

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.8

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ
СИСТЕМЫ ТелЛУРИД АЛЮМИНИЯ–ТЕЛЛУР**

© 2022 г. Н. М. Бурабаева^{а,*}, В. Н. Володин^а, С. А. Требухов^а, А. В. Ниценко^а, Ф. Тулеутай^а^а Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, 050010, Алматы, Казахстан

*e-mail: nuri_eng@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.

После доработки 27.08.2021 г.

Принята к публикации 30.08.2021 г.

Произведением величин суммарного давления, определенного методом измерения точек кипения (изотермический вариант) при 700–1200°C (973–1473 К), на долю теллура в паровой фазе рассчитано парциальное давление пара теллура над расплавами системы Al_2Te_3 –Te. Численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема рассчитаны парциальное давление насыщенного пара теллурида алюминия над его расплавами с теллуrom, парциальные и интегральные термодинамические функции испарения расплавов системы теллурид алюминия–теллуr. Установлено, что давление насыщенного пара расплавленного теллурида алюминия соответствует зависимости: $\ln p_{Al_2Te_3}^o [Па] = 18.828 - 11865T^{-1}$. На основании величин парциального давления насыщенного пара компонентов рассчитаны термодинамические функции образования расплавов системы Al_2Te_3 –Te. Образование сплавов сопровождается увеличением беспорядка в системе в интервале доэвтектических концентраций Te с максимумом 5.8 Дж/(моль К) при ~74 ат. % Te и незначительным упорядочением в заэвтектических сплавах (–1.3 Дж/(моль К)). Образование сплавов на основе Al_2Te_3 идет с поглощением тепла с максимумом +4.22 кДж/моль при ~70 ат. % Te и экзотермично для расплавов на основе теллура –6.35 кДж/моль при ~94 ат. % Te. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о невозможности дистилляционного разделения системы Al_2Te_3 –Te на теллуr и теллурид дистилляцией в вакууме в одну операцию, а разрежение понижает коэффициент разделения Al_2Te_3 и Te.

Ключевые слова: давление пара, диаграмма состояния, энтальпия, энтропия

DOI: 10.31857/S0044453722020054

Количество термодинамических исследований, посвященных халькогенидам алюминия, по сравнению с аналогичными соединениями других металлов весьма незначительно [1], причем большая часть из них относится к системе алюминий – теллуr. Авторами [2] прямым определением теплоты взаимодействия металла с халькогенами в микробомбе найдена теплота образования сесквихалькогенидов алюминия, для соединения с теллуrom –326.3 ± 21 кДж/моль. Близкая величина энтальпии образования теллурида алюминия (–318.8 ± 4 кДж/моль) на основании калориметрических измерений получена в работе [3]. Согласно ориентировочному расчету [4], теплота образования газообразного Al_2Te_3 составила –364 кДж/моль.

Масс-спектрометрическими исследованиями [5] состава паровой фазы над теллуридом алюминия установлено наличие пиков ионов $AlTe^+$, Al_2Te^+ , $Al_2Te_2^+$ и $AlTe_2^+$ с невысокой относительной

интенсивностью и найдены энтальпии и энтропии образования соединений указанного состава при температуре 1292 К (1019°C). Энергия диссоциации AlS определена равной 359.8 ± 12.6 кДж/моль.

Группой авторов калориметрическим методом [6] определены энтальпии образования и плавления сплавов с концентрацией до 70 ат. % Te и установлен конгруэнтный характер плавления Al_2Te_3 . Позднее с использованием метода дифференциального термического анализа [7] установлено наличие области расслоения жидких растворов. Масс-спектрометрические исследования и значения энтальпий образования, полученные в этом же исследовании подтвердили наличие двух жидких фаз.

