

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ СЕЛЕН - СЕРА

На основании температурно-концентрационных зависимостей парциального давления насыщенного пара компонентов, составляющих систему селен-сера и их активностей в жидкой конденсированной фазе, определены термодинамические функции смешения и испарения сплавов. Термодинамическая активность серы в системе Se-S получена на основании величины парциального давления пара как отношение величины давления пара над сплавом к величине давления пара над чистым компонентом. Система характеризуется сильным отрицательным отклонением от идеальности. Парциальные и интегральные изменения энтальпии смешения отрицательны во всем интервале концентраций, то есть образование жидких растворов селен-сера идет с выделением тепла. Минимум на кривой изменения интегральной энтальпии смешения составляет величину $-9,67$ кДж/моль. Изменение энтропии образования сплавов положительно и незначительно по величине, максимум соответствует $2,01$ Дж/(моль·К). Экстремум на кривой изменения интегральной функции соответствует составу Se_3S_7 , что согласуется с данными проведенного ранее масс-спектрометрического исследования. Концентрационные зависимости энтальпии и энтропии испарения имеют сложную форму, что, по-видимому, обусловлено многообразием молекулярного состава жидких растворов и паровой фазы. Определенные парциальные термодинамические функции образования и испарения расплавов системы селен-сера и интегральные константы могут быть использованы в термодинамических расчетах, а также пополнить базу физико-химических и справочных данных термодинамических величин.

Ключевые слова: сера, селен, давление пара, активность, энтропия, энтальпия, парциальные функции, интегральные функции, смешение, испарение.

Введение. Термодинамические исследования системы селен-сера посвящены, в основном, определению коэффициентов разделения, активности, давления и состава пара компонентов расплава [1-8]. Однако величин физико-химических констант смешения и испарения расплавов, которые могут быть получены на основании подобных исследований, авторами указанных исследований не приведено.

Одной из наиболее ранних работ по изучению равновесия в системе расплав-пар смесей серы и селена является исследование [1], в котором при температурах кипения, определяемых прямым измерением, периодическим отбором проб и их анализом найден состав пара над жидкими растворами в интервале $0,02 - 80$ мас. % селена. Авторами рассчитаны коэффициенты активности компонентов в указанных условиях. Расчет выполнен в предположении того, что жидкая сера вблизи температуры кипения состоит из молекул S_8 , а селен - из молекул Se_2 , в паровой фазе присутствуют молекулы: S_8 , S_6 , S_2 , Se_6 и Se_2 .

Определением парциальных давлений серы и селена над сплавами во всем интервале концентраций при температуре 250 °С занимались авторы исследования [2]. Для определения величин давления пара составляющих использован метод струи, в котором количество испарившейся серы измеряли по изменению массы, а количество испарившегося селена – по изменению гамма-активности образца сплава, в который вводили радиоизотоп ^{75}Se . При расчете парциальных давлений принят состав пара, состоящий из молекул серы S_8 и селена - Se_6 . Авторами установлено, что парциальное давление пара селена над жидкими растворами значительно превышает давление пара над элементарным селеном, величина активности достигает 20, в то время как активность серы имеет отрицательное отклонение от закона Рауля. Это объяснено образованием соединений между серой и селеном. Однако подобные результаты противоречат в одном случае определению активности как отношения давления пара над сплавом к давлению пара над чистым элементом, в другом - сложностью дистилляционного разделения

серы и селена, и, кроме того, разными знаками отклонения от идеальности.

В исследовании [3] динамическим методом с использованием радиоизотопа ^{75}Se изучено равновесие расплав – пар над разбавленными растворами селена в сере в концентрационной области 0,01-1 мас. % при температуре 250-280 °С. Установлено, что коэффициент распределения селена между жидкой и газовой фазами равен 2,4. На основании этого сделан вывод о принципиальной возможности очистки серы от небольших примесей селена методом фракционной конденсации. Рассчитаны также коэффициенты активности селена в сере, а полученные высокие значения объяснены образованием смешанных молекул.

В исследовании [4] на пароциркуляционном приборе эффективностью в одну теоретическую тарелку произведены измерения по распределению селена между жидкостью и паром и измерения температурной зависимости давления насыщенного пара растворов селена в сере. Изучено равновесие жидкость-пар в системе сера-селен для растворов с концентрацией 0,32-89 ат. % селена и давлении 50-760 мм рт.ст (6,7-101,3 кПа). Отмечено, что сера имеет отрицательное отклонение, а селен – положительное отклонение от закона Рауля вследствие образования смешанных молекул сера –селен.

