

УДК 541.122

В. А. Шевчук¹, В. Г. Кудін², Л. О. Романова¹, В. С. Судавацова¹¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03142, Україна;
e-mail: sud.materials@ukr.net² Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033, Україна**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ
СИСТЕМИ Bi–Ce**

Методом ізопериметричної калориметрії вперше визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi–Ce при температурі 1220 ± 1 К у в широкому інтервалі складів. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування розплавів цієї системи -127 ± 14 кДж/моль припадає на склад з $x_{\text{Bi}} = 0,5$; $\overline{\Delta H_{\text{Bi}}}^{\infty} = -358 \pm 70$; $\overline{\Delta H_{\text{Ce}}}^{\infty} = -205 \pm 19$ кДж/моль. Встановлено, що всі відомі $\overline{\Delta H_{\text{Ce}}}^{\infty}$ узгоджуються як з нашими, так і між собою, не дивлячись на те, що вони були визначені не прямим методом ЕРС.

Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Bi–Ce, її розглянуто як член ряду подвійних систем Bi(Sb)–Ln(Ln-лантаноїд). Для цього проаналізовані ентальпії утворення і $T_{\text{инт.}}$ інтерметалідів LnBi/LnSb, а також мінімальні значення ентальпії змішування розплавів (ΔH_{min}), різниць мольних об'ємів і електро-негативностей компонентів подвійних систем Bi(Sb)–Ln і побудовані їх залежності від порядкового номера лантаноїда. Показано, що всі залежності, крім різниць електро-негативностей компонентів, симбатні між собою. Це свідчить про те, що термодинамічні властивості всіх фаз подвійних систем Bi(Sb)–Ln обумовлені розмірним фактором.

Сполуки LnSb утворюються з більшим з виділенням теплоти, ніж LnBi. Встановлено, що це обумовлено як меншим розмірним фактором, так і більшою різницею електро-негативностей компонентів систем Ln–Sb. Це корелює з тим, що Sb проявляє більш неметалічні властивості, ніж Bi, тому що Sb сильніший акцептор електронів.

Ключові слова: метод калориметрії, ентальпії змішування, бісмут, церій, розплави, інтерметаліди, лантаноїди.

Сполуки і сплави бісмуту з лантаноїдами (Ln) проявляють термоелектричні, магнітні, напів- та надпровідні властивості. Також серед них є легко- та тугоплавкі сплави. Бісмут та його хлориди використовують для переробки відходів ядерного палива. Для науково обґрунтованого отримання таких матеріалів, удосконалення технологічних процесів переробки відходів ядерного палива та розробки методів прогнозування термодинамічних властивостей різних фаз вказаних систем, необхідно знати їх ентальпії змішування розплавів, які до цього часу досліджені в розведених, відносно Ln розплавах, або не визначені взагалі.

Перші парціальні ентальпії та ентропії змішування церію в гетеро- та гомогенних розплавах системи Bi–Ce, рівноважних із сполукою CeBi_2 і без неї, визначені методом ЕРС [1–6] (табл. 1, 2). В роботі [7], за результатами вивчення процесів розподілу церію між фторидами солей і бісмутом, отримано значення коефіцієнтів активності церію в рідкому бісмути. Автори роботи [8] виміряли методом ЕРС коефіцієнти активності церію в рідкому бісмути (при 773K $\gamma_{\text{Ce}} = 3 \cdot 10^{-14}$).

Це стаття відкритого доступу за ліцензією Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2\(90\).352370](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2(90).352370)

Встановлена також температурна залежність коефіцієнта активності церію в розведених розчинах системи Bi–Ce в [1]:

$$\lg \gamma_{\text{Ce}} = 2,03 - 114400/T \quad (1)$$

Таблиця 1

Перші парціальні ентальпії, енергії Гіббса та ентропії змішування в гомогенних розплавах системи Bi–Ce

Table 1

First partial enthalpies, Gibbs energies and entropies of mixing of cerium in homogeneous melts of the Bi–Ce system

Т, К	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty}$ кДж/моль	$-\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}$ (Дж/моль·К)	$-\Delta \bar{G}_{\text{Ce}}^{\infty}$ (кДж/моль) при Т, К			Джерело
			800	900	100	
773–973	218 ± 5	38 ± 6	187 ± 0,5	184 ± 1	178 ± 1,0	[1]
1149	215 ± 5	–	203,5	–	–	[2]
–	209,8	23,4	–	–	–	[3]
–	216,9	30,8	–	–	–	[4]
735–937	212	15,6	–	195 (873 К)	–	[5]

Таблиця 2

Перші парціальні ентальпії, енергії Гіббса та ентропії змішування церію в гетерогенних розплавах системи Bi–Ce, рівноважних із сполукою CeBi₂

Table 2

First partial enthalpies, Gibbs energies and entropies of mixing of cerium in heterogeneous melts of the Bi–Ce system, in equilibrium with the compound CeBi₂

$-\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty}$ кДж/моль	$\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}^{\infty}$ (Дж/моль·К)	$-\Delta \bar{G}_{\text{Ce}}^{\infty}$ (кДж/моль) при температурах, К			Джерело
		800	900	100	
270,4 ± 2,3	62 ± 3	221 ± 3	214 ± 0,6	216 ± 0,8	[2]
271	104	187	177,4	167	[6]
254,4	–	–	–	–	[8]

