

Н.М. БУРАБАЕВА, В.Н. ВОЛОДИН, С.А. ТРЕБУХОВ, А.К. КАСЫМЖАНОВА**АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения», Алматы, *nuri_eng@mail.ru***ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ
И ПАРОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ ОЛОВО-СЕЛЕН**

На основании величин парциального давления насыщенного пара компонентов, составляющих систему олово-селен, и активности их в жидкой конденсированной фазе определены парциальные и интегральные функции смешения и испарения сплавов. Образование сплавов в квазибинарной системе Sn-SnSe идет с поглощением тепла, в системе SnSe-Se процесс протекает экзотермично. Образование сплавов вблизи селенового края диаграммы состояния сопровождается некоторым упорядочением атомов – интегральная и парциальная энтропия смешения отрицательны. Изменение свободной энергии смешения системы олово-селен имеет знакопеременный характер: положительное отклонение в интервале концентраций 0-0,5 ат. долей селена и отрицательный в системе SnSe-Se. Положительное отклонение функции свидетельствует о нестабильности жидких сплавов, а изменение кривизны линии зависимости от состава на обратную в интервале 1093-1273 К подтверждает наличие области расслаивания жидких растворов. Фрагментарные зависимости свободной энергии смешения от состава в системе SnSe-Se при различных температурах (950-1153 К) практически совпадают и образуют кривую с минимумом 11,25÷11,23 кДж/моль при 0,80 ат. долей Se. На кривой энтальпии испарения моноселенида олова от состава отмечен интервал постоянных значений, обусловленный влиянием области расслаивания в системе Sn-SnSe.

Ключевые слова: олово, селен, давление пара, энтропия, энтальпия, парциальные функции, интегральные функции, свободная энергия Гиббса, испарение

Введение. Целью настоящего исследования являлся расчет термодинамических функций жидкой и паровой фаз в системе олово-селен на основании определенных нами величин давления пара компонентов, составляющих систему. Актуальность обусловлена отсутствием подобных исследований по фазовому равновесию жидкость-пар, применительно к металлическим системам и системам металл - не металл. Исследования подобного рода являются фундаментальными в области физической химии и для указанной системы проведены впервые.

Сведения о давлении пара над жидкими сплавами системы олово-селен ограничены упоминанием в работе [1] о проведении подобного исследования в интервале концентраций 0-0,25 ат. долей. Se. Величины давления пара и его состав над жидкими диселенидом (SnSe_2) и моноселенидом олова (SnSe) не определены. Имеются сведения об исследовании квазибинарных систем, в составе которых имеется селенид олова [2].

При анализе литературных данных, информации по давлению пара, касающейся указанной системы за последние два десятилетия не обнаружено. То есть равновесие жидкость-пар в системе практически не изучено, а термодинамические функции не определены, что обуславливает актуальность исследования.

Термодинамические исследования системы посвящены в основном изучению твердого селенида олова. В исследовании [1] определено давление насыщенного пара селенида олова при 569-647 °С, представленное в виде зависимости $\lg p_{\text{SnSe}}$ [мм рт.ст.] = $8,696 - 9186,6 \cdot T^{-1}$, и определена теплота су-

блимации, равная 175,7 кДж/моль. Авторами [3] методом Кнудсена определено давление пара SnSe при 793-853 К и рассчитана энтальпия сублимации, равная 210,7 кДж/моль при нормальных условиях. В исследовании [4] уточнена диаграмма состояния системы олово-селен в интервале концентраций 0,4-1 атомных долей (ат. доли) селена и приведена методика синтеза диселенида олова (SnSe_2) в кварцевых ампулах с выдержкой при 750-800 °С в течение 3-4 часов и медленным охлаждением во избежание диссоциации в расплаве. Изучением диссоциации высших сульфидов олова занимались авторы работы [5], где установлено, что конечным продуктом диссоциации при температурах выше 650 °С является моноселенид олова SnSe. В работе [6] давление пара определено торсионным методом Лэнгмюра при 726-879 К. Энтальпия сублимации найдена равной 220,9 кДж/моль. Авторами [7] определены теплота плавления селенидов и теллуридов олова и свинца. В [8] методом высокотемпературной калориметрии определена теплота образования жидкого селенида олова при 1243 К, равная 41,4 кДж/моль.