При определении величины давления и состава пара масс-спектроскопическим, статическим и торсионно-эффузионными методами в исследовании [8] при 538–760 К установлено, что единственной составляющей газовой фазы над кри-

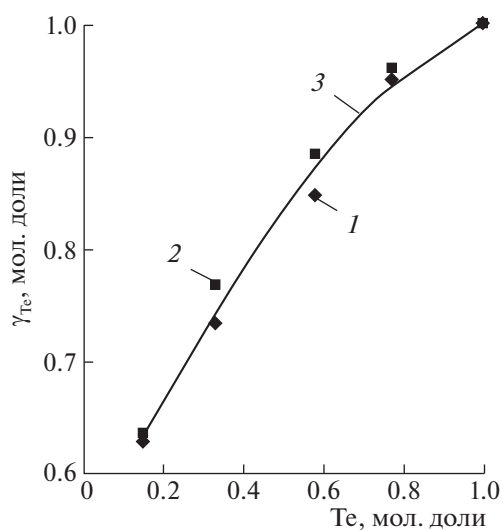


Рис. 1. Зависимость содержания Te в паре (y_{Te}) от состава сплава при 1173 (1) и 1253 К (2); 3 – расчетное среднее.

сталлическим Al_2Te_3 является Te_2 , а температурная зависимость давления диссоциации (\bar{p}_{Te_2}) оказалась равной $\lg \bar{p}_{Te_2}$ [кПа] = $(5.079 \pm 0.297) - (8270 \pm 152)T^{-1}$, где T – температура, К.

Авторами [9] с использованием метода измерения электродвижущих сил концентрационных цепей при 700–820 К (427–547°C) определены парциальные и интегральные термодинамические функции металлов для сплавов системы алюминий–теллур, содержащих до 20 ат. % Te. В работе [10] при изучении фазовых равновесий в системе Al–Te обнаружено наличие сверхструктуры в соединении $\alpha-Al_2Te_3$. Авторами [11] приведены избыточные термодинамические функции в интервале концентраций 0–60 ат. % теллура для 1190 К (917°C), свидетельствующие об очень малых величинах его термодинамической активности. Исследование [12] посвящено термодинамическому моделированию и оптимизации системы Al–Te на основании и с использованием ранее выполненных экспериментов, в том числе в [6, 7].

Более поздних публикаций, касающихся изучения термодинамики системы алюминий–теллур не обнаружено. Из анализа результатов исследований, изложенных выше, вытекает явная недостаточность сведений о системе алюминий–теллур применительно к технологиям очистки теллура физическими и физико-химическими методами. При рассмотрении системы Al–Te в целом отмечены конгруэнтный характер плавления и существования теллурида алюминия в растворе [6], весьма малая величина активности Te в жидкой фазе при концентрациях 0–60 ат. %, что, по-видимому, относится к элементу, полученному

в результате диссоциации Al_2Te_3 , а также малая величина давления диссоциации при температуре плавления 1168 К (895°C) – 9.97×10^{-3} кПа (расчитано нами по данным [8]). Это, а также значительная величина свободной энергии образования теллурида алюминия, дает основание предполагать конгруэнтный характер испарения соединения. В этой связи систему Al–Te можно рассматривать как две частные Al– Al_2Te_3 и Al_2Te_3 –Te.

Цель настоящего исследования – определение термодинамических функций образования и испарения сплавов частной системы Al_2Te_3 –Te, а также определение границ полей сосуществования расплавов и пара при атмосферном и низком давлениях, позволяющих определить состав конденсата в дистилляционном процессе в равновесных условиях [13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РАСЧЕТОВ

Величины термодинамических функций образования расплавов теллура и теллурида алюминия определены на основании величин активностей компонентов (a_i), найденных как отношение парциального давления пара над раствором к давлению пара над этим же элементом или соединением. Величины термодинамических функций испарения расплавов системы теллурид алюминия–теллур и расчет границ фазовых переходов жидкость–пар найдены на основании парциальных величин давления насыщенного пара компонентов. При этом за температуру кипения расплава принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений пара теллура и теллурида равна атмосферному или другому низкому давлению (6.67 кПа). Интегральные характеристики определены суммированием долей парциальных функций.

В связи с тем, что давление пара теллура и теллурида алюминия сопоставимы по величине, вначале статическим методом определено содержание Te (y_{Te}) в паровой фазе химическим анализом конденсата (рис. 1), при этом содержание алюминия в конденсате отнесено к фазе Al_2Te_3 .

