

Л. М. ВИНОГРАДОВ, Г. Ф. ПИНАЕВ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА СЕРНИСТЫМ ГАЗОМ

Из проведенного ранее термодинамического анализа реакций восстановления двуокиси селена сернистым газом [1—6] следует, что в отсутствии водяных паров при температурах выше 273°K восстановление двуокиси селена до элементарного селена маловероятно, тогда как при наличии даже следовых количеств воды это взаимодействие оказывается возможным в интервале температур 273—523°K.

Однако эти выводы нуждаются в проверке и уточнении, поскольку в цитируемых работах [1—6] использованы недостаточно обоснованные или явно устаревшие значения термодинамических функций основных участников реакций восстановления двуокиси селена.

Новые экспериментальные данные по термодинамике элементарного селена и его двуокиси [7, 8], а также уточнение термодинамических функций остальных участников реакций восстановления SeO_2 позволяет повысить точность термодинамических расчетов указанных реакций. Кроме того, интересно выяснить вероятность протекания реакций восстановления газобразной двуокиси селена в присутствии окислов металлов, термодинамика которых в литературе не освещена.

Учитывая результаты работ [9, 10], можно принять, что при малых концентрациях селена в газовой фазе его основной формой является Se_2 . Уравнение для теплоемкости Se_2 , приведенное в справочнике [11] для температур 1000—2000°K, вполне совпадает с уравнением, полученным в интервале температур 400—1000°K с использованием численного значения волнового числа Se_2 согласно [12].

Значения термодинамических функций для остальных участников реакции восстановления SeO_2 сернистым газом заимствованы из литературных источников [13—20] и приведены в табл. 1.

Значения изобарно-изотермического потенциала исследуемых реакций (1—9) (см. табл. 1) вычислены из известного соотношения

$$\Delta Z_T = \Delta H_T - T \Delta S_T.$$

Отсутствие данных по теплоемкости селенита цинка не позволило оценить значения ΔZ_T для реакций (10—14) точнее, чем по первому приближению.

На основании вышеизложенного нами были получены результаты, представленные в табл. 2 и на рис. 1. Как видно, с ростом температуры константы равновесия падают весьма резко в случае образования твердого селена по реакции (1) и не очень значительно для реакции (2).

Наличие воды в системе, согласно реакции (3—6), резко увеличивает вероятность восстановления SeO_2 при относительно низких температурах. Однако с ростом температуры эта возможность падает, и в области 450—550°K восстановление становится маловероятным. При

Таблица 1

Термодинамические свойства некоторых неорганических веществ

№ реакции	Формула вещества, его состояние	ΔH_{298}° ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град		Температурный интервал, °K	Литературный источник
				$c_p = a + bT + c'T^{-2}$	$c_p^{\circ}, 298$		
1	[Se]*	0	10,15	$4,53 + 5,510 \cdot 10^{-3}T$	6,17	273—493	[13]
2	($1/2$ Se ₂)	16,57	30,11	$4,465 - 0,215 \cdot 10^5 T^{-2}$	4,23	400—2000	[10,11,14]
3	(SeO ₂)	—30,30	63,31	$11,38 + 2,28 \cdot 10^{-3}T - 1,63 \cdot 10^5 T^{-2} - 2^{**}$	10,23	273—1700	[7,8,14]
4	(SO ₂)	—70,96	59,29	$10,17 + 3,0 \cdot 10^{-3}T - 1,63 \cdot 10^5 T^{-2}$	9,53	273—1800	[13,14,15]
5	(SO ₃)	—94,45	61,35	$13,70 + 6,42 \cdot 10^{-3}T - 3,12 \cdot 10^5 T^{-2}$	12,11	273—1200	[13,14,16]
6	(H ₂ O)	—57,80	45,11	$7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3}T + 0,08 \cdot 10^5 T^{-2}$	8,02	298—2500	[14,18]
7	{H ₂ SO ₄ }	—194,60	37,50	$18,19 + 50,3 \cdot 10^{-3}T^{**}$	33,20	298—600	[14,19]
8	(H ₂ SO ₄)	—174,12	71,93	$21,84 + 9,2 \cdot 10^{-3}T - 5,1 \cdot 10^5 T^{-2} - 2^{**}$	19,29	400—800	[14,16]
9	(O ₂)	0	49,00	$7,52 + 0,81 \cdot 10^{-3}T - 0,90 \cdot 10^5 T^{-2}$	7,02	298—3000	[13]
10	[ZnO]	—83,40	10,40	$11,71 + 1,22 \cdot 10^{-3}T - 2,18 \cdot 10^5 T^{-2}$	9,62	273—1573	[13]
11	[ZnSO ₄]	—233,80	29,80	$17,07 + 20,8 \cdot 10^{-3}T$	23,27	298—1000	[13]
12	[ZnSeO ₃]	—153,50	23,50	—	—	—	[20]

* Серый гексагональный селен.