Сведения о давлении и составе пара над твердым селенидом олова обобщены в [9, 10]. В указанных работах систематизированы данные о халькогенидах металлов по величине и составу пара. Установлено, что пар над твердым селенидом олова представлен в основном молекулами SnSe. Димеры Sn_2Se_2 , а также Se_2 содержатся в паре в незначительных количествах: при 997-979 К по отношению к SnSe 0,4 и 0,01 % соответственно.

Методика расчета термодинамических функций. При проведении исследования диаграмму состояния олово-селен рассматривали как две

самостоятельные бинарные: Sn-SnSe и SnSe-Se. 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 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:

$$\Delta \bar{G}_i^{\text{смеш}} = RT \ln a_i \quad (1)$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_i^{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_P = -\Delta \bar{S}_i^{\text{смеш}}, \quad (2)$$

и далее значение парциальной энтальпии смешения ($\Delta \bar{H}_i^{\text{смеш}}$)

$$\Delta \bar{H}_i^{\text{смеш}} = \Delta \bar{G}_i^{\text{смеш}} + T \Delta \bar{S}_i^{\text{смеш}}, \quad (3)$$

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

$$\Delta \Phi_{\text{Sn-Se}}^{\text{смеш}} = \sum (x_i \bar{\Phi}_i^{\text{смеш}}) \quad (4)$$

Термодинамические функции испарения найдены на основании зависимости парциальной свободной энергии испарения ($\Delta \bar{F}_i$) компонента от его парциального давления (p_i) над сплавами:

$$\Delta \bar{F}_i = -RT \ln p_i, \quad (5)$$

Далее парциальные энтропия и энтальпия испарения определены аналогично функциям смешения.

Обсуждение результатов. Определенные таким образом парциальные и интегральные величины энтропии и энтальпии испарения приведены на рисунках 1 и 2.

Образование сплавов в квазибинарной системе Sn-SnSe идет с поглощением тепла, в системе SnSe-Se процесс протекает экзотермично. Зависимость интегральной энтальпии смешения имеет экстремумы: максимум 23,0 кДж/моль при 0,2 ат. долей и минимум (-12,4 кДж/моль) при 0,9 ат. доли Se в сплаве.

Образование сплавов вблизи селенового края диаграммы состояния сопровождается некоторым упорядочением атомов – интегральная и парциальная энтропия смешения отрицательны. Зависимость интегральной энтропии смешения сплавов системы Sn-Se имеет максимумы 12,4 и 2,0 Дж/(моль·К) при 0,3 и 0,7 ат. доли Se в сплаве, то есть наблюдается некоторое разупорядочение атомов и молекул Sn, SnSe и SnSe, Se (соответственно), и минимум (-3,5 Дж/(моль·К) при 0,9 ат. доли Se, по-видимому, вследствие образования SnSe.

Изменение свободной энергии смешения системы олово-селен ($\Delta G_{\text{Sn-Se}}^{\text{смеш}}$) имеет знакопеременный характер (рисунок 3): положительное отклонение в интервале концентраций 0-0,50 ат. доли селена и отрицательное в системе SnSe-Se.

Положительное отклонение функции свидетельствует о нестабильности жидких сплавов, а изменение кривизны линии зависимости от состава на обратную в интервале температур 1093-1273 К подтверждает наличие области расслаивания жидких растворов.

