Холкина Анна Сергеевна, Зайков Юрий Павлович, Архипов Павел Александрович, Молчанова Наталья Георгиевна

РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СПЛАВОВ Pb- SbBi(0.5-0.5) В РАСПЛАВЕ KCl- PbCl2

Методом эдс измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-SbBi (0.5-0.5) в широком диапазоне концентраций свинца в температурном интервале от 744 К до 917 К в расплаве KCl-PbCl 2, содержащем 50 мол. % PbCl 2. Политермы равновесных потенциалов линейны во всем интервале исследуемых температур. Из экспериментальных данных определены активности и коэффициенты активности свинца в сплавах, рассчитаны парциальные термодинамические характеристики свинца. Установлено, что в системе наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от закона Рауля.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2014/12/35.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2014. № 12 (90). С. 121-123. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2014/12/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

разрешения возникших в ходе реформ острых социальных противоречий. Следует также добавить, что эффективность власти определяется приданием привлекательности и перспективности проводимым реформам.

В настоящее время в общественном сознании инициируется запрос на критическое, концептуальное переосмысление парадигм властно-управленческого мышления, на утверждение в обществе принципов социального партнерства и солидарности, идеи новой социальной государственности, на преодоление устаревших идеологий взаимодействия власти и гражданского общества.

Список литературы

1. **Абрамова М. В.** Прогнозирование показателей социальных и экономических систем как основа для принятия управленческих решений // Государственная служба: состояние, тенденция развития и актуальные проблемы: сб. науч. ст. Уфа: РИО БАГСУ, 2004. С. 248-250.
2. **Аверьянов В. Б.** Аппарат государственного управления: содержание деятельности и организационные структуры. Киев: Наукова думка, 1996. 326 с.
3. **Алехина Л. В.** Проблема отчуждения и социальное управление // Философия и будущее цивилизации: в 5-ти т. М., 2005. Т. 3. С. 7-8.
4. **Гуринович А. Г.** Кадровое обеспечение деятельности государственных учреждений США. М., 1995. 158 с.
5. **Кадария Ф. Д.** Социальный консалтинг в управлении основными сферами жизнедеятельности современного российского общества // Перспективы философской мысли на Юге России. Ростов н/Д, 2002. С. 155-162.
6. **Маркс К., Энгельс Ф.** Сочинения. 2-е изд. М.: Политиздат, 1961.
7. **Овсянко Д. М.** Государственная служба Российской Федерации. М.: Юрист, 1996. 168 с.
8. **Файзуллин Ф. С., Хасанова А. Н.** Роль государства в условиях трансформации российского общества // Россия и Башкортостан в условиях глобальных трансформаций. Уфа, 2006. С. 9-12.
9. **Хасанова А. Н.** Реформирование системы государственной службы в условиях глобализации // Экономика и управление. 2005. № 1. С. 78-80.
10. **Ясперс К.** Смысл и назначение истории / пер. с нем. 2-е изд. М.: Республика, 1994. 524 с.

INFLUENCE OF TRANSFORMATION PROCESSES ON PUBLIC AND LEGAL BASIS OF SOCIETY FUNCTIONING

Khasanova Alina Nurullovna, Ph. D. in Sociology
National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)
khassanovaa@mail.ru

The article considers the role of public service in the period of changes in social-political, economic and spiritual life of Russia. The ways and mechanisms for strengthening the state are studied. The basic features of the sociological "portrait" of the public servant are given. Criteria for the effectiveness of public authority's activity in general are described.

Key words and phrases: public administration; humanitarian culture of public servant; functions of state; strategic-innovative function of state; effectiveness of managerial personnel's activity; sociological "portrait" of public servant.