** Уравнение выведено авторами на основании литературных данных.

Таблица 2

Изменение ΔZ реакции взаимодействия SeO_2 с SO_2

№ реакции	Реакция	ΔZ_t , ккал/моль, при T , °K											
		298	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
1	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) \rightleftharpoons [\text{Se}] + 2(\text{SO}_3)$	- 2,03	- 2,00	+ 0,17	+ 2,87	+ 5,09	+ 7,10	+10,49	+12,58	+14,09	—	—	—
2	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) \rightleftharpoons 1/2(\text{Se}_2) + 2(\text{SO}_3)$	—	—	—	+11,50	+12,81	+14,62	+16,38	+17,63	+19,24	+20,75	+22,36	+23,87
3	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) + 2(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons [\text{Se}] + 2(\text{H}_2\text{SO}_4)$	-26,17	-24,28	-18,74	-12,39	- 6,97	- 1,66	+ 4,91	+10,46	—	—	—	—
4	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) + 2(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons 1/2(\text{Se}_2) + 2(\text{H}_2\text{SO}_4)$	—	—	—	- 3,76	+ 0,75	+ 5,86	+10,80	+15,51	+20,20	+25,15	+29,60	+34,99
5	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) + 2(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons [\text{Se}] + 2(\text{H}_2\text{SO}_4)$	-45,73	-44,14	-35,35	-26,55	-17,75	- 9,68	+ 0,37	+ 8,80	—	—	—	—
6	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) + 2(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons 1/2(\text{Se}_2) + 2(\text{H}_2\text{SO}_4)$	—	—	—	-17,92	-10,03	- 2,16	+ 6,26	+13,85	—	—	—	—
7	$1/3(\text{Se}_2) + (\text{O}_2) \rightleftharpoons (\text{SeO}_2)$	—	—	—	-39,93	-38,80	-37,76	-36,70	-35,42	-34,06	-32,83	-31,57	-30,54
8	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) + 2[\text{ZnO}] \rightleftharpoons [\text{Se}] + 2[\text{ZnSO}_4]$	-89,03	-88,89	-80,89	-72,03	-68,03	-61,38	-55,11	-49,62	-43,14	—	—	—
9	$(\text{SeO}_2) + 2(\text{SO}_2) + 2[\text{ZnO}] \rightleftharpoons 1/2(\text{Se}_2) + 2[\text{ZnSO}_4]$	—	—	—	-63,10	-60,31	-53,86	-49,20	-44,57	-38,99	-33,23	-27,68	-22,63
10	$(\text{SeO}_2) + [\text{ZnO}] \rightleftharpoons [\text{ZnSeO}_3]$	-24,80	-24,75	-22,26	-19,71	-17,23	-14,72	-12,22	- 9,66	- 6,90	- 4,69	- 2,21	+ 0,32
11	$[\text{ZnSeO}_3] + 2[\text{SO}_2] \rightleftharpoons [\text{Se}] + (\text{SO}_3) + [\text{ZnSO}_4]$	-20,73	-20,59	-18,40	-14,72	-14,19	-12,42	-10,08	- 8,86	- 8,13	—	—	—
12	$[\text{ZnSeO}_3] + 2(\text{SO}_2) + [\text{ZnO}] \rightleftharpoons [\text{Se}] + 2[\text{ZnSO}_4]$	-64,23	-64,14	-58,63	-52,32	-50,80	-46,66	-42,89	-39,96	-36,24	—	—	—
13	$[\text{ZnSeO}_3] + 2(\text{SO}_2) \rightleftharpoons 1/2(\text{Se}_2) + (\text{SO}_3) + [\text{ZnSO}_4]$	—	—	—	- 6,09	- 6,47	- 4,90	- 4,19	- 3,81	- 2,98	- 1,56	- 0,45	+ 0,30
14	$[\text{ZnSeO}_3] + 2(\text{SO}_2) + [\text{ZnO}] \rightleftharpoons 1/2(\text{Se}_2) + 2[\text{ZnSO}_4]$	—	—	—	-43,39	-43,08	-39,14	-36,98	-34,91	-32,09	-28,54	-25,47	-22,31

образовании газообразного селена по уравнениям (4) и (6) и парообразной серной кислоты в реакциях (3) и (4) отмечается некоторое увеличение изобарно-изотермических потенциалов реакций по отношению к реакции (5), что приводит к смещению верхней границы восстановления газообразной двуокиси селена в сторону более низких температур. Реакция (4) в рассмотренном диапазоне температур маловероятна. Термодинамически более выгодно восстановление SeO_2 сернистым ангидридом с образованием жидкой серной кислоты и твердого селена по реакции (5).

