Н. К. ВОРОБЬЕВ, В. А. ГОЛЬЦШМИДТ,
М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ

*Допущено Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия
для химико-технологических вузов и факультетов*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1952 ЛЕНИНГРАД

541
В-75

11-5-2

В книге приведено более 30 работ, охватывающих основные разделы курса физической химии, и подробно описана методика и техника их выполнения.

Каждой практической работе предшествует краткое теоретическое введение.

Книга является учебным пособием для студентов химико-технологических вузов и факультетов.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, 12, Новая площадь, 10, Госхимиздат

Редактор *Н. Н. Цюрупа* Техн. редактор *М. С. Лурье*

Подписано к печати 3/XI 1952 г. Т-08923. Бумага 60×92¹/₁₆=9,25 бумажных — 18,5 печ. листов (18 л. + 3 вкл.). Уч.-изд. л. 18. Типографских знаков в 1 печ. листе 37 895. Тираж 15 000 экз. Заказ № 3648. Цена 6 р. 90 к.

4-я типография им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР. Ленинград, Измайловский пр., 29.

СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия к первому изданию 9
Предисловие ко второму изданию 10

Глава I. **Ошибки измерений, их причины и способы расчета**

Происхождение ошибок 11
Абсолютная и относительная ошибки 13
Литература 23

Глава II. **Применение графического метода в физической химии**

Выбор масштабов 25
Определение постоянных линейного уравнения 26
Преобразование функций к линейному виду 31
Значение масштабов при графическом определении постоянных . 34
Графический метод определения порядка реакции 36
Литература 36

Глава III. **Определение молекулярного веса растворенного вещества криоскопическим и эбулиоскопическим методами**

Теоретическая часть

Основные уравнения для расчета молекулярного веса 37

Экспериментальная часть

Термометр Бекмана 39
Криоскопические измерения 41
Эбулиоскопические измерения 45
Литература 47

Глава IV. **Калориметрические измерения**

Теоретическая часть

Введение 48
Первый закон термодинамики 48
Закон Гесса 49
Расчет теплоты гидратообразования соли 50
Реакция нейтрализации 51

Экспериментальная часть

Устройство калориметра с электрообогревом 52
Определение постоянной калориметра 53
Определение теплоты растворения соли 55
Определение теплоты гидратообразования сернокислой меди . . . 55
Литература 56

Глава V. Определение константы равновесия реакции в газовой фазе

Теоретическая часть

Понятие химического равновесия 57
Уравнение изотермы реакции 58
Зависимость константы равновесия от температуры 59

Экспериментальная часть

1. Изучение равновесия реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ 62
Условия протекания реакции и аналитическое выражение для константы равновесия 62
Описание установки 64
Анализ смеси газов 66
Последовательность операций 68
2. Изучение равновесия реакции $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ 69
Условия протекания реакции и аналитическое выражение для константы равновесия 69
Описание установки для изучения равновесия реакции $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ 73
Описание установки для изучения равновесия реакции $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ 76
Последовательность операций 78
3. Изучение равновесия реакции $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ 79
Условия протекания реакции и аналитическое выражение для константы равновесия 79
Описание установки 80
Литература 84

Глава VI. Определение давления насыщенных паров легколетучих жидкостей

Теоретическая часть

Зависимость давления насыщенного пара от температуры 85

Экспериментальная часть

Метод измерения давления насыщенного пара 86
Литература 88

Глава VII. Гетерогенные равновесия

Теоретическая часть

1. Физико-химический анализ 89
Введение 89
Диаграмма плавкости 90
Кривые охлаждения 90
2. Правило фаз 91
Введение 91
Фаза 91
Компонент 91
Степени свободы 92
Правило фаз 93
3. Полностью смешивающиеся жидкости 94
Идеальные растворы 94
Неидеальные растворы 97
Закон Генри 98
Правило рычага 100

4. Ограниченно смешивающиеся жидкости 101
Введение 101
Диаграмма температура — состав 101
Влияние температуры на растворимость 102
Системы с нижней критической точкой 103
5. Диаграммы состояний расплавов (диаграммы плавкости) 104
Введение 104
Изоморфные смеси 104
Диаграммы плавкости неизоморфных веществ 105
Эвтектика 107
Неизоморфные смеси, образующие устойчивое химическое соединение 109
Неизоморфные смеси, образующие неустойчивое химическое соединение 111
Смеси с ограниченной растворимостью в твердом состоянии . . . 112