В более поздней работе этих авторов [5] изучено равновесие жидкость – пар в системе сера – селен при давлениях от 1 до 14 атм (101,3-14185,5 кПа) и определена температурная зависимость коэффициента разделения для сплавов с концентрацией селена от 0,1 до 14 мас. %, проходящая через максимум. Причем, чем меньше концентрация селена, тем ниже максимум и тем более он смещен в область низких температур. На основании предположения о том, что коэффициент разделения является средневзвешенным из коэффициентов разделения для идеального раствора селена в сере и коэффициента разделения для системы сера – смешанные молекулы серы и селена, вычислена доля свободного селена. Авторы утверждают, что при температурах 445-680 °С основная масса селена находится в связанном состоянии.

Масс-спектрометрические исследования [6] твердых образцов сплава серы с селеном (20 мас. %) при температуре 90 °С позволили установить присутствие значительного количества ионов состава S_nSe_k^+ , где n изменяется от 1 до 7, а k – от 1 до 4. Причем, сплавы сера-селен метастабиль-

ны: образцы, подвергнутые масс-спектрометрическому исследованию непосредственно после их сплавления, содержат относительно больше тяжелых смешанных молекул, чем образцы, выдержанные после их сплавления при комнатной температуре около месяца.

Позднее в работе [7] расчетом на основании имеющихся данных по давлению пара и термодинамических характеристик полимеров селена в паровой фазе установлено, что при температурах более 900 К основной составляющей является Se_2 , при меньших температурах – более тяжелые полимеры $\text{S}_5, \text{S}_6, \text{S}_7$.

Авторами [8] проведены исследования жидкость – пар в системе S-Se статическим методом и методом ректификационной колонны для сплава с концентрацией 4,5 мас. % Se при температуре 430 °С и найден коэффициент разделения в первом случае, равный - 6,5 во втором – 1,49. Отмечено весьма медленное установление равновесия в экспериментах статическим методом. Зависимость коэффициента разделения от метода его определения объяснена образованием непрочных соединений серы с селеном.

В связи с противоречивыми объяснениями данных, касающихся величин давления пара, термодинамической активности, сложного молекулярного состава конденсированной и паровой фаз, затруднений испарительного разделения системы на составляющие, авторами настоящей работы выполнены определения давления пара серы и селена. Они заключались в измерении суммарного давления пара компонентов методом точек кипения, расчете температуры кипения расплавов во всем интервале концентраций и последующим определением состава паровой фазы над расплавом статическим методом при температуре кипения жидких растворов. Это позволило избежать ошибок, обусловленных учетом молекулярного состава пара.

Давления пара серы (p_s) и селена (p_{se}), найденные нами таким образом, соответствуют температурно-концентрационным зависимостям:

$$\begin{aligned} \ln p_s[\text{Па}] &= (5182x_s^3 - 9199x_s^2 + 7803x_s - 12592) \cdot T^{-1} - \\ &- 12,39x_s^4 + 31,334x_s^3 - 27,074x_s^2 + 9,557x_s + 22,646 \text{ и} \\ \ln p_{se}[\text{Па}] &= (-5182x_{se}^3 + 14120x_{se}^2 - 17645x_{se} - 3833 + \\ &+ 4951 \ln x_{se}) \cdot T^{-1} - 5,177x_{se}^4 + 16,377x_{se}^3 - 17,329x_{se}^2 + \\ &+ 6,892x_{se} + 24,034 + 0,344 \ln x_{se} \end{aligned}$$

Здесь и далее x_s и x_{se} мольные доли серы и селена в расплаве, T – температура, К.

Целью настоящей работы являлось определение термодинамических функций жидкой и

паровой фаз в системе селен-серы на основании величин давления пара.

