

Таблиця. Основні кінетичні характеристики та критерії адекватності застосування моделі "1" для опису розкладу пероксиду водню у присутності системи МК-КАВ

Зразок	$k_{1r} \cdot 10^3$, хв. ⁻¹	$k_d \cdot 10^2$, хв. ⁻¹	$k_{1k} \cdot 10^3$, хв. ⁻¹	$k_{1r}/k_d \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^5$
КАВ	2,31	4,30	0,74	5,4	3,61
КАВ@H ₂ O ₂	0,59	2,45	0,22	2,4	1,00
[CuL ¹][MnCl ₄]	54,9	9,30	0,54	59	3,51
КАВ/[CuL ¹][MnCl ₄]	4,20	0,08	4,00	530	9,92
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ¹][MnCl ₄]	0,92	1,76	0,45	5,2	7,63
[CuL ²][MnCl ₄]	37,7	5,26	0,82	72	2,78
КАВ/[CuL ²][MnCl ₄]	4,12	1,21	1,82	34	3,29
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ²][MnCl ₄]	1,20	0,79	0,52	15	3,05
[CuL ¹][ZnCl ₄]	44,9	7,97	0,40	56	0,41
КАВ/[CuL ¹][ZnCl ₄]	3,00	0,71	1,51	42	5,23
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ¹][ZnCl ₄]	0,91	3,97	0,55	2,3	3,12
[CuL ²][ZnCl ₄]	33,5	5,11	1,00	66	2,15
КАВ/[CuL ²][ZnCl ₄]	4,90	0,56	4,11	88	4,12
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ²][ZnCl ₄]	2,62	1,41	1,61	19	1,52

Як видно з таблиці, нанесення МК на КАВ веде до різкого зменшення активності металокомплексу на початковій ділянці (ефективна константа k_{1r} зменшується в 10-15 разів). Разом з цим, константа дезактивації також суттєво зменшується, що призводить в деяких випадках до більших значень відношення k_{1r}/k_d для нанесених систем. Основною особливістю розкладу пероксиду водню в присутності систем МК-КАВ, є невелика відмінність у значеннях k_{1r} і k_{1k} , що вказує на незначне зменшення активності каталізаторів в процесі реакції. Майже незмінна активність нанесених на КАВ металокомплексів пов'язана, на нашу думку, з ускладненням процесу дезактивації, про що свідчать аномально низькі значення константи цього процесу. Причиною стабілізації МК на поверхні КАВ може бути їх взаємодія з поверхневими групами активованого вугілля. В результаті утворюються іммобілізовані комплекси, що містять в координаційній сфері кисневмісні –ОН або –СООН групи. Оскільки для зразків неокисненого КАВ поверхнева концентрація цих груп порівняно незначна (до 0,6 ммоль/г), іммобілізація катіону CuL²⁺ буде проходити переважно за участю лише однієї поверхневої групи. Поверхня КАВ за рахунок адсорбційної взаємодії з лігандом стабілізує пласку будову МК і, таким чином, запобігає її розкладу при переході Cu²⁺ ↔ Cu⁺. Знайдений ряд активності нанесених МК: КАВ/[CuL²][ZnCl₄] > КАВ/[CuL¹][MnCl₄] > КАВ/[CuL²][MnCl₄] > КАВ/[CuL¹][ZnCl₄] є, за включенням другого зразка, протилежним, знайденому [2] ряду активності МК при гомогенному перебігу реакції розкладу H₂O₂, що вказує на істотний вплив поверхні КАВ на формування каталітичного активного центру.

Нанесення МК на КАВ@H₂O₂ веде до ще більшого зменшення констант, що характеризують каталітичну активність систем в реакції розкладу H₂O₂. Так само, як і

у випадку КАВ, застосування носія КАВ@H₂O₂ веде до стабілізації вихідної форми каталізатора, що відображається в незначній відмінності констант k_{1r} і k_{1k} (таблиця). Значне зменшення активності в цьому випадку пов'язано із взаємодією МК з декількома (двома) кисневмісними групами поверхні КАВ@H₂O₂. Ці групи, входячи в координаційну сферу МК, блокують активні місця і гальмують розклад металокомплексу. Підтвердженням інтенсивної взаємодії МК з поверхневими групами є значне зростання адсорбції МК (в 1,5-2 рази) саме на окиснених зразках КАВ.