Экспериментальная часть

1. Исследование перегонки бинарных смесей (полностью смешивающиеся жидкости) 113
Введение 113
Аппаратура и методика измерений 113
Обработка результатов измерений 115
Контрольные вопросы и задачи 115
2. Изучение взаимной растворимости жидкостей 116
Введение 116
Методика измерения 120
Обработка результатов наблюдений 121
Контрольные вопросы и задачи 122
3. Изучение кристаллизации бинариых смесей 122
Введение 122
Аппаратура и методика измереннй 122
Исследование при высоких температурах 122
Проведение опыта 125
Обработка результатов наблюденнй 125
Исследование при низких температурах 126
Обработка результатов наблюдений 127
Контрольные вопросы и задачи 128
Литература 128

Глава VIII. Химическая кинетика

Теоретическая часть

Влияние концентрации, температуры и катализаторов на скорость реакции 129
Скорость реакции 129
Кинетическая классификация реакций 130
Определение порядка реакции 132
Влияние температуры на скорость реакции 132
Влияние катализаторов на скорость реакции 134
Измерение скорости реакции 135

Экспериментальная часть

1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара 136
Введение 136
Оптнческие свойства 136
Аппаратура 137
Методика измерений 139

Обработка результатов наблюдений 140
Контрольные вопросы 142
2. Изучение скорости мутаротации глюкозы 142
Введение 142
Аппаратура и методика измерений 142
Обработка результатов наблюдений 143
3. Изучение скорости омыления сложных эфиров в присутствии ионов водорода 143
Введение 143
Методика измерений 144
Обработка результатов наблюдений 145
Контрольные вопросы и задачи 145
4. Изучение скорости омыления сложных эфиров в присутствии ионов гидроксила 146
Введение 146
Аппаратура и методика измерений 146
Метод титрования 147
Обработка результатов наблюдений 148
Метод электропроводности 149
Обработка результатов наблюдений 149
Контрольные вопросы 150
5. Изучение скорости реакции иодирования ацетона 151
Введение 151
Методика измерений 151
Обработка результатов наблюдений 152
Контрольные вопросы 152
Литература 152

Глава IX. Электропроводность электролитов

Теоретическая часть
Удельная электропроводность 153
Эквивалентная электропроводность 155
Константа диссоциации слабого электролита 156
Экспериментальная часть
1. Определение константы диссоциации слабой кислоты 157
Метод измерения электропроводности 157
Описание установки 158
Определение постоянной сосуда 161
Определение константы диссоциации слабой кислоты 162
Литература 163
2. Кондуктометрическое титрование 163
Определение эквивалентной точки 163
Проведение опыта 168
Литература 169
3. Определение чисел переноса ионов 169
Введение 169
Измерение количества электричества 172
Определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{--} 174
Определение чисел переноса ионов K^+ и Cl^- 175
Литература 177

Глава X. Электродвижущие силы

Теоретическая часть
Гальванический элемент 178
Электродвижущая сила химического элемента 180

Электродвижущая сила концентрационного элемента 183
Определение потенциала электрода 185

Экспериментальная часть

1. Измерение электродвижущей силы гальванических элементов . . 187
Методы измерения электродвижущих сил 187
Общие замечания к работе 192
Нормальный (стандартный) элемент 193
Измерение электродвижущей силы элемента Якоби 194
Каломельный полуэлемент 195
Вычисление потенциала отдельных электродов 196
Определение электродвижущей силы концентрационного элемента 197
Литература 197
2. Определение водородного показателя 197
Водородный показатель 197
Буферные смеси 199
Методы определения pH 201
Водородный электрод 201
Хингидронный электрод 202
Стеклянный электрод 204
Изготовление водородного электрода и определение pH раствора 205
Изготовление хингидронного электрода и определение pH раствора 206
Изготовление стеклянного электрода и определение pH раствора 207
Литература 210
3. Потенциометрическое титрование 210
Сущность потенциометрического титрования 210
Титрование смеси кислот 214
Титрование галогенов азотнокислым серебром (метод осаждения) 215
Преимущества и недостатки метода потенциометрического титрования 217
Методика потенциометрического титрования 217
4. Определение коэффициентов активности измерением электродвижущих сил гальванических элементов 220
Введение 220
Вычисление коэффициента активности на основании измерения электродвижущих сил 222
Методика определения коэффициента активности 223
Литература 224

Глава XI. Электродные процессы

Теоретическая часть

Общие сведения 225
Перенапряжение водорода 227

Экспериментальная часть

1. Напряжение разложения 228
Описание установки 228
Измерение напряжения разложения 230
2. Измерение потенциала выделения металла и перенапряжения водорода 231
Описание установки 231
Проведение опыта 232
Литература 234

Глава XII. Теплопроводность газов

Теоретическая часть

Уравнение теплопроводности идеального газа 235

Экспериментальная часть

Описаиие установки 238
Калибрирование газоанализатора и определенне состава газа . . 240
Литература 241

Глава XIII. Строение молекул

Теоретическая часть

Структурная характеристика молекул 242
Дипольные моменты. Поляризуемость. Поляризация 242
Молярная рефракция 243
Аддитивность рефракции двух органических жидкостей 245
Дипольные моменты 246
Парахор 248