Термодинамічні характеристики розчинів системи Bi–Ce в [1] віднесені до пересичених. Розчинність церію (x_{Ce}) в рідкому бісмуті, визначена в [1] електрохімічним методом, представлена такою залежністю від температури:

$$\lg x_{\text{Ce}} = 1,290 - 2730/T \quad (2)$$

Для температур 800, 900 і 1000 К вона дорівнює $7,54 \cdot 10^{-3}$, $1,8 \cdot 10^{-3}$ і $3,62 \cdot 10^{-2}$ мольних часток церію відповідно. Досліджені також температурно-

концентраційні залежності коефіцієнтів активності Ce. Спостерігаються значні підвищення коефіцієнтів активності Ce із зростанням температури для вивченого діапазону концентрацій. Парціальні надлишкові енергії Гіббса, ентальпії та ентропії змішування церію, які були визначені при 873K в [5] такі: $\Delta \overline{G}_{Ce}^{\infty} = -195,5$ кДж/моль, $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty} = -212,6$ кДж/моль, $\Delta \overline{S}_{Ce}^{\infty} = -19,6$ Дж/моль·К. Встановлена лінійна залежність цих експериментальних даних від концентрації. Значення ΔH , $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty}$ і $\Delta \overline{H}_{Bi}^{\infty}$ в широкому інтервалі концентрацій у розплавах системи Bi-Ce також були обчислені за моделлю Мієдеми [9]. Встановлено, що $\Delta H_{\min} = -50$ кДж/моль при еквіатомному складі. В [5] за цією ж моделлю виведено така формула для $\Delta H = 0,058 - 203,55x_{Ce} + 202,65x_{Ce}^2$, згідно якої $\Delta H_{\min} = -50$ кДж/моль.

Використовуючи метод CALPHAD, систему Ce-Bi було проаналізовано і оцінено на основі опублікованих термодинамічних властивостей фаз та даних фазових рівноваг в [10]. Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ce-Bi також були повторно оцінені в [10]. Як показано на рис. 1, ентальпії змішування рідких сплавів є незначно більш екзотермічними, ніж було розраховано за моделлю Мієдеми [5, 9].

В [11] зібрано і співставлено $\lg \gamma_{Ce}$, $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty}$, $\Delta \overline{S}_{Ce}^{\infty}$ з такими ж даними із [12]. Показано, що вони узгоджуються в межах експериментальних похибок. В роботі [13] методом прямої ізопериметричної калориметрії визначені ентальпії утворення сполук системи Bi-Ce з твердих компонентів. Ентальпії утворення сполук системи Bi-Ce, їх температури утворення / розпаду ($T_{\text{утв.}}/T_{\text{розп.}}$) або $T_{\text{пл.}}$, за даними робіт [10, 13], приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Ентальпії утворення сполук системи Bi-Ce і їх $T_{\text{пл.}}$,
за даними робіт [10, 13]

Table 3

The enthalpies of formation of compounds of the Bi-Ce system
and their T_{melt} , $T_{\text{form.}} / T_{\text{dec}}$ according to the data of works [10, 13]

Сполука	$-\Delta_f H$ (кДж/моль)	$T_{\text{пл.}}$, К	$T_{\text{утв.}}/T_{\text{розп.}}$
Ce ₂ Bi	81,6		1516
Ce ₃ Bi	91,6		1668
Ce ₄ Bi ₃	101,2	2013	
CeBi	114,6		1903
CeBi ₂	77,4		1183

Видно, що з найбільшим виділенням теплоти утворюються сполуки Ce₄Bi₃ і CeBi, які є самими тугоплавкими.

Тому мета роботи — методом ізопериметричної калориметрії визначити ентальпії змішування розплавів системи Bi-Ce при $0 < X_{Ce} < 0,2$ та $0,9 < X_{Ce} < 1,0$ і $T = 1220$ К; співставити і проаналізувати ентальпії утворення і $T_{\text{пл.}}$ інтерметалідів LnBi і LnSb, а також ΔH_{\min} розплавів, різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів подвійних систем Bi(Sb)-Ln(лантаноїд), щоб прогнозувати і уточнити термодинамічні характеристики утворення цих розплавів.

Методика проведення експериментів та моделювання

Методика виконання експериментів на даному ізопериболічному калориметрі описана в роботі [14]. Але порівняно з [14], у даному дослідженні калориметричну комірку нагрівали (охолоджували) із заданою швидкістю (60 К/хв), а її температуру підтримували постійною під час дослідів з точністю ± 1 К в інтервалі 1100–1300 К за допомогою прецезійно-програмованого терморегулятора. Зміну температури калориметричної ванни, яка відбувається при скиданні зразків до неї, фіксували диференціальною 5/20 W/Re термопарою в цифровому вигляді в пам'яті комп'ютера, а площі фігур теплообміну, які записувались при цьому, обчислювали з допомогою програми Origin. Для проведення дослідів використано матеріали такої чистоти: Ві (99,9999%), Се (99,9%), W (99,96%).