Таким чином, нанесення металокомплексів на поверхню активованого вугілля веде до стабілізації їх каталітичного активного стану внаслідок взаємодії поверхневих кисневмісних груп з координаційною сферою центрального атома міді.

1. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы./ Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. – К., 2002. 2. Дюк В., Шевченко Д., Безуглая Т. и др. Каталитическая активность гетеробиметаллических M¹/M² (M¹ = Ni, Cu; M² = Mn, Zn) комплексов в реакции разложения пероксида водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 1. – С.17-23. 3. Практикум з фізичної хімії / За ред. І.В.Кудряшова– М. – 1986. 4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К., 1981. 5. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. –М., 1985. 6. Bayo J. C., Claver C., Masdeu-Bulto A. M. Homogeneous catalysis with transition metal complexes containing sulfur ligands // Coordination Chemistry Reviews – 1999– Vol. 193–195. – P. 73–145. 7. Cornils B., Herrmann W. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 216. – P. 23–31. 8. Sergio Cenini, Emma Gallo, Alessandro Caselli et al. Coordination chemistry of organic azides and amination reactions catalyzed by transition metal complexes // Coordination Chemistry Reviews. – 2006 – Vol. 250. – P. 1234–1253. 9. Ellis S., Kozhevnikov I. V. Homogeneous oxidation of methyl isobutyrate with oxygen catalysed by metal complexes: polyoxometalates versus metalloporphyrins and metallophthalocyanines // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2002. – Vol. 187. – P. 227–235. 10. Matlab. The language of Technical Computing. Version 5.3.0.10183 (R11). Copyright 1984-1999. The MathWorks, Inc.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 154:22

І. Матейко, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук,
Н. Котова, канд. хім. наук, Н. Шаркіна, канд. хім. наук

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Si – PЗМ і Si – Al – PЗМ

Методом калориметрії в ізотермічному високотемпературному калориметрі досліджені термохімічні властивості розплавів двокомпонентних систем Si – Dy (Ho, Er) і трикомпонентних систем Si – Al – Dy (Ho, Er) вздовж одного – двох перерізів для кожної системи при 1800 ± 10K. Встановлено, що всі вивчені сплави утворюються із виділенням значної кількості теплоти. У всьому інтервалі складів розраховані термохімічні властивості за рівняннями Боньє-Кабо, Тупа, Колера з даних для подвійних граничних систем.

The thermochemical properties of melts of binary systems Si – Dy (Ho, Er) and three-component systems Si – Al – Dy (Ho, Er) along one – two cuts for each system at 1800 ± 10 K are studied by the method of a calorimetry in the isothermal hyperthermal calorimeter. Established, that all studied alloys will be derivated with allocation of a significant amount of a heat. In all an interval of structures the thermochemical properties are counted from the data for double boundary systems on equations Bonnier-Cabo, Tup, Colier.

Лігатури, що містять PЗМ, широко використовують для легування, розкиснення, десульфурзації сталей і

сплавів [1; 2]. Так як процеси перебігають в рідкій фазі, для їх оптимізації необхідні відомості про величину

енергії і тип міжчасткової взаємодії в розплавах, що містять РЗМ. Термодинамічні властивості рідких РЗМ-вмісних сплавів можуть дати відповіді на ці питання.

Нами вперше методом калориметрії в ізотермічному високотемпературному калориметрі досліджені термохімічні властивості розплавів двокомпонентних систем Si – Dy(Ho, Er) і трикомпонентних систем Si – Al –

Dy(Ho, Er) вздовж одного – двох перерізів для кожної системи при 1800 ± 10 К. Встановлено, що всі вивчені сплави утворюються із виділенням значної кількості теплоти. Так як РЗМ є тугоплавкими і хімічно активними в рідких середовищах як при низьких, так і високих температурах, нами було виконано дослідження у вузькому концентраційному інтервалі (табл. 1).