УДК 669.531.221
Химические науки

Методом эдс измерены равновесные потенциалы сплавов $Pb\text{-}SbBi_{(0.5\text{-}0.5)}$ в широком диапазоне концентраций свинца в температурном интервале от 744 К до 917 К в расплаве $KCl\text{-}PbCl_2$, содержащем 50 мол. % $PbCl_2$. Политермы равновесных потенциалов линейны во всем интервале исследуемых температур. Из экспериментальных данных определены активности и коэффициенты активности свинца в сплавах, рассчитаны парциальные термодинамические характеристики свинца. Установлено, что в системе наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от закона Рауля.

Ключевые слова и фразы: метод эдс; равновесный потенциал; расплав; сплав; свинец; сурьма; висмут.

Холкина Анна Сергеевна
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург
arh@ihte.uran.ru

Зайков Юрий Павлович, д. хим. н., профессор
Архипов Павел Александрович
Молчанова Наталья Георгиевна
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург
arh@ihte.uran.ru

РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СПЛАВОВ $Pb\text{-}SbBi_{(0.5\text{-}0.5)}$ В РАСПЛАВЕ $KCl\text{-}PbCl_2$[©]

Использование солевых смесей в качестве электролитов открывает уникальные возможности в производстве металлов, их соединений и сплавов. Скорости электрорастворения и электроосаждения элементов на

© Холкина А. С., Зайков Ю. П., Архипов П. А., Молчанова Н. Г., 2014

порядки превышают аналогичные явления в водных электролитах. При электролитическом рафинировании металлов необходимо знать последовательность осаждения металлов на катоде и ионизацию их из анодного сплава в электролит.

Электродные потенциалы свинца, висмута и сурьмы в различных солевых системах [1; 2] приведены в Таблице 1.

Таблица 1. *Равновесные потенциалы свинца, висмута и сурьмы в различных электролитах относительно хлорного, натриевого и свинцового электродов сравнения при различных температурах*

Электролит	**T, ^{0}C**	**E*, В**			**Источник**
		Pb^{2+}/Pb	Sb^{3+}/Sb	Bi^{3+}/Bi	
Относительно хлорного электрода сравнения Cl_2/Cl^-					
LiCl-KCl	450	-1,32	-0,89	-0,80	[1]
Относительно натриевого электрода сравнения Na^+/Na					
$NaCl-AlCl_3$	700	2,17	2,55	2,68	[2]
$SrCl_2$-NaCl-KCl	700	2,19	-	2,73	[2]
Относительно свинцового электрода сравнения Pb^{2+}/Pb					
$PlCl_2$-NaCl-KCl	450	0	0,331	0,360	[2]
$PlCl_2-CaCl_2$-KCl	700	0	0,310	0,433	[2]
$PbSiO_2$-PbO-$PbCl_2$	600	0	0,024	0,015	[2]

Из Таблицы 1 следует, что в окси-хлоридном расплаве равновесные потенциалы свинца, сурьмы и висмута близки – разница составляет 15 мВ для висмута и 24 мВ для сурьмы. При таких значениях равновесных потенциалов разделение их малоэффективно. В хлоридных расплавах равновесные потенциалы сурьмы и висмута на 0,3-0,5 В отличаются от потенциалов свинца и сохраняют положение этих металлов в рядах напряжений. Теоретическая оценка возможности применения электрорафинирования свинцовых сплавов Pb-Sb [3] и Pb-Bi [6] в хлоридных расплавах показала, что при анодном растворении сплавов в электролит будет переходить свинец, а сурьма и висмут, в основном, концентрируются в анодном сплаве. Следовательно, электролизом с использованием сплавов Pb-Sb и Pb-Bi в качестве растворимого анода может быть получен сортовой свинец.

Сведений о значениях электродных потенциалов тройных сплавов $Pb-SbBi_{(0.5-0.5)}$ в эвтектическом расплаве хлоридов калия и свинца в литературе нет, а они необходимы для разработки технологии электрорафинирования свинца.

