

Логарифмирование уравнения (2) приводит к уравнению прямой

$$\lg \frac{[ML_n]}{[M]} = \lg K_{уст} + n \lg [L] \quad (4)$$

с тангенсом угла наклона, равным числу координированных молекул лиганда n .

По экспериментальным значениям были построены зависимости (4) для рассматриваемых систем. На рис. 2 приведены данные для ионной силы 0,1. Уточненные таким образом величины n совпадают с найденными из кривых насыщения.

Указанный метод предусматривает определение констант устойчивости графическим и аналитическим путем. Для большей точности нами был выбран последний. Рассчитанные по уравнению (2) величины констант устойчивости (см. табл. 1 и 2) для первой и второй ступеней комплексообразования позволяют сделать вывод, что процесс комплексообразования Cu (II) с 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой протекает ступенчато с образованием соединений состава 1:1 и 1:2 и в воде, и в водно-диоксановой среде. Для комплексов с молярным отношением $M:L=1:1$ ($I=0,1$) устойчивость растет при переходе от воды к водно-диоксановой среде, а при составе 1:2 этого не наблюдается. Устойчивость для всех рассматриваемых комплексов практически не зависит от ионной силы растворов.

Сравнение полученных данных с известными [1—5] для комплексообразования Cu (II) с подобными нитрозопроизводными нафтолдисульфокислотами показало, что замена аминогруппы на нитрозогруппу в молекуле лиганда не оказывает влияния на характер комплексообразования (ступенчатый), но приводит, как правило, к уменьшению устойчивости образующихся комплексов и в воде, и в водно-диоксановой среде.

1. *Mäkitie O., Lehto A.* Spectrophotometric studies of Cu(II) chelates 1-nitroso-2-naphthol-6-sulphonic and 2-nitroso-1-naphthol-6-sulphonic acid in aqueous solution.—*Acta chem. scand.*, 1972, 26, N 5, p. 2141—2143.
2. *Rauhamaäki R., Lehtonen K., Mäkitie O.* Potentiometric and spectrophotometric studies on the stabilities of Cu(II) complexes of 2-nitroso-2-naphthol-8-sulphonic acid.—*Suomen Kem.*, 1972, 45, 5/6, p. B185—B187.
3. *Singh T., Mahan A., Dey Arun K.* Stepwise equilibrium constants in Cu(II) — nitroso-R-salt system. *Aspctr. studies.*—*J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1972, 34, N 8, p. 2551—2555.
4. *Vartak D. G., Jose C. J.* Stability constants of the complexes of substituted 8-amino-1-naphthols with UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} .—*Indian J. Chem.*, 1973, 11, N 12, p. 1036—1308.
5. *Shrivastava S., Chakrawarti P. B.* Proton ligand formation constants of 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid.—*J. Indian Chem. Soc.*, 1980, 57, N 7, p. 670—672.
6. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.—*Л.: Химия*, 1972.—408 с.

Одесский
государственный университет

Поступила
8 февраля 1982 г.

УДК 536.653:669.783'794

РАСЧЕТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Ge—Ni

Г. И. Баталин, А. Н. Шлапак

Существует тесная связь между видом диаграммы состояния и изменением термодинамических функций смешения жидких сплавов [1]. Известно, что в ряде случаев некоторые термодинамические характери-

стики жидких сплавов могут быть оценены из диаграммы состояния. Так, в [2] для систем с простой эвтектикой было предложено следующее уравнение, связывающее температуру линии ликвидус с термодинамическими свойствами жидких сплавов:

$$T_e = \frac{\overline{\Delta H}_i + \Delta H_{пл}}{\overline{\Delta S}_i + \Delta S_{пл}}, \quad (1)$$

где $\overline{\Delta H}_i$ и $\overline{\Delta S}_i$ — парциальные энтальпии и энтропии смешения компонента i ; $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ — теплота и энтропия плавления чистого компонента i .

