасов А.С., Алиев И.Я. Термодинамические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Ин-т Физики АН Аз.ССР. Препринт №50. Баку. 1977. 10с.
11. Kubaschewski O., Alcock C.V., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press. Oxford. 1993. 350 p.
12. Махмудова М.А., Имамалиева С.З., Аббасов и др. // AzTU-nun Elmi əsərləri. Fundamental elmlər. 2009. т.VIII (32). №4. С.61-63.

**İTTERBIUM TELLURİDİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ****S.Z.İmaməliyeva, Z.S Əliyev, M.A.Mahmudova, M.B.Babanlı, A.S.Abbasov**

*Məqalədə Yb-Te sisteminin EHQ üsulu ilə tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Sistemin bərkfaza diaqramı təsdiq edilmiş, YbTe birləşməsinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları ( $\Delta G_{f,298}^0$ ,  $\Delta H_{f,298}^0$ ) və standart entropiyası hesablanmışdır. ( $\Delta G_{f,298}^0 = 289 \pm 1 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{f,298}^0 = 298 \pm 3 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $S_{298}^0 = 79 \pm 7 \text{ C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).*

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF YTTERBIUM TELLURIDE****S.Z.Imamaliyeva, Z.S.Aliyev, M.A.Makhmudova, M.B.Babanly, A.S.Abbasov**

*The present paper provides the results of thermodynamic research of Yb-Te system by means of EMF method through the measurement of electric motive forces concentrational to Yb chains on the basis of EMF prompt establishment. EMF data made it possible to calculate relative partial molar functions of Yb in alloys and standard integral thermodynamic functions of YbTe compound:  $\Delta G_{f,298}^0 = 289 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{f,298}^0 = 298 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $S_{298}^0 = 79 \pm 7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$*