Экспериментальная часть. Термодинамические функции смешения определены на основании активностей составляющих сплавов (a_i), определенных как отношение давления пара компонента над раствором (p_i) к давлению пара над чистым [9-11] компонентом (p_i^o): $a_i = p_i / p_i^o$

Для изобарно-изотермических условий термодинамическая активность каждого компонента, составляющего систему, связана с парциальной свободной энергией смешения Гиббса ($\Delta\bar{G}_i$) выражением:

$$\Delta\bar{G}_i^{смеш.} = RT \ln a_i$$

на основании которого дифференцированием определяли парциальное изменение энтропии смешения компонента ($\Delta\bar{S}_i$):

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{G}_i^{смеш.}}{\partial T} \right)_P = -\Delta\bar{S}_i^{смеш.},$$

и далее изменение парциальной энтальпии смешения ($\Delta\bar{H}_i^{смеш.}$): $\Delta\bar{H}_i^{смеш.} = \Delta\bar{G}_i^{смеш.} + T\Delta\bar{S}_i^{смеш.}$ [11].

Интегральные функции ($\Delta\Phi_{Sn-Se}^{смеш.}$) рассчитаны как сумма долей парциальных величин ($x_i \cdot \bar{\Phi}_i^{смеш.}$):

$$\Delta\Phi_{Sn-Se}^{смеш.} = \sum (x_i \cdot \bar{\Phi}_i^{смеш.})$$

Термодинамические функции испарения найдены на основании зависимости парциальной свободной энергии испарения ($\Delta\bar{F}_i$) компонента от его парциального давления (p_i) над сплавом: $\Delta\bar{F}_i = -RT \ln p_i$ [9, 11]. Далее парциальные энтропия и энтальпия испарения определены аналогично функциям смешения.

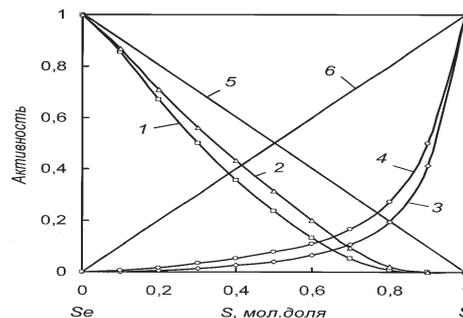
Обсуждение результатов. Термодинамическая активность серы в системе Se-S, полученная на основании величины парциального давления пара как отношение величины давления пара над сплавом к величине давления пара над чистым компонентом, выражена зависимостью:

$$\ln a_S = (5182x_S^3 - 9199x_S^2 + 7803x_S - 3786) \cdot T^{-1} - 12,39x_S^4 + 31,334x_S^3 - 27,074x_S^2 + 9,557x_S - 1,427$$

активность селена –

$$\ln a_{Se} = (-5182x_{Se}^3 + 14120x_{Se}^2 - 17645x_{Se} + 8707 + 4951 \ln x_{Se}) \cdot T^{-1} - 5,177x_{Se}^4 + 16,377x_{Se}^3 - 17,329x_{Se}^2 + 6,892x_{Se} - 0,763 + 0,344 \ln x_{Se}$$

Концентрационное изменение активностей селена и серы при температурах 250 и 400 °C приведено на рисунке 1, где диагональные прямые соответствуют изменению активностей компонентов идеального раствора.



1,2,5- активность селена; 3,4,6 – то же серы; 1,3 – при температуре 250 °C (523 K); 2,4 – при 400 °C (673 K); 5,6 – в идеальном растворе.

Рисунок 1 – Активность составляющих в системе Se-S

Систему отличает значительное отрицательное, особенно для серы, отклонение от закона идеальных растворов, что свидетельствует о взаимодействии разноименных частиц в сплаве и подтверждает данные масс-спектрометрических исследований [6] о наличии сложных ионов $S_n^+ Se_k^-$, где $n = 1 \div 7$, а $k = 1 \div 4$.

При повышении температуры раствор приближается к идеальному состоянию, что соответствует обычному поведению растворов в реальных условиях.

Изменение найденной нами активности серы при 250 °C близко к таковому, приведенному в работе [2], однако аномального изменения активности селена, достигающего в упомянутой работе величины 20, не обнаружено, что подтверждает методическую ошибку авторов.