Экспериментальная часть

1. Рефрактометрия 249
Введение 249
Рефрактометр Аббе 250
Рефрактометр Пульфриха 253
Определение плотности жидкости 255
Изучение закона аддитивности рефракцин 255
Определение рефракции растворенного вещества 257
2. Парахор 257
Определение поверхностного натяженвя жидкости 258
3. Диэлектрическая постояниая и дипольный момент 260
Прииции измерения диэлектрической постоянной по методу биений 260
Описание диэлькометра 261
Определение диэлектрической постоянной 265
Определение состава раствора из двух компонентов 266
Определение дипольного момента 266
Литература 269

Приложения

I. Устройство и установка термостата 270
II. Электронные лампы и их применение 272
III. Таблицы 284
IV. Номограммы 289

Номограмма I. Взаимные пересчеты весовых и молярных концентраций в растворах и бинарных смесях
Номограмма II. Константа равновесия, давление пара, коистанта скорости
Номограмма III. Константа равновесия, давление пара, константа скорости
Номограмма IV. Константа скорости реакции первого порядка
Номограмма V. Константа диссоциации слабых бинарных электролитов

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Составление нового руководства к практическим занятиям по физической химии вызвано необходимостью дать студентам химико-технологических вузов пособие, излагающее на уровне достижений современной науки методику и технику эксперимента.

При подборе задач и изложении материала авторы старались возможно теснее связать вопросы теории с практикой, показать направляющую роль теории в опыте и научить студента пользоваться математическим аппаратом в экспериментальной работе. Подробно описаны приемы исследования и аппаратура, применяемая в современных исследовательских и производственных лабораториях.

Сама методика опыта, условия его проведения и объекты исследования по мере возможности приближены к реальным условиям, с которыми будущий инженер может столкнуться в своей практической работе.

В практикум вошло описание более 30 работ. Наряду с классическими работами, входящими во все существующие руководства к лабораторным занятиям по физической химии, включены и некоторые новые (изучение равновесия в газовой фазе, определение парахора, рефрактометрия, определение дипольного момента); кроме того, расширены разделы, посвященные химической кинетике и электрохимии (электродвижущие силы).

Так как в настоящее время в физико-химических измерениях широко применяются электронные лампы, то в приложении к руководству приведены элементарные сведения о принципе работы электронных ламп и описаны приборы, основанные на их действии.

Каждый раздел практикума разбит на две части — теоретическую и экспериментальную. Первая составлена так, чтобы студент мог сознательно выполнять любую из работ данного раздела, но не заменяет и не дублирует теоретических курсов. Исключение представляет раздел «Гетерогенное равновесие», в котором несколько увеличен объем теоретической части; это было вызвано желанием систематически изложить вопросы, недостаточно полно освещенные в учебниках по физической химии.

В экспериментальной части перед каждой работой дается краткое введение. Затем описывается аппаратура и методика измерений и указывается способ обработки экспериментальных данных. В отдельных случаях краткое введение несколько расши-

рено и в нем подробнее рассмотрены теоретические вопросы (например, в разделах «Гетерогенное равновесие», «Электропроводность», «Электродвижущие силы»).

При составлении руководства в основном учтен опыт работы кафедры физической химии Ивановского химико-технологического института, а также Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.

Работа была распределена следующим образом: доцентом Н. К. Воробьевым написаны главы: «Определение константы равновесия реакции в газовой фазе», «Электропроводность электролитов», «Электродвижущие силы»; профессором В. А. Гольцшмидтом — главы: «Ошибки измерений, их причины и способы расчета», «Применение графического метода в физической химии», «Определение молекулярного веса растворенного вещества криоскопическим и эбулиоскопическим методами», «Калориметрические измерения», «Определение давления насыщенных паров легколетучих жидкостей», «Теплопроводность газов», «Строение молекул»; доцентом М. Х. Карапетьянцем — главы: «Гетерогенные равновесия», «Химическая кинетика» и приложение «Устройство и установка термостата». Инженером И. П. Соловьевым написано приложение «Электронные лампы и их применение».

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Во второе издание практикума внесены следующие существенные изменения:

1. Переработана глава «Калориметрические измерения».
2. Несколько сокращены и частично переработаны теоретические части глав «Гетерогенные равновесия» и «Химическая кинетика».
3. Переработана глава «Электродвижущие силы».
4. Вновь написана глава «Теплопроводность газов».

Кроме того, в книге исправлены неточности и ошибки, допущенные в первом издании.

Авторы выражают благодарность всем читателям, в особенности проф. К. П. Мищенко и его сотрудникам, давшим ряд ценных указаний по исправлению недочетов первого издания этой книги.