В настоящей работе мы применили уравнение (1) для расчета термодинамических характеристик жидких сплавов системы Ge—Ni в области составов, приближающихся к эвтектическим. Такой расчет термодинамических свойств жидких сплавов был применен к двухкомпонентным системам с простой эвтектикой

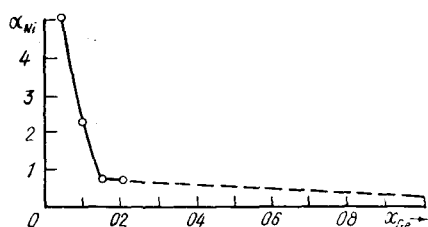


Рис. 1. Зависимость α -функции никеля от состава германия в системе Ge—Ni.

[3]. Расчет основан на использовании результатов калориметрического исследования жидких сплавов системы Ge—Ni [4] в сочетании с данными температур линии ликвидус диаграммы состояния системы Ge—

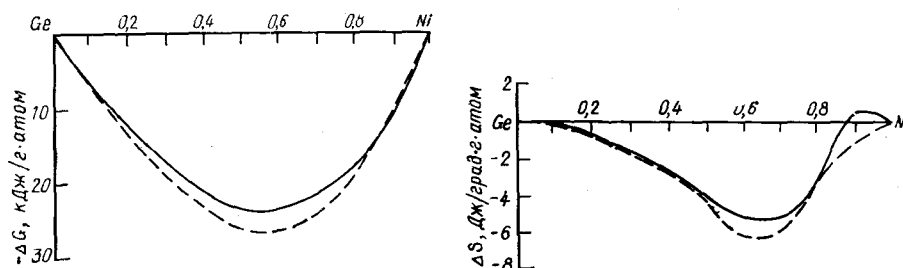


Рис. 2. Интегральные свободные энергии смешения жидких сплавов Ge—Ni при 1773 К (пунктир — данные [8]).

Рис. 3. Интегральные энтропии смешения жидких сплавов Ge—Ni при 1773 К (пунктир — данные [8]).

Ni [5]. При расчете допускали, что в интервале температур от линии ликвидус до температуры калориметрического опыта парциальные энтальпии и энтропии смешения с изменением температуры не меняются. Схема расчета состояла в следующем. Вначале на основании калориметрических данных по парциальным энтальпиям смешения германия и никеля $\overline{\Delta H}_{Ge, Ni}$ [4], а также справочных данных по теплотам и энтропиям плавления германия и никеля [6—7] вычисляли парциальную энтропию смешения германия и никеля из уравнения (1). Затем определяли парциальную свободную энергию германия и никеля по уравнению

$$\overline{\Delta G}_i = \overline{\Delta H}_i - T\overline{\Delta S}_i, \quad (2)$$

где T — температура калориметрического опыта.

Активность германия и никеля находили из выражения:

$$\overline{\Delta G}_i = RT \ln a_i. \quad (3)$$

Коэффициенты активности компонентов во всем интервале концентраций вычисляли из уравнения Гиббса — Дюгема

$$\lg \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \lg \gamma_1. \quad (4)$$

Для интегрирования уравнения (4) использовали α -функцию:

$$\alpha_1 = \frac{\lg \gamma_1}{(1-x_1)^2}. \quad (5)$$

После преобразований уравнение (4) принимает вид

$$\lg \gamma_2 = -\alpha_1 x_1 x_2 - \int_{x_2=1}^{x_2} \alpha_1 dx_2. \quad (6)$$

Интеграл в уравнении (6) вычисляли графическим интегрированием зависимости $\alpha_1 = f(x_2)$. Расчет α -функции проводили с обеих сторон диаграммы состояния системы Ge—Ni. Зависимость α -функции никеля от состава германия в системе Ge—Ni приведена на рис. 1. Практика графического вычисления интеграла в уравнении (6) показала, что не обязательно знать зависимость $\alpha = f(x_2)$ во всем интервале концентраций. Поскольку α -функция стремится к постоянному значению, можно экстраполировать ее ход до состава $x_2 = 1$. В расчете мы

Парциальные и интегральные свободные энергии (Дж/г·атом) и энтропии смешения (Дж/град·г·атом) жидких сплавов системы Ge—Ni при 1773 К

x_{Ge}	$-\overline{\Delta G}_{\text{Ge}}$	$-\overline{\Delta G}_{\text{Ni}}$	$-\Delta G_{\text{см}}$	$\Delta S_{\text{см}}$
0,1	57379	7205	12217	0,757
0,2	39936	13184	18535	-3,397
0,3	32292	18301	22497	-5,460
0,4	26200	22336	24242	-5,242
0,5	20639	26857	23744	-3,912
0,6	15271	30689	21439	-2,598
0,7	10828	34606	17962	-1,372
0,8	6443	29120	10979	-1,146
0,9	2908	36108	6226	-0,005

