

## 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  $\epsilon$ ,  $\delta$ . 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 ртути<sup>1</sup>.

Введем безразмерные переменные  $\alpha$  и  $\beta$ , 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 малорастворимого соединения.

<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>.  $C'_1$ ,  $C'_2$  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 потенциметрической кривой в безразмерных переменных  $\alpha$  и  $\beta$ <sup>3</sup>. Как видно

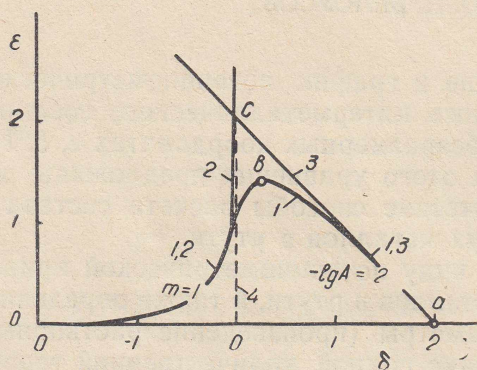


Рис. 1. Теоретический график потенциметрической кривой в координатах  $\varepsilon$ ,  $\delta$  при образовании малорастворимого и.м.с. двух металлов в ртути, рассчитанный по уравнению (4) при значениях параметров:  $m=1$ ,  $A = 10^{-2}$

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  $\varepsilon$ ,  $\delta$  (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  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ) упрощаются, если рассмотреть предельные соотношения, которые получаются для двух ветвей этого графика при  $\varepsilon \rightarrow 0$  или  $\alpha \rightarrow 1$ . Обозначая через  $\alpha'$ ,  $\beta'$  и  $\alpha''$ ,  $\beta''$  значения величин для предельных соотношений соответственно на левой и правой ветви графика (рис. 1, кривые 2, 3), найдем следующие предельные соотношения:

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

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

<sup>3</sup> Концентрация  $C_2$  более электроположительного металла при снятии потенциметрической 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  $\varepsilon, \delta$  левая предельная ветвь имеет экспоненциальный характер и с увеличением  $\varepsilon$  ( $\alpha \rightarrow 0$ ) асимптотически приближается к значению  $\lim |\delta'|_{\varepsilon \rightarrow \infty} = -\lg m$  (рис. 1, кривая 2). Правая предельная ветвь имеет вид прямой, которая под углом  $135^\circ$  пересекает ось  $\delta$  (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 переменных<sup>4</sup>) приводит к следующим соотношениям между переменными  $\alpha_b$  и  $\beta_b$  (соответственно  $\varepsilon_b$  и  $\delta_b$ ) в максимуме кривой на графике  $\varepsilon, \delta$  (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  $\varepsilon_b, \delta_b$  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 1 на графике рис. 1 можно вычислять состав  $m$  и произведение растворимости  $L$  мало-растворимого и.м.с. в ртути. Точка максимума потенциметрической кривой обладает интересным свойством. Проведем на рис. 1 прямую, параллельную оси абсцисс при значении  $\varepsilon_b$ , т. е. через точку максимума. Обозначим отрезок между левой предельной ветвью и максимумом на кривой 1 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  $\beta'$  и  $\beta''$  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  $\alpha_b$  и  $\beta_b$  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. ( $m$ )

<sup>4</sup>) 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.

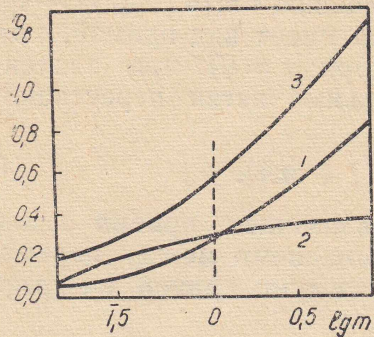


Рис. 2. График зависимости  $g'$ ,  $g''$  и  $(g' + g'')$  от  $\lg m$  в соответствии с уравнением (19). Кривая 1 —  $g'$ ; 2 —  $g''$ ; 3 —  $(g' + g'')$

На рис. 3 представлен вид девяти графиков  $\epsilon$ ,  $\delta$  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  $\delta$  пропорционально —  $\lg m$ . Правая предельная

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

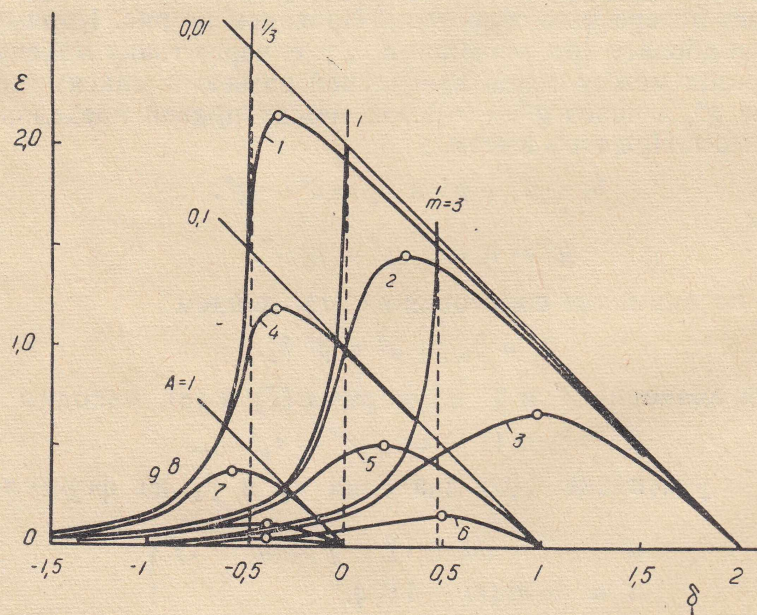


Рис. 3. Теоретический график девяти потенциметрических кривых в координатах  $\epsilon$ ,  $\delta$  и предельных ветвей кривых при наличии малорастворимых и.м.с. двух металлов в ртути при трех значениях параметра  $m(1/3; 1; 3;)$  и трех значениях параметра  $A(10^{-2}; 10^{-1}; 1)$

Значения параметров  $m$  и  $A$  по опытным значениям координат  $\epsilon_b$ ,  $\delta_b$  в максимуме на графике  $\epsilon$ ,  $\delta$  удобно находить из номограммы в координатах  $\epsilon_b$ ,  $\delta_b$ , 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).
-