Досліди проводили в корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію. Завдяки тому, що досліди проводили за якомога низької температури, вдалося уникнути значної втрати маси сплавів, а також взаємодії сплавів з матеріалом тиглів. На початку дослідів вихідні маси чистих бісмуту та лантану у тиглі становили 1–1,4 г. Маси зразків Ві та Се, що скидаються в тигель, змінювали в межах 0,015–0,08 г, а вольфраму — 0,06–0,09 г. Калориметр на початку дослідів калібрували зразками металу-розчинника; а всередині та наприкінці — вольфрамом. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його середньої теплоємності), який протягом дослідів плавно зростав приблизно вдвічі, завдяки збільшенню маси сплаву в тиглі. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння теплового балансу Тіана:

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T \quad (3)$$

де n_i — кількість металу в зразку, моль; ΔH_{298}^T — ентальпія нагрівання 1 моль зразка від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з [15]; K — коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним елементом А як $K = \Delta H_{298}^T(A) n_A / \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt$; τ_{∞} — час зміни температури калориметричної ванни при розчиненні зразка, що записується на фігурі теплообміну; $\Delta T = T - T_0$ — різниця між температурами тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час.

Поділивши обидві частини рівняння теплового балансу (3) на n_i , одержимо формулу для розрахунку парціальних ентальпій змішування компонентів

$$\Delta \bar{H}_i = \pm K/n_i \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt - \Delta H_{298}^T \quad (4)$$

За парціальними ентальпіями змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням:

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + \left(\Delta \bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n \right) \left(x_i^{n+1} - x_i^n \right) / \left(1 - x_i^n \right) \quad (5)$$

яке виконується у випадку незначної зміни концентрації компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} при додаванні $(n+1)$ -го зразка.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

Нами вперше методом калориметрії досліджені парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi–Ce при $0 < x_{\text{Ce}} < 0,2$ і $0,9 < x_{\text{Ce}} < 1,0$ і $T = 1220$ К. На рис. 1 символами представлено значення парціальних для компонентів і інтегральних мольних ентальпій ($\Delta\bar{H}_i$ і ΔH), які отримані експериментально. На основі цих $\Delta\bar{H}_i$ і ΔH виконано їх екстраполяцію на не досліджений інтервал концентрацій, тому що провести досліди для цього інтервалу не вдалось через високі $T_{\text{пл}}$ сплавів і леткість Bi (рис. 1). Тому в не дослідженому інтервалі концентрацій ці $\Delta\bar{H}_i$ і ΔH відносяться для переохолоджених рідких сплавів $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}$ при 1220 К. Похибки парціальних та інтегральних ентальпій змішування компонентів розплавів системи Bi–Ce визначали з подвоєних середньоквадратичних відхилень експериментальних точок відносно згладжуючих кривих. На рис. 1 наведено також відомі з літератури $\Delta\bar{H}_{\text{Ce}}$. Видно, що всі відомі $\Delta\bar{H}_{\text{Ce}}$, не дивлячись на те, що вони були встановлені методом ЕРС, узгоджуються з визначеними нами. Це є підтвердженням достовірності наших результатів як для розплавів, збагачених Bi, так і на основі Ce.

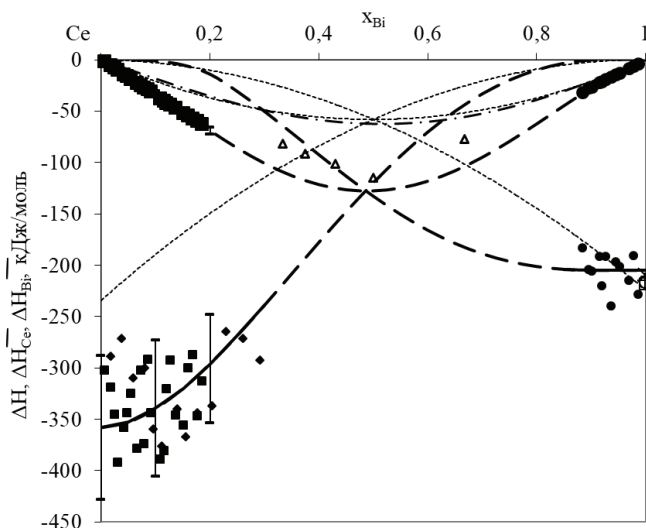


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів і переохолоджених рідких сплавів системи Bi–Ce при 1220 К: ■, ◆, ● — наші експериментальні дані; --- — розраховані за напівемпіричною моделлю Мієдема [5, 9] дані; +, ○, −, ◇-- — літературні дані, визначені методом ЕРС; для розведених розплавів; лінії — наші апроксимовані дані; Δ — ентальпії утворення сполук Ce_mBi_n [13]

Fig. 1. Partial and integral enthalpies of mixing of melts and supercooled liquid alloys of the Bi–Ce system at 1220 K: ■, ◆, ● — our experimental data; --- — data calculated using the semi-empirical Miedema model [5, 9]; +, ○, −, ◇-- — literature data determined by the EMF method; for diluted melts; lines — our approximated data; Δ — enthalpies of formation of Ce_mBi_n compounds [13]

На рис. 1 також приведені парціальні та інтегральні ентальпії розплавів, розраховані [5, 9] за напівемпіричною моделлю Мієдеми, а також оцінені методом CALPHAD [10] і ентальпії утворення сполук системи Ві–Се [13]. Видно, що перша парціальна мольна ентальпія церію (ΔH_{Ce}) добре узгоджується з усіма експериментальними даними. Але аналогічні дані для Ві виявились близькими до тих, які обчислено для Се. Це не узгоджується з визначеними нами значеннями, тому що розраховані [9] за напівемпіричною моделлю Мієдеми значно менш екзотермічні. Це вказує на те, що модель Мієдеми не підходить для розрахунку ентальпій змішування розплавів такого типу систем.

