

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ

Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н.

*Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,  
301665, Новомосковск, ул. Дружбы 8,  
e-mail: VIZhuravlev@nirhtu.ru*

Сплавы щелочноземельных металлов, щ.з.м., (Me – Ca, Sr, Ba) получают электролизом солевых расплавов на жидких металлических катодах – Мl. В качестве Мl рассматриваются легкоплавкие цветные металлы II – IV групп Периодической системы. Их эффективность определяется избыточными термодинамическими характеристиками щ.з.м. ( $\Delta\bar{H}_{Me(Ml)}^{ex}$ ,  $\Delta\bar{S}_{Me(Ml)}^{ex}$ ) в сплавах Me(Ml). Значения  $\Delta\bar{H}_{Me(Ml)}^{ex}$  полученные для щ.з.м. в разбавленных сплавах Al, Cd, Zn, Sn составляют  $-(90-180)$  кДж/моль, что свидетельствует об ионно-металлической природе связи. При этом в разбавленных сплавах щ.з.м. образуются устойчивые микрогруппировки, МГ, состава MeMl. По методикам, использованным для описания сплавов редкоземельных металлов<sup>1</sup>, получена зависимость вида  $-\Delta\bar{H}_{Me(Ml)}^{ex} = f(\Delta k, \bar{r}_m)$  для сплавов щ.з.м. Установлено, что  $\Delta\bar{H}_{Me(Ml)}^{ex}$  закономерно возрастает с увеличением разности относительных электроотрицательностей Мl и Me ( $\Delta k$ ) и их приведенных радиусов<sup>1</sup> ( $\bar{r}_m$ ). Показано, что значения  $\Delta\bar{S}_{Me(Ml)}^{ex}$  определяются для всех сплавов щ.з.м. равными  $-(5,2 \pm 0,2) \cdot (v+1)$ . Значения избыточных величин  $\Delta\bar{H}_{Me(Ml)}^{ex}$  и  $\Delta\bar{S}_{Me(Ml)}^{ex}$ , полученные экспериментально для щ.з.м. в сплавах с галлием хорошо согласуются с прогнозным расчетом. Это дает основание для прогнозирования избыточных парциальных молярных термодинамических характеристик Ca, Sr, Ba в неисследованных сплавах, в том числе при ограниченности использования экспериментальных методов. Состав МГ (величина  $v$ ) в разбавленном сплаве Me(Ml) отвечает, как правило, составу ближайшего интерметаллического соединения на диаграмме состояния системы Мl-Me. Таким образом, при 973 К, можно считать, что  $\Delta\bar{S}_{Me(Ml)}^{ex}$ , например, в сплавах с индием составит  $-15 \pm 0,6$  для Ca и Sr, и  $-26 \pm 1$  Дж/(моль·К) для бария. Для щ.з.м. с Bi, Sb, Pb ( $v = 1$ ) избыточная энтропия щ.з.м. составит около  $-10 \pm 0,4$  Дж/(моль·К)

### Литература

1. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск: Metallurgia, 1993. – 232 с.