Равновесные потенциалы тройных сплавов $Pb-SbBi_{(0.5-0.5)}$ определили при температуре от 744 К до 917 К в расплаве $KCl-PbCl_2$, содержащем 50 мол. % $PbCl_2$, измеряя электродвижущие силы гальванического элемента:

(C) Pb | $KCl-PbCl_2$ || $KCl-PbCl_2$ | $Pb-SbBi_{(0.5-0.5)}$ (C).

Конструкция электрохимической ячейки и методика эксперимента описаны в работах [4; 6]. Сплав $SbBi_{(0.5-0.5)}$ выплавляли из сурьмы марки Су0 и висмута Ви0 в соотношении 50 мол. % Sb и 50 мол. % Bi. Тройной сплав выплавляли из приготовленного сплава $SbBi_{(0.5-0.5)}$ и свинца марки С1. Содержание свинца изменяли в интервале от 17 до 64 мол. %. Политермы эдс сплавов имеют прямолинейный вид во всём интервале исследуемых концентраций свинца в сплаве. Выражения E = f(T) для жидких сплавов хорошо описываются линейными уравнениями, приведенными в Табл. 2.

Таблица 2. *Уравнения* E=f(T) *жидких сплавов* $Pb-SbBi_{(0.5-0.5)}$ *в расплаве* $PbCl_2$-KCl

N_{Pb}, моль. %	**E, В**
64	$(4,534+0,013\cdot T\pm1,4)\cdot10^{-3}$
54	$(5,842+0,021\cdot T\pm1,5)\cdot10^{-3}$
45	$(8,062+0,034\cdot T\pm1,2)\cdot10^{-3}$
35	$(9,035+0,048\cdot T\pm1,4)\cdot10^{-3}$
24	$(14,486+0,061\cdot T\pm0,9)\cdot10^{-3}$
17	$(14,881+0,077\cdot T\pm0,9)\cdot10^{-3}$

Таблица 3. *Активности и коэффициенты активности свинца в системе* $Pb-SbBi_{(0.5-0.5)}$

N_{Pb}, м.д.	**Значения активности и коэффициентов активности Pb**					
	723		773		873	
	a_{Pb}	f_{Pb}	a_{Pb}	f_{Pb}	a_{Pb}	f_{Pb}
0,17	0,104	0,611	0,107	0,630	0,113	0,663
0,24	0,152	0,635	0,157	0,655	0,165	0,688
0,35	0,246	0,702	0,250	0,715	0,258	0,738
0,45	0,351	0,779	0,357	0,792	0,367	0,815
0,54	0,509	0,943	0,515	0,955	0,526	0,974
0,64	0,639	0,99	0,640	1,00	0,640	1,00

Таблица 4. *Парциальные функции свинца в жидких сплавах* Pb-SbBi$_{(0.5\text{-}0.5)}$ *при температуре 773 К*

Мольная доля свинца, N_{Pb}	$\Delta\overline{G}_{Pb}$, **кДж/моль**	$\Delta\overline{G}_{Pb}^{изб}$, **кДж/моль**	$\Delta\overline{H}_{Pb}$, **кДж/моль**	$\Delta\overline{S}_{Pb}$, **Дж/(моль·К)**	$\Delta\overline{S}_{Pb}^{изб}$, **Дж/(моль·К)**
0,17	-14,36	-3,008	-1,502	14,86	1,815
0,24	-11,90	-2,392	-1,234	11,77	1,377
0,35	-8,90	-1,602	-0,873	9,26	0,841
0,45	-6,63	-1,050	-0,607	6,56	0,494
0,54	-4,26	-0,674	-0,413	4,05	0,278
0,64	-2,81	-0,371	-0,245	2,51	0,124

Из экспериментальных данных с помощью известных термодинамических выражений [5] рассчитали активность свинца в сплавах Pb-SbBi$_{(0.5\text{-}0.5)}$, используя следующее выражение:

$$a_{Pb} = \exp\left(-\frac{2FE}{RT}\right),$$

где F=96495 Кл/моль, R= 8,314 Дж/(моль·К).

