

УДК 154:22

І. Матейко, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук,
Н. Котова, ст. наук співроб., Н. Шаркіна, ст. наук співроб**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 ± 10 К. 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 1880 ± 10 K are studied by the method of a calorimetry in the isothermal hyperthermal calorimeter. Established, that all studied alloys will be derived 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 PЗМ. Термодинамічні властивості рідких PЗМ-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 PЗМ є тугоплавкими і хімічно активними в рідких середовищах як при низьких, так і високих температурах, нами було виконано дослідження у вузькому концентраційному інтервалі (табл.).

Таблиця

Парціальні для PЗМ та інтегральні ентальпії змішування в розплавах Si – PЗМ та коефіцієнти активності PЗМ

$X_{PЗМ}$	Система Si – La (1821 K)			Система Si – Gd (1813 K)		
	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{PЗМ}$	$\gamma_{PЗМ} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{PЗМ}$	$\gamma_{PЗМ} \cdot 10^3$
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 К [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
$-\Delta H$	0	$8,1 \pm 0,2$	$16 \pm 0,3$	$23,5 \pm 0,4$	$30,7 \pm 0,5$	$36,8 \pm 0,6$	$41,6 \pm 0,6$	$44 \pm 0,7$

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 співпада-

ють. 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).

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

X _{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).

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

а) Боньє-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

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

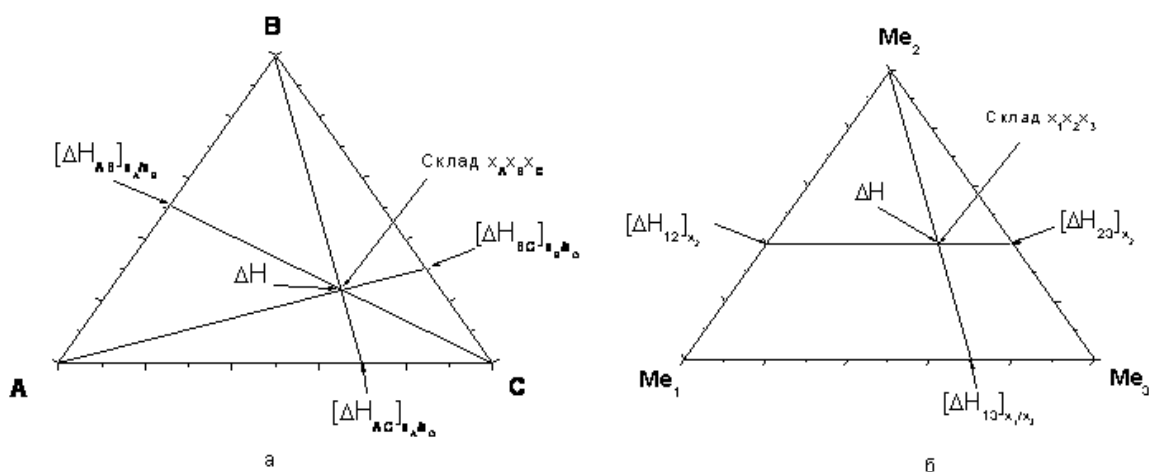


Рис. Схема визначення ΔH потрійної системи А – В – С за рівняннями Тупа і Доньє-Кабо (а) та за рівнянням Колера (б)

Показали, що рівняння Боньє-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).

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 15.03.08

УДК 541.1+541.128.13

О. Бєда, асп., О. Іщенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд. хім. наук

ВИКОРИСТАННЯ МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ДЛЯ З'ЯСУВАННЯ СТАНУ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Описано метод термодесорбційного дослідження стану поверхні каталізаторів. Наведені деякі методи обрахунку за термодесорбційними кривими кінетичних параметрів процесів десорбції: енергії активації десорбції та передекспоненти.

The method of thermo-programmed desorption for analysis of the surface state of catalyst is described. Several methods of calculation of kinetic parameters of desorption: activation energy and pre-exponential factor from desorption curves are given.

Передбачення каталітичної дії та синтез каталізаторів є складною проблемою. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність з великою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості на протязі всього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є стан його поверхневого шару. Для з'ясування будови активного центру в поверхневому шарі гетерогенних каталізаторів необхідно мати інформацію про значення енергії зв'язку адсорбованих частинок з поверхнею. Також стадії гетерогенно-каталітичних реакцій включають в себе десорбцію продуктів та проміж-

них сполук з поверхні каталізатора. Кінетичні параметри процесів десорбції можуть бути знайдені з кривих термодесорбції – залежностей швидкості десорбції від температури або від часу (за умови, що температура з часом зростає).

В загальному випадку швидкість десорбції описується рівнянням

$$r_d = - \frac{dn}{dt} = k_d n_s^m S = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} n_s^m S, \quad (1)$$