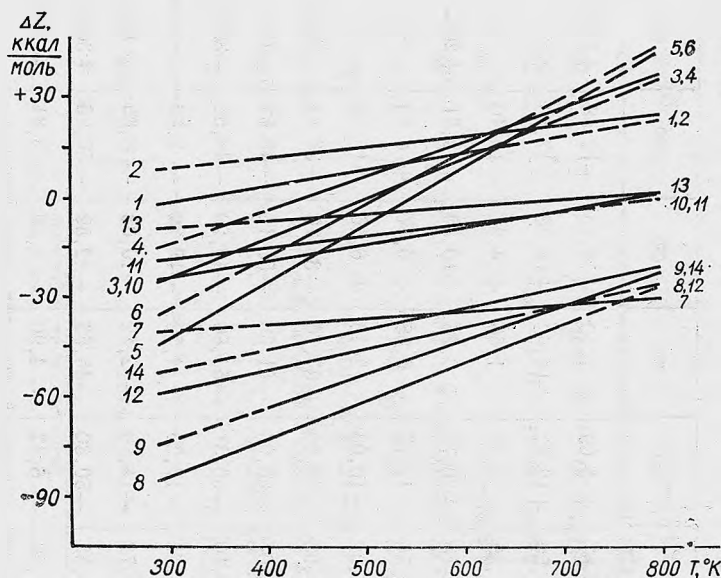


Рис. 1. Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций (1—14) от температуры

Восстановление двуокиси селена сернистым газом в присутствии окиси цинка по уравнениям (8) и (9) оказывается значительно более вероятным, чем по реакциям (3—6) восстановления SeO_2 сернистым ангидридом при наличии паров воды.

Интересными кажутся и возможные реакции (11—14) восстановления селенита цинка, факт образования которого вполне обусловлен термодинамически по реакции (10) и отмечен авторами [20, 21]. Как видно из табл. 2 и рис. 1, вероятность этих реакций высока практически во всем рассмотренном температурном интервале.

Из проведенного анализа следует, что при сорбции газообразной двуокиси селена окисью цинка в присутствии сернистого газа может иметь место наряду с образованием селенита цинка по реакции (10) значительное восстановление SeO_2 по реакции (8) и (9) и восстановление ZnSeO_3 согласно уравнениям (11—14). Это, возможно, является одной из причин ухудшения сорбции селена на окиси цинка в присутствии SO_2 .

Во всех предыдущих работах по восстановлению двуокиси селена не отмечалось влияние кислорода на этот процесс. Между тем термодинамический анализ реакции (7) свидетельствует о практической невозможности протекания восстановления SeO_2 до элементарного селена в присутствии кислорода.

Выводы

1. Рассмотрена термодинамика некоторых реакций с участием газообразной двуокиси селена и элементарного селена.

2. Показано, что вероятность восстановления SeO_2 до элементарного селена с помощью сернистого ангидрида в значительной мере повышается в присутствии паров воды и в гораздо большей степени при наличии окисла металла (окись цинка).

Литература

- [1] Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. Селен и селениды. М., 1964. [2] Л. С. Гецкин, Е. В. Маргулис, Ю. С. Ремизов. ЖПХ, 35, 6, 1192 (1962). [3] Л. С. Гецкин, В. В. Яцук, В. П. Савраев. ЖПХ, 34, 12, 2609 (1961). [4] Н. Schulze. J. prakt. Chem., 32, 390 (1885) [5] Н. J. Gmelin, H. L. Pilley. Proc. Roy. Soc., A 140, 840, 373 (1933) [6] Е. В. Маргулис, Л. С. Гецкин, Н. С. Мильская. ЖНХ, 7, 4, 729 (1962). [7] G. Nagarajan. Bull. Soc. Chim. Belg., 72, 524 (1963). [8] Р. Б. Добротин, А. В. Суворов, С. М. Гаджиев. Проблемы современной химии координативных соединений. Т. 2. Л., 1968, стр. 23. [9] В. В. Илларионов, Л. М. Лапина. ДАН СССР, 114, 5, 1021 (1957). [10] Н. Rau. Ber Bunsenges, physik. Chem., 71, 7, 711 (1967). [11] И. Д. Верятин, В. П. Мишаров и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965. [12] Г. Гецберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1948. [13] Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л., 1967. [14] Термические константы веществ. Под ред. акад. В. П. Глушко. М., 1966 [15] В. J. McBride, S. Gordon. J. Chem. Phys., 35, 6, 2198 (1961). [16] R. W. Lovejoy, J. H. Cotwell, D. F. H. Eggers, G. D. Halsey. J. Chem. Phys., 36, 3, 612 (1962). [17] P. A. Giguere, R. Sivoite. J. Am. Chem. Soc., 85, 3, 287 (1963). [18] W. F. Giauque E. W. Horning, J. E. Kunzler, T. R. Rubin. J. Am. Chem. Soc., 82, 1, 62 (1960). [19] Я. Е. Вильнянский, З. П. Персиц. Тр. УНИХИМ, 4, 83 (1957). [20] С. С. Бакеев, Е. А. Букетов, А. С. Пашинкин. Тр. Хим. металлург. ин-та АН Каз. ССР, 4, 3 (1967). [21] А. Н. Полукаров, Е. А. Букетов, М. Махметов. Тр. Хим.-металлург. ин-та АН Каз. ССР, 4, 45 (1967).