ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 275 1976

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 уравнению [1]

$$MN_m \rightleftarrows M + mN. \tag{1}$$

Выражение для константы нестойкости и.м.с. $K_н$ имеет вид

$$K_н = C_1' \cdot (C_2')^m / C_3' \text{ или } K_н (C_1 - C_1')/C_1' = [C_2 - m(C_1 - C_1')]^m, \tag{2}$$

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 $K_н$.

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

$$\alpha = C_1'/C_1, \ -\lg\alpha = \varepsilon = (E - E_0)\, zF/2{,}3\, RT, \ \beta = C_2/C_1, \ \lg\beta = \delta, \tag{3}$$

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.

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

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

где

$$B = K_н / C_2^m. \qquad (5)$$

Преимущество данного уравнения (4) в том, что оно не зависит от зарядности иона M^{z+}, от абсолютных величин концентраций C_1, C_2 и $\overline{C}_1$ ($\overline{C}_1$ — 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. $K_н$.

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. Подставка 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 $\beta \to \infty$ ($\delta \to \infty$) получим

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

$$\varepsilon_\infty = \lg(B+1)/B. \qquad (6)$$

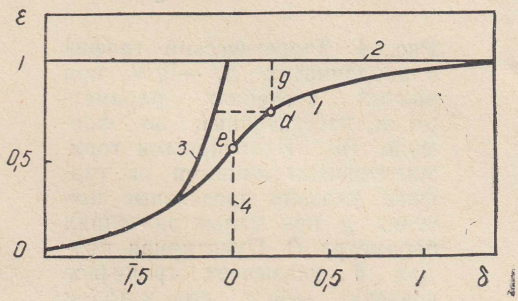

Рис. 1. Теоретическая потенциометрическая кривая (кривая *1*) для растворимого и.м.с. состава MN_m ($m = 1$), рассчитанная по формуле (5) при численном значении величины $B = 0{,}1$; кривые *2* и *3* — верхняя и левая предельные ветви кривой, вычисленные по формулам (6) и (7), *4* — асимптота левой предельной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

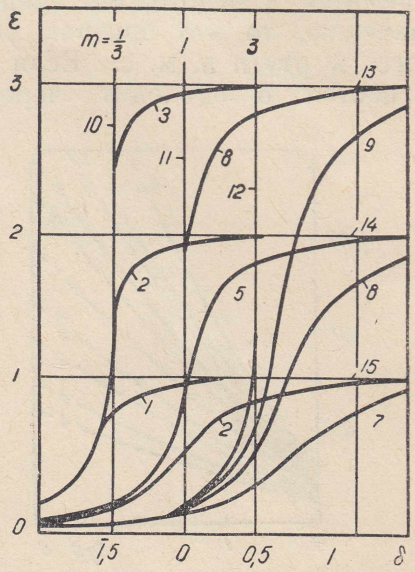

Рис. 2. Теоретические потенциометрические кривые (*1—9*) для девяти растворимых в ртути и.м.с. при трех значениях параметра m (1/3; 1 и 3) и при трех значениях параметра B (0,1; 0,01 и 0,001), вычисленные по формуле (4). Кривые *10—12* — три левые и прямые *13—15* — три верхние предельные ветви кривых.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

Таким образом, при $\delta \to \infty$ 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 $\alpha \to 1$ ($\varepsilon \to 0$) величина $(1 - \alpha) \to 0$ и, следовательно, из формулы (4) получаем уравнение левой предельной ветви (кривая *3* на

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

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

При $\alpha \to 0$ ($\varepsilon \to \infty$) левая предельная ветвь асимптотически приближается к значению $\lim(\delta')_{\varepsilon\to\infty} = \lg m$. 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 максимум и вновь приближается к оси абсцисс, то это признак малорастворимого в ртути и.м.с.[2]. Отметим следствия из уравнения (5) потенциометрической 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

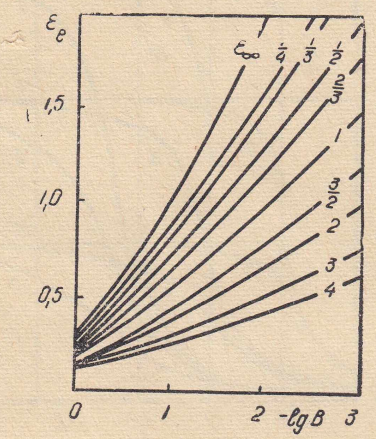

Рис. 3. Теоретический график в координатах ε_e, $-\lg B$ при разных значениях параметра m, рассчитанный по формуле (8). На графике приведены также зависимость ε_∞ от $-\lg B$ в соответствии с формулой (6)

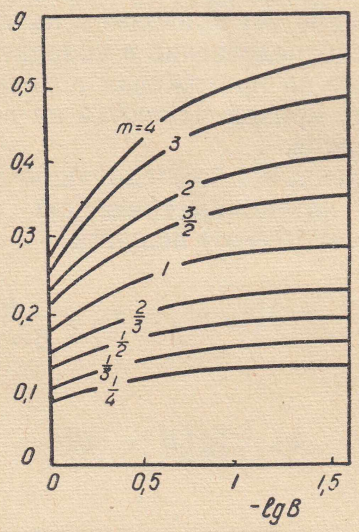

Рис. 4. Теоретический график в координатах g, $-\lg B$ при разных значениях параметра m, рассчитанный по формуле (9). Пунктирными горизонтальными линиями на графике указаны предельные значения g при малых значениях параметра B. Пунктирная прямая *5* указывает граничное значение $-\lg g$, при котором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

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

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

---

[2] На различие форм потенциометрической кривой (на графике в координатах E, $\lg C_1/\overline{C_1}$) 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

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

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 $K_н$.

ЛИТЕРАТУРА

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