Н. К. Воробьев
М. Х. Карапетьянц

ГЛАВА I

ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЙ, ИХ ПРИЧИНЫ И СПОСОБЫ РАСЧЕТА

Теория ошибок дает возможность оценить степень погрешности, а в некоторых случаях выяснить и устранить причины ошибок.

Происхождение ошибок. Во всякой экспериментальной работе большое значение имеет точность измерений.

Опыт показывает, что результаты повторных измерений какой-либо величины отличаются друг от друга; это является следствием несовершенства приборов, индивидуальных особенностей наблюдателя, невозможности в точности сохранить условия опыта и т. д.

Если при n измерениях какой-либо величины получены значения $a_1, a_2, \ldots, a_n$ при действительном ее значении x, то в каждом таком измерении, очевидно, содержится *ошибка отдельного измерения* Δa_i, причем:

$$\Delta a_1 = x - a_1, \quad \Delta a_2 = x - a_2, \quad \ldots, \quad \Delta a_n = x - a_n \qquad (1)$$

или в общей форме:

$$\Delta a_i = x - a_i, \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n \qquad (1a)$$

Рассмотрим вопрос о причинах ошибок измерений, возможности устранения этих причин и оценки погрешностей.

Одной из причин ошибок является *ограниченная точность* приборов, т. е. отклонение измеряемой величины от истинного ее значения. Так, например, при пользовании термометром с делениями шкалы на 0,1° можно приблизительно (на глаз) отсчитать в лучшем случае 0,01°. Если задачей эксперимента является измерение повышения температуры на несколько градусов, скажем, на 5°, то степень точности в этом случае не будет превышать 0,2%.

На аналитических весах можно взвешивать с точностью до 0,0001 *г*. Очевидно, при взвешивании на таких весах тела весом 50 *г* делается ошибка в 0,0002%.

Так как при производстве измерений к ошибкам, возникающим вследствие ограниченной точности приборов, добавляются еще ошибки, вызываемые другими причинами, то точность становится меньшей.

Ошибки, возникающие независимо от точности приборов, можно разбить на две группы: *систематические* и *случайные ошибки.*

К числу систематических ошибок относятся такие, которые появляются вследствие неисправностей конструкции и неправильных показаний приборов (неправильная градуировка термометров, пипеток, бюреток, невыверенный разновес, смещение нулевой точки весов, негерметичность прибора и т. д.).

Систематические ошибки всегда могут и должны быть устранены. Для этой цели все приборы следует тщательно откалибрировать или заменить исправными.

В некоторых случаях в показания приборов можно вносить соответствующие поправки. Например, при сравнении данного термометра с выверенным (эталон) было установлено, что деления на термометре нанесены неправильно. Записав отсчеты для некоторых температур для данного термометра и выверенного, следует вычертить график, при помощи которого по отсчетам на данном термометре можно найти температуру, которую показывал бы выверенный термометр. Поправками нужно пользоваться иногда и при исправных приборах с целью уточнения измерений, например для приведения веса тела в воздухе к весу тела в вакууме.

Случайные ошибки возникают вследствие ряда причин, к числу которых относятся *субъективные свойства экспериментатора* — острота его органов чувств и экспериментальные навыки.

Примерами ошибок, зависящих от особенностей органов чувств экспериментатора, могут служить: недостаточная чувствительность глаза к различным окраскам при титровании с цветными индикаторами, недостаточное развитие слуха при работе на установках с телефоном, в которых отсчет связан с усилением или с исчезновением звука в телефоне, и пр.

Источниками случайных ошибок являются также условия, в которых производятся измерения. Повторные опыты по измерению данной величины должны проводиться при одинаковых внешних условиях. На практике добиться полной тождественности последних весьма затруднительно, хотя и существуют приборы, которые предназначены для поддержания постоянства некоторых условий, например температуры (термостаты), давления (маностаты) и т. д. Однако изменчивость внешних условий и возможное их влияние так многообразны, что иногда трудно поддаются учету и регулированию, а полностью устранить влияние внешних условий невозможно.

Характерным для случайных ошибок является то, что их значения с одинаковой степенью вероятности могут иметь положительный или отрицательный знак. Это значит, что при измерении

некоторой величины результат измерения может получиться с одинаковой вероятностью больше или меньше ее истинного значения. Путем увеличения числа отдельных измерений можно уменьшить ошибку измерений и, таким образом, получить возможно более точный результат.

Абсолютная и относительная ошибки. Система уравнений (1а)

$$\Delta a_i = x - a_i, \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n$$

дает предварительную характеристику ошибок отдельных измерений.

В этих уравнениях известны величины a_1, a_2, a_3, ..., a_n, найденные путем произведенных измерений. Величина x — действительное значение измеряемой величины — неизвестна, следовательно, и ошибки Δa_i не могут быть непосредственно вычислены.

