

UOT 546.863.22

## Ln<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> (Ln-La,Ce,Pr,Nd) BİRLƏŞMƏLƏRİNİN ƏMƏLƏGƏLMƏ TERMODİNAMİKİ FUNKSİYALARI

**A.N.Məmmədov, S.Ə.Quliyeva**

AMEA M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu  
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; itpcht@itpcht.ab.az

*Kelli üsulu ilə - ionların dəqiq entropiya qiymətlərini cəmləməklə - La<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> və Nd<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> birləşmələrin standart entropiyası və əmələgəlmə entropiyası təyin edilib. Üç komponentli birləşmələrin əmələgəlmə entalpiyası uyğun iki komponentli birləşmələrin SnSe, La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> u Nd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> əmələgəlmə entalpiyaları əsasında, additivlikdən kənar çıxmanı nəzərə almaqla hesablanmışdır.*

*Açar sözlər: standart entropiya, entalpiya, xalkolantanoidlər*

Lantanoid xalkogenidlərinin termodinamiki funksiyalarının təcrübi yolla təyini çox çətindir. Buna görə də bu tip birləşmələrin termodinamiki funksiyaları haqqında ədəbiyyat məlumatı məhduddur. Bu işdə La<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> və Nd<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> birləşmələrinin standart entropiyası,

əmələgəlmə entropiyası, entalpiya və sərbəst enerjisi bizim tərəfimizdən [1-4] işlərində inkişaf etdirilmiş korrekt üsullarla hesablanmışdır. Kelli üsuluna görə birləşmənin entropiyası onun tərkibindəki ionların parsial entropiyalarının inkrementlərinin cəminə bərabərdir. Məsələn

$$S_{298}^0(\text{Ln}_2\text{SnSe}_4) = 2S_{298}^0(\text{Ln}^{3+}) + S_{298}^0(\text{Sn}^{2+}) + 4S_{298}^0(\text{Se}^{2-}) \quad (1)$$

Burada

$$S_{298}^0(\text{La}^{3+})=47.7, S_{298}^0(\text{Ce}^{3+})=57.1, S_{298}^0(\text{Pr}^{3+})=65.8, S_{298}^0(\text{Nd}^{3+})=58.7$$

$$S_{298}^0(\text{Sn}^{2+})=50,65 S_{298}^0(\text{Se}^{2-})=35,6 \text{ C}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

İstmen tənliyi birləşmənin tərkibinə, ərimə temperaturu və piknometrik sıxlığına görə hesablanır

$$S_{298}^0 = 0,75 nR \left\{ \ln \left[ \frac{200(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3}T_i} \right] \right\}^{4/3} \quad (2)$$

Burada n-molekulda atomların sayı, M-molyar kütlə, T<sub>i</sub>-birləşmənin ərimə temperaturu, ρ=sıxlıqdır (q/sm<sup>3</sup>). Peritektik

reaksiya ilə əmələgələn birləşmələrin standart entropiyası aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$S_{298}^0 = m \left[ 3R \ln \frac{(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3}T_i} + 52,33 \right] \quad (3)$$

T<sub>i</sub>-peritektik reaksiya baş verən temperaturdur.

Entropiyanın müxtəlif üsullarla (1, 2 və 3) hesablanmış qiymətləri arasında təcrübə xətası daxilində uyğunluq vardır. Kelli üsulunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, ionların

entropiya inkrementlərinin dəqiq qiymətləri məlumdur [2-4], birləşmənin sıxlığı, ərimə temperaturu və ya peritektik çevrilmə temperaturunun qiyməti tələb olunmur.

Birləşmələrin əmələgəlmə entropiyası ( $\Delta S_{298}^0$ ) onların standart entropiyaları ilə elementlərin entropiyalarının fərqinə bərabərdir. Məsələn

$$\Delta S_{298}^0(\text{Ln}_2\text{SnSe}_4) = S_{298}^0(\text{Ln}_2\text{SnSe}_4) - \{2S_{298}^0(\text{Ln}) + S_{298}^0(\text{Sn}) + 4S_{298}^0(\text{Se})\}. \quad (4)$$

Elementlərin entropiyalarının qiymətləri [3-5] kitablarından götürülmüşdür.

$$S_{298}^0(\text{Se})=42.1, S_{298}^0(\text{Sn})=44.2, S_{298}^0(\text{La})=56.9, S_{298}^0(\text{Ce})=69.5, S_{298}^0(\text{Pr})=74.0, S_{298}^0(\text{Nd})=71.1$$

Üç komponentli birləşmələrin əmələgəlmə entalpiyası ( $\Delta H_{298}^0$ ) uyğun iki komponentli birləşmələrin əmələgəlmə entalpiyaları əsasında, additivlikdən kənara çıxmanı nəzərə almaqla hesablanmışdır:

$$\Delta H_{298}^0(\text{Ln}_2\text{SnSe}_4) = \Delta H_{298}^0(\text{Ln}_2\text{Se}_3) + \Delta H_{298}^0(\text{SnSe}) - mA \quad (5)$$

