

УДК 544.31; 544.016

ISSN 1729-4428

М.В. Мороз¹, О.Г. Миколайчук², М.В. Прохоренко³, В.М. Мороз¹

Термодинамічні властивості сполук GeSe, GeSe₂, Ag₈GeSe₆

¹Кафедра фізики Національного університету водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, e-mail: riv018@i.ua

²Кафедра фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005

³Кафедра картографії та геопросторового моделювання Національного університету Львівська політехніка,
вул. Ст. Бандери, 12, Львів, 79013

В гальванічних елементах C|Ag|Ag₃GeS₃I|B|C (C – струмові електроди, B – гетерофазні сплави системи Ag–Ge–Se, Ag₃GeS₃I – склоподібний сплав з чисто іонною (Ag⁺) електропровідністю) здійснено синтез срібла з гетерофазними сплавами системи. Розрахунок значень термодинамічних функцій сполук GeSe, GeSe₂, Ag₈GeSe₆ здійснено по даних температурної залежності ерс гальванічних елементів.

Ключові слова: неорганічні системи, термодинаміка, термодинамічні функції.

Стаття постуила до редакції 20.02.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

T - x простір системи Ag–Ge–Se (*) описано в [1]. Система характеризується наявністю трьох подвійних та однієї потрійної сполук: Ag₂Se, GeSe, GeSe₂ та Ag₈GeSe₆. Селенід срібла, диселенід германію та потрійна сполука плавляться конгруентно при $T = 1170$ K, 1013 K, 1175 K відповідно. Утворення (розпад) моноселеніду германію здійснюється по перитектичній схемі GeSe \leftrightarrow L + Ge при $T = 937$ K (надлишок Ge) або $T = 852$ K (надлишок Se). Всім сполукам властивий поліморфізм [2, 3]. Значення термодинамічних функцій GeSe, GeSe₂ в стандартному стані (калориметричні вимірювання) наведено в [4, 3]. Термодинамічні властивості Ag₈GeSe₆ у фаховій літературі не опубліковані.

Мета роботи: використовуючи метод ерс розрахувати значення термодинамічних функцій сполук GeSe, GeSe₂, Ag₈GeSe₆ в стандартному стані.

I. Методика експерименту

Поділ T - x простору (*) в субсолідосному інтервалі температур наведено на рис. 1. Положення ліній двохфазних рівноваг дозволяє використати метод ерс для розрахунку значень термодинамічних функцій GeSe, GeSe₂, Ag₈GeSe₆ в стандартному стані. Теоретичні основи методу ерс, рекомендації до його використання в термодинаміці хімічних реакцій містять роботу [5, 6]. Сплави частин концентраційного простору Ag₈GeSe₆–Ge–GeSe

(ділянка I), Ag₈GeSe₆–GeSe–GeSe₂ (II), Ag₈GeSe₆–GeSe₂–Se (III) та срібло використовували як електроди гальванічних елементів. Вибір кількісного співвідношення фаз в межах зазначених ділянок є довільним. В наших дослідженнях сплави електродів ділянок (I), (II) та (III) містили: 20, 25 та 25 ат. % Ag; 40, 27,5 та 12,5 ат. % Ge; 40, 57,5 та 62,5 ат. % Se відповідно. Електроди розділяла іоноселективна мембрана зі скла Ag₃GeS₃I з чисто іонною (Ag⁺) електропровідністю [7, 8].

Синтез кристалічних та склоподібних сплавів

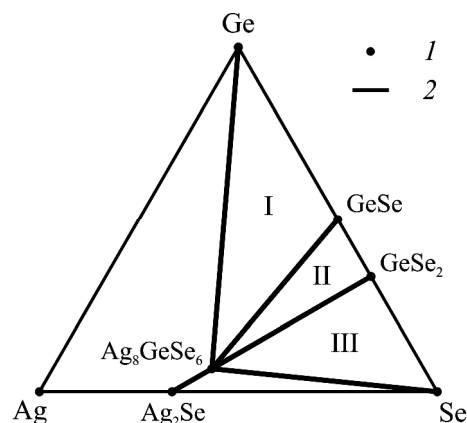


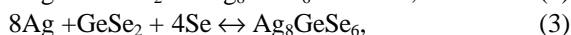
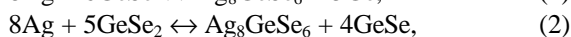
Рис. 1. Ізотермічний переріз T - x простору системи Ag–Ge–Se при $T = 298$ K: I, 2 – одно- та двофазні сплави відповідно; I–III – ділянки концентраційного простору Ag₈GeSe₆–Ge–GeSe, Ag₈GeSe₆–GeSe–GeSe₂, Ag₈GeSe₆–GeSe₂–Se відповідно.