Чтобы система (1а), имеющая пока только принципиальный характер, могла быть использована для расчета ошибок, необходимо установить, что следует понимать под *действительным значением измеряемой величины.*

Суммируя левые части уравнений (1) при n измерениях, будем иметь:

$$\Delta a_1 + \Delta a_2 + \ldots + \Delta a_n = nx - (a_1 + a_2 + \ldots + a_n)$$

или

$$x = \frac{\Delta a_1 + \Delta a_2 + \ldots + \Delta a_n}{n} + \frac{(a_1 + a_2 + \ldots + a_n)}{n}$$

Очевидно, что при одинаковой вероятности положительных и отрицательных ошибок первый член справа с увеличением n будет стремиться к нулю. Поэтому за действительное значение x можно принять *среднее арифметическое отдельных измерений*, т. е.

$$x = \bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \ldots + a_n}{n} \tag{2}$$

а систему (1а) можно записать:

$$\Delta a_i = \bar{a} - a_i, \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n \tag{3}$$

Система (3) позволяет рассчитать ошибки отдельных измерений.

Отдельные значения Δa_i могут иметь как положительные, так и отрицательные знаки.

Для характеристики всей серии измерений вводится понятие *средней ошибки*:

$$\Delta\bar{a} = \pm\frac{\Delta a_1 + \Delta a_2 + \ldots + \Delta a_n}{n} \tag{4}$$

Существуют два способа расчета средней ошибки: по уравнению (4) с учетом знаков отдельных ошибок и по уравнению

$$\Delta\bar{a} = \pm\frac{(\Delta a_1)+(\Delta a_2)+\ldots+(\Delta a_n)}{n} \qquad (4а)$$

без учета знаков. Скобки в уравнении (4а) показывают, что берется только арифметическое значение величины Δa_i; двойной знак перед дробью указывает на одинаковую вероятность как положительных, так и отрицательных средних ошибок.

Введение понятия ошибки имеет целью дать характеристику качества произведенных измерений, поэтому при выборе способа расчета средней ошибки мы должны остановиться на таком способе, который даст наиболее правильную характеристику измерений. Чем тщательнее проведены опыты, тем меньше отклонение отдельных измерений от среднего и тем меньше разность между наибольшим и наименьшим из всех измерений.

При расчете по уравнению (4) может оказаться, что, несмотря на очень большие колебания значений отдельных измерений и большую разность между наибольшим и наименьшим измерениями (что является указанием на неточность работы), значение средней ошибки $\Delta\bar{a}$, вследствие суммирования положительных и отрицательных величин, будет равно нулю. В этом случае работа, хотя и плохо проведенная, все же получила бы положительную оценку. При расчете по уравнению (4а) этого не случится, так как величина $\Delta\bar{a}$ всегда будет отлична от нуля.

Подставив в уравнение (4а) вместо Δa_1, Δa_2 и т. д. соответственные разности $(\bar{a}-a_1)$, $(\bar{a}-a_2)$ и т. д., получим:

$$\Delta\bar{a} = \pm\frac{(\bar{a}-a_1)+(\bar{a}-a_2)+\ldots+(\bar{a}-a_n)}{n} \qquad (5)$$

Иллюстрируем расчет по уравнению (5) следующим примером. Проведены две серии измерений электрического сопротивления некоторой катушки (в омах).

В первой серии получены результаты:

$$R_1 = 1{,}38;\quad R_2 = 1{,}36;\quad R_3 = 1{,}37;\quad R_4 = 1{,}38;\quad R_5 = 1{,}35$$

во второй серии:

$$R'_1 = 1{,}40;\quad R'_2 = 1{,}32;\quad R'_3 = 1{,}35;\quad R'_4 = 1{,}38;\quad R'_5 = 1{,}39$$

Для первой серии: разность между наибольшим и наименьшим значениями будет:

$$1{,}38 - 1{,}35 = 0{,}03$$

среднее арифметическое $\overline{R}$

$$\overline{R} = \frac{1{,}38 + 1{,}36 + 1{,}37 + 1{,}38 + 1{,}35}{5} = 1{,}368$$

и

$$\Delta\overline{R} = \pm \frac{(1{,}368-1{,}38)+(1{,}368-1{,}36)+(1{,}368-1{,}37)+(1{,}368-1{,}38)+(1{,}368-1{,}35)}{5} =$$

$$= \pm 0{,}01$$

Для второй серии: разность между наибольшим и наименьшим значениями

$$1{,}40 - 1{,}32 = 0{,}08$$

$$\overline{R'} = \pm \frac{1{,}40 + 1{,}32 + 1{,}35 + 1{,}38 + 1{,}39}{5} = 1{,}368$$

$$\Delta\overline{R'} = \frac{(1{,}368-1{,}40)+(1{,}368-1{,}32)+(1{,}368-1{,}35)+(1{,}368-1{,}38)+(1{,}368-1{,}39)}{5} =$$

$$= \pm 0{,}026$$

Измерения первой серии лучше, так как колебания отдельных измерений меньше, чем в измерениях второй серии. Крайние отклонения в первой серии измерений 0,03, во второй 0,08. В соответствии с качеством измерений находятся и величины средних ошибок: 0,01 и 0,026.