На основании приведенных выше зависимостей парциальная свободная энергия смешения серы равна:

$$\Delta\bar{G}_S^{смеш.} = 43085x_S^3 - 76483x_S^2 + 64876x_S - 31478 + (-103,014x_S^4 + 260,52x_S^3 - 225,101x_S^2 + 79,46x_S - 11,865) \cdot T, \text{ Дж/моль}$$

и соответственно парциальная энтальпия смешения серы:

$$\Delta\bar{H}_S^{смеш.} = 43085x_S^3 - 76483x_S^2 + 64876x_S - 31478 \text{ Дж/моль}$$

парциальная энтропия смешения серы:

$$\Delta\bar{S}_S^{смеш.} = 103,014x_S^4 - 260,52x_S^3 + 225,101x_S^2 - 79,46x_S + 11,865, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

Аналогично – парциальная свободная энергия смешения селена:

$$\Delta\bar{G}_{Se}^{смеш.} = -43085x_{Se}^3 + 117398x_{Se}^2 - 146706x_{Se} + 72393 + 411641 \ln x_{Se} + (-43,043x_{Se}^4 + 136,163x_{Se}^3 - 144,078x_{Se}^2 + 57,302x_{Se} - 6,344 + 2,86 \ln x_{Se}) \cdot T, \text{ Дж/моль}$$

– парциальная энтальпия смешения селена:

$$\Delta \bar{H}_{Se}^{смеш} = -43085x_{Se}^3 + 117398x_{Se}^2 - 146706x_{Se} + 72393 + 41164 \ln x_{Se}, \text{ Дж/моль}$$

– парциальная энтропия смешения селена:

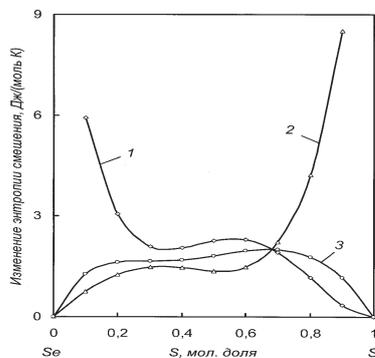
$$\Delta \bar{S}_{Se}^{смеш} = 43,043x_{Se}^4 - 136,163x_{Se}^3 + 144,078x_{Se}^2 - 57,302x_{Se} + 6,344 - 2,86 \ln x_{Se}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Численные значения парциальных и интегральных функций смешения приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1 – Изменение энтальпии смешения в системе Se-S

Состав сплава, моль. доля		Парциальная энтальпия смешения серы, кДж/моль	Парциальная энтальпия смешения селена, кДж/моль	Интегральная энтальпия смешения, кДж/моль
сера	селен			
0	1	-	0	0
0,1	0,9	-25,71	-0,30	-2,84
0,2	0,8	-21,22	-1,08	-5,11
0,3	0,7	-17,73	-2,24	-6,88
0,4	0,6	-15,01	-3,70	-8,22
0,5	0,5	-12,78	-5,53	-9,15
0,6	0,4	-10,78	-7,98	-9,66
0,7	0,3	-8,76	-11,78	-9,67
0,8	0,2	-6,47	-18,85	-8,94
0,9	0,1	-3,63	-35,93	-6,86
1	0	0	-	0

Парциальные и интегральные изменения энтальпии смешения отрицательны во всем интервале концентраций, то есть образование жидких растворов селен-сера идет с выделением тепла. Минимум на кривой изменения интегральной энтальпии смешения составляет величину -9,67 кДж/моль. Изменение энтропии образования сплавов положительно и незначительно по величине, что может быть объяснено изменением структуры и молекулярного состава расплава. Максимальная функция соответствует 2,01 Дж/(моль·К). Экстремум на кривой изменения интегральной функции соответствует составу Se_3S_7 , что согласуется с данными масс-спектрометрических исследований [6].



1- изменение парциальной энтропии смешения серы; 2 – то же селена; 3 – изменение интегральной энтропии смешения.

Рисунок 2 – Изменение энтропии смешения в системе селен-сера

Величины интегральной энтальпии смешения системы Se-S соответствуют зависимости:

$$\Delta H_{Se-S}^{смеш} = 175,78x_S^5 - 343,57x_S^4 + 229,15x_S^3 - 36,13x_S^2 - 25,23x_S, \text{ кДж/моль}$$

– интегральной энтропии смешения системы:

$$\Delta S_{Se-S}^{смеш} = 47,881x_S^5 - 157,92x_S^4 + 178,12x_S^3 - 87,846x_S^2 + 19,765x_S, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Функции испарения. Рассчитанная на основании температурно-концентрационной зависимости давления пара (выраженных в атмосферах) парциальная свободная энергия испарения серы имеет вид:

$$\Delta \bar{F}_S^{исп} = -43085x_S^3 + 76483x_S^2 - 64876x_S + 104694 + (103,014x_S^4 - 260,52^3 + 225,101x_S^2 - 79,46x_S - 92,455) \cdot T, \text{ Дж/моль}$$