здійснено стопленням елементів напівпровідникової чистоти у вакуумованих до тиску $p \sim 1$ Па кварцових ампулах. Скло Ag_3GeS_3I отримано гартуванням розплаву у воді з льодом. Сплави подрібнювали до розмірів частинок ≤ 5 мкм. Гомогенізуючий відпал кристалічного порошкоподібного матеріалу здійснено у вакуумованих кварцових ампулах при температурах на 20 - 30 К нижчих від температур солідуса. В подальшому його використовували для виготовлення електрохімічних комірок (ЕХК). Контроль фазового складу сплавів здійснено методами рентгено-фазового (РФА), мікроструктурного та диференціально-термічного аналізів. РФА виконано на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прицевзійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження: $Cu K_{\alpha 1}$ - випромінювання; вигнутий монохроматор Ge (111); $2\theta/\omega$ -сканування. Обробку дифракційних масивів, рентгенівський профільний та фазовий аналізи, індексування параметрів елементарних комірок виконано за допомогою пакета програм STOE WinX^{POW} (версія 2.21) [9] та PowderCell (версія 2.3) [10].

Реакції срібла та гетерофазних сплавів здійснені в ЕХК конструкції $C|Ag|скло Ag_3GeS_3I|B|C$. Порошкоподібні складові комірок (C – струмові (графітові) електроди, срібло, склоподібний сплав Ag_3GeS_3I , B – гетерофазні сплави) впресовували в наскрізні отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02)\rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих кристалічних та склоподібних сплавів. Дослідження залежності величини ерс комірок (ϵ) від температури виконано в інтервалі 400 - 500 К. Нижня межа інтервалу відповідала встановленню постійного значення ерс комірки за час, що не перевищував 7–10 хв. Повнота зв'язування дифундуючих Ag^+ в рівноважну суміш фаз B підтверджена в окремих експериментах шляхом РФА механічних сумішей порошкоподібних срібла та складів B , витриманих в описаному температурному та часовому інтервалах. Верхня межа температурних досліджень величини ерс обмежена кристалізацією скла. Значення ϵ визначені безпосередньо вольтметром з вхідним опором $> 10^{10}$ Ом.

II. Результати експерименту та їх обговорення

В основі розрахунків термодинамічних властивостей сполук є температурні залежності ерс гальванічних елементів, виготовлених з урахуванням способу поділу T - x простору (*). Потенціалформуючі реакції срібла із складових B в ЕХК мають вигляд:



Експериментальні залежності $\epsilon = \epsilon(T)$ містить рис. 2. Відповідні їм аналітичні рівняння мають

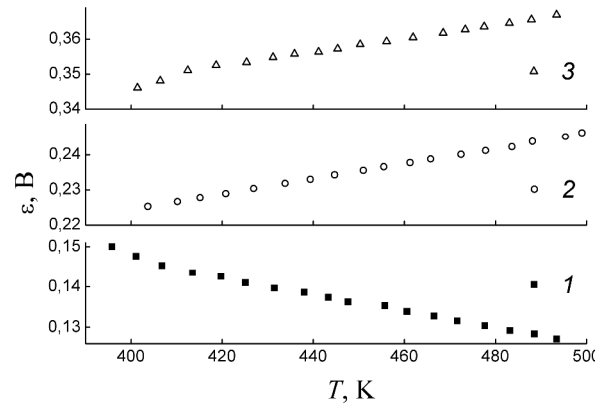


Рис. 2. Температурні залежності ерс комірок $C|Ag|скло Ag_3GeS_3I|B|C$: 1–3 – сплави з концентраційних ділянок I–III системи $Ag-Ge-Se$ відповідно.

