

ТЕОРИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИВОЙ АМАЛЬГАМЫ ДВУХ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХ МЕЖДУ СОБОЙ МАЛОРАСТВОРИМОЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ

А. Г. СТРОМБЕРГ, Ю. П. БЕЛОУСОВ

Получено теоретическое уравнение и график потенциометрической кривой в присутствии малорастворимого интерметаллического соединения (и.м.с.) двух металлов в ртути в безразмерных координатах ϵ , δ . На основе математического исследования этого уравнения предложены достаточно надежные и простые графические способы расчета состава и произведения растворимости и.м.с. двух металлов в ртути.

В работе [1] отмечалось, что по виду потенциометрической кривой можно судить о природе и.м.с. двух металлов в ртути, а также определить его состав и термодинамические параметры (произведение растворимости или константу диссоциации). Однако полной количественной теории потенциометрической кривой для амальгамы двух металлов, образующих и.м.с. любого состава, до сих пор не создано.

Теоретические графики потенциометрической кривой в координатах E , $\lg \bar{C}_1/C_1$ в работе [1] были построены только для частного случая $m = 1$. Для определения параметров m и L по опытной потенциометрической кривой при m , не равном единице, в литературе используется метод подбора, так как при этом получаются уравнения высших степеней относительно m .

Целью данной работы является получение уравнения потенциометрической кривой амальгамы двух металлов, образующих между собой малорастворимые и.м.с. любого состава, исследование этого уравнения, а также разработка надежных графических способов расчета состава и произведения растворимости и.м.с. двух металлов в ртути¹.

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

$$\alpha = C'_1/C_1; \quad -\lg \alpha = \epsilon = (E - E_0) zF/2,3RT; \quad \beta = C_2/C_1; \quad \lg \beta = \delta, \quad (1)$$

где E_0 и E — э.д.с. концентрационной амальгамной цепи соответственно при отсутствии и наличии в амальгаме второго металла; C_1 и C_2 — аналитические (брутто) концентрации металлов M и N в амальгаме; z — число электронов, участвующих в потенциопределяющей электродной реакции с более электроотрицательным металлом M ; C'_1 , C'_2 — равновесные концентрации металлов M и N в амальгаме после образования малораство-

¹ Одним из авторов статьи рассмотрен графический прием [2] определения термодинамических параметров малорастворимого соединения, полученный на основании данной работы, публикация которой задержалась.

римого и.м.с. MN_m , m — состав и.м.с.². C_1' , C_2' связаны между собой уравнением

$$L = C_1' \cdot (C_2')^m, \quad (2)$$

где L — произведение растворимости.

Получим уравнения параметрической кривой амальгамы двух металлов, образующих между собой малорастворимое и.м.с. Для этого разделим обе части уравнения (2) на C_1^{m+1} :

$$A\beta^{m+1}/\alpha = [\beta - m(1 - \alpha)]^m \quad (3)$$

или

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

где

$$A = L/C_2^{m+1}; \quad \alpha = 10^{-\varepsilon}; \quad \beta = 10^\delta. \quad (5)$$

И, учитывая выражение

$C_2' = C_2 - m(C_1 - C_1')$, а также соотношения (1), получим уравнение потенциометрической кривой в безразмерных переменных α и β ³. Как видно из формул (3) и (4), для аналитического исследования более удобными являются переменные α и β , а для графической интерпретации полученных результатов, учитывая, что α и β меняются на несколько порядков, — переменные ε и δ . Вид графика в безразмерных координатах ε , δ в отличие от обычного графика потенциометрической кривой в координатах E , $\lg \bar{C}_1/C_1$ не зависит от зарядности M^{Z+} ионов металла M , от концентрации C_2 металла N и от концентрации \bar{C}_1 металла M во вспомогательном электроде.

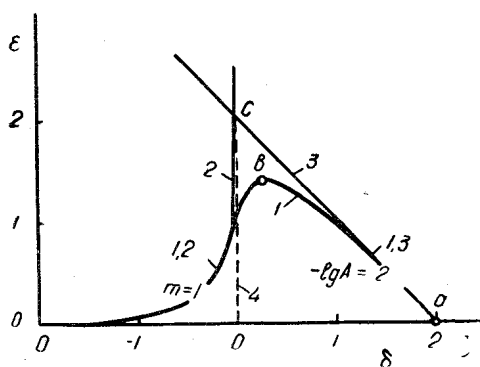


Рис. 1. Теоретический график потенциометрической кривой в координатах ε , δ при образовании малорастворимого и.м.с. двух металлов в ртути, рассчитанный по уравнению (4) при значениях параметров: $m=1$, $A = 10^{-2}$