Для лучшего усвоения изложенного рекомендуется самостоятельно провести расчет абсолютных средних ошибок для обеих серий по уравнению (4). Расчет покажет, что $\Delta\overline{R}$ для первой серии будет больше, чем для второй, т. е. приведет к неправильной характеристике качества обеих серий измерений. Этим результатом иллюстрируется целесообразность расчета по уравнению (5).

Ошибки Δa называются *абсолютными*. Такое название показывает, что величины этих ошибок не связаны со знаком измеряемой величины.

Для установления связи между величиной ошибки и измеряемой величиной вводится понятие *относительной ошибки*, причем последняя определяется как отношение средней величины абсолютной ошибки к истинному значению измеряемой величины, т. е. к ее среднему арифметическому:

$$\frac{\Delta\overline{a}}{\overline{a}} = \pm \frac{(\Delta a_1) + (\Delta a_2) + (\Delta a_3) + \ldots + (\Delta a_n)}{n\overline{a}} \qquad (6)$$

Величина абсолютной ошибки позволяет судить о тщательности проведенного эксперимента и о правильном выборе изме-

рительных приборов. Однако она не дает полной характеристики точности измерений. Например, ошибка, равная $\pm 0{,}01$ *см*, при измерении длины 50 *см* соответствует относительной ошибке $\pm \frac{0{,}01}{50} = \pm\ 0{,}0002$. При такой же абсолютной ошибке, равной $\pm 0{,}01$ *см*, и измерении длины 1,00 *см* относительная ошибка будет $\pm 0{,}01$, т. е. в 50 раз больше, чем в первом случае.

Поэтому способ измерения длины, одинаковый в обоих случаях, очень хорош в первом случае (относительная ошибка 0,02%) и недостаточно точен для второго случая (относительная ошибка 1,0%).

Расчет относительной ошибки опыта. Для определения какой-либо заданной величины очень часто приходится измерять несколько величин, связанных с нею определенным уравнением, и из непосредственно измеренных вычислить данную. Такой метод измерений называется *косвенным*. Очевидно, ошибки, сделанные в отдельных непосредственных измерениях, вызовут ошибку в расчете заданной величины.

Для нахождения какой-либо величины могут быть использованы различные косвенные методы и применена различная аппаратура, вследствие чего как непосредственно измеренные величины, так и рассчитанная величина при различных методах и аппаратуре будут иметь неодинаковые погрешности. Предварительный анализ погрешностей в различных случаях будет служить руководством для выбора методики исследования.

Одним из примеров косвенного измерения может служить вычисление молекулярного веса вещества, не диссоциирующего в растворе, по данным, полученным криоскопическим методом. Для этого пользуются уравнением

$$M = \frac{1000K_{\text{кр.}}g}{g_0(t_0 - t)} = \frac{1000K_{\text{кр.}}g}{g_0\vartheta} \qquad (7)$$

Непосредственными измерениями определяют навеску растворенного вещества g, вес растворителя g_0 и понижение температуры замерзания растворителя $\vartheta = t_0 - t$ (t_0 — температура замерзания растворителя; t — температура замерзания разбавленного раствора); значение криоскопической постоянной $K_{\text{кр.}}$ берут из справочных таблиц.

По формуле (7) можно вычислить (для разбавленного раствора) молекулярный вес M растворенного вещества. Ошибка в определении M, равная ΔM, будет функцией от ошибок непосредственно измеренных величин Δg, Δg_0, $\Delta\vartheta$.

В приведенном примере вычисляемая величина рассматривается как функция от трех независимых переменных.

Если какая-либо величина y является функцией от независимых переменных $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_n$, то в общем виде можно

записать:

$$y=f(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n) \tag{8}$$

Уравнение (7) для M есть частный случай общего уравнения (8).

Установим связь между ошибкой результата Δy и ошибками $\Delta\alpha_1, \Delta\alpha_2, \ldots, \Delta\alpha_n$, ограничившись для простоты всего лишь одной переменной.

