

В. В. МАЛОШУК, Е. А. АНАПЬЕВА

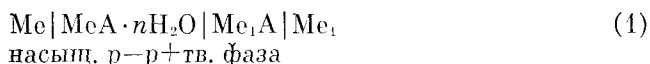
**О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА
ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАНИЦ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ОСНОВНЫХ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ**

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 9 I 1975)

Изучению кристаллогидратных форм химических соединений путем измерения э.д.с. гальванических элементов посвящены лишь единичные работы (¹⁻³), в которых ставилась локальная цель исследования кинетики перехода одного кристаллогидрата в другой.

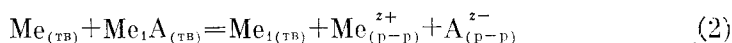
Между тем при применении метода электродвижущих сил может быть просто и надежно решена, как это показано в настоящем сообщении, обшая задача определения основных термодинамических констант (ΔG^0 , ΔH^0 , S^0) кристаллогидратов, а также температурных границ их существования.

Для этого должны быть использованы работающие в условиях фазового равновесия гальванические элементы следующего вида:



где Me и Me₁ — металлы; Me₁A — труднорастворимая соль, входящая в состав электрода II рода; MeA · nH₂O — изучаемый кристаллогидрат растворимой соли.

На электродах элемента 1 протекает следующая суммарная реакция*:



и его электродвижущая сила описывается уравнением:

$$E = E_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}_{(\text{p-p})}^{z-}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}_{(\text{p-p})}^{z+}},$$

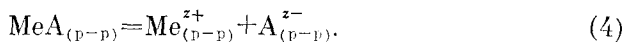
которое может быть преобразовано следующим образом:

$$E_1 = E_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}_{(\text{p-p})}^{z+}} a_{\text{A}_{(\text{p-p})}^{z-}}}{a_{\text{MeA}_{(\text{p-p})}}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{MeA}_{(\text{p-p})}}.$$

Последнее (поскольку $\frac{a_{\text{Me}_{(\text{p-p})}^{z+}} a_{\text{A}_{(\text{p-p})}^{z-}}}{a_{\text{MeA}_{(\text{p-p})}}} = K^a$) аналогично:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0 + RT \ln a_{\text{MeA}_{(\text{p-p})}}, \quad (3)$$

где ΔG_3^0 отвечает реакции:



Неопределенность величины $RT \ln a_{\text{MeA}_{(\text{p-p})}}$ может быть раскрыта (для гальванического элемента, работающего при фазовом равновесии кри-

* Для простоты записи принято, что MeA представляет собой бинарный электродит. диссоциирующий на ионы одинаковой зарядности. Естественно, что приводимые далее рассуждения остаются в силе для любого другого типа электролита.

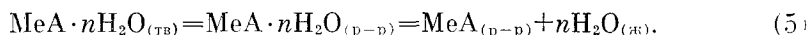
сталл — раствор) из равенства химических потенциалов в сосуществующих фазах:

$$\mu_{\text{MeA} \cdot n\text{H}_2\text{O}}^0 - RT \ln a_{\text{MeA} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{MeA}}^0 + RT \ln a_{\text{MeA}} - n\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - + nRT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Учитывая, что значение $RT \ln a_{\text{MeA} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 0$, а $RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$ представляет собой работу переноса одного моля воды из чистой H_2O в раствор электролита элемента (1) (т. е. $-RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{р-р}}$), то для элемента, находящегося при постоянных температуре и давлении

$$RT \ln a_{\text{MeA}} = \mu_{\text{MeA} \cdot n\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{MeA}}^0 - n\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -\Delta G_1^0,$$

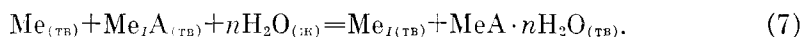
где ΔG_1^0 определяется изменением изобарно-изотермического потенциала в реакции



Таким образом, уравнение (3) приобретает окончательный вид:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0 - \Delta G_4^0, \quad (6)$$

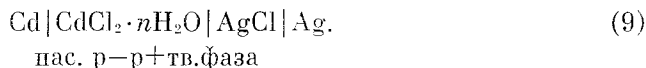
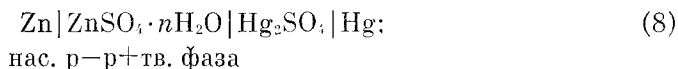
что отвечает расчетной реакции



Изменение изобарно-изотермического потенциала, отвечающего значению электродвижущей силы элемента (1), на электродах которого протекает суммарная реакция (2), оказывается численно равным ΔG^0 реакции (7). Отождествление численных значений ΔG_1 и ΔG_1^0 становится возможным благодаря наложению дополнительного ограничения работы гальванического элемента в условиях фазового равновесия кристалл — раствор.

Из сделанного вывода вытекают два следствия: 1) для определения основных термодинамических констант кристаллогидрата соли достаточно выполнить измерения э.д.с. гальванического элемента с электродами, обратимыми относительно катиона и аниона соли и помещенными в ее раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой; 2) если в изучаемом интервале температур возможно существование двух или более кристаллогидратных форм, то при переходе твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором, в различные кристаллогидратные состояния, эти изменения должны находить отражение в зависимости $E-t$ как по абсолютным значениям э.д.с., так и по величине dE/dt .

С целью проверки изложенных теоретических положений была изучена температурная зависимость электродвижущей силы для следующих гальванических элементов:



Для их приготовления были использованы реактивы марки о.ч. или х.ч., дважды перекристаллизованные в би destиллате, металлы с чистотой не менее 99,90%, дважды перегнанная вода. Гальванические элементы термостатировались с точностью $\pm 0,005^\circ \text{C}$, измерения э.д.с. выполнялись по обычной компенсационной схеме.

Ртутносulfатный и хлорсеребряный электроды сравнения готовились по стандартным прецизионным методикам⁽⁴⁻⁶⁾, их воспроизводимость составляла $\pm 0,02$ мв. Значения э.д.с. отдельных гальванических ячеек воспроизводились с точностью не меньшей $\pm 0,5$ мв. Электродвижущая

Таблица 1

Термодинамические характеристики кристаллогидратов

Кристаллогидрат	— ΔG_{298}° , ккал/моль		— ΔH_{298}° , ккал/моль		S_{298}° , кал/моль·град	
	эксперимент	лит. данные	эксперимент	лит. данные	эксперимент	лит. данные
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	612,18	612,59	735,43	735,6	92,1	92,9
$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	555,12	555,64	663,63	663,83	85,8	86,9
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	270,35	270,58	311,17	311,78	34,4	33,1
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	225,40	225,47	270,50	269,97	53,5	55,6
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	140,26	140,13	164,70	164,13	39,5	40,8

сила элементов (8) и (9) определялась как среднее из измерений 12 гальванических пар по каждому типу элемента.

Экспериментально полученные зависимости электродвижущих сил от температуры графически представлены на рис. 1.

Как видно, каждый из графиков состоит из прямолинейных участков с четко выраженными точками переломов. Эти точки соответствуют переходу одних кристаллогидратных форм в другие, а каждый прямолинейный участок — области существования определенного кристаллогидрата. Найденные температуры кристаллогидратных переходов хорошо согласуются с литературными данными (⁷⁻⁹).

Из экспериментально найденных величин E и dE/dT были рассчитаны по уравнению (7) основные термодинамические константы изученных кристаллогидратов. Эти величины, сопоставленные с наиболее надежными литературными данными (^{10, 12}), сведены в табл. 1.

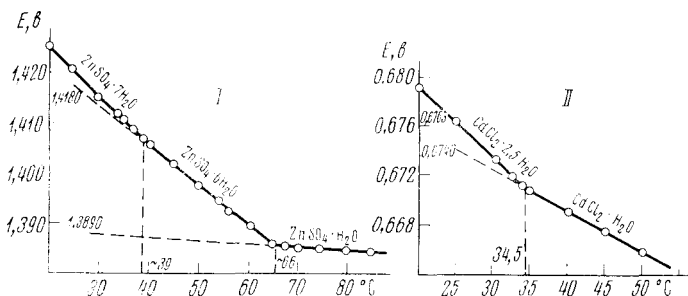


Рис. 1. Зависимость электродвижущей силы гальванического элемента $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$ (I) и элемента $\text{Cd}/\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ (II) от температуры

Из рассмотрения рис. 1 и данных табл. 1 следует, что полученные экспериментальные результаты полностью подтверждают справедливость сделанного теоретического вывода о возможности использования метода э.д.с. для нахождения температурных границ существования и основных термодинамических характеристик кристаллогидратов солей.

Московский институт химического
машиностроения

Поступило
29 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. W. Vinal, L. H. Brickwedde, J. Res. Nat. Bur. Stand., v. 26, 455 (1941).
- ² W. C. Vasburg, J. Am. Chem. Soc., v. 49, 2222 (1927).
- ³ R. G. Bates, J. Am. Chem. Soc., v. 61, 1040 (1939).
- ⁴ G. A. Hulett, Phys. Rev., v. 32 (3), 257 (1911).
- ⁵ H. Taniguchi, G. I. Ianz, J. Electrochem. Soc., v. 104, 123 (1957).
- ⁶ H. S. Harned, W. J. Hamer, J. Am. Chem. Soc., v. 57, 33 (1935).
- ⁷ E. Cohen, K. Inouye, C. Euwen, Zs. phys. Chem., B. 75, 1 (1911).
- ⁸ E. Cohen, K. Inouye, Zs. phys. Chem., B. 75, 219 (1911).
- ⁹ Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, т. 3, Л.—М., Изд-во «Химия», 1974.
- ¹⁰ D. D. Wagman, W. H. Evans et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, U. S. Nat. Bur. Stand. Technical Note 270-3, 4, Washington, 1968, 1969.
- ¹¹ F. D. Rossini, D. D. Wagman et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circ. Nat. Bur. Stand. 500, 1952.
- ¹² Спр. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, М.—Л., Изд. АН СССР, 1971.