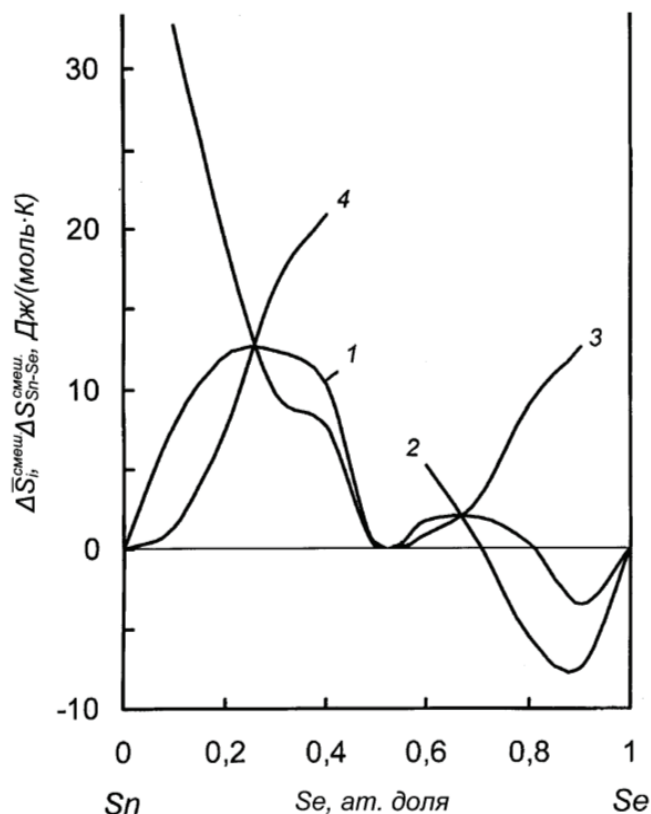


Рисунок 1 – Влияние концентрации селена на изменение энтропии смешения в системе олово-селен: 1- интегральная энтропия; парциальная энтропия: 2 - селена; 3 – моноселенида олова; 4 – олова

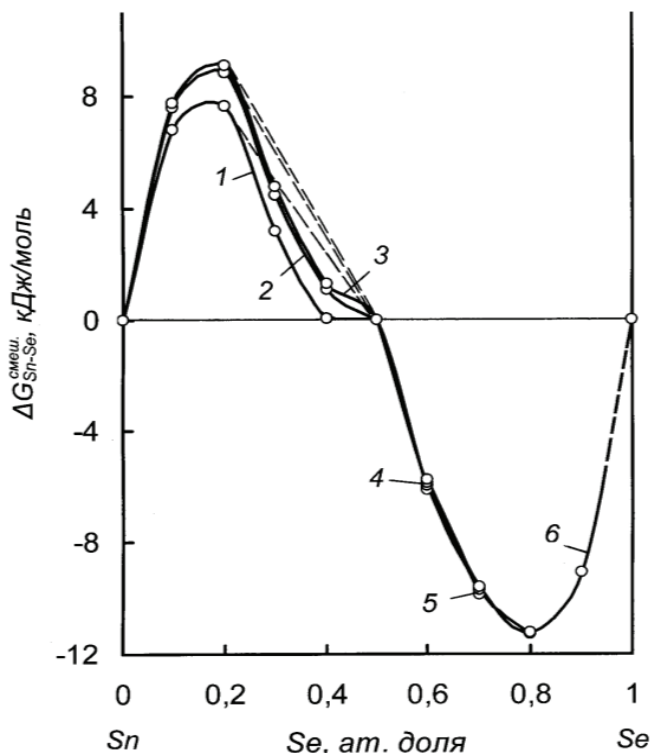


Рисунок 2 – Влияние концентрации селена на изменение энтальпии смешения в системе олово-селен: 1 - интегральной; 2 - парциальной селена; 3 – то же моноселенида олова; 4 – то же олова

Максимум 9,8 кДж/моль соответствует составу сплава с 0,2 ат. доли Se, минимум (в поле существования жидких сплавов) -11,25 кДж/моль (при 1000 К). Следует отметить, что фрагментарные зависимости $\Delta G_{Sn-Se}^{смеш}$ от состава в системе SnSe-Se при различных температурах (950-1153 К) практически совпадают и образуют кривую с минимумом 11,25÷11,23 кДж/моль при 0,80 ат. доли Se.