и соответственно парциальная энтальпия испарения серы:

$$\Delta \bar{H}_S^{исп} = -43085x_S^3 + 76483x_S^2 - 64876x_S + 104694, \text{ Дж/моль}$$

парциальная энтропия испарения серы:

$$\Delta \bar{S}_S^{исп} = -103,014x_S^4 + 260,52^3 - 225,101x_S^2 + 79,46x_S + 92,455, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Аналогично – парциальная свободная энергия испарения селена:

$$\Delta \bar{F}_{Se}^{исп} = 43085x_{Se}^3 - 117398x_{Se}^2 + 146706x_{Se} + 31869 - 41164 \ln x_{Se} + (43,043x_{Se}^4 - 136,163x_{Se}^3 + 144,078x_{Se}^2 - 57,302x_{Se} - 103,995 - 2,86 \ln x_{Se}) \cdot T, \text{ Дж/моль}$$

– парциальная энтальпия испарения селена:

$$\Delta \bar{H}_{Se}^{исп} = 43085x_{Se}^3 - 117398x_{Se}^2 + 146706x_{Se} + 31869 - 41164 \ln x_{Se}, \text{ Дж/моль}$$

– парциальная энтропия испарения селена:

$$\Delta \bar{S}_{Se}^{исп} = -43,043x_{Se}^4 + 136,163x_{Se}^3 - 144,078x_{Se}^2 + 57,302x_{Se} + 103,995 + 2,86 \ln x_{Se}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

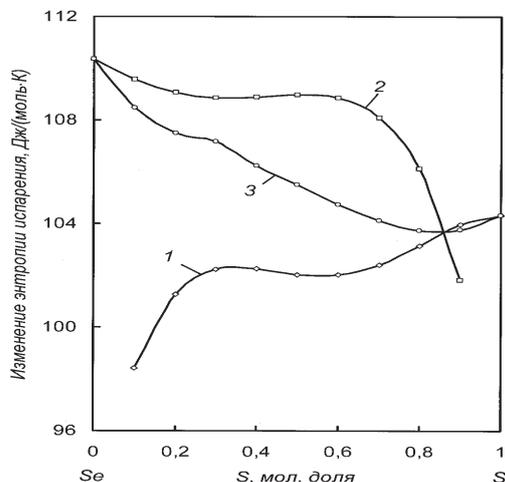
Численные значения парциальных и интегральных функций испарения приведены в таблице 2, и на рисунке 3.

Таблица 2 – Изменение энтальпии испарения в системе селен-сера

Состав сплава, моль. доля		Парциальная энтальпия испарения серы, кДж/моль	Парциальная энтальпия испарения селена, кДж/моль	Интегральная энтальпия испарения, кДж/моль
сера	селен			
0	1	-	104,26	104,26
0,1	0,9	98,93	104,56	104,00
0,2	0,8	94,43	105,34	103,16
0,3	0,7	90,95	106,50	101,83
0,4	0,6	88,22	107,96	100,07
0,5	0,5	85,99	109,79	97,89
0,6	0,4	84,00	112,24	95,30
0,7	0,3	81,98	116,04	92,20
0,8	0,2	79,68	123,11	88,37
0,9	0,1	76,85	140,19	83,18
1	0	73,22	-	73,22

Зависимость интегральной энтальпии испарения расплавов селен-сера соответствует выражению:

$$\Delta H_{Se-S}^{исп} = -91,714x_S^4 + 144,95x_S^3 - 92,473x_S^2 + 8,487x_{Se} + 104,26, \text{ кДж/моль}$$



1- изменение парциальной энтропии испарения серы; 2 – то же селена; 3 -изменение интегральной энтропии испарения

Рисунок 3 – Изменение энтропии испарения в системе селен-сера

Зависимость интегральной энтропии испарения системы селен-сера имеет следующий вид:

$$\Delta S_{Se-S}^{исп} = 38,979x_S^4 - 74,324x_S^3 + 50,489x_S^2 - 21,097x_S + 110,34, \text{ Дж/(моль·К)}$$

Концентрационные зависимости энтальпии и энтропии испарения имеют сложную форму, что, по-видимому, обусловлено многообразием молекулярного состава жидких растворов и паровой фазы.

Парциальные термодинамические функции образования и испарения расплавов системы селен-сера и интегральные константы могут быть использованы в термодинамических расчетах и пополнить базу физико-химических данных этих элементов.

