



Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от его мольной доли в растворе: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50 °С.

пользование уравнения Гиббса–Дюгема позволяет определить эти же величины для второго компонента — ТЭГ.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено розчинність діоксиду вуглецю в триетиленгліколі при температурах 0–50 °С і тиску до 9 МПа. Встановлено розшарування у рідкій фазі цієї системи при концентрації  $\text{CO}_2$  43–46 % мол.

і температурі нижче за критичну для  $\text{CO}_2$ , причому друга рідка фаза є діоксидом вуглецю з малою домішкою триетиленгліколю.

**SUMMARY.** Solubility of carbon dioxide in triethylene glycol in temperature range 0–50 °C and pressures up to 9 MPa was investigated. Limited solubility in a liquid phase of the system is established when concentration of  $\text{CO}_2$  exceeds 43–46 % (at temperatures lower than the carbon dioxide critical temperature +31.04 °C). The second liquid phase is almost pure carbon dioxide.

1. *Технология переработки природного газа и конденсата.* Т. 38. Справочник в 2 ч. -М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. -Ч.1.
2. *Soave G.S.* // Chem. Eng. Science. -1972. -**27**. -P. 1197–1203.
3. *Stephens Meta A., Tamplin W.S.* // J. Chem. Eng. Data. -1979. -**24**, № 2. -P. 81–82.
4. *Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С.* // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2009. -Вип. 144, № 12. -С. 67–74.
5. *Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г., Грознер Ю.Л.* // Журн. прикл. химии. -1995. -**68**, № 2. -С. 198–202.
6. *Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В., Нифантова Л.С.* // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2007. -Вип. 119, № 9. -С. 44–54.
7. *Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. -М.: Изд-во стандартов, 1975.

Донецкий национальный технический университет

Поступила 21.09.2009

УДК 536.631:666.289

**Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко**

## **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОГЕРМАНИДА ЭРБИЯ**

Впервые методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость ErGe в интервале температур 55.78–301.22 К. Рассчитаны значения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

**ВВЕДЕНИЕ.** Уникальные физико-химические свойства соединений редкоземельных металлов позволяют рассматривать их как перспективные материалы для зеркальных покрытий и холловских датчиков, пригодных для работы при высоких температурах, выпрямляющих и омических контактов, инфракрасных детекторов, рабочих тел в хо-

лодильных устройствах, работающих вблизи комнатных температур и т.д. [1, 2]. Сведения о диаграммах состояния совместно с термодинамическими характеристиками важны для понимания природы физико-химического взаимодействия компонентов в широких областях температур и концентраций, характера их поведения в услови-

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2010

ях эксплуатации, особенно при высоких температурах, и необходимы для обоснованного выбора сплава с определенными свойствами.

Цель настоящей работы — экспериментальное измерение теплоемкости ErGe при низких температурах, расчет термодинамических характеристик этого соединения.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Термодинамические свойства соединения ErGe ограничены энтальпией образования ( $-92.8 \pm 1.8$  кДж/моль·ат.), измеренной методом ЭДС в интервале температур 810—1050 К [3].

Образец для измерений был выплавлен из монокристаллического полупроводникового германия (99.99 %) и металлического эрбия (99.98 %) в электродуговой печи в среде аргона, очищенного плавлением титанового геттера. Состав шихты перед плавкой соответствовал стехиометрии ErGe. После отжига при 1300 °С в течение 50 ч в среде аргона сплав оказался трехфазным. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3 в фиксированном  $K_{\alpha}$ -медном излучении. Экспериментальная дифрактограмма содержала линии трех фаз — ErGe со структурой FeB, Er<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> со структурой Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> и Er<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> с собственным структурным типом, что является свидетельством неравновесности кристаллизации сплава. Согласно диаграмме состояния ErGe [4], для сплава, по составу соответствующего моногерманиду эрбия, из жидкого состояния сначала кристаллизуется фаза Er<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>, находящаяся в равновесии с жидкостью, состав которой расположен между фазами ErGe и Er<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>. При быстром охлаждении эта жидкость не успевает прореагировать с Er<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> (чтобы образовать ErGe), а просто кристаллизуется в двухфазной области между ErGe и Er<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>. В связи с этим была предпринята попытка повторной плавки этого сплава в электродуговой печи при меньшей скорости охлаждения и при более высокой температуре отжига (1350 °С) в течение 50 ч. После этого было проведено повторное рентгенографическое исследование образца. Поскольку рентгеновские рефлексы были более симметричной формы, полученный сплав был значительно более равновесным — присутствовали следы незавершенных перитектических реакций

Er<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub> + L<sub>1</sub> → ErGe и ErGe + L<sub>2</sub> → Er<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>, при этом отсутствовала фаза Er<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>, которая наблюдалась после первой плавки и свидетельствовала о сильной неравновесности. По нашей оценке, этот сплав, зашихтованный как у ErGe, содержал не более 16 % мас. германида Er<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>. Периоды кристаллической решетки ErGe составили:  $a=0.4216$ ,  $b=1.0561$ ,  $c=0.3895$  нм.