воспользовались этим допущением. Экстраполяция α -функции до $x_2 = 1$ позволила рассчитать во всем интервале составов $\lg \gamma_2$ с последующим вычислением активности, парциальной свободной энергии и определением интегральных величин свободной энергии и энтропии смешения по известным термодинамическим соотношениям. Для вычисления интегральной энтропии смешения по уравнению

$$\Delta S_{\text{см}} = \frac{\Delta H_{\text{см}} - \Delta G_{\text{см}}}{T} \quad (7)$$

использовали интегральные энтальпии смешения калориметрического опыта [4].

В таблице приведены результаты расчета парциальных и интегральных функций смешения жидких сплавов системы Ge—Ni. Рассчитанные свободные энергии и энтропии смешения жидких сплавов системы Ge—Ni хорошо согласуются с результатами работы [8] (рис. 2, 3).

1. Вагнер К. Термодинамика сплавов.— М.: Металлургия, 1957.— 179 с.
2. Kybaschewski O., Chart T. G. Calculation of metallurgical equilibrium diagrams from thermochemical data.— J. Inst. Metals., 1965, 94, p. 329—338.
3. Термодинамические свойства жидких сплавов германия с индием / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова, Н. Н. Миненко и др.— Журн. физ. химии, 1976, 50, № 2, с. 360—362.
4. Шлапак А. Н., Белобородова Е. А., Баталин Г. И. Теплоты смешения двойных жидких сплавов германия с железом, кобальтом и никелем.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 209—211.
5. Хансен М., Андерко И. Структуры двойных сплавов.— М.: Металлургия, 1962.— Т. 2. 1487 с.
6. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов.— М.: Металлургия, 1969.— 252 с.
7. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М.: Химия, 1975.— 536 с.
8. Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М. Термодинамічні властивості рідких сплавів нікелю з германієм.— Допов. АН УРСР. Сер. Б, 1977, № 2, с. 122—125.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила:
10 марта 1982 г.

УДК 541.124.7+546.56

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

А. П. Тимченко

Расплавы хлорида меди (II) рассматриваются как рабочее тело термоэлектрохимических циклов водородной энергетики [1]. Для оценки применимости хлоридов меди в подобных схемах необходимы данные о равновесии реакции



которые в литературе отсутствуют.

В настоящей работе изучена термическая диссоциация эквимольных солевых смесей хлорида меди (II) с хлоридами щелочных металлов (LiCl, RbCl, CsCl, KCl—NaCl, LiCl—KCl) и определена константа равновесия реакции (1):

$$K = \frac{[\text{Cu}^+] P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{[\text{Cu}^{2+}]}, \quad (2)$$

при расчете которой использовались результаты работы [2].

Равновесие реакции (1) изучали в температурном интервале 450—750° при давлении хлора 1 атм. В работе использовали переплавленные хлориды щелочных металлов, дегидратированные барботажом хлористого водорода, осушенного вымораживанием при температуре —66°. Хлориды меди (II) готовили по Брауэру [3]. Во всех опытах навеску хлорида меди (II) брали равной 10 г. Реактор загружали смесью солей в боксе с инертной средой. Реактор представлял собой видоизмененный сосуд Степанова объемом 15 см³, который сообщался П-образным кварцевым капилляром с наружной средой через барботер-гидрозатвор. Затворной жидкостью служила концентрированная серная кислота. Выделившийся из барботера-гидрозатвора хлор поглощался 30 %-ным раствором иодистого калия в 4 барботерах, через которые непрерывно прокачивался воздух. Хлор, выделившийся согласно реакции (1), определяли по титрованию тиосульфатом натрия иода, образующегося в растворе иодистого калия при барботаже хлорвоздушной смеси.

Экспериментальные данные представлены на рисунке, а значения константы равновесия — в таблице. Очевидно, что наиболее диссоции-