Для этого простейшего случая уравнение (8) принимает вид:

$$y=f(\alpha)$$

Если при измерении сделана ошибка $\Delta\alpha$, то результат расчета y будет содержать ошибку Δy, т. е.

$$y+\Delta y=f(\alpha+\Delta\alpha)$$

Допустив, что $\Delta\alpha$ величина малая по сравнению с единицей, можно разложить $f(\alpha+\Delta\alpha)$ в ряд Тейлора и ограничиться двумя первыми членами:

$$y+\Delta y=f(\alpha+\Delta\alpha)=f(\alpha)+\frac{df}{d\alpha}\Delta\alpha+\left[\frac{d^2f(\Delta\alpha)^2}{d\alpha^2\,2!}+\frac{d^3f}{d\alpha^3}\frac{(\Delta\alpha)^3}{3!}+\ldots\right]$$

Члены, заключенные в скобки, ввиду их незначительной величины отбрасываются. Так как $y=f(\alpha)$, то

$$\Delta y=\frac{df}{d\alpha}\Delta\alpha=f'_\alpha\Delta\alpha$$

В общем случае уравнения (8) мы получили бы:

$$\Delta y=\left(\frac{\partial f}{\partial\alpha_1}\right)\Delta\alpha_1+\left(\frac{\partial f}{\partial\alpha_2}\right)\Delta\alpha_2+\ldots=f'_{\alpha_1}\Delta\alpha_1+f'_{\alpha_2}\Delta\alpha_2+\ldots \tag{9}$$

где отдельные производные f'_{α_1}, f'_{α_2} ... будут частными производными функции f по переменным α_1, α_2, α_3 и т. д. Уравнение (9) является решением задачи о вычислении абсолютной ошибки результата по соответствующим ошибкам непосредственно измеренных величин.

Дифференцирование уравнения (8) приводит к результату:

$$dy=f'_{\alpha_1}d\alpha_1+f'_{\alpha_2}d\alpha_2+f'_{\alpha_3}d\alpha_3+\ldots \tag{10}$$

Сравнение с уравнением (9) указывает на возможность замены dy на Δy и $d\alpha_i$ на $\Delta\alpha_i$.

Такая замена возможна, однако, лишь при условии справедливости уравнения (9), т. е. при условии незначительной величины абсолютных ошибок $\Delta\alpha_i$ по сравнению с единицей, как это было показано выше.

Значения ошибок лабораторных приборов всегда меньше единицы, поэтому уравнение (9) справедливо, и переход к нему от уравнения (10) обоснован.

Предварительное дифференцирование уравнения (8) с последующей заменой $d\alpha_i$ на $\Delta\alpha_i$ значительно сокращает расчет относительной ошибки $\frac{dy}{y}$.

Так как $\frac{dy}{y} = d \ln y$, то для получения общего выражения относительной ошибки результата измерений нужно взять натуральный логарифм уравнения (8) и затем продифференцировать этот логарифм, рассматривая измеряемые величины α_1, α_2 ... как независимые переменные.

Действительно

$$\ln y = \ln f(\alpha_1 \alpha_2 \ldots)$$

$$d \ln y = \frac{dy}{y};$$

$$d \ln f(\alpha_1, \alpha_2 \ldots) = \frac{1}{f}\left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_1}\right) d\alpha_1 + \frac{1}{f}\left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_2}\right) d\alpha_2 + \ldots =$$

$$= \frac{f'_{\alpha_1}}{f} d\alpha_1 + \frac{f'_{\alpha_2}}{f} d\alpha_2 \ldots$$

откуда

$$\frac{dy}{y} = \frac{f'_{\alpha_1}}{f} d\alpha_1 + \frac{f'_{\alpha_2}}{f} d\alpha_2 + \ldots$$

Заменив дифференциалы значениями абсолютных ошибок, получим:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{f'_{\alpha_1}}{f} \Delta\alpha_1 + \frac{f'_{\alpha_2}}{f} \Delta\alpha_2 \ldots \qquad (11)$$

Таким образом, уравнения (9) и (11) являются общими выражениями для расчета абсолютной и относительной ошибок результата измерений. Для расчета предельных, т. е. наибольших, ошибок уравнения (9) и (11) должны быть записаны в более детальном виде:

$$\Delta y = \pm [(f'_{\alpha_1} \Delta\alpha_1) + (f'_{\alpha_2} \Delta\alpha_2) + \ldots] \qquad (9а)$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm \left[\left(\frac{f'_{\alpha_1} \Delta\alpha_1}{f}\right) + \left(\frac{f'_{\alpha_2} \Delta\alpha_2}{f}\right) + \ldots\right] \qquad (11а)$$

Отдельные случаи расчета относительной ошибки. Можно выделить несколько типичных случаев вида функции (f):

$$y = f(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$$

и провести расчеты для отдельных случаев согласно общим правилам, данным выше. В качестве первого типа выделим случай, когда функция в уравнении (8) представлена одночленом:

$$y = k\frac{\alpha_1^{n_1}\alpha_2^{n_2}}{\alpha_3^{n_3}\alpha_4^{n_4}} = k\alpha_1^{n_1}\alpha_2^{n_2}\alpha_3^{-n_3}\alpha_4^{-n_4}$$

где k, n_1, n_2, n_3, n_4 — постоянные величины.