Выводы. Найденные таким образом парциальные термодинамические функции образования и испарения расплавов системы селен-сера и интегральные константы могут быть использованы в термодинамических расчетах и пополнить базу физико-химических данных этих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И. О разделении серы и селена // Журнал прикладной химии.-1951. - Т.24, № 1. – С.28-31.
2 Альтшулер О.В., Звиададзе Г.Н., Чижиков Д.М. Изучение равновесия жидкость – пар в системе сера – селен // Журнал неорганической химии.-1957.-Т.2, № 7. – С.1581-1586.

3 Лапина Л.М. Исследование бинарной системы сера-селен в области низких концентраций селена// Журнал неорганической химии- 1958.- Т.3, № 6. - С.1386-1390.

4 Девятых Г.Г., Односецев А.И., Умилин В.А. Равновесие жидкость – пар в системе сера – селен // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т.7, № 8. – С.1928-1932.

5 Девятых Г.Г., Умилин В.А., Руновская И.В. Равновесие жидкость – пар в системе сера - селен при повышенном давлении // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т.8, № 1. – С.149-152.

6 Умилин В.А., Агафонов И.Л., Корнев Л.Н., Девятых Г.Г. Масс-спектр смеси сера-селен // Журнал неорганической химии. – 1964. – Т.9,10. – С. 2491-2493.

7 Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor // Met. Trans. - 1983. – V.B14. - № 1-4. – P.308-311.

8 Девятых Г.Г., Умилин В.А., Аглиулов Н.Х., Куцупин В.Ф. Равновесие жидкость-пар в системе сера-селен // Журнал неорганической химии. – 1965. – Т.10, 7. – С.1647-1652.

9 Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем.- М.: Металлургия, 1987.- 240с.

10 Бурабаева Н.М., Володин В.Н., Требухов С.А., Касымжанова А.К. Термодинамические свойства жидких сплавов и паровой фазы в системе олово-селен // Комплексное использование минерального сырья.- 2014. - № 1. - С.32-36.

11 Володин В.Н., Исакова Р.А. Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. - Караганда: Tengri Ltd, 2015. – 261с.

REFERENCES

1 Zhuravleva M.G., Chufarov G.I. O razdelenii sery i selena (The separation of sulfur and selenium). Zhurnal Prikladnoj Khimii = Russian Journal of Applied Chemistry. 1951. 24, 1. 28-31 (in Russ.).

2 Al'tshuler O.V., Zviadadze G.N., Chizhikov D.M. Izuchenie ravnovesija zhidkost' – par v sisteme sera – selen (Study of a liquid-vapor equilibrium in the sulfur -selenium). Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1957. 2, 7, 1581-1586 (in Russ.).

3 Lapina L.M. Issledovanie binarnoy sistemy sera-selen v oblasti nizkikh koncentratsij selena (Study binary system sulfur – selenium at low selenium concentrations). Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1958. 3, 6. 1386-1390 (in Russ.).

4 Devyatykh G.G., Odnosevtcev A.I., Umilin V.A. Ravnovesie zhidkost' – par v sisteme sera – selen (The balance of the liquid-vapor in the sulfur-selenium system). Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1962. 7, 8. 1928-1932 (in Russ.).

5 Devyatykh G.G., Umilin V.A., Runovskaja I.V. Ravnovesie zhidkost' – par v sisteme sera - selen pri povyshennom davlenii (Liquid-vapor equilibrium in the sulfur – selenium system at elevated pressure). Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1963. 8, 1. 149-152 (in Russ.).

6 Umilin V.A., Agafonov I.L., Kornev L.N., Devyatykh G.G. Mass-spektr smesi sera-selen (Mass-spectrum of mixtures sulfur-selenium). Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1964. 9, 10. 2491-2493 (in Russ.).

7 Rao Y.K. Composition of liquid-saturated selenium vapor. Met. Trans. 1983. 14. 1-4. 308-311 (in Eng.).

8 Devyatykh G.G., Umilin V.A., Agliulov N.H., Kuttsepina V.F. Ravnovesie zhidkost'-par v sisteme sera-selen (The balance of the liquid vapor in the sulfur-selenium). Zhurnal Neorganicheskoy Khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1965. 10, 7. 1647-1652 (in Russ.).

9 Morachevskij A.G. Termodinamika rasplavlennykh metallicheskih i solevykh sistem (Thermodynamics of molten metal and salt systems. Moscow: Metallurgy, **1987**. 240. (in Russ.).