Таблиця 1. Парціальні для РЗМ та інтегральні ентальпії змішування (кДж/моль) в розплавах Si – РЗМ та коефіцієнти активності РЗМ

$X_{РЗМ}$	Система Si – La (1821 K)			Система Si – Gd (1813 K)		
	– ΔH	– $\Delta \bar{H}_{РЗМ}$	$\gamma_{РЗМ} \cdot 10^3$	– ΔH	– $\Delta \bar{H}_{РЗМ}$	$\gamma_{РЗМ} \cdot 10^3$
0	0	117	0,44	0	164	0,188
0,02	3,2	129	0,199	3,5	181	0,061
0,04	6,4	155	0,036	7,2	191	0,0314
0,06	9,1	182	0,006	11,9	195,5	0,0232
0,08	12,4	186	0,005			
0,1	15,0	180	0,007			
0,12	18,8	167	0,016			
0,14	22,2	155	0,036			
	Система Si – Dy (1785 K)			Система Si – Ho (1827 K)		
0	0	140	0,964	0	198	0,022
0,02	4	187	0,0432	3,1	176,5	0,090
0,04	7,3	205	0,0132	6,5	151	0,486
	Система Si – Er (18635 K)					
0	0	173	0,141			
0,02	2,9	180	0,089			
0,04	6,9	158	0,3714			
0,06	10	147	0,756			

Для системи Si – La ентальпії змішування розплавів визначені в широкому інтервалі концентрацій при 1920 K [1]. Дані про це наведені нижче (кДж/моль).

x_{La}	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
– $\Delta \bar{H}_{La}$	162 ± 7	160 ± 4	155 ± 4	148 ± 3	139 ± 3	122 ± 3	94 ± 3	53 ± 5
– $\Delta \bar{H}_{Si}$	0	$0,1 \pm 3$	$0,5 \pm 3$	1 ± 3	4 ± 3	8 ± 3	19 ± 3	39 ± 3
– ΔH	0	$8,1 \pm 0,2$	$16 \pm 0,3$	$23,5 \pm 0,4$	$30,7 \pm 0,5$	$36,8 \pm 0,6$	$41,6 \pm 0,6$	$44 \pm 0,7$