Парциальные энтальпии испарения селена ($\Delta \bar{H}_{Se}^{ucn}$), селенида олова ($\Delta \bar{H}_{SnSe}^{ucn}$), олова ($\Delta \bar{H}_{Sn}^{ucn}$) и интегральная системы SnSe ($\Delta \bar{H}_{Sn-Se}^{ucn}$) приведены в таблице 1 и соответствуют концентрационным зависимостям:

Таблица 1. - Изменение энтальпии испарения в системе олово-селен

Состав сплава, ат. доля		Парциальная энтальпия испарения селена, кДж/моль	Парциальная энтальпия испарения селенида олова, кДж/моль	Парциальная энтальпия испарения олова, кДж/моль	Интегральная энтальпия испарения, кДж/моль
селен	олово				
0	1	-	-	295,96	295,96
0,1	0,9	-	142,66	284,09	255,80
0,2	0,8	-	157,03	279,69	225,83
0,3	0,7	-	167,97	261,11	205,22
0,4	0,6	-	170,30	262,22	188,68
0,5	0,5	-	178,36	-	178,36

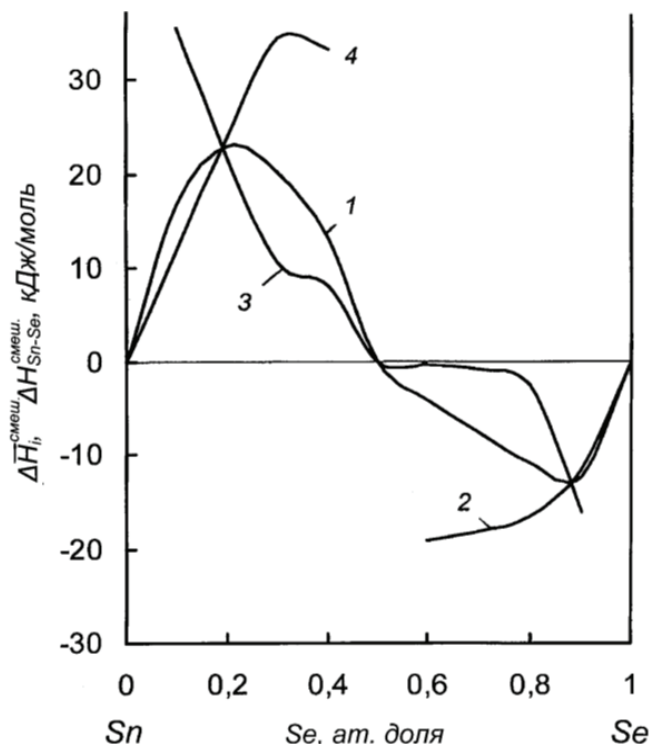


Рисунок 3 – Влияние концентрации селена на изменение свободной энергии смешения системы олово-селен от состава при температуре, К: 1 - 1273; 2 - 1173; 3 - 1093; 4 - 1153; 5 - 1073; 6 - 950

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{Se}^{ucn} &= -486,67x_{Se}^3 + 993,14x_{Se}^2 - 683,06x_{Se} + 276,6, \text{ кДж/моль (для } 0,5 < x_{Se} < 1), \\ \Delta \bar{H}_{SnSe}^{ucn} &= 283,92x_{Se}^3 - 477,22x_{Se}^2 + 282,25x_{Se} + 118,25, \text{ кДж/моль (для } 0 < x_{Se} < 1), \\ \Delta \bar{H}_{Sn}^{ucn} &= 951,28x_{Se}^3 - 475,13x_{Se}^2 - 48,51x_{Se} + 295,96, \text{ кДж/моль (для } 0 < x_{Se} < 0,5), \\ \Delta \bar{H}_{Sn-Se}^{ucn} &= -352,16x_{Se}^3 + 614x_{Se}^2 - 456,77x_{Se} + 295,96, \text{ кДж/моль (для } 0 < x_{Se} < 1), \end{aligned}$$

где x_{Se} – атомная доля селена в сплаве при условии $x_{Se} = 1 - x_{Sn}$.