Вследствие близости данных, определенных при разных температурах (1173 и 1253 К) состав пара принят средним и описан для удобства последующих расчетов зависимостью:

$$\ln y_{Te} [\text{мол. доли}] = 0.183x_{Te}^3 - 0.817x_{Te}^2 + 1.26x_{Te} - 0.626.$$

Далее произведением величины суммарного давления ($p_{\text{сум}}$) на долю более летучего компонента – теллура (y_{Te}) рассчитано парциальное давление

теллура (\bar{p}_{Te}) над жидкими сплавами: $\bar{p}_{\text{Te}} = p_{\text{сум}} y_{\text{Te}}$ или $\ln \bar{p}_{\text{Te}} = \ln p_{\text{сум}} + \ln y_{\text{Te}}$.

Для определения величины суммарного давления пара над расплавами теллура и теллурида алюминия использован метод точек кипения (изотермический вариант), подробно изложенный в [14], в основу которого положено значительное увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого вещества при понижении давления над расплавом при заданной температуре.

Температурную зависимость суммарного давления пара ($p_{\text{сум}}$) для каждого из составов описывали уравнением аррениусовского типа. Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации теллура (x_{Te}) в сплаве, выраженной в мольных долях, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара $\ln p_{\text{сум}} = f(x_{\text{Te}}, T)$ при $0 \leq x_{\text{Te}} \leq 1$. Далее принимая во внимание, что $a_{\text{Te}} = 0$ при $x_{\text{Te}} = 0$ получали в соответствии с $\ln \bar{p}_{\text{Te}} = \ln p_{\text{сум}} + \ln y_{\text{Te}}$ температурно-концентрационную зависимость парциального давления насыщенного пара теллура.

Аналогичное уравнение зависимости парциального давления пара найдено для теллурида алюминия ($\bar{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$) [$\ln \bar{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3} = f(x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}, T)$], где $\bar{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3} = p_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\circ} \gamma_{\text{Al}_2\text{Te}_3} x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$, $p_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\circ}$ — давление насыщенного пара над теллуридом алюминия, $x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ — мольная доля соединения, $\gamma_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ — его коэффициент активности. Значение $\gamma_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ рассчитано интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема с использованием вспомогательной функции $\alpha_{\text{Te}} = \ln \gamma_{\text{Te}} / x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^2$, предложенной Даркеном [15, 16], которая после преобразования [17] связывает $\ln \gamma_{\text{Te}}$ и $\ln \gamma_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ в виде выражения, удобного для численного интегрирования:

$$\ln \gamma_{\text{Al}_2\text{Te}_3} = -\frac{\ln \gamma_{\text{Te}} x_{\text{Te}}}{x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}} + \int_{x_{\text{Te}}=0}^{x_{\text{Te}}} \frac{\ln \gamma_{\text{Te}}}{(1-x_{\text{Te}})^2} dx_{\text{Te}}. \quad (1)$$

Границы полей сосуществования расплава и пара рассчитывали на основании парциальных величин давления насыщенного пара составляющих сплава.

Состав паровой фазы (концентрацию теллура y_{Te} и теллурида алюминия — $y_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$) при температуре кипения определяли как

$$y_{\text{Te}}(y_{\text{Al}_2\text{Te}_3}) = \frac{n_{\text{Te}}(n_{\text{Al}_2\text{Te}_3})}{n_{\text{Te}} + n_{\text{Al}_2\text{Te}_3}} = \frac{\bar{p}_{\text{Te}}(\bar{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3})}{\bar{p}_{\text{Te}} + \bar{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}}, \quad (2)$$

где n_{Te} и $n_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ — число молей теллура и теллурида в паровой фазе.

Вследствие того, что с понижением давления от атмосферного (101325 Па) с переходом в высо-

кий вакуум (0.01 Па) изменение температуры фазового перехода составляет по нашим расчетам на основании исследования [18] 5.6×10^{-3} К, понижение температуры превращений конденсированной фазы при низком давлении (6.67 кПа) при построении диаграммы не учитывали. Величина давления, равная 6.67 кПа, обусловлена тем, что при большем разрежении границы поля сосуществования расплава и пара (Ж + П) накладываются на двухфазную область ($\text{Al}_2\text{Te}_3 + \text{Ж}$), и дистилляционный процесс будет сопровождаться выпадением кристаллической фазы Al_2Te_3 .