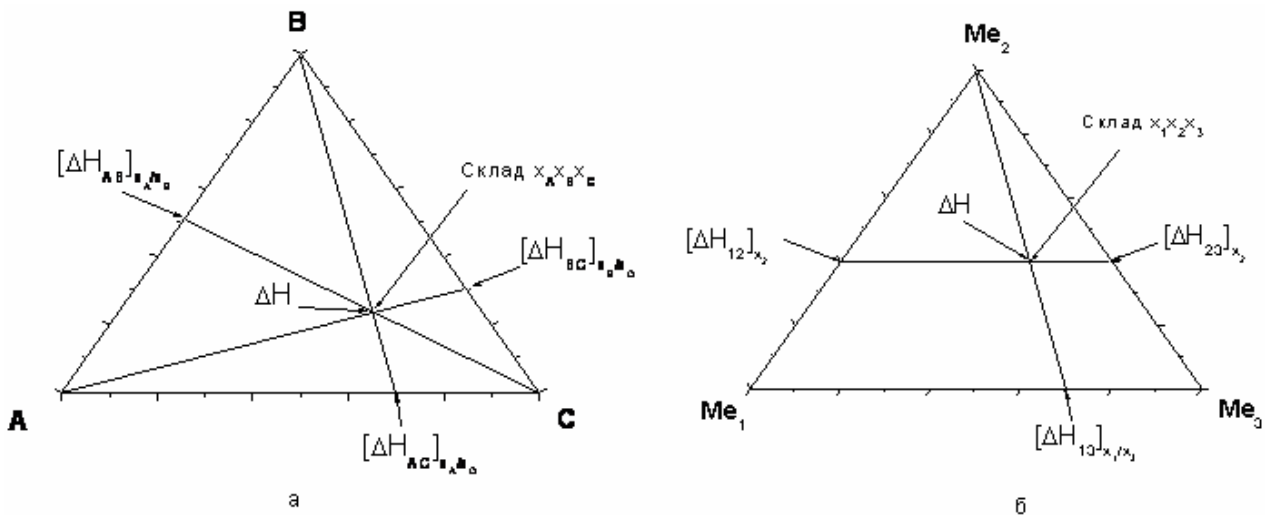


Рис. 1. Схема визначення ΔH потрійної системи А – В – С за рівняннями Тупа і Боньє-Кабо (а) та за рівнянням Колера (б)

Із $\Delta \bar{H}_{РЗМ}$ розраховані коефіцієнти активності $\gamma_{РЗМ}$. Ці дані також наведені в табл. 1. Для всіх розплавів ентальпії змішування екзотермічні, близькі між собою і корелюють із значеннями $\Delta \bar{H}$ силіцидів.

Для розширення уявлень про природу і характер міжчасткової взаємодії в рідких сплавах, складних в експериментальному відношенні, доцільно використати термодинамічні дані для інтерметалідів. Ми встановили, що ентальпії утворення тугоплавких сполук, що

плавляться конгруентно, і близьких за складом до розплаву, в межах експериментальних похибок співпадають. Так як ентальпії утворення силіцидів Dy, Er, Ho визначені методом прямої реакційної калориметрії і встановлені в даній роботі для розплавів на основі силіцію, корелюють між собою, ми змоделювали ентальпії змішування вивчених двокомпонентних сплавів в рідкому стані. Значення ΔH наведені нижче (в кДж/моль).

$x_{\text{рЗМ}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Si – Dy	-20	-35	-50	-64	-69	-65	-50	-35	-20
Si – Ho	-20	-40	-60	-75	-81	-76	-63	-42	-20
Si – Er	-20	-40	-60	-80	-85	-75	-60	-40	-20

Видно, що ентальпії змішування розплавів бінарних систем Si – Ho(Er) співпадають між собою в межах похибок експерименту, а для Si – Dy вони є менш екзотермічними. Це свідчить про більш слабку взаємодію між силіцієм та диспрозієм порівняно із сплавами Si – Ho(Er).

а) Бонье-Кабо

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \left(x_1^{12} = 1-x_1, x_2^{12} = x_2 \right) + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \left(x_2^{23} = x_2, x_3^{23} = 1-x_3 \right) + (1-x_2) \Delta H_{13} \left(x_1^{13} = \frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13} = \frac{x_3}{(x_1+x_3)} \right);$$

б) Тупа

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \left(x_1^{12} = 1-x_1, x_2^{12} = x_2 \right) + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \left(x_2^{23} = x_2, x_3^{23} = 1-x_3 \right) + (1-x_2)^2 \Delta H_{13} \left(x_1^{13} = \frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13} = \frac{x_3}{(x_1+x_3)} \right).$$

Показано, що рівняння Бонье-Кабо дозволяє розрахувати ΔH , близькі до експериментально встановлених. Встановлено, що для рідких сплавів потрійних систем Si – Al – Dy(Ho, Er) мінімуми ΔH знаходяться на сплавах двокомпонентних систем Si – Me (Dy, Ho, Er).

Щоб одержати термохімічні властивості у всьому інтервалі складів, ми розрахували їх за рівняннями Бонье-Кабо, Тупа, Колера з даних для подвійних граничних систем.

1. Есин Ю.О., Колесников С.П., Баев В.М. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов лантана с кремнием и германием // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54, № 2. – С. 485-486. 2. Meschel S.V., Kleppa O.J. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table // J. Alloys. Comp. – 2001. – Vol. 321, № 1. – P. 183-200.

Надійшла до редколегії 12.02.08