10 Burabaeva N.M., Volodin V.N., Trebukhov S.A., Kasymzhanova A.K. *Termodinamicheskie svoystva zhidkikh splavov i parovoj fazy v sisteme olovo-selen* (Thermodynamic properties of liquid alloys and vapor phase in the tin-selenium system)

Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources. **2014**. 1. 32-36. (in Russ.).

11 Volodin V.N., Isakova R.A. *Distillyatsionnye processy razdeleniya sul'fidnykh i metallicheskih rasplavov: teoriya i tekhnologiya* (Distillation processes of sulfide and metal melts separation: theory and technology). Karaganda: Tengri Ltd, **2015**. 261. (in Russ.).

Түйіндеме

Селен-күкірт жүйесін құрастырушы компоненттердің қаныққан буларының парциалды қысымдарының температура-концентрациялық тәуелділіктеріне және олардың сұйық-қойытылған фазадағы белсенділігіне негізделі отырып балқымалардың араласуы мен булануының термодинамикалық функциялары анықталды. Se-S жүйесіндегі күкірттің термодинамикалық белсенділігі, парциалды бу қысымының шамасы балқыма үстіндегі бу қысымы шамасының таза компоненттердің үстіндегі бу қысымы шамаларының өзара қатынастары негізінде алынған. Жүйе идеалды жағдайдан өте көп теріс ауытқушылығымен сипатталады. Барлық концентрация аралығында араласу энтальпиясының парциалды және интегралды өзгерулері теріс, демек сұйық-күкірт ерітінділерінің пайда болуы жылу бөліну арқылы жүреді. Араласудың интегралды энтальпиясының өзгеру қисығындағы минимум $-9,67$ кДж/моль шамасын құрайды. Балқымалардың пайда болуындағы энтропияның өзгеруі оң және шамасы айтарлықтай емес, максимум $2,01$ Дж/(моль·К) сәйкес келеді. Қисықтағы интегралды функциялардың өзгеру экстримумы Se_3S_7 құрамына сәйкес келеді, бұл осыған дейін өткізілген масс-спектрометриялық зерттеулердегі мәліметтермен жанасады. Булану энтальпиясының және энтропиясының концентрациялық тәуелділігі күрделі сыртқы пішінге ие, бұл, шамасы, сұйық ерітінділер мен булы фазалардың молекулалық құрамдарының әртүрлілігімен түсіндіріледі. Анықталған селен-күкірт жүйесіндегі балқымалардың булануы парциалды термодинамикалық функциялардың пайда болуы және интегралды константасы термодинамикалық есептеулерде қолданылуы мүмкін, сонымен қоса физика-химиялық және термодинамикалық шамалардың анықтамалық мәліметтер базасын толықтырады.

Түйін сөздер: күкірт, селен, бу қысымы, белсенділік, энтропия, энтальпия, парциалды функциялар, интегралды функциялар, араласу, булану.

Summary

On the basis of temperature and concentration dependences of partial pressure of saturated vapor of components of selenium-sulfur system and their activities in the liquid condensed phase thermodynamic functions of mixing and evaporation of the alloys are determined. The thermodynamic activity of sulfur in Se-S system is obtained on the basis of the value of a partial vapor pressure as ratio of the value of vapor pressure over an alloy to value of vapor pressure over pure component. The system is characterized by a strong negative deviation from the idealness. Partial and integral mixing enthalpy changes are negative in all concentration range, that is, the formation of liquid solutions of selenium-sulfur comes with heat elimination. The minimum on the curve of mixing integral enthalpy change is -9.67 kJ/mol. Change of entropy of alloys formation has positive and insignificant value, a maximum corresponds to 2.01 J/(mol·K). Extremum on the curve corresponds to the cumulative change of the Se_3S_7 composition, which is consistent with an earlier data obtained by mass spectrometric studies. The concentration dependences of the enthalpy and entropy of vaporization have a complicated shape that is apparently conditioned by the variety of the molecular composition of liquid solutions and the vapor phase. Determined partial thermodynamic functions of formation and evaporation of melts of selenium-sulfur system and integrated constants can be used in thermodynamic calculations, and also to enrich physicochemical and reference data base of thermodynamic quantities.

Key words: sulfur, selenium, vapor pressure, activity, entropy, enthalpy, partial functions, integrated functions, mixture, evaporation.

Поступила 28.12.2015