вигляд:

$$\epsilon_1 = (0.23046 - 2.09835 \cdot 10^{-4}T) \text{ В}, \quad R^2=0.98524, \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = (0.13782 + 2.16745 \cdot 10^{-4}T) \text{ В}, \quad R^2=0.99894, \quad (5)$$

$$\epsilon_3 = (0.26635 + 2.04113 \cdot 10^{-4}T) \text{ В}, \quad R^2=0.99586. \quad (6)$$

Реакція (1) екзотермічна. Енергія Гіббса реакції:

$$-\Delta G_{T,(1)} = n_e F \epsilon_1 \quad (7)$$

менша теплового ефекту реакції $-\Delta H$ в гальванічному елементі на величину ентропійного доданку $T\Delta S$, де $n_e = 1$, $F = 96487,1$ Кл/моль – валентність потенціалформуючого іона (Ag^+) та число Фарадея відповідно.

Реакції (2) та (3) ендотермічні. Енергії Гіббса таких реакцій:

$$-\Delta G_{T,(2)} = n_e F \epsilon_2, \quad (8)$$

$$-\Delta G_{T,(3)} = n_e F \epsilon_3 \quad (9)$$

більші теплового ефекту реакції $-\Delta H$ в гальванічних елементах на величину ентропійного доданку $T\Delta S$.

На основі (1 - 3) ліва частина рівнянь (7 - 9) має вигляд:

$$\Delta G_{T,(1)} = \frac{1}{8} \Delta G_{T, Ag_8GeSe_6} - \frac{3}{4} \Delta G_{T, GeSe} + K, \quad (10)$$

$$\Delta G_{T,(2)} = \frac{1}{8} \Delta G_{T, Ag_8GeSe_6} + \frac{1}{2} \Delta G_{T, GeSe} - \frac{5}{8} \Delta G_{T, GeSe_2} + L \quad (11)$$

$$\Delta G_{T,(3)} = \frac{1}{8} \Delta G_{T, Ag_8GeSe_6} - \frac{1}{8} \Delta G_{T, GeSe_2} + M, \quad (12)$$

де $\Delta G_{T, Ag_8GeSe_6, GeSe, GeSe_2}$ – енергії Гіббса

реакцій утворення із елементів одного моля твердих розчинів на основі відповідних сполук при температурі T ; K, L, M – ентальпійні та ентропійні складові рівнянь, поява яких обумовлена здійсненням реакцій при температурах відмінних від стандартної.

Виконані в наближенні $\Delta C_p = const$, $T < 700$ К розрахунки значень K, L, M показали, що їх вклад в $\Delta G_{T,(1),(2),(3)}$ не перевищує 1%. Без врахування K, L, M та допущення незначних відмінностей термодинамічних властивостей сполук в межуючих трифазних ділянках, співвідношення (10) – (12)

утворюють систему лінійних рівнянь з трьома невідомими $\Delta G_{T, Ag_8GeSe_6}$, $\Delta G_{T, GeSe}$, $\Delta G_{T, GeSe_2}$. Розв'язок (10) – (12) відносно зазначених невідомих дає наступні рівності:

$$\Delta G_{T, GeSe} = -\frac{4}{3} \Delta G_{T, (1)} - \frac{1}{4} \Delta G_{T, (2)} + \frac{5}{3} \Delta G_{T, (3)}, \quad (13)$$

$$\Delta G_{T, GeSe_2} = -\frac{8}{5} \Delta G_{T, (1)} - \frac{12}{5} \Delta G_{T, (2)} + 4 \Delta G_{T, (3)}, \quad (14)$$

$$\Delta G_{T, Ag_8GeSe_6} = -\frac{8}{5} \Delta G_{T, (1)} - \frac{12}{5} \Delta G_{T, (2)} + 12 \Delta G_{T, (3)}. \quad (15)$$

