

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. НИКОЛЬСКИЙ и В. А. РАБИНОВИЧ

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ
КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 III 1951)

Методы, предложенные до настоящего времени для определения коэффициентов активности компонентов в твердых растворах, весьма немногочисленны, и число изученных в этом смысле систем невелико. Предлагаемый ниже метод дает возможность экспериментально определить коэффициенты активности в некоторых твердых растворах, по отношению к которым предложенные ранее методы непригодны. Изложение этого метода будет проведено на примере твердого раствора $\text{AgCl} - \text{AgBr}$.

Рассмотрим систему, представляющую собой насыщенный водный раствор AgCl , содержащий также HCl в концентрации m_{HCl} и HBr в концентрации m_{HBr} и находящийся в соприкосновении с твердой фазой. Помимо равновесия $[\text{AgCl}]_{\text{мв}} \rightleftharpoons (\text{AgCl})_{\text{р-р}}$ в этой системе установится равновесие относительно реакции



причем, как показано Кюстером⁽¹⁾, Уилси⁽²⁾ и другими исследователями, хлористое и бромистое серебро образуют твердый раствор.

Стандартные состояния для HCl и HBr выберем так, чтобы $\gamma_{\text{HCl}} \rightarrow 1$ и $\gamma_{\text{HBr}} \rightarrow 1$, когда ионная сила раствора стремится к нулю. За стандартные состояния для AgCl и AgBr примем соответствующие чистые вещества в твердой фазе.

Изменение свободной энергии в реакции (1) определится следующим образом:

$$\Delta F = \mu_{\text{AgBr}} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{HBr}} = \Delta F^0 + RT \ln \frac{a_{\text{AgBr}} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{HBr}}}, \quad (2)$$

где μ — химические потенциалы соответствующих веществ, а ΔF^0 — стандартное изменение свободной энергии в реакции (1).

Пусть в системе достигнуто равновесие по отношению к реакции (1). Тогда

$$\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\text{HBr}} = \mu_{\text{AgBr}} + \mu_{\text{HCl}} \quad (3)$$

или

$$\mu_{\text{HBr}} - \mu_{\text{AgBr}} = \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} \quad (4)$$

Приведем раствор в соприкосновение с газообразным водородом, находящимся при той же температуре и давлении, что и рассматриваемая система. Теперь в системе возможны, помимо упомянутых выше, следующие две реакции:



для которых изменение свободной энергии определится, соответственно, выражениями

$$\Delta F_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}, \quad (7)$$

$$\Delta F_{\text{AgBr}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HBr}} - \mu_{\text{AgBr}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}. \quad (8)$$

Сравнение выражений (7) и (8) с равенством (4) приводит к равенству

$$\Delta F_{\text{AgCl}} = \Delta F_{\text{AgBr}}, \quad (9)$$

из которого следует, что изменения свободной энергии в реакциях (5) и (6) при условии равновесия в отношении реакции (1) равны между собой.

Равенства (7) и (8) можно развернуть следующим образом:

$$\Delta F_{\text{AgCl}} = \Delta F_{\text{AgCl}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{H}_2}^{1/2}}, \quad (10)$$

$$\Delta F_{\text{AgBr}} = \Delta F_{\text{AgBr}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{HBr}}}{a_{\text{AgBr}} a_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (11)$$

Приравнявая, согласно (9), правые части последних равенств, получим:

$$\Delta F_{\text{AgCl}}^0 - \Delta F_{\text{AgBr}}^0 = RT \ln \frac{a_{\text{AgCl}} a_{\text{HBr}}}{a_{\text{AgBr}} a_{\text{HCl}}}. \quad (12)$$

Из сравнения (12) и (2) следует (при наличии равновесия в отношении реакции (1)):

$$\Delta F^0 = \Delta F_{\text{AgCl}}^0 - \Delta F_{\text{AgBr}}^0. \quad (13)$$

Так как $\Delta F^0 = -RT \ln K$, где K — константа равновесия реакции (1), то

$$\ln K = - \frac{\Delta F_{\text{AgCl}}^0 - \Delta F_{\text{AgBr}}^0}{RT}. \quad (14)$$

Реакции (5) и (6) являются рабочими реакциями гальванических ячеек



Принимая это во внимание, разделим числитель и знаменатель правой части уравнения (14) на число Фарадея и перейдем к десятичным логарифмам. Мы получим:

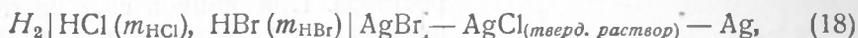
$$\lg K = \frac{E_{\text{AgCl}}^0 - E_{\text{AgBr}}^0}{\vartheta}, \quad (17)$$

где через E_{AgCl}^0 и E_{AgBr}^0 обозначены, соответственно, стандартные электродвижущие силы гальванических ячеек (15) и (16), а $\vartheta = \frac{2,303RT}{F}$.

Величины E_{AgCl}^0 и E_{AgBr}^0 известны для широкого интервала температур, что позволяет найти по уравнению (17) значения K для всего этого

температурного интервала*. Из этих данных можно, в свою очередь, определить изменение теплосодержания и энтропии для реакции (1).

Осуществим рассмотренную выше систему в виде гальванической ячейки



рабочими реакциями которой являются реакции (5) и (6). Галогеносеребряный электрод функционирует здесь одновременно как хлорсеребряный и как бромсеребряный электрод. Деля уравнения (10) и (11) на число Фарадея, переходя к десятичным логарифмам и, приняв во внимание, что $a_{Ag} = a_{H_2} = 1$, так как серебро и водород находятся в стандартных состояниях, получим:

$$E_{AgCl} = E_{AgCl}^0 - \vartheta \lg a_{HCl} + \vartheta \lg a_{AgCl}, \quad (19)$$

$$E_{AgBr} = E_{AgBr}^0 - \vartheta \lg a_{HBr} + \vartheta \lg a_{AgBr}. \quad (20)$$

Но из равенства (9) следует также

$$E_{AgCl} = E_{AgBr} = E, \quad (21)$$

где E — электродвижущая сила ячейки (18), служащая мерой изменения свободной энергии как реакции (5), так и реакции (6). Приняв во внимание последнее равенство, получим из (19) и (20):

$$\lg a_{AgCl} = \frac{E - E_{AgCl}^0}{\vartheta} + \lg a_{HCl}, \quad (22)$$

$$\lg a_{AgBr} = \frac{E - E_{AgBr}^0}{\vartheta} + \lg a_{HBr}. \quad (23)$$

Согласно этим соотношениям, измерения эдс гальванической ячейки (18) дают возможность определить активности компонентов в твердом растворе $AgCl - AgBr$, если активности HCl и HBr в жидкой фазе известны. Коэффициенты активности компонентов твердого раствора вычисляются теперь по формулам

$$f_{AgCl} = \frac{a_{AgCl}}{N_{AgCl}}, \quad f_{AgBr} = \frac{a_{AgBr}}{N_{AgBr}}, \quad (24)$$

где N — молярные доли компонентов в твердом растворе.

Изложенным методом нами были определены коэффициенты активности компонентов твердого раствора $AgCl - AgBr$ при 25° в интервале значений N_{AgBr} от 0 до 0,1 и от 0,83 до 1,0. Измерения производились следующим образом. В рабочий раствор, содержащий HCl и HBr в определенном соотношении, погружались электролитически приготовленные бромсеребряные (при малых N_{AgCl}) или хлорсеребряные (при малых N_{AgBr}) электроды. В результате обменной реакции (1) на электродах происходило образование твердого раствора $AgCl - AgBr$, причем установление постоянной эдс свидетельствовало о достижении равновесия в этой реакции. Тот факт, что равновесие между жидкой и твердой фазами действительно достигалось, был подтвержден контрольными опытами, в которых одни и те же равновесные значения эдс достигались как с бромсеребряными, так и с хлорсеребряными исходными электродами. Воспроизводимость измерений лежала, как правило, в пределах 0,1 мв.

* Величина K связана с произведениями растворимости $AgCl$ и $AgBr$ (P_{AgX}) равенством $K = P_{AgCl} / P_{AgBr}$, которое вытекает из уравнения (17) и соотношения $E_{AgX}^0 = E_{Ag}^0 + \vartheta \lg P_{AgX}$.

Коэффициенты активности HCl и HBr в жидкой фазе рассчитывались в предположении линейного изменения $\lg \gamma_{\text{HCl}}$ и $\lg \gamma_{\text{HBr}}$ в зависимости от концентрации HCl (или HBr) при постоянной ионной силе раствора. При ионной силе раствора 0,1 ошибка в результатах такого расчета не превышала нескольких десятых процента. Состав равновесной твердой фазы, соответствующей данному составу жидкого раствора, вычислялся по данным Кюстера (1) и Ютци и Кольтгофа (3), исследовавших равновесие в объемной реакции (1).

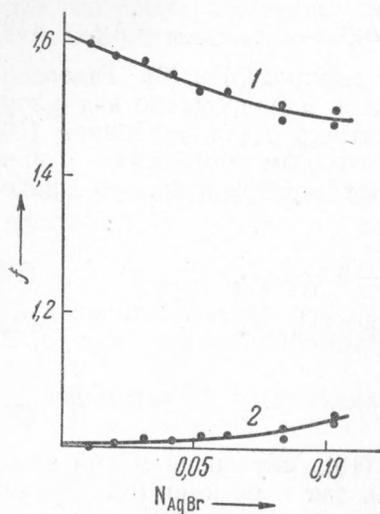


Рис. 1. Коэффициенты активности компонентов твердого раствора $\text{AgCl}-\text{AgBr}$ при малом содержании бромистого серебра. 1 — AgBr , 2 — AgCl

Найденные нами значения коэффициентов активности AgCl и AgBr в твердом растворе при малых N_{AgBr} изображены в зависимости от состава твердого раствора на рис. 1. В этой области составов ошибка полученных нами результатов не превышает, по видимому, 1%.

Анализ наших экспериментальных данных дает возможность предложить принципиальную методику эксперимента, осуществление которой обеспечит получение наиболее достоверных результатов при исследовании твердых растворов предложенным методом. Именно, первая стадия исследования должна

заключаться в изучении равновесия обменной реакции типа (1), причем желательно, чтобы равновесные концентрации жидкой фазы были в этих опытах такими же, как в соответствующих опытах по измерению эдс. Полученные на этой стадии эксперимента данные позволят рассчитать состав электродов в последующих опытах. Вторая стадия исследования заключается в измерениях эдс ячейки типа (18), которые должны проводиться при ионных силах жидкого раствора, не превышающих 0,1; это позволит с достаточной точностью определить активности компонентов жидкой фазы, знание которых необходимо для расчета по формулам (22) и (23).

Изложенный метод может быть применен не только к твердым растворам с общим катионом, но и к твердым растворам с общим анионом. В этом случае измеряется эдс ячейки типа



где M — металл, хлорид которого образует твердые растворы с AgCl . В отличие от ячейки типа (18), измерения эдс ячейки типа (25) дают возможность непосредственно определить активность лишь одного из компонентов твердого раствора (в приведенном примере — активность AgCl).

Предложенным методом могут быть исследованы некоторые твердые растворы, к которым неприменимы другие известные методы определения коэффициентов активности компонентов (например, системы $\text{AgBr} - \text{AgJ}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}_2\text{Br}_2$, $\text{BaSO}_4 - \text{PbSO}_4$ и др.).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
10 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. W. Küster, Zs. anorg. Chem., 19, 81 (1899). ² R. B. Wilsey, Journ. Franklin Inst., 200, 739 (1925). ³ H. C. Yutzy and I. M. Kolthoff, Journ. Am. Chem. Soc., 59, 916 (1937).