Произведя последовательно логарифмирование и дифференцирование, получим:

$$\ln y = \ln k + n_1 \ln \alpha_1 + n_2 \ln \alpha_2 - n_3 \ln \alpha_3 - n_4 \ln \alpha_4$$

$$\frac{dy}{y} = \frac{n_1}{\alpha_1} d\alpha_1 + \frac{n_2}{\alpha_2} d\alpha_2 - \frac{n_3}{\alpha_3} d\alpha_3 - \frac{n_4}{\alpha_4} d\alpha_4$$

Переходим к значениям ошибок:

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm\left[\left(n_1\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1}\right) + \left(n_2\frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2}\right) + \left(n_3\frac{\Delta\alpha_3}{\alpha_3}\right) + \left(n_4\frac{\Delta\alpha_4}{\alpha_4}\right)\right] \qquad (12)$$

Поскольку n_1 и n_2 имеют положительные знаки, а n_3 и n_4 с переходом в числитель одночлена — отрицательные, в круглых скобках уравнения (12) значениям ошибок $\Delta\alpha_1$ и $\Delta\alpha_2$ нужно приписать положительные знаки, а значениям ошибок $\Delta\alpha_3$ и $\Delta\alpha_4$ — отрицательные знаки. При таком выборе абсолютных ошибок относительная ошибка $\frac{\Delta y}{y}$ будет наибольшей.

Из уравнения (12) следует, что относительная ошибка результата $\left(\frac{\Delta y}{y}\right)$ равна сумме произведений относительных ошибок измеренных величин, умноженных на постоянные коэффициенты. Для частного случая $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1$ относительная ошибка результата будет равна сумме относительных ошибок измеренных величин.

Рассмотрим еще случаи относительных ошибок, когда значение y равно сумме или разности двух величин.

В случае суммы:

$$y = \alpha_1 + \alpha_2$$

$$\Delta y = \pm[(\Delta\alpha_1) + (\Delta\alpha_2)], \quad \frac{\Delta y}{y} = \pm\frac{(\Delta\alpha_1) + (\Delta\alpha_2)}{\alpha_1 + \alpha_2} \qquad (13)$$

Если $\Delta\alpha_1$ и $\Delta\alpha_2$ — величины одинакового порядка, то

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm\frac{2\Delta_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \qquad (13а)$$

В случае разности:

$$y = \alpha_1 - \alpha_2$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm\frac{(\Delta\alpha_1) + (\Delta\alpha_2)}{\alpha_1 - \alpha_2} \qquad (14)$$

Если

$$\Delta\alpha_1 = \Delta\alpha_2 = \Delta\alpha$$

то

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm\frac{2\Delta\alpha}{\alpha_1 - \alpha_2} \qquad (14а)$$

Уравнения (14) и (14а) показывают, что в том случае, когда значение y представлено разностью двух величин, то даже при малых абсолютных ошибках $\Delta\alpha_1$ и $\Delta\alpha_2$ относительная ошибка результата может быть значительной. Величина этой ошибки будет тем больше, чем ближе значение измеряемых величин α_1 и α_2 друг к другу. Так, если определяется изменение температуры, например понижение ее, и $\alpha_1 = t_1$, а $\alpha_2 = t_2$, то:

$$y = t_1 - t_2$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \pm\frac{(\Delta t_1) + (\Delta t_2)}{t_1 - t_2} = \pm\frac{2\Delta t}{t_1 - t_2}$$

Если измерить температуру с точностью до 0,1°, то при разности $t_1 - t_2 = 5°$ относительная ошибка равна $\pm\frac{2\cdot 0{,}1}{5} = 0{,}04$, т. е. 4%. При измерении понижения температуры на 0,2° с такой же абсолютной ошибкой, равной 0,1°, относительная ошибка достигнет 100%.

Применим полученные нами уравнения для расчета ошибки при определении молекулярного веса вещества по понижению точки замерзания растворителя [уравнение (7)]:

$$M = \frac{1000K_{кр.}g}{g_0\vartheta}$$

Функция для M представлена одночленом, поэтому к ней применимо уравнение (12), переменными являются g, g_0 и $\vartheta = t_0 - t$:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm\left(\frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta g_0}{g_0} + \frac{\Delta\vartheta}{\vartheta}\right)$$

Пусть навеска растворенного вещества g равна 0,3 $г$; абсолютная ошибка на аналитических весах $\Delta g = 0{,}0002$ $г$; вес растворителя $g_0 = 20$ $г$; вода для растворения навески взвешивается на технических весах с точностью до $\Delta g_0 = 0{,}05$ $г$; понижение температуры замерзания ϑ растворителя обычно равно 0,4—0,2°. Для расчета примем $\vartheta = 0{,}3°$.

Точность отсