

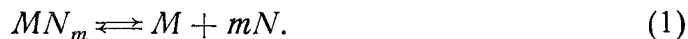
ТЕОРИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИВОЙ АМАЛЬГАМЫ ДВУХ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХ МЕЖДУ СОБОЙ РАСТВОРИМОЕ СОЕДИНЕНИЕ

А. Г. СТРОМБЕРГ, Ю. П. БЕЛОУСОВ

В статье [1] сделан вывод математических соотношений для потенциометрической кривой амальгамы двух металлов, образующих между собой малорастворимое и.м.с. в ртути.

Целью данной работы является вывод теоретического уравнения для потенциометрической кривой амальгамы двух металлов, образующих и.м.с., растворимое в ртути, исследование этого уравнения и разработка простых и надежных графических способов расчета термодинамических параметров растворимых в ртути и.м.с. любого состава.

Предположим, что металлы M и N (металл M более электроотрицательный в системе) образуют между собой в амальгаме растворимое и.м.с. состава MN_m , которое диссоциирует по уравнению¹



Выражение для константы нестойкости и.м.с. K_n имеет вид

$$K_n = C'_1 \cdot (C'_2)^m / C'_3 \quad \text{или} \quad K_n (C_1 - C'_1) / C'_1 = [C_2 - m(C_1 - C'_1)]^m, \quad (2)$$

где C_1 и C_2 — аналитические концентрации металлов M и N в амальгаме; C'_2 , C'_1 , C'_3 — равновесные концентрации в амальгаме соответственно для N , M и и.м.с. MN_m . При этом мы полагаем, что коэффициенты активности металлов в исследуемом интервале концентраций металла M приблизительно постоянны и вводим их в численное значение константы нестойкости K_n .

Вводим безразмерные переменные α и β , которые связаны с непосредственно определяемыми из опыта величинами E , C_1 и C_2 соотношениями:

$$\alpha = C'_1 / C_1, \quad -\lg \alpha = \varepsilon = (E - E_0) z F / 2,3 RT, \quad \beta = C_2 / C_1, \quad \lg \beta = \delta, \quad (3)$$

где E_0 и E — эдс концентрационной амальгамной цепи соответственно при отсутствии и наличии в амальгаме металла N , z — число электронов, участвующих в потенциалоопределяющей электродной реакции.

Подставляя значения α и β из соотношений (3) в выражение (2), получим уравнение потенциометрической кривой амальгамы двух металлов, образующих между собой растворимое в ртути и.м.с.

$$B(1 - \alpha)/\alpha = [1 - m(1 - \alpha)/\beta]^m, \quad (4)$$

¹ Если и. м. с. имеет состав $M_a N_b$, то его нужно представить в виде MN_m , где $m = b/a$.

где

$$B = K_{II}/C_2^m. \quad (5)$$

Преимущество данного уравнения (4) в том, что оно не зависит от зарядности иона M^{z+} , от абсолютных величин концентраций C_1 , C_2 и \bar{C}_1 (\bar{C}_1 — концентрация металла M во вспомогательном электроде). Зная концентрацию C_2 и параметры m и B , по формуле (5) можно легко вычислить константу нестойкости и.м.с. K_{II} .

Мы предлагаем математическое исследование уравнения (4) проводить в безразмерных переменных α и β , а графическую интерпретацию делать на графике в безразмерных координатах ϵ , δ . Такая двойная система обозначений на ее кажущуюся, на первый взгляд, сложность является оправданной. Подстановка переменных ϵ и δ непосредственно в уравнение (4) приводит к излишней его сложности, а изображение графика непосредственно в координатах α и β неудобно тем, что данные переменные на протяжении потенциометрической кривой меняются на несколько порядков.

Перейдем к исследованию уравнения (4) потенциометрической кривой. При $\beta \rightarrow \infty$ ($\delta \rightarrow \infty$) получим

$$B(1 - \alpha_\infty)/\alpha_\infty = 1, \quad \alpha_\infty = \frac{B}{B+1}, \quad (6)$$

$$\epsilon_\infty = \lg(B+1)/B.$$

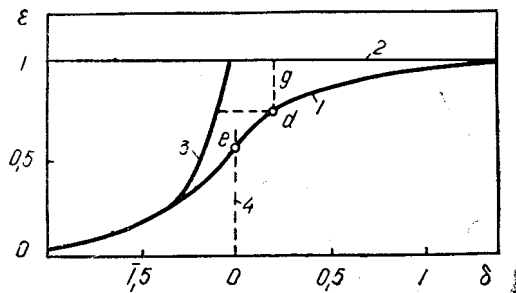


Рис. 1. Теоретическая потенциометрическая кривая (кривая 1) для растворимого и.м.с. состава MN_m ($m=1$), рассчитанная по формуле (5) при численном значении величины $B=0,1$; кривые 2 и 3 — верхняя и левая предельные ветви кривой, вычисленные по формулам (6) и (7), 4 — асимптота левой предельной ветви

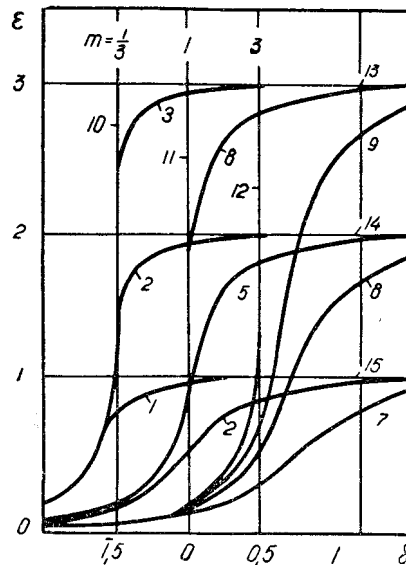


Рис. 2. Теоретические потенциометрические кривые (1—9) для девяти растворимых в ртути и.м.с. при трех значениях параметра m ($1/3$; 1 и 3) и при трех значениях параметра B (0,1; 0,01 и 0,001), вычисленные по формуле (4). Кривые 10—12 — три левые и прямые 13—15 — три верхние предельные ветви кривых. Прямые 16—18 — асимптоты левых предельных ветвей. Пунктиром указаны равновеликие отклонения от точки на кривой до левой и верхней предельных ветвей

Таким образом, при $\delta \rightarrow \infty$ значение ϵ стремится к некоторому предельному значению ϵ_∞ . На графике в координатах ϵ , δ (рис. 1) это предельное значение ϵ_∞ изображается горизонтальной прямой 2 (верхняя предельная ветвь). Из выражения (6) видно, что ϵ_∞ зависит только от параметра B и не зависит от параметра m . Поэтому графическая оценка предельного значения ϵ_∞ может служить для определения параметра B .

При $\alpha \rightarrow 1$ ($\epsilon \rightarrow 0$) величина $(1 - \alpha) \rightarrow 0$ и, следовательно, из формулы (4) получаем уравнение левой предельной ветви (кривая 3 на

рис. 1), к которой приближается потенциметрическая кривая на графике ϵ, δ при малых ϵ .

$$\beta' = m(1 - \alpha'); \delta' = \lg(1 - \alpha') + \lg m. \quad (7)$$

При $\alpha \rightarrow 0$ ($\epsilon \rightarrow \infty$) левая предельная ветвь асимптотически приближается к значению $\lim(\delta')_{\epsilon \rightarrow \infty} = \lg m$. Таким образом, положение асимптоты 4 на графике позволяет определить параметр m . На рис. 2 в координатах ϵ, δ представлено девять теоретических кривых, вычисленных по уравнению (5) для трех значений параметра B и трех значений m .