Із рис. 1 також видно, що ентальпії утворення розплавів і сполук системи Ві–Се, особливо для фази СеВі, визначені нами і [13] відповідно, близькі між собою. Така подібність була раніше встановлена для розплавів і сполук системи Се–Sb. Так значення ΔH_{\min} розплавів системи Се–Sb складає -120 ± 3 кДж/моль, згідно [16], яке практично співпадає з $\Delta_f H$ інтерметаліду СеSb (-126 кДж/моль), згідно [17]. Врахувавши цей факт, ми можемо прогнозувати ентальпії змішування розплавів систем Ln–Bi(Sb), тому що вони будуть близькими до $\Delta_f H$ проміжних фаз LnBi(Sb). Але дослідження термодинамічних властивостей розплавів двокомпонентних систем Ві(Sb)–Ln в широкому інтервалі концентрацій на даний час є дуже актуальними.

Одержані нами в експериментах парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві–Се апроксимували поліномами:

$$\Delta H = -1108,5x_{\text{Bi}}^4 + 2146,7x_{\text{Bi}}^3 - 770,24x_{\text{Bi}}^2 - 268,12x_{\text{Bi}} + 0,0487, \quad (6)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = 829,08x_{\text{Bi}}^4 - 2402,1x_{\text{Bi}}^3 + 1913,3x_{\text{Bi}}^2 + 17,273x_{\text{Bi}} - 357,97, \quad (7)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ce}} = -880,34x_{\text{Bi}}^4 + 2439,9x_{\text{Bi}}^3 - 2006,7x_{\text{Bi}}^2 + 247,44x_{\text{Bi}} - 3,9966, \quad (8)$$

за якими розраховували парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів цієї системи при 1220 К при округлених концентраціях (табл. 4).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Бісмут і стибій розміщені в одній підгрупі Періодичної системи елементів, тому доцільно було порівняти ентальпії утворення сполук LnBi і LnSb, а також і інші властивості подвійних систем Ln–Bi(Sb). Важливим є також встановлення закономірностей в термодинамічних властивостях рідких сплавів подвійних систем Ln–Bi(Sb). На даний час встановлено ентальпії утворення сполук більшості подвійних систем Ln–Bi(Sb) методом калориметрії, які узагальнені [17]. Так як ентальпії утворення монобісмутидів і моностибідів практично співпадають з ΔH_{\min} відповідних розплавів цих систем, але останні визначено лише для декількох систем, тому перші можна використовувати замість ΔH_{\min} . Доцільно було співставити ентальпії утворення монобісмутидів і моностибідів лантаноїдів (а), температури плавлення фаз LnBi/LnSb (б), різниць мольних об'ємів (в) та електронегативностей компонентів (г) систем Ln–Bi(Sb) від порядкового номера лантаноїда (рис. 2).

Таблиця 4
**Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів
 системи Bi—Ce при 1220 K при округлених концентраціях**
 Table 4
**Partial and integral enthalpies of mixing of melts
 of the Bi—Ce system at 1220 K at rounded concentrations**

x_{Bi}	$-\Delta H \pm 2\sigma^*$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}^{\infty} \pm 2\sigma$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty} \pm 2\sigma$
0	0	358 ± 70	0
0,1	32 ± 2	339 ± 66	1
0,2	69 ± 4	295 ± 57	14
0,3	101	238	50
0,4	121	177	92
0,5	127	119	132
0,6	118	70	166
0,7	95	33	189
0,8	62	9,8	201
0,9	27	0,01	205 ± 20
1	0	0	205 ± 25

* 2σ — довірчий інтервал функцій

Видно, що всі залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, симбатні між собою. Це свідчить про те, що термодинамічні властивості всіх фаз подвійних систем Bi(Sb)–Ln обумовлені розмірним фактором. Тому вважаємо, що термохімічні властивості розплавів і фаз систем Ln–Bi(Sb) обумовлені, в основному, розмірним фактором. Із рис. 2 а видно, що сполуки LnSb утворюються з виділенням більшої кількості теплоти. Це обумовлено як меншим розмірним фактором для систем Ln–Sb, так і більшою різницею електронегативностей їх компонентів. Це корелює з тим, що Sb проявляє більш неметалічні властивості, ніж Bi, тому що Sb сильніший акцептор електронів.

На даний час досить добре визначені перші парціальні ентальпії і ентропії змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln як методом ЕРС при 800–1100 K [11, 12, 18], так і методом калориметрії нами та [19–21]. Їх наведено в табл.5 і на рис. 3. Видно, що вони визначені майже для усіх Ln, крім Lu.

Видно, що результати по першим парціальним ентальпіям змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln за нашими даними при $T = 1220 \pm 1$ K і вивченими методом ЕРС при 800–1100K [11, 12] для гомогенних розплавів і калориметрії [14, 19–21, без даних для систем Bi–Eu(Yb), можна представити однією лінією тренду в залежності від порядкового номера Ln, яку наведено на рис. 3, з врахуванням експериментальних похибок.