Коэффициент активности рассчитали по формуле:

$$f_{Pb} = a_{Pb} / N_{Pb}.$$

Результаты рассчитанных значений активности и коэффициентов активности свинца в системе Pb-SbBi$_{(0.5\text{-}0.5)}$ приведены в Табл. 3.

Коэффициент активности свинца f_{Pb} в сплавах Pb-SbBi$_{(0.5\text{-}0.5)}$ снижается с уменьшением мольной доли свинца и увеличивается с повышением температуры. В сплавах с мольной долей свинца больше 0,54 коэффициент активности свинца близок к единице. При уменьшении концентрации свинца в системе свинец – сурьма – висмут происходят отрицательные отклонения от закона Рауля.

Парциальные термодинамические функции свинца в сплаве рассчитали по уравнениям:

$$\Delta\overline{G}_{Pb}(T) = -2FE_{(T)};\ \Delta\overline{S}_{Pb} = 2F\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p;\ \Delta\overline{H}_{Pb} = 2F\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right].$$

Избыточные термодинамические функции смешения свинца вычислили по следующим выражениям:

$$\Delta\overline{G}_{Pb}^{изб} = \Delta\overline{G}_{Pb} - RT\ln N_{Pb};\quad \Delta\overline{S}_{Pb}^{изб} = \Delta\overline{S}_{Pb} + R\ln N_{Pb}.$$

Вычисленные значения термодинамических функций свинца в сплаве Pb-SbBi$_{(0.5\text{-}0.5)}$ представлены в Таблице 4.

Из анализа значений избыточных термодинамических функций свинца в сплаве Pb-SbBi$_{(0.5\text{-}0.5)}$ можно сделать вывод, что энтропийное слагаемое вносит значимый вклад в отклонение металлической системы от идеального поведения, поэтому ее нельзя отнести к регулярным растворам.

Список литературы

1. **Барабошкин А. Н.** Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
2. **Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г.** Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Металлургия, 1975. 248 с.
3. **Зайков Ю. П., Архипов П. А., Ашихин В. В., Халимуллина Ю. Р.** Разделение сплавов Pb-Sb электролизом в хлоридном расплаве // Расплавы. 2008. № 6. С. 59-63.
4. **Зайков Ю. П., Архипов П. А., Плеханов К. А., Ашихин В. В., Халимуллина Ю. Р., Молчанова Н. Г.** Электродные потенциалы сплавов Pb-Sb в расплавленных хлоридах калия и свинца // Расплавы. 2006. № 6. С. 30-35.
5. **Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценок И. Б.** Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
6. **Халимуллина Ю. Р., Зайков Ю. П., Архипов П. А., Ашихин В. В., Скопов Г. В., Холкина А. С., Молчанова Н. Г.** Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl$_2$ // Расплавы. 2010. № 5. С. 34-43.

EQUILIBRIUM POTENTIALS OF ALLOYS *PB-SBBI$_{(0.5\text{-}0.5)}$* IN THE MELT *KCL-PBCL$_2$*

Kholkina Anna Sergeevna
Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg
arh@ihte.uran.ru

Zaikov Yurii Pavlovich, Doctor in Chemical Sciences, Professor
Arkhipov Pavel Aleksandrovich
Molchanova Natal'ya Georgievna
Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg
arh@ihte.uran.ru

The equilibrium potentials of alloys *Pb-SbBi$_{(0.5\text{-}0.5)}$* are measured by EMF-method in a wide range of the concentrations of lead within temperature range from 744 K to 917 K in the melt *KCl-PbCl$_2$* containing 50 mol % of *PbCl$_2$*. The polyterms of equilibrium potentials are linear over the entire range of temperatures under study. According to the experimental data the activities and activity coefficients of lead alloys are determined, and the partial thermodynamic characteristics of lead are calculated. It is ascertained that minor negative deviations from Raoult's law are observed.

Key words and phrases: EMF-method; equilibrium potential; melt; alloy; lead; antimony; bismuth.