В качестве объекта исследования приготовлены сплавы, содержание теллура в которых (остальное алюминий) составило, мас. %: 87.65, 90.13, 92.74, 95.88 и 97.91 (60.00, 65.88, 72.98, 83.11 и 90.93 ат. % соответственно), или в пересчете на систему $0 \leq x_{\text{Te}} \leq 1$, мол. доли: 0.0, 0.1470, 0.3245, 0.5778 и 0.7708. Сплавы готовили нагревом соответствующих количеств теллура (99.99 мас. %) и алюминия (99.99 мас. %) до температуры 950°C, в запаянных кварцевых ампулах, из которых предварительно до давления 1 Па эвакуировали воздух, выдержкой при этой температуре 7–8 ч с перемешиванием встряхиванием и закалкой в воду.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины суммарного давления пара над расплавами, определенные экспериментально ($p_{\text{сум}}$) и рассчитанные по аппроксимирующему уравнению, а также величины парциального давления насыщенного пара теллура (\bar{p}_{Te}) и теллурида алюминия ($\bar{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$), рассчитанные указанным выше способом, приведены в табл. 1.

Общая погрешность измерений определена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры — 1%, взвешивания — 0.1%, давления 0.5%, химического анализа при определении состава пара — 1%, аппроксимации доли теллура в паровой фазе — 1.22%, аппроксимации экспериментальных данных — 4.91%, равной 8.73%.

Экспериментально определенные величины суммарного давления пара над жидкими сплавами описаны выражением:

$$\ln p_{\text{сум}} [\text{Па}] = (-39318x_{\text{Te}}^4 + 81927x_{\text{Te}}^3 - 41695x_{\text{Te}}^2 - 4173x_{\text{Te}} - 11049)T^{-1} + 21.986x_{\text{Te}}^4 - 42.638x_{\text{Te}}^3 + 14.232x_{\text{Te}}^2 + 11.039x_{\text{Te}} + 18.242,$$

здесь и далее $0 \leq x_{\text{Te}} \leq 1$.

Рассчитанные произведением величины суммарного давления на долю теллура в паре значе-

Таблица 1. Суммарное и парциальные давления пара теллура и теллурида алюминия над сплавами системы алюминий–теллур, кПа (Δ – погрешность)

Te (в сплаве), ат. %	T , К (°C)	$P_{\text{сум}}$ (опыт)	$P_{\text{сум}}$ (расчет)	\bar{P}_{Te} (расчет)	$\bar{P}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ (расчет)	Δ , %
60.00	1473 (1200)	46.40	47.72	–	47.72	–2.77
		49.06				+2.81
	1373 (1100)	27.52	26.54	–	26.54	+3.69
		26.73				+0.72
		25.43				–4.18
		5.73				6.08
1173 (900)	6.11	6.08	–	6.08	–0.49	
	6.42				+5.59	
	31.72				31.82	20.79
65.88	1273 (100)	31.15	31.82	20.79	11.79	–2.11
		33.86				+6.41
		5.54				5.24
	1073 (800)	5.31	5.24	3.42	2.11	+1.34
		4.88				–6.87
		17.64				18.17
72.98	1173 (900)	16.32	18.17	13.30	4.82	–10.18
		20.39				+12.22
		1.43				1.45
	973 (700)	1.50	1.45	1.06	0.69	+3.45
		1.35				–6.90
		21.85				21.86
83.11	1173 (900)	21.20	21.86	19.17	3.49	–3.02
		22.32				+2.10
		1.36				1.33
	973 (700)	1.36	1.33	1.17	0.61	+2.26
		1.23				–7.52
		30.19				30.16
90.83	1173 (900)	29.96	30.16	28.45	1.47	–0.66
		30.19				+0.10
		2.13				2.03
	973 (700)	2.13	2.03	1.91	0.20	+4.93
		1.81				–10.84
		13.73				13.72
100	1073 (800)	14.85	13.72	13.72	–	+8.24
		12.91				–5.90
		13.44				–2.04
		0.66				0.65
	873 (600)	0.83	0.65	0.65	–	+27.69
		0.59				–9.23
		0.54				–16.92

 $|\Delta|_{\text{сред}} = 4.91$

ния парциального давления насыщенного пара Те (\bar{p}_{Te}) аппроксимированы зависимостью:

$$\ln \bar{p}_{\text{Te}} [\text{Па}] = (-39318x_{\text{Te}}^4 + 81927x_{\text{Te}}^3 - 41695x_{\text{Te}}^2 - 4173x_{\text{Te}} - 11049)T^{-1} + 21.986x_{\text{Te}}^4 - 42.455x_{\text{Te}}^3 + 13.415x_{\text{Te}}^2 + 12.299x_{\text{Te}} + 17.616,$$