0,6	0,4	119,17	178,67	-	166,77
0,7	0,3	118,17	179,08	-	154,72
0,8	0,2	116,58	180,85	-	142,29
0,9	0,1	111,51	194,36	-	128,08
1	0	100,01	-	-	100,01

Величины парциальных энтропий компонентов и интегральной энтропии испарения системы Sn-Se отображены на рисунке 4.

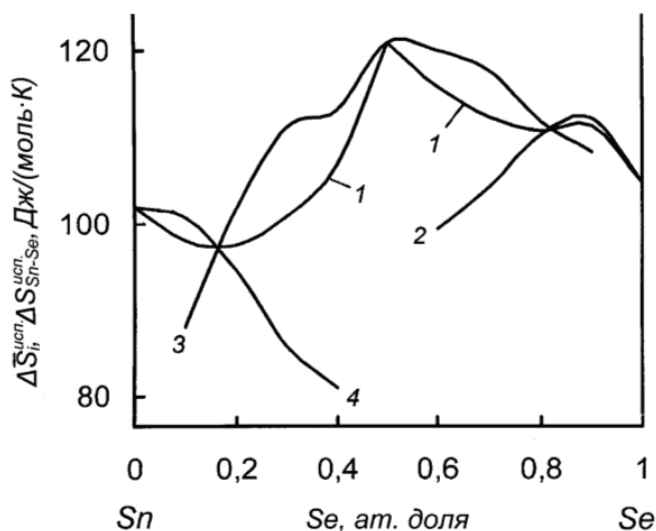


Рисунок 4 - Влияние концентрации селена на изменение энтропии испарения в системе олово-селен: 1 - интегральной; 2 - парциальной селена; 3 – то же моноселенида олова; 4 – то же олова

При анализе концентрационных зависимостей на кривой энтальпии испарения моноселенида олова от состава отмечен горизонтальный участок (некоторый интервал постоянных значений изменения парциальной энтропии испарения SnSe), что обусловлено, по нашему мнению, влиянием области расслаивания жидких растворов в системе Sn-SnSe, в которой верхним слоем является сплав на основе моноселенида олова. Малый концентрационный интервал постоянных величин $\Delta \bar{S}_{SnSe}^{исп}$ свидетельствует о близости границы поля $\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ на диаграмме состояния к кривой температуры кипения растворов.

Выводы. На основании величин давления пара селена и селенида олова определены термодинамические функции жидкой и паровой фаз системы олово-селен, на основании которых рассчитаны границы фазовых переходов жидкость-пар при атмосферном и низком давлении, позволяющие судить о поведении составляющих при испарении в вакууме. Большая величина давления пара селена по отношению к селениду олова и давления пара моноселенида олова по отношению к олову свидетельствуют о возможных затруднениях, вызванных кристаллизацией твердой