Проведем исследование уравнений (4) и (3). Найдем значение абсциссы δ при $\varepsilon = 0$ или $\alpha = 1$. Подставляя формулу (3) $\alpha = 1$, получим $\beta_1 = 0$ и $\beta_2 = 1/A$. Отсюда находим $\delta_1 = -\infty$ и $\delta_2 = -\lg A$. Таким образом, кривая 1 на графике ε , δ (рис. 1) при больших концентрациях C_1 асимптотически ($\delta_1 = -\infty$) (приближается к оси абсцисс, а в правой части графика при малых значениях C_1 кривая пересекает ось в точке, а при $\delta_2 = -\lg A$ (ниже оси абсцисс кривая не имеет физического смысла). Следовательно, определив из графика параметр A и зная состав и.м.с., можно вычислить произведение растворимости по формуле (5). Исследование уравнения (4) и его графическое построение (в координатах ε , δ) упрощаются, если рассмотреть предельные соотношения, которые получаются для двух ветвей этого графика при $\varepsilon \rightarrow 0$ или $\alpha \rightarrow 1$. Обозначая через α' , β' и α'' , β'' значения величин для предельных соотношений соответственно на левой и правой ветви графика (рис. 1, кривые 2, 3). найдем следующие предельные соотношения:

для левой ветви

$$1 - m(1 - \alpha')/\beta' = 0 \quad \text{или} \quad \lg(1 - 10^{-\varepsilon'}) = \delta' - \lg m, \quad (7)$$

² m — может быть как целым, так и дробным числом. Например, и. м. с. состава M_2N_3 , M_2N записывается как $MN_{3/2}$, $MN_{1/2}$.

³ Концентрация C_2 более электроположительного металла при снятии потенциометрической кривой остается постоянной.

для правой ветви

$$A\beta''/\alpha'' = 1 \text{ или } \varepsilon'' = -\lg A - \delta'' \quad (8)$$

Как видно из формулы (7), на графике в координатах ε, δ левая предельная ветвь имеет экспоненциальный характер и с увеличением ε ($\alpha \rightarrow 0$) асимптотически приближается к значению $\lim |\delta'|_{\varepsilon \rightarrow \infty} = -\lg m$ (рис. 1, кривая 2). Правая предельная ветвь имеет вид прямой, которая под углом 135° пересекает ось δ (при $\varepsilon = 0$) при значении $\delta'' = -\lg m$ (рис. 1, прямая 3). Обе предельные ветви пересекаются в точке C на рис. 1 с координатами

$$\alpha_c = mA/(1 + mA), \beta_c = m/(1 + mA) \quad (9)$$

Решение задачи на максимум с использованием приема замены переменных⁴⁾ приводит к следующим соотношениям между переменными α_b и β_b (соответственно ε_b и δ_b) в максимуме кривой на графике ε, δ (точка b):

$$\beta_b/(1 - \alpha_b) = m(m + 1); (1 - \alpha_b)/\alpha_b = qA; \alpha_b = pA\beta_b, \quad (10)$$

где

$$q = m(m + 1)p; p = [(m + 1)/m]^m \quad (11)$$

Отсюда для координат ε_b, δ_b получаем выражения

$$\alpha_b = qA/(qA + 1), \beta_b = m(m + 1)/(qA + 1) \quad (12)$$

Решив систему уравнений (12), находим значения параметров m и A . Таким образом, по координатам максимума кривой I на графике рис. 1 можно вычислять состав m и произведение растворимости L мало-растворимого и.м.с. в ртути. Точка максимума потенциометрической кривой обладает интересным свойством. Проведем на рис. 1 прямую, параллельную оси абсцисс при значении ε_b , т. е. через точку максимума. Обозначим отрезок между левой предельной ветвью и максимумом на кривой I через g' , а через g'' — отрезок между правой предельной ветвью и максимумом. При этом имеем

$$\delta_b + \delta' + g' \text{ и } \delta_b = \delta'' - g'' \quad (13)$$

Обозначим

$$g' = \lg a', \quad g'' = \lg a'' \quad (14)$$

Принимая во внимание соотношения (1), найдем

$$a' = \beta_b/\beta'; \quad a'' = \beta''/\beta_b \quad (15)$$

Подставляя значения β' и β'' из формул (7) и (8), находим

$$a' = \beta_b/m(1 - \alpha_b); \quad a'' = \alpha_b/A\beta_b \quad (16)$$

Подставив в уравнения (16) значения α_b и β_b из формул (12), получим

$$\left. \begin{aligned} a' + a'' &= (m + 1) + q/m(m + 1), \\ a'/a'' &= m(m + 1)^2/q. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Решая эту систему уравнений, находим

$$a' = m + 1 \text{ и } a'' = [(m + 1)/m]^m, \quad (18)$$

или

$$g' = \lg(m + 1); \quad g'' = m[\lg(m + 1) - \lg m] \quad (19)$$

Как видно из соотношения (19) и рис. 1, длина отрезков g' и g'' не зависит от параметра A . Значения g' и g'' при любом составе и.м.с. (m)

⁴⁾ В уравнении (5) проводится замена переменных $(1 - \alpha)/\alpha = W$, $(1 - \alpha)/\beta = V$ и производная dW/dV приравнивается к нулю.