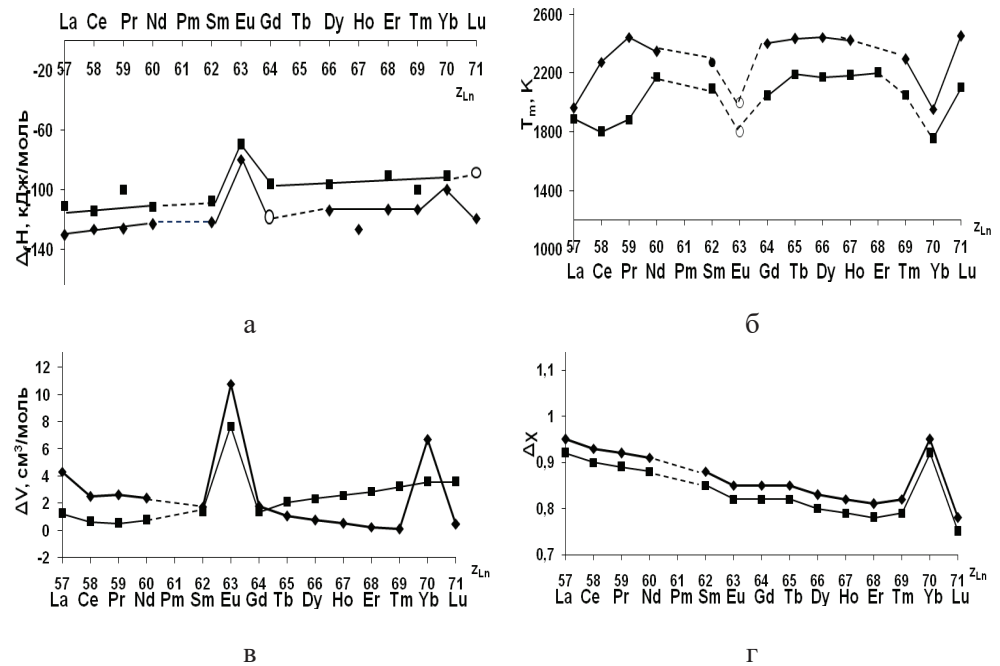


Рис. 2. Залежності ентальпій утворення монобісмутидів/моностибідів лантаноїдів і ΔH_{\min} розплавів (а), температур плавлення фаз LnBi/LnSb (б), різниць мольних об'ємів компонентів (в) та електронегативностей (електронегативності металів за шкалою Олреда-Рохова) (г) систем Bi–Ln (■) та Sb–Ln (◆) від порядкового номера лантаноїда; о — прогноз

Fig. 2. Dependences of the enthalpies of formation of lanthanide monobismuthides/monostibides and ΔH_{\min} of melts (a), melting temperatures of the LnBi/LnSb phases (b), differences in molar volumes of components (c) and electronegativities (electronegativities of metals according to the Allred-Rohkov scale) (d) of the Bi–Ln (■) and Sb–Ln (◆) systems on the ordinal number of the lanthanide; (electronegativities of metals according to the Allred-Rohkov scale); o — forecast

Таблиця 5

Перші парціальні ентальпії (кДж/моль) і ентропії (Дж/моль·К) змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln за нашими даними при $T = 1220 \pm 1$ К і вивчені методом ЕРС при 800–1100 К [11, 12, 18], а також [19–21]

Table 5

First partial enthalpies (kJ/mol) and entropies (J/mol·K) of mixing of Ln in melts of Bi–Ln systems according to our data at $T = 1200 \pm 1$ K and studied by the EMF method at 800–1100 K [11, 12, 18], as well as [19–21]

Ln	$-\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$	$-\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$ [12]	$-\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$ [11]	$-\Delta \bar{S}_{Ln}^{\infty}$ [12]	$-\Delta \bar{S}_{Ln}^{\infty}$ [11]
La	212[19]	220	222 ± 3	23	28 ± 3
Ce	205 наші	225,77	222 ± 4	46	30 ± 5
Pr	220 наші	237,45	224 ± 1	63	37 ± 1
Nd	–	220,07	232 ± 18	42	$35 \pm 0,2$
Sm	–	215,1	–	53	–
Eu	184[20] 166,3[18]	224	–	81	–
Gd	–	201	202 ± 2	31	37 ± 2
Tb	–	–	200 ± 1	–	$38 \pm 0,6$
Dy	–	190	194 ± 1	–	276 ± 1
Ho	–	–	193 ± 1	–	31 ± 1
Er	–	182,5	190 ± 9	33	–
Tm	150[21]	–	–	–	–
Yb	140 [14]	–	–	–	–