Измерения теплоемкости моногерманида проведены адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [5]. Погрешность измерений не превышала 0.4 %. Экспериментальные значения теплоемкости ErGe, полученные на образце массой 19.5237 г, приведены в табл. 1. Сглаживание экспериментальных данных, экстраполяция к 0 К и расчет термодинамических функций проведены с использованием пакета спе-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости ErGe

$T, K$	$C_p^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$T, K$	$C_p^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$T, K$	$C_p^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
55.78	25.38	142.83	44.36	232.33	48.69
62.41	28.23	150.38	44.93	239.90	48.79
70.70	31.10	159.67	45.82	246.96	48.93
83.58	34.69	168.59	46.44	254.93	49.05
89.72	36.22	176.67	46.94	263.92	49.26
98.96	38.23	185.99	47.52	271.58	49.29
107.65	39.62	195.43	47.78	282.53	49.36
115.93	40.84	205.00	47.92	293.40	49.44
125.80	42.40	214.29	48.33	301.22	49.50
135.38	43.50	224.79	48.57	—	—

циально созданных программ [5]. Экстраполяция сглаженных данных теплоемкости к 0 К выполнена с использованием модельного уравнения:

$$C_p^0 = \gamma T + D\left(\frac{Q_D}{T}\right) + E\left(\frac{Q_E}{T}\right), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент электронной теплоемкости;  $D\left(\frac{Q_D}{T}\right)$  и  $E\left(\frac{Q_E}{T}\right)$  — теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно. Отметим, что величины  $\gamma$ ,  $Q_D$  и  $Q_E$  при отсутствии данных по коэффициенту электронной теплоемкости, фоновому спектру соединения и с учетом наличия дополнительных вкладов в теплоемкость являются лишь подгоноч-

Т а б л и ц а 2

Теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) и энтальпия ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) при низких температурах

$T, \text{К}$	$C_p^0$ , сглаженная	$C_p^0$ , расчет по (1)	$S^0$	$\Phi'$	$H^0(T)-H^0(0 \text{ К})$
10	—	1.1	0.4	0.1	3
20	—	6.4	2.6	0.7	37
30	—	12.6	6.4	1.9	133
40	—	18.2	10.7	3.6	286
50	—	22.9	15.3	5.5	491
60	27.19	27.1	19.8	7.5	742
70	30.83	30.8	24.3	9.6	1032
80	33.78	33.9	28.6	11.7	1356
90	36.26	36.4	32.8	13.8	1707
100	38.33	38.5	36.7	15.9	2083
110	40.03	40.2	40.5	18.0	2475
120	41.55	41.6	44.0	20.0	2885
130	42.89	42.8	47.4	21.0	3307
140	44.03	43.8	50.6	23.9	3741
150	45.00	44.7	53.7	25.8	4183
160	45.85	45.4	56.6	27.6	4634
170	46.55	46.0	59.4	29.4	5091
180	47.12	46.6	62.0	31.1	5554
190	47.58	47.1	64.5	32.8	6022
200	47.92	47.5	67.0	34.5	6495
210	48.21	47.9	69.3	36.1	6972
220	48.47	48.2	71.5	37.6	7453
230	48.67	48.5	73.7	39.2	7936
240	48.84	48.8	75.7	40.6	8423
250	48.98	49.1	77.7	42.1	8913
260	49.12	49.3	79.7	43.5	9405
270	49.26	49.5	81.5	44.9	9899
280	49.36	49.7	83.3	46.2	10395
290	49.43	49.9	85.1	47.7	10894
298.15	49.48±0.2	50.0	86.5±0.7	48.6±0.7	11301±56

ными параметрами и не имеют физического смысла. Минимизация отклонений сглаженных и рассчитанных по уравнению (1) значений теплоемкости ErGe достигнута при следующих параметрах:  $\gamma=6.4\cdot 10^{-3}\text{ моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ ,  $Q_D=123.9\text{ К}$  и  $Q_E=258.3\text{ К}$ . Сглаженные, рассчитанные по этому уравнению величины теплоемкости, и найденные на основе рассчитанных данных термодинамические функции моногерманита приведены в табл. 2.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
НАН Украины, Киев

Среднее относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных составляет 0.06 %.

Из сравнения термодинамических характеристик ErGe и ближайшего в ряду моногерманидов изоструктурного ему HoGe [6] видно, что они равны в пределах погрешности определения во всей низкотемпературной области. Определяющими низкотемпературную теплоемкость моногерманидов в парамагнитной области являются электронная и фононная составляющие. Незначительное увеличение массы атомов-осцилляторов в направлении HoGe  $\rightarrow$  ErGe должно приводить к возрастанию периода их колебаний, а уменьшение объема элементарной ячейки за счет сокращения связей — к увеличению жесткости связей и, как следствие, к уменьшению периода колебаний ( $T = 2\pi\sqrt{m\cdot k^{-1}}$ ). По-видимому, эти факторы нивелируют друг друга. Кроме того, очевидно, электронный вклад в теплоемкость у этих соединений в рассматриваемой области температур можно считать одинаковым.

РЕЗЮМЕ. Вперше методом адиабатичної калориметрії досліджено теплоемність ErGe в інтервалі температур 55.78—301.22 К. Розраховано значення ентальпії, ентропії і приведеної енергії Гіббса.

SUMMARY. For the first time heat capacity of the ErGe was measured by adiabatic method in temperature range 55.78—301.22 K. The values of enthalpy, entropy and free energy were calculated.

1. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. -М.: Металлургия, 1968.
2. *Silicides: Fundamentals and Applications* // Proceed. the 16th Course of the I International School of Solid State Physics (Erice, Italy 5–16 June 1999). -Singapore: World Scientific, 2000.
3. Сидорко В.Р., Гончарук Л.В., Буянов Ю.И. // Порошк. металлургия. -2008. -№ 11–12. -С. 99–104.
4. Еременко В.Н., Обушенко И.М. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1981.-№ 3. -С. 59–62.
5. Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В. // Там же. -1998. -72, № 4. -С. 439–443.
6. Горбачук Н.П., Сидорко В.Р., Кириенко С.Н., Обушенко И.М. // Порошк. металлургия. -2008. -№ 7–8. -С. 95–101.

Поступила 18.08.2009