можно найти, пользуясь графиком рис. 2, на котором представлена зависимость g' , g'' и $(g' + g'')$ от $\lg m$, вычисленная по формуле (19).

Таким образом, пользуясь соотношениями (19) и рис. 2, можно решать две задачи. Первая — точно находить точку максимума при построении теоретических графиков и вторая — найти приблизительное значение m на экспериментальном графике.

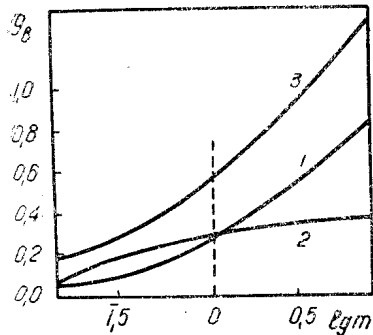


Рис. 2. График зависимости g' , g'' и $(g' + g'')$ от $\lg m$ в соответствии с уравнением (19). Кривая 1 — g' ; 2 — g'' ; 3 — $(g' + g'')$

На рис. 3 представлен вид девяти графиков ε , δ при различном составе и.м.с. MN_m двух металлов в ртути (параметр $m = 1/3$); 3) и при различном значении произведения растворимости этого и.м.с. (параметр $A = 0,01$; 0,1; 1,0). Наряду с теоретическими графиками, вычисленными по формуле (5), на рис. 3 изображены такие предельные ветви кривых, вычисленные по формулам (7) и (8). Из рисунка и формул (7) и (8) видно, что левая предельная ветвь зависит только от параметра m , причем ее форма не зависит от m , но при различных m левая предельная ветвь смещается вдоль оси δ пропорционально — $\lg m$. Правая предельная

ветвь зависит только от параметра A , при различных значениях A правая ветвь смещается пропорционально — $\lg A$.

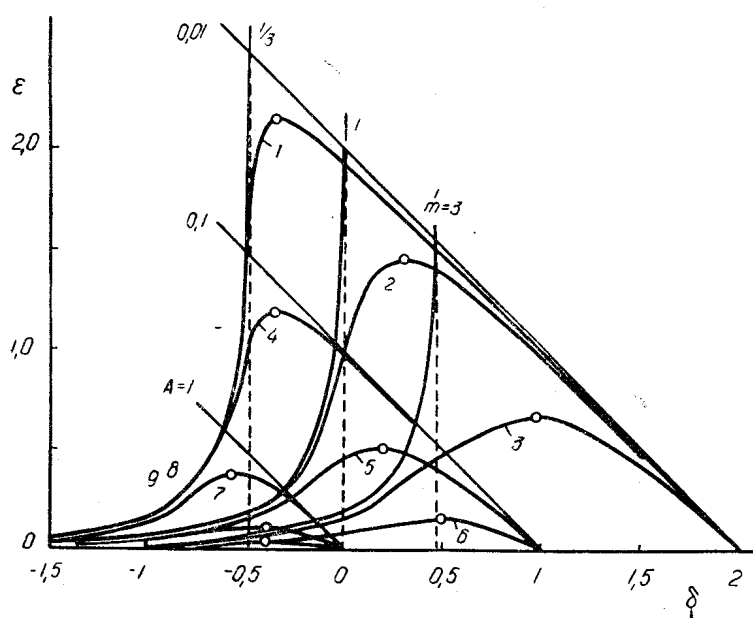


Рис. 3. Теоретический график девяти потенциметрических кривых в координатах ε , δ и предельных ветвей кривых при наличии малорастворимых и.м.с. двух металлов в ртути при трех значениях параметра $m(1/3; 1; 3;)$ и трех значениях параметра $A(10^{-2}; 10^{-1}; 1)$

Значения параметров m и A по опытным значениям координат ε_b , δ_b в максимуме на графике ε , δ удобно находить из номограммы в координатах ε_b , δ_b , построенной по формуле (12).

Каждой точке на этой номограмме соответствует определенная пара значений A и m , которые определяются из сетки, нанесенной на номограмму.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Зебрева. Сб. «Электроды и электролиты». Труды института химических наук АН КазССР, 15, 54, 1967.
 2. А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц, Н. П. Михеева. «Журнал физической химии», № 6, (1521, 1971).
-