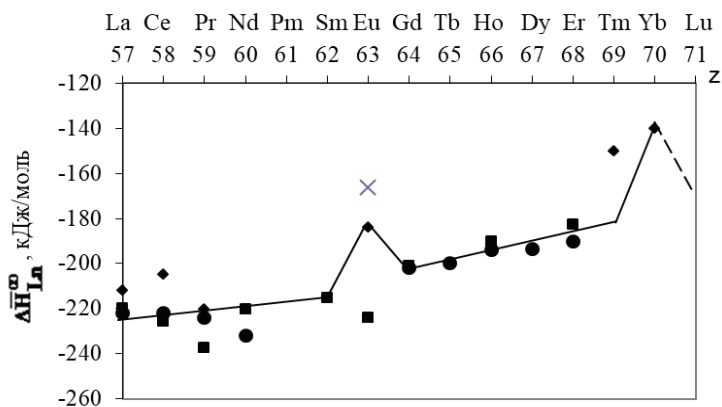


Рис. 3. Перші парціальні ентальпії змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln за нашими даними при $T = 1220 \pm 1$ К, вивченими методом ЕРС при 800–1100 К [11, 12, 18] і калориметрії [14, 19–21]: ■ — [11]; ● — [12]; × — [18] (для гомог.); ◆ — наші і [14, 18, 19–21]

Fig. 3. First partial enthalpies of mixing of Ln in melts of Bi–Ln systems according to our data at $T = 1220 \pm 1$ K, studied by EMF at 800–1100 K [11, 12, 18] and calorimetry [14, 19–21]: ■ — [11]; ● — [12]; × — [18] (for homog.); ◆ — ours and [14, 18, 19–21]

Ясно, що $\Delta \overline{H}_{Eu}^{\infty} = -224 \pm 1,1$ кДж/моль, визначене методом ЕРС для двофазної області (розплав + EuBi_2) системи Ві–Еу, є більш екзотермічним, ніж одержане методом калориметрії при 1220 К для розплавів [20] і за $\Delta \overline{H}_{Eu} = -166,3$ кДж/моль, визначене методом ЕРС в [18] для гомогенних розплавів. Найбільш точними є ті, що визначені методом калориметрії [20]. Значення $\Delta \overline{H}_{Tm}$ теж не укладається на дану лінію тренду. Тому його уточнили згідно лінії тренду. При екстраполяції лінії тренду одержимо прогнозовані перші парціальні ентальпії змішування для Lu і Tm у бісмуті (-180 і 190 кДж/моль), які важко визначити експериментально через високі $T_{пл}$, Tm і Lu (1823 і 1933К).

ВИСНОВКИ

1. Із вперше визначених методом калориметрії парціальних і інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Ві–Се в усьому інтервалі складів при 1220 К встановлено, що вони утворюються з дуже великими екзотермічними ефектами. Показано, що $\Delta \overline{H}_{Vi}^{\infty} = -358 \pm 70$; $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty} = -205 \pm 19$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішування вивчених розплавів (-127 ± 14 кДж/моль) в межах експериментальних похибок співпадає з $\Delta_f H$ сполуки СеВі. Це свідчить про дуже сильну і близьку енергію міжатомної взаємодії як в твердих, так і в рідких сплавах системи Ві–Се.

2. Встановлено, що встановлені методом ЕРС $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty}$ узгоджуються з визначеними в даній роботі, а інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві–Се, розраховані за моделлю Мієдеми, є значно менш екзотермічними, ніж аналогічні із даної роботи.

3. Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення в бінарних системах Ві(Sb)–Ln були побудовані залежності ентальпій утворення і $T_{пл}$ найбільш тугоплавких сполук LnBi(Sb), а також різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів подвійних систем Ві(Sb)–Ln від порядкового номера Ln. Показано, що всі залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, симбатні між собою. Це вказує на те, що фізико-хімічні властивості сполук і розплавів систем Ві(Sb)–Ln обумовлені розмірним фактором. Крім того показано, що сполуки LnSb утворюються з більшим з виділенням теплоти, ніж LnBi. Це обумовлено як меншим розмірним фактором, так і більшою різницею електронегативностей компонентів систем Ln–Sb, ніж Ln–Bi. Це корелює з тим, що Sb проявляє більш неметалічні властивості, ніж Ві, тому що Sb сильніший акцептор електронів.