фазы при дистилляционной очистке селена и об отсутствии таковых при рафинировании олова.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Chikara Hirayama, Yoshio Ichikawa, De Roo A.M. Vapor pressures of tin selenide and tin telluride // J. Phys. Chem. 1963. - V.67. № 5. - P.1039-1042.
- 2 Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости системы олово-селен // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1966. - Т.2. № 7. - С.1186-1189.
- 3 Герасимов Я.И., Круглова Е.В., Розенблюм Н.Д. Термическая диссоциация высших сульфидов олова // Ж. общ. химии. - 1937. - Т.7. № 10. - С.1520-1524.
- 4 Blair R.C., Munir Z.A. Sublimation coefficient of tin selenide // J. Amer. Ceram. Soc. - 1970. - V.53. № 6. - P.301-303.
- 5 Петухов А.П., Корнев Б.Ф., Головченко В.В. Теплоты плавления PbSe, PbTe, SnSe и SnTe // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1980. - Т.16. №2. - С.358-359.
- 6 Kotchi K.P., Castanet R., Mathieu J.-C. Etude thermodynamique des alliages Pb-Se, Sn-Se et Pb-Se-Sn // Z. Metallk. - 1988. - Bd.79. H.2. - S.102-108.
- 7 Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. - М.: Наука, 1978. - 112с.
- 8 Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. - Алма-Ата: Наука. 1978. - 272 с.
- 9 Нестерова Я.М., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара твердых селенида и теллурида олова // Ж. неорг. химии. - 1961. - Т.6. № 9. - С.2014-2018.
- 10 Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. Solid – liquid equilibria in the quasi-binary thallium (I) selenide – (IV) selenide system // J. Alloys and Compounds. - 2009. - V.33. Is. 3. - P. 545-549.
- 11 Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, -1980. -С.219.

REFERENCES

- 1 Chikara Hirayama, Yoshio Ichikawa, De Roo A.M. J. Phys. Chem. 1963. 67, 5. 1039-1042 (in Eng.).
- 2 Karahanova M.I., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. Izv. AN SSSR. Neorg. materialy. 1966. 2, 7. 1186-1189 (in Russ.).
- 3 Gerasimov Ya.I., Kruglova E.V., Rozenblyum N.D. Zh. obshch. khimii. 1937. 7,10. 1520-1524 (in Russ.).
- 4 Blair R.C., Munir Z.A. J. Amer. Ceram. Soc. 1970. 53, 6. 301-303 (in Eng.).
- 5 Petukhov A.P., Kornev B.F., Golovchenko V.V. Izv. AN SSSR. Neorg. materialy. 1980. 16, 2. 358-359 (in Russ.).
- 6 Kotchi K.P., Castanet R., Mathieu J.-C. Z. Metallk. 1988. 79, 2. 102-108 (in Germ.).
- 7 Novoselova A.V., Pashinkin A.S. Davlenie para letuchikh khal'kogenidov metallov. M.: Nauka, 1978. 112 (in Russ.).

8 Vanyukov A.V., Isakova R.A., Bystrov V.P. *Termicheskaya dissotsiatsiya sul'fidov metallov*. Alma-Ata: Nauka. **1978**. 272 (in Russ.).

9 Nesterova Ya.M., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. *Zh. neorg. khimii*. **1961**. 6, 9. 2014-2018 (in Russ.).

10 Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. *J. Alloys and Compounds*. **2009**. 33, 3, 545-549 (in Eng).

11. Glazov V.M., Lazarev V.B., Zharov V.V. *Fazovye diagrammy prostyh veshchestv*. M.: Nauka. **1980**. 219 (in Russ.).

Түйіндеме

Қалайы-селен жүйесін құрайтын компоненттердің қаныққан парциалды бу қысымының шамасының негізінде және олардың сұйық конденсірленген фазада белсенді болуы үшін балқымалардың ұшуы мен араласуының парциалды және интегралды функциялары анықталған. Sn-SnSe квазибинарлы жүйесінде балқымалардың құрылуы жылудың жұтылуымен жүреді, ал SnSe-Se жүйесінде үрдіс экзотермиялы жүреді. Селенді күй диаграммасының шетіндегі балқымалардың құрылуында кейбір атомдарды реттеуде – интегралды және парциалды араласу энтропиясы теріс. Қалайы-селен жүйесінің араласуында ерікті қуаттың өзгеруі таңба өзгергіштігінің мынадай мінездемесі болады: SnSe-Se жүйесінде теріс және селеннің концентрациясының 0-50 ат. % аралығында оң ауытқу. Сұйық балқымалардың тұрақсыздығына оң ауытқу функцияларына айғақ, ал сызықтың қисықтығының өзгеруі құрамнан кері қарай тәуелділігі 1093-1273 К аралығында сұйық ерітінділердің қабаттануының бар екенін дәлелдейді. Араласудың бос қуатының SnSe-Se жүйесінің құрамынан фрагменталды тәуелділігі әр түрлі температураларда (950-1153 К) Se 80 ат. % $11,25 \div 11,23$ кДж/моль минимумда пайда болатын қисықпен сәйкес келеді. Sn-SnSe жүйесіндегі қабаттану аймағында айтулы ықпалмен жүретін құрамнан қалайы моноселенидінің ұшының қисық энтальпиясының тұрақты мән интервалы белгіленді.