Burada  $\Delta H_{298}^0(\text{SnSe})$  və  $\Delta H_{298}^0(\text{Ln}_2\text{Se}_3)$ – binar birləşmələrin əmələgəlmə entalpiyası [5-9], m – birləşmədə atomların sayı, A – additivlikdən kənara çıxmanın ölçüsü–

dür[4,10]. Selenidlər üçün A =10 kC/(mol·atom) götürülmüşdür. Birləşmələrin sərbəst enerjisi Hibbs-Helmhols tənliyi ilə hesablanmışdır:

$$\Delta G_T^0(\text{Ln}_2\text{SnSe}_4) = \Delta H_{298}^0(\text{Ln}_2\text{SnSe}_4) - T\Delta S_{298}^0(\text{Ln}_2\text{SnSe}_4) \quad (6)$$

Hesablamaların nəticələri cədvəldə verilmişdir. Birləşmələrin sərbəst enerjisinin temperatur asılılığı və əmələgəlmə entalpiyasının mənfi qiymətləri üçlü

birləşmələrin geniş temperatur intervalında davamlılığını, kristalların qismən nizamlı quruluşa malik olmasını göstərir.

Birləşmələrin standart və əmələgəlmə termodinamiki funksiyaları.

Birləşmə	$S_{298}^0$	$-\Delta S_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta G_{298}^0$
	C/(mol·K)		κC/mol	
SnSe	86.3	0.12	90.9	90.8
La <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	202.4	37.7	933.7	922.5
Ce <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	221.9	43.4	933.7	920.8
Pr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	238.7	35.6	942.2	931.5
Nd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	224.2	44.3	942.2	928.9
La <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	288.45	37.95	1094.6	1083.3
Ce <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	307.25	44.35	1094.2	1081.0
Pr <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	324.65	35.95	1103.4	1092.7
Nd <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	310.45	44.35	1103.2	1090.1

Cədvəldəki kəmiyyətlər xalkolantanoid sistemlərində kimyəvi reaksiyaların proqno-

zunda və texnoloji hesablamalarda istifadə oluna bilər.

## Ə D Ə B İ Y Y A T

1. Морачевский А.Г., Сладков Н.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия. 1985. 136 с.
2. Məmmədov A.N., Məmmədov V.S., Bağırov Z.B. Lantanoid kationları və xalkogenid anionlarının standart entropiya inkrementləri. // Kimya Problemləri Jurnalı. №2. 2005.
3. Мамедов А.Н., Алиева Д.М., Багиров З.Б., Мамедов В.С. Расчетные методы определения стандартных термодинамических функций соединений. // Kimya Problemləri Jurnalı. 2005. N.1.S.93-96.
4. Məmmədov A.N., Bağırov Z.B., Quliyeva S.Ə. Qeyri-molekulyar birləşməli sistemlərin termodinamikası. Bakı: Elm. 2006. 192 səh.
5. Гордиенко С.П., Феночка В.В., Виксман Г.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Справочник. Киев: Науково Думка. 1979. 376 с.
6. Заргарова М.И., Мамедов А.Н., Аждарова Д.С. и др. Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. Справочник. Баку: Элм. 2004. 462 с.
7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. М.: Наука. 1976. 336 с.
8. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П.Глушко. М.: ВИНТИ. 1972. Вып. VI. Ч.1. С.49-50.
9. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. М.: Наука. 1976. 336 с.
10. Мамедов А.Н. Способ расчета термодинамических функций тройных сплавов квазибинарных сечений. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т.14. №10. С.1806-1809.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ  
Ln<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> (Ln-La, Ce, Pr, Nd)**

*A.N.Mammadov, S.A.Kuliyeva*

*По методу Келли, суммированием уточненных значений энтропий ионов определены значения стандартной энтропии и энтропии образования соединения La<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> и Nd<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>. По значениям энтальпии и свободной энергии образования двойных соединений SnSe, La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Nd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с учетом отклонения от аддитивности рассчитаны и табулированы энтальпии и свободные энергии образования тройных соединений.*

**Ключевые слова:** стандартная энтропия, энтальпия, хальколантаноиды.

**THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF Ln<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> (Ln-La, Ce, Pr, Nd)  
COMPOUND FORMATION**

*A.N.Mammadov, S.A.Quliyeva*

*According to the Kelly method, through summing up specified values of ion entropies it became possible to specify values of standard entropy and entropy of La<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> and Nd<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> compound formations. According to values of entropy and free energy of the formation of binary compounds SnSe, La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> when adjusted for deviation from additiveness, enthalpy and free energy of the formation of ternary compounds.*

**Keywords:** standard entropy, enthalpy, chalcocyanitoides

*Redaksiyaya daxil olub 18.10.2012.*