4. Співставлення залежностей перших парціальних ентальпій змішування Ln в розплавах систем Ві–Ln за нашими даними при $T = 1220 \pm 1$ К і вивченими методом ЕРС при 800–1100 К для гомогенних розплавів, без даних для систем Ві–Еу(Yb), можна представити в залежності від порядкового номера Ln однією лінією тренду з врахуванням експериментальних похибок. При екстраполяції цієї лінії тренду одержано перші парціальні ентальпії змішування для Lu і Tm (-180 і -190 кДж/моль), які важко визначити експериментально через високі $T_{пл}$, Tm і Lu (1823 і 1933 К).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебедев В. А., Кобер В. И., Ничков И. Ф., Распопин С. П. Исследование методом электродвижущих сил состояния жидких церий-висмутовых растворов. *Журнал физической химии*. 1971, 45(3), 569–572.
2. Ямщиков Л. Ф., Лебедев В. А., Ничков И. Ф., Распопин С. П., Шейн В. Г. Первые теплоты растворения церия в жидких алюминии, галии, индии, олове, свинце и висмуте. *Известия Вузов. Цветная металлургия*. 1983, (2), 64–66.
3. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium. *J. Alloys Compd.* 1996, 234(1), 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X)
4. Castrillejo Y., Bermejo R., Martínez A. M., Barrado E., Díaz Arocas P. Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes. *J. Nuclear Materials*. 2007, 360(1), 32–42.
5. Dong W., Yang X., Zhang J., Sheng J. Thermodynamic investigations of liquid cerium-bismuth. *J. Alloys Mater. Sci.* 2008, 43(9), 3240–3244. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2548-7>
6. Egan J. J., Wiswall R. H. Applying thermodynamics to liquid-metal-fuel reactor technology. *Nucleonics*. 1957, 15(7), 104–106.
7. Ferris L. M., Mailen J. C., Smith F. J. Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data. *J. Less Common Metals*. 1971, 25(1), 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)
8. Баянов А. П., Серебренников В. В. Изучение термодинамических свойств церия и эрбия в некоторых расплавленных металлах методом ЭДС. *Журнал физической химии*. 1965, 39(3), 717–721.
9. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achar J. C. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys of lead, antimony and bismuth with rare earth elements. *J. Less Common Met.* 1984, 102(2), 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
10. Li J., Cai Y., Chen Q., Zhang H., Liu H. S., Jin Z. P. Thermodynamic modeling of Fe–Ce–Bi system and explanation of interfacial reaction in Fe-45 at%–Ce/Bi couple. *Calphad*. 2012, 38, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.05.004>
11. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. Thermodynamic properties of lanthanide metals in liquid bismuth. *J. Nucl. Mater.* 2001, 294(3), 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5)
12. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия. 1993. С. 232.
13. Borseese A., Borzone G., Mazzone D., Ferro R. Heats of formation of Ce–Sb alloys. *J. Less Common Metals*. 1981, 79(1), 57–62. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90051-5)
14. Шевченко М. А., Иванов М. И., Березуцкий В. В., Судавцова В. С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы Bi–Yb. *Журнал физической химии*. 2016, 90(4), 500–512.
15. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991, 15(4), 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
16. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Mixing enthalpies in binary Ce–Sb and ternary Ce–Co–Sb liquid alloys. *Int. J. Mat. Res.* 2013, 104(1), 46–50. <https://doi.org/10.3139/146.110834>
17. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems. *J. Alloys Compd.* 1995, 225(1–2), 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. Дубинин В. А., Кобер В. И., Кочкин В. И., Ничков И. Ф. Термодинамические свойства жидкометаллических растворов европий-висмут. *Журнал физической химии*. 1985, 59(5), 1260–1269. <https://doi.org/10.15407/materials2021.02.079>
19. Шевчук В. А., Кудін В. Г., Романова Л. О., Подопрігора Н. В., Судавцова В. С. Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в сплавах системи Bi–La. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2024, 29(2(88)), 117–128. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322136](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322136)
20. Судавцова В. С., Шевчук В. А., Романова Л. О., Иванов М. І. Термодинамічні властивості розплавів системи Bi–Eu. *Успіхи матеріалознавства*. 2021, (3), 90–99.
21. Судавцова В. С., Шевчук В. А., Кудін В. Г., Иванов М. І. Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в сплавах системи Bi–Tm. *Успіхи матеріалознавства*. 2022, (3), 93–101. <https://doi.org/10.15407/materials2021.03.093>

Стаття надійшла до редакції 27.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

V. A. Shevchuk¹, V. G. Kudin², L. O. Romanova¹, V. S. Sudavtsova¹

¹ Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine,

3 Omeliana Pritsaka St, Kyiv, 03142, Ukraine;

e-mail: sud.materials@ukr.net

² Taras Shevchenko National University of Kyiv,

64 Volodymyrska St, Kyiv, 01033, Ukraine;

THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF MELTS OF THE Bi–Ce SYSTEM

The partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Bi–Ce system at a temperature of 1220 ± 1 K in a wide range of compositions were determined for the first time by the isoperibolic calorimetry method. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of melts of this system is -127 ± 14 kJ/mol at a composition with $x_{\text{Bi}} = 0.5$; $\Delta \overline{H}_{\text{Bi}}^{\infty} = -358 \pm 70$; $\Delta \overline{H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -205 \pm 19$ kJ/mol. It was established that all known Δ agree both with ours and with each other, despite the fact that they were not determined by the direct EMF method.

To confirm the reliability of the obtained data and search for general patterns of thermodynamic characteristics of alloy formation of the Bi–Ce system, it was considered as a member of a series of binary systems Bi(Sb)–Ln (Ln–lanthanide). For this purpose, the enthalpies of formation and Tpl. of intermetallics LnBi/LnSb were analyzed, as well as the minimum values of the enthalpies of mixing of melts (ΔH_{min}), the differences in molar volumes and electronegativities of the components of the binary systems Bi(Sb)–Ln and their dependences on the ordinal number of the lanthanide were constructed. It was shown that all the dependences, except for the differences in the electronegativities of the components, are symbiotic with each other. This indicates that the thermodynamic properties of all phases of the Bi–Ln systems are determined by the size factor.

LnSb compounds are formed with greater heat release than LnBi. It was established that this is due to both a smaller size factor and a greater difference in the electronegativities of the components of the Ln–Sb systems. This correlates with the fact that Bi exhibits more metallic properties than Sb, because it is a stronger electron acceptor.

Keywords: calorimetry method, enthalpies of mixing, bismuth, cerium, melts, intermetallics, lanthanides.