Түйін сөздер: қалайы, селен, бу қысымы, белсенділік, энтропия, энтальпия, парциалды атқарым, интегралды атқарым, Гиббстің ерікті қуаты, жылжу, булану

Summary

The partial and integrated functions for alloys mixing and evaporation are determined on the basis of values of partial pressure of saturated vapor of the components, forming system tin-selenium, and their activity in the liquid condensed phase. Alloys formation in the quasi-binary system Sn-SnSe proceeds with heat absorption, in the system SnSe-Se process is exothermic. Alloys formation near the selenium edge of the state diagram is accompanied by some ordering of atoms - the integral and partial mixing entropy is negative. The change in free energy of mixing for tin-selenium system has alternating character: positive deviation in the concentration range 0-50 at. % of selenium and negative in the system SnSe-Se. Positive deviation of function indicates instability of liquid alloys, and the change of curvature of the line depending on the composition to the inverse in the range 1093-1273 K confirms separation region of liquid solutions. Fragmentary dependences of the free energy of mixing on the composition in SnSe-Se system at different temperatures (950-1153 K) substantially coincide and form a curve with a minimum of $11,25 \div 11,23$ kJ/mol at 80 atm. % Se. Interval of constant values due to the influence of the separation region in the system Sn-SnSe was marked on the curve of enthalpy of tin monoselenide vaporization from composition.

Keywords: tin, selenium, vapor pressure, entropy, enthalpy, partial functions, integrated functions, Gibbs free energy, evaporation

Поступила 14.11.2013.

УДК: 669. 4'776:536.777

Комплексное использование
минерального сырья. 2014. №1

В.Н. ВОЛОДИН, Н.М. БУРАБАЕВА*, С.А. ТРЕБУХОВ, А.К. КАСЫМЖАНОВА

АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения», Алматы, *nuri_eng@mail.ru

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОСТАВЛЯЮЩИХ В СИСТЕМЕ СЕЛЕНИД СВИНЦА - СЕЛЕН

В результате исследования методом точек кипения (изобарический вариант) впервые определены величины давления насыщенного пара над жидкими растворами двойной системы селенид свинца – селен. Давление пара над жидким селеном, определенное аналогичным методом для расчета термодинамической активности, соответствует зависимости: $\ln p_{Se} [\text{Па}] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$, что практически совпадает со справочными данными. Давление пара селенида свинца определено косвенным вариантом статического метода при температурах 1100-1200°C. В результате дистилляционного испарения селенида свинца и исследования конденсата рентгеновской дифрактометрией косвенно установлено, что жидкий селенид свинца испаряется конгруэнтно - пар представлен молекулами селенида свинца. Давление пара жидкого селенида свинца соответствует уравнению: $\ln p_{PbSe_{ж}} [\text{Па}] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1}$, где $p_{PbSe_{ж}}$ – давление пара жидкого селенида свинца. Давление пара компонентов в двойной системе представлено в виде температурно-концентрационных зависимостей, позволяющих определить термодинамические характеристики конденсированной и паровой фаз.

Ключевые слова: селен, селенид свинца, давление пара, конденсированная фаза, раствор, паровая фаза