На основі (13) – (15), з урахуванням (4) – (6) та (7) – (9), аналітичні вирази температурної залежності енергії Гіббса процесу утворення одного моля сполук GeSe, GeSe₂ та Ag₈GeSe₆ із елементів для інтервалу 400 – 500 К мають вигляд:

$$\Delta G_{T, GeSe} = (-8,75 - 52,85 \cdot 10^{-3} T) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (16)$$

$$\Delta G_{T, GeSe_2} = (-35,31 - 60,98 \cdot 10^{-3} T) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (17)$$

$$\Delta G_{T, Ag_8GeSe_6} = (-240,90 - 20,36 \cdot 10^{-3} T) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (18)$$

Розраховані на основі (16) – (18), в наближенні $\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta S}{\partial T} = 0$, значення термодинамічних функцій сполук в стандартному стані внесені в таблицю. Для стандартного стану Ag₈GeSe₆ вибрані значення $p=10^5$ Па, $T=343$ К. Температура 343 К відповідає

поліморфному перетворенню $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ [11].

Наведені в таблиці значення термодинамічних функцій фаз відповідають сплавам граничного твердого розчину зі сторони срібла. Оpubліковані в [4, 3] дані для GeSe, GeSe₂ стосуються сплавів стехіометричного складу.

Висновки

Використовуючи метод ерс розраховані термодинамічні функції сполук GeSe, GeSe₂, Ag₈GeSe₆, що відповідають сплавам граничних твердих розчинів на основі Ag.

Мороз М.В. – к.ф.-м.н., ст. викладач;
Миколайчук О.Г. – к.ф.-м.н., професор;
Прохоренко М.В. – к.ф.-м.н., ст. викладач;
Мороз В.М. – к.ф.-м.н., доцент..

- [1] A.G. Mikolajchuk, V.N. Moroz, Neorgan. materialy 23(8), 1262 (1987).
- [2] M. Hansen, K. Anderko, Struktury dvojnyh splavov (Metallurgizdat, Moskva, 1962).
- [3] N.H. Abrikosov, L.E. Shelimova. Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij A4V6 (Nauka, Moskva, 1975).
- [4] V.P. Glushko (otv. red.), Termodinamicheskie konstanty veshhestv. Spravochnik. Vyp. 4 (VINITI, Moskva, 1970).
- [5] V.A. Kireev, Kurs fizicheskoy himii (Himija, Moskva, 1975).
- [6] A.G. Morachevskij, G.F. Voronin, V.A. Gejderih, I.B. Kucenok, Jelektrohimicheskie metody issledovanija v termodinamike metallicheskih sistem (Akademkniga, Moskva, 2003).
- [7] E. Robinel, B. Carette, M. Ribes, J. Non-Cryst. Solids. 57(3), 49 (1983).
- [8] N.V. Moroz, Materialy mezhdunarodnogo molodezhnogo nauchnogo foruma Lomonosov–2010., podsekcija Fizika tverdogo tela. Moskva, MGU 2010). Rezhim dostupu: http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm.
- [9] Stoe WinXPOW, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, (2007).
- [10] W. Kraus, G. Nolze, Powder Cell for Windows (version 2.3). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, February 1999.
- [11] A.G. Mikolajchuk, V.N. Moroz, Neorgan. materialy 21(5), 770 (1985).

M.V. Moroz¹, O.G. Mykolaychuk², M.V. Prokhorenko³, V.M. Moroz¹

Thermodynamic Properties of the GeSe, GeSe₂, Ag₃GeSe₆ Compounds

¹*Department of physics National University of Water Management and Nature Resources Use,
11, Soborna Str., Rivne, 33000, e-mail: riv018@i.ua*

²*Department for metal physics Ivan Franko National University,
8a, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005*

³*Department of cartography and geospatial modeling Lviv Polytechnic National University,
12, Stepana Bandery Str, Lviv, 79013*

In the galvanic elements C|Ag|Ag₃GeS₃I|B|C (C – current electrodes, B – heterophase alloys of the Ag–Ge–Se system, Ag₃GeS₃I – glassy alloy with pure ionic (Ag⁺) conductivity) synthesis Ag with heterophase alloys of system was exercise. Data on the emf temperature dependence of galvanic elements are used to calculate the values of thermodynamic function of GeSe, GeSe₂, Ag₃GeSe₆ compounds.