Сравнение с предыдущей статьей [1] показывает, что графики ϵ, δ для растворимого и малорастворимого в ртути и.м.с. существенно различаются между собой и могут, таким образом, служить критерием для выяснения фазовой природы и. м. с. Если кривая на графике ϵ, δ с ростом δ стремится к некоторому предельному значению, то это признак растворимого в ртути и. м. с. Если кривая с ростом δ проходит через мак-

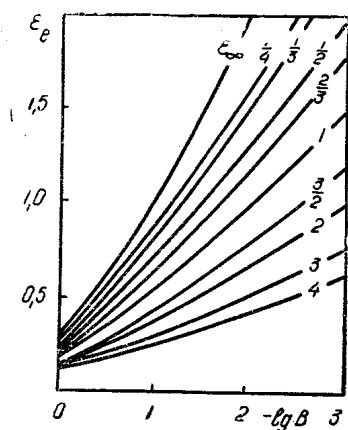


Рис. 3. Теоретический график в координатах $\epsilon_e, -\lg B$ при разных значениях параметра m , рассчитанный по формуле (8). На графике приведены также зависимость ϵ_{∞} от $-\lg B$ в соответствии с формулой (6)

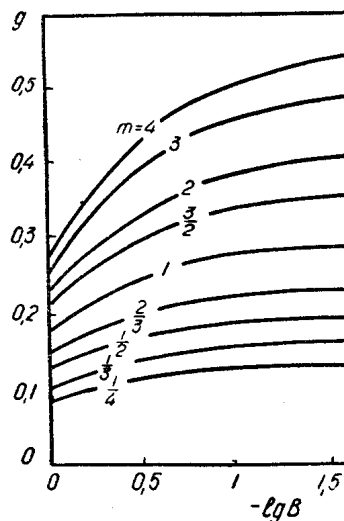


Рис. 4. Теоретический график в координатах $g, -\lg B$ при разных значениях параметра m , рассчитанный по формуле (9). Пунктирными горизонтальными линиями на графике указаны предельные значения g при малых значениях параметра B . Пунктирная прямая 5 указывает граничное значение $-\lg g$, при котором g становится практически постоянной величиной

симум и вновь приближается к оси абсцисс, то это признак малорастворимого в ртути и.м.с.². Отметим следствия из уравнения (5) потенциметрической кривой и графика в координатах ϵ, δ . Для эквивалентной точки имеем $C_2 = mC_1$ и $\beta = m$ ($\delta = \lg m$), при этом из уравнения (5) получим выражение

$$\alpha_e^{m+1} = B(1 - \alpha_e) \text{ или } (m + 1)\epsilon_e = -\lg B - \lg(1 - \alpha_e). \quad (8)$$

Из графика рис. 1 видно, что эквивалентная точка E находится на пересечении кривой 1 с асимптотой 4 предельной ветви 3. График в координатах $\epsilon_e - \lg B$ при разных значениях параметра m , рассчитанный по форму-

² На различие форм потенциметрической кривой (на графике в координатах $E, \lg C_1/C_1$) для растворимого и малорастворимого и. м. с. для частного случая $m=1$ было впервые указано в работе [2].

ле (8), представлен на рис. 3. Из графика видно, что по величине ординаты ϵ_e в эквивалентной точке, зная параметр m , можно определить параметр B .

На кривой 1 (рис. 1) есть точка D , в которой отклонения от обеих предельных ветвей одинаковы и равны g . Это отклонение в соответствии с уравнением (4) связано с параметрами B и m соотношением

$$B = \frac{1/a - [(a-1)/a]^m}{[(a-1)/a]}, \quad (9)$$

где $g = \lg a$.

На рис. 4 приведен график в координатах $g, -\lg B$ при разных значениях параметра m , рассчитанный по уравнению (9). При достаточно малых значениях параметра B (при больших значениях $-\lg B$) равновеликое отклонение g становится постоянным для каждого m . Таким образом, определив величину g на опытном графике в координатах ϵ, δ , можно найти приблизительные значения m и B или K_n .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Б. П. Белоусов. «Электрохимия», 1973, № 3.
 2. А. И. Зебрева. Труды института химических наук АН КазССР, 15, (54, 1967).
-