REFERENCES

1. Lebedev V. A., Kober V. Y., Nichkov I. F., Raspopin S. P. Issledovanie metodom elektrodvishushchikh sil sostoyaniya zhidkikh tseriy-vismutovykh rastvorov [Investigation of the state of liquid cerium-bismuth solutions by the electromotive force method]. *J. Phys. Chem.* 1971, 45(3), 569–572. [in Russian].
2. Yamshchikov L. F., Lebedev V. A., Nichkov I. F., Raspopin S. P., Shein V. G. Pervye teploty rastvoreniya tseriya v zhidkikh alyumini, galii, indii, olove, svintse i vismute [The first heats of dissolution of cerium in liquid aluminum, gallium, indium, tin, lead, and smut]. *Izv. vuzov. Cvet. metall.* [Proceedings of Higher Education Institutions. Nonferrous metallurgy], 1983, (2), 64–66. [in Russian].
3. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium. *J. Alloys Compd.* 1996, 234(1), 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X)
4. Castrillejo Y., Bermejo R., Martinez A. M., Barrado E., Diaz Arocas P. Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes. *J. Nuclear Materials.* 2007, 360(1), 32–42.
5. Dong W., Yang X., Zhang J., Sheng J. Thermodynamic investigations of liquid cerium-bismuth. *J. Alloys Mater. Sci.* 2008, 43(9), 3240–3244. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2548-7>
6. Egan J. J., Wiswall R. H. Applying thermodynamics to liquid-metal-fuel reactor technology. *Nucleonics.* 1957, 15(7), 104–106.
7. Ferris L. M., Mailen J. C., Smith F. J. Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data. *J. Less Common Metals.* 1971, 25(1), 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)

8. Bayanov A. P., Serebrennikov V. V. Izuchenie termodinamicheskikh svoystv tseriya i erbiya v nekotorykh rasplavlennykh metallov metodom EDS [Study of thermodynamic properties of cerium and erbium in some molten metals by EMF method]. *Ž. fiz. him.* [Russian Journal of Physical Chemistry]. 1965, 39(3), 717–721. [in Russian].
9. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achard J. C. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys of lead, antimony and bismuth with rare earth elements. *J. Less Common Met.* 1984, 102(2), 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
10. Li J., Cai Y., Chen Q., Zhang H., Liu H. S., Jin Z. P. Thermodynamic modeling of Fe–Ce–Bi system and explanation of interfacial reaction in Fe-45 at%–Ce/Bi couple. *Calphad.* 2012, 38, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.05.004>
11. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. Thermodynamic properties of lanthanide metals in liquid bismuth. *J. Nucl. Mater.* 2001, 294(3), 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5)
12. Lebedev V. A. Izbiratel'nost' zhidkometallicheskih elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh [Selectivity of liquid metal electrodes in molten halides]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. 232 p. [in Russian].
13. Borsese A., Borzone G., Mazzone D., Ferro R. Heats of formation of Ce–Sb alloys. *J. Less Common Metals.* 1981, 79(1), 57–62. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90051-5)
14. Shevchenko M. A., Ivanov M. I., Berezutskiy V. V., Sudavtsova V. S. Termodinamicheskie svoystva splavov dvoynoy sistema Bi–Yb [Thermodynamic properties of alloys of the double system Bi–Yb]. *Ž. fiz. him.* [Russian Journal of Physical Chemistry]. 2016, 90(4), 500–512.
15. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad.* 1991, 15(4), 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
16. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Mixing enthalpies in binary Ce–Sb and ternary Ce–Co–Sb liquid alloys. *Int. J. Mat. Res.* 2013, 104(1), 46–50. <https://doi.org/10.3139/146.110834>
17. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems. *J. Alloys Compd.* 1995, 225(1–2), 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. Dubini V. A., Kober V. I., Kochkin V. I., Nichkov I. F. Termodinamicheskie svoystva zhidkometallicheskih rastvorov evropiy-vismut [Thermodynamic properties of europium-bismuth liquid metal solutions]. *Ž. fiz. him.* [Russian Journal of Physical Chemistry]. 1985, 59(5), 1260–1269. <https://doi.org/10.15407/materials2021.02.079>
19. Shevchuk V. A., Kudin V. G., Romanova L. O., Podopryhora N. V., Sudavtsova V. S. Termodinamichni vlastyivosti i fazovi rivnovahy v splavakh systemy Bi–La [Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Bi–La system]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2024, 29(2(88)), 117–128. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322136](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322136)
20. Sudavtsova V. S., Shevchuk V. A., Romanova L. O., Ivanov M. I. Termodinamichni vlastyivosti rozplaviv systemy Bi–Eu [Thermodynamic properties of melts of the Bi–Eu system]. *Uspihy materialozn.* [Successes in Material Science]. 2021, (3), 90–99.
21. Sudavtsova V. S., Shevchuk V. A., Kudin V. H., Ivanov M. I. Termodinamichni vlastyivosti i fazovi rivnovahy v splavakh systemy Bi–Tm [Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Bi–Tm system]. *Uspihy materialozn.* [Successes in Material Science]. 2022, (3), 93–101. <https://doi.org/10.15407/materials2021.03.093>

ORCID iDs

- V. A. Шевчук: <https://orcid.org/0000-0003-4345-4646>
B. Г. Кудін: <https://orcid.org/0000-0003-2557-1523>
Л. О. Романова: <https://orcid.org/0009-0004-8897-8253>
B. C. Судацова: <https://orcid.org/0000-0002-9065-5785>