теллурида алюминия – представлены в виде уравнения:

$$\ln \bar{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3} [\text{Па}] = (-39318x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^4 + 127769x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^3 - 144839x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^2 + 62698x_{\text{Al}_2\text{Te}_3} - 18175 + 946 \ln x_{\text{Al}_2\text{Te}_3})T^{-1} + 29.198x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^4 - 93.17x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^3 + 103.617x_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^2 - 43.712x_{\text{Al}_2\text{Te}_3} + 22.895 + 0.194 \ln x_{\text{Al}_2\text{Te}_3},$$

здесь $0 \leq x_{\text{Al}_2\text{Te}_3} \leq 1$.

Давление насыщенного пара над жидким теллуридом алюминия определено соответствующим зависимости:

$$\ln p_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\circ} [\text{Па}] = -11865T^{-1} + 18.828,$$

давление пара теллура над элементом – $\ln p_{\text{Te}}^{\circ} [\text{Па}] = -14308T^{-1} + 22.861$, что практически совпадает (по температуре кипения) с аналогичной величиной в [19] и монографии [20], где для согласования данных, полученных разными методами, использовано нормированное по температуре и теплоте кипения распределение Больцмана.

Активности теллура и Al_2Te_3 при температуре выше температуры плавления теллурида (1173 К) и ниже температуры кипения Те (1253 К) приведены на рис. 2. Здесь и далее погрешности расчета термодинамических констант приняты равными общей погрешности при определении величин суммарного давления пара.

Систему отличает знакопеременное отклонение от закона Рауля отрицательное для обоих компонентов в области концентрации сплавов, прилегающих к теллуру, и положительное – к теллуриду, последнее свидетельствует о тенденции системы к расслоению. Прослеживается обшая для расплавов тенденция – стремление с ростом температуры к идеальному состоянию и умеренная зависимость коэффициента активности от температуры.

Концентрационные зависимости парциальных и интегральных энтропий и энтальпий смешения растворов системы $\text{Al}_2\text{Te}_3\text{--Te}$ представлены на рис. 3.

Образование сплавов в системе Te--Al сопровождается увеличением беспорядка в системе в интервале до эвтектических концентраций Те, достигая максимума 5.8 Дж/(моль К) при

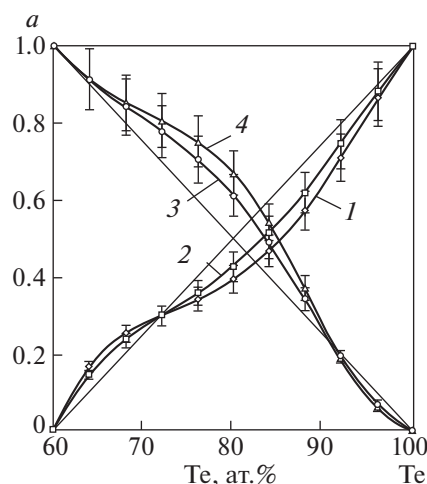


Рис. 2. Активности теллура (1, 2) и теллурида алюминия (3, 4) при 1173 (1, 4) и 1253 К (2, 3).

~74 ат. % Те. Для сплавов выше указанной концентрации наблюдается незначительное упорядочение: минимальная отрицательная величина интегральной энтропии смешения составляет величину -1.3 Дж/(моль К).

Энтальпия смешения знакопеременна и незначительна по величине. Образование сплавов на основе теллурида алюминия идет с поглощением тепла с максимумом $+4.22$ кДж/моль при ~70 ат. % Те и экзотермично для расплавов на основе теллура: -6.35 кДж/моль при ~94 ат. % Те и положительна во всем интервале концентраций расплавов, следовательно, образование растворов идет с поглощением тепла – эндотермично. Интегральная энтропия образования сплавов ($\Delta S_{\text{Al}_2\text{Te}_3\text{--Te}}^{\text{см}}$), выраженная через концентрацию теллура аппроксимирована выражением:

$$\Delta S_{\text{Al}_2\text{Te}_3\text{--Te}}^{\text{см}} = 57.808x_{\text{Te}}^4 - 42.138x_{\text{Te}}^3 - 63.106x_{\text{Te}}^2 + 47.436x_{\text{Te}}, \text{ Дж/(моль К)},$$

энтальпия:

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{Te}_3\text{--Te}}^{\text{см}} = 125.4x_{\text{Te}}^4 - 144.58x_{\text{Te}}^3 - 6.439x_{\text{Te}}^2 + 25.619x_{\text{Te}}, \text{ кДж/моль, где } 0 \leq x_{\text{Te}} \leq 1.$$

Парциальные энтальпии и энтропии испарения теллура и теллурида алюминия ($\Delta \bar{H}_{\text{Te}(\text{Al}_2\text{Te}_3)}^{\text{исп}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{Te}(\text{Al}_2\text{Te}_3)}^{\text{исп}}$) найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса ($\Delta \bar{G}_{\text{Te}(\text{Al}_2\text{Te}_3)} = -RT \ln \bar{p}_{\text{Te}(\text{Al}_2\text{Te}_3)}$) по температуре, интегральные – суммированием долей парциальных функций:

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{Te}_3\text{--Te}}^{\text{исп}} (\Delta S_{\text{Al}_2\text{Te}_3\text{--Te}}^{\text{исп}}) = x_{\text{Te}} \Delta \bar{H}_{\text{Te}}^{\text{исп}} (\Delta \bar{S}_{\text{Te}}^{\text{исп}}) + x_{\text{Al}_2\text{Te}_3} \Delta \bar{H}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\text{исп}} (\Delta \bar{S}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\text{исп}}).$$

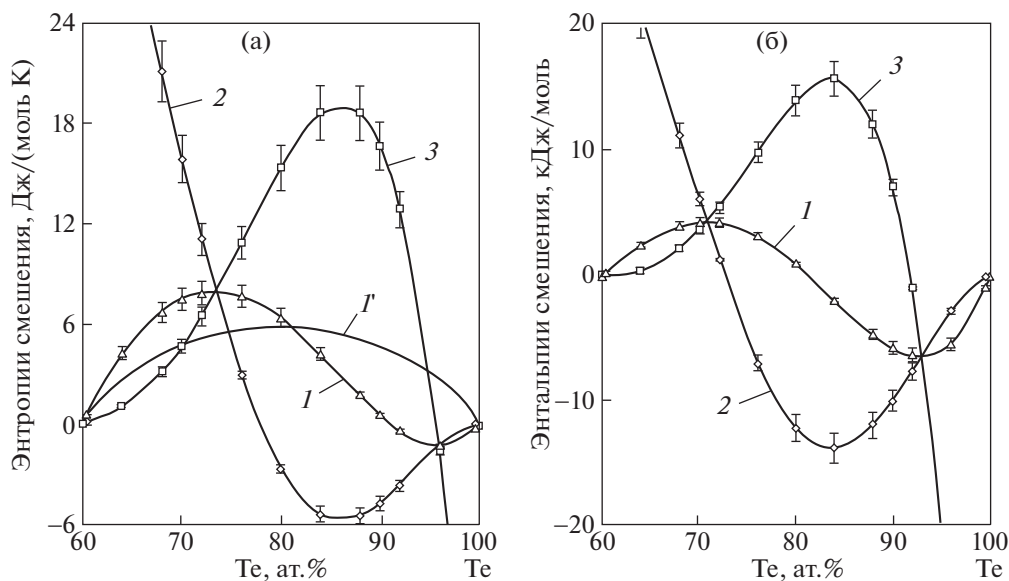


Рис. 3. Зависимости интегральных (I , I') и парциальных (2 , 3) энтропий (а) и энтальпий (б) смешения от состава сплава: 2 – теллура, 3 – теллурида алюминия; I – идеальной системы.

Величины термодинамических функций испарения расплавов системы теллурид алюминия–теллур сведены в табл. 2 и 3. Энтропия испарения Al_2Te_3 равна 60.71 ± 5.30 Дж/(моль К), что, в соответствии с правилом Трутона, свидетельствует о наличии ассоциатов в паровой фазе и косвенно подтверждает конгруэнтный характер испарения теллурида.

Зависимость интегральной энтропии смешения от состава нелинейна, величина ее уменьшается от теллурида к теллуру. Изменение интегральной энтальпии испарения имеет незначительный максимум (119.62 ± 10.44 кДж/моль), находящийся в пределах ошибки эксперимента, для состава, близкого к стехиометрии эвтектики.

Интегральная энтропия испарения сплавов ($\Delta S_{\text{Al}_2\text{Te}_3-\text{Te}}^{\text{исп}}$) соответствует уравнению ($0 \leq x_{\text{Te}} \leq 1$):

$$\Delta S_{\text{Al}_2\text{Te}_3-\text{Te}}^{\text{исп}} = -57.883x_{\text{Te}}^4 + 42.325x_{\text{Te}}^3 + 62.961x_{\text{Te}}^2 - 13.873x_{\text{Te}} + 60.71, \text{ Дж/(моль К)},$$

энтальпия ($\Delta H_{\text{Al}_2\text{Te}_3-\text{Te}}^{\text{исп}}$):

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{Te}_3-\text{Te}}^{\text{исп}} = -125.55x_{\text{Te}}^4 + 144.91x_{\text{Te}}^3 + 6.314x_{\text{Te}}^2 - 5.364x_{\text{Te}} + 98.65, \text{ кДж/моль}.$$

На основании температурно-концентрационных зависимостей парциального давления насыщенного пара теллура и теллурида алюминия рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара системы Al_2Te_3 –Te с дополнением диаграммы состояния, изучавшейся авторами [7, 8, 11, 21] и представленной в окончательном к настоящему времени виде [22], фазовыми переходами жидкость–пар при атмосферном (101.325 кПа) и низком давлении 6.67 кПа (рис. 4), представленной фрагментом. При низком давлении границы поля (Ж + П) выделены пунктиром.

Очевидно, что процесс дистилляционного разделения теллура и теллурида алюминия в одну стадию не представляется возможным из-за малого размера полей (Ж + П) по температуре. Для

Таблица 2. Парциальные и интегральная энтропии испарения расплавов теллура и теллурида алюминия, Дж/(моль К)

Состав сплава, ат. %		$\Delta \bar{S}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\text{исп}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Te}}^{\text{исп}}$	$\Delta S_{\text{Al}_2\text{Te}_3-\text{Te}}^{\text{исп}}$
Al	Te			
40	60	60.71 ± 5.30	—	60.71 ± 5.30
30	70	56.09 ± 4.90	78.41 ± 6.84	61.67 ± 5.38
20	80	45.41 ± 3.96	96.90 ± 8.46	71.16 ± 6.21
10	90	44.12 ± 3.85	99.00 ± 8.64	85.28 ± 7.44
0	100	—	94.24 ± 8.22	94.24 ± 8.22

Таблица 3. Парциальные и интегральная энтальпии испарения расплавов теллура и теллурида алюминия, кДж/моль

Состав сплава, ат. %		$\Delta \bar{H}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\text{исп}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Te}}^{\text{исп}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Al}_2\text{Te}_3-\text{Te}}^{\text{исп}}$
Al	Te			
40	60	98.65 ± 8.61	—	98.65 ± 8.61
30	70	95.06 ± 8.30	112.84 ± 9.85	99.51 ± 8.69
20	80	84.62 ± 7.39	131.16 ± 11.45	107.89 ± 9.42
10	90	91.64 ± 8.00	128.95 ± 11.25	119.62 ± 10.44
0	100	—	118.96 ± 10.38	118.96 ± 10.38

достижения конечного результата потребуется несколько циклов испарение—конденсация [13], причем понижение давления отрицательно влияет на возможность такого разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании произведения величин суммарного, определенного методом точек кипения (изотермический вариант) при 700–1200°C (973–1473 К) давления на долю теллура в паровой фазе, найденную статическим методом, рассчитано парциальное давление пара теллура над расплавами системы Al_2Te_3 —Te. Численным интегрированием уравнения Гиббса—Дюгема, рассчитаны парциальное давление насыщенного пара теллурида алюминия над его расплавами с теллуrom, парциальные и интегральные термодинамические функции испарения расплавов системы теллурид

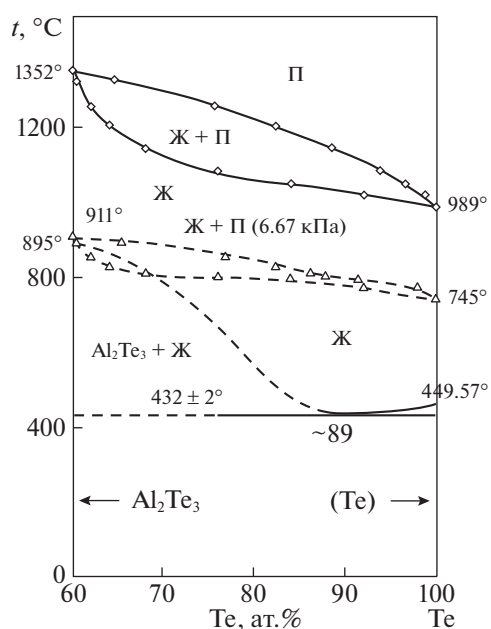
алюминия—теллур. Давление насыщенного пара расплавленного теллурида алюминия соответствует зависимости: $\ln p_{\text{Al}_2\text{Te}_3}^{\circ} [\text{Па}] = 18.828 - 11865T^{-1}$. Энтропия испарения Al_2Te_3 (60.71 ± 3.37 Дж/(моль К)) косвенно подтверждает конгруэнтный характер испарения теллурида алюминия вследствие наличия ассоциатов в паровой фазе.

На основании величин давления насыщенного пара компонентов определены термодинамические активности компонентов сплава и рассчитаны термодинамические функции образования расплавов системы Al_2Te_3 —Te. Установлено, что образование сплавов сопровождается увеличением беспорядка в системе в интервале доэвтектических концентраций Te с максимумом 5.8 Дж/(моль К) при ~74 ат. % Te и незначительным упорядочением в заэвтектических сплавах (–1.3 Дж/(моль К)). Образование сплавов на основе теллурида алюминия идет с поглощением тепла с максимумом +4.22 кДж/моль при ~70 ат. % Te и экзотермично для расплавов на основе теллура: –6.35 кДж/моль при ~94 ат. % Te. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о невозможности разделения системы Al_2Te_3 —Te на теллур и теллурид дистилляцией в вакууме в одну операцию, причем в вакууме коэффициент разделения компонентов уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселова А.В., Пашилкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978. 112 с.
2. Капустинский А.Ф., Голутвин Ю.М. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1951. № 2. С. 192.
3. Joël H.A., Schneider A. // Naturwissenschaften. 1967. Jg. 54. H. 22. S. 587.
4. Gallow Dr.G. // Angew. Chem. 1956. Jg. 68. № 16. S. 521.


Рис. 4. Фрагмент диаграммы состояния системы алюминий—теллур.

5. *Ficalora P.J., Hastie J.W., Margrave J.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1660.
6. *Said H., Castanet R., Kehiaian H.V.* // J. Less-Comm. Met. 1976. V. 46. № 2. P. 209.
7. *Said H., Chastel R., Bergman C., Castanet R.* // Z. Metallkunde. 1981. Bd. 72. H. 5. S. 360.
8. *Ferro D., Nappi B.M., Balducci G., Placente Vol.* // Thermochim. Acta. 1980. V. 35. P. 35.
9. *Blot J., Rogez J., Castanet R.* // J. Less-Comm. Met. 1986. V. 118. P. 67.
10. *Kniep R., Blees P.* // Z. Naturforsch. 1988. Bd. 43b. S. 182.
11. *Prabhu N., Howe J.M.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. № 2. P. 202.
12. *Oh C.-S., Lee D.N.* // CALPHAD. 1993. V. 17. № 2. P. 175.
13. *Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E.* // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2011. № 1. P. 19.
14. *Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 8. P. 1526.
15. *Darken L.S., Gurry R.W.* Physical Chemistry of Metals. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company. INC, 1953. 570 p.
16. *Rao Y.K.* // Met. Trans. 1983. V. B14. № 1–4. P. 308.
17. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Metallurgia, 1987. 240 с.
18. *Clark J.B., Richter P.W.* // High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot, 1979. V. 1. Oxford. 1980. P. 363–371.
19. *Yong Nian Dai, Bing Yang.* Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press. 2000. V. 3. P. 516.
20. *Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Осанов Е.А., Саркенов Б.* Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. 304 с.
21. *Despande N.U., Ray K.K., Mallik A.K.* // Trans. Indian Inst. Met. 1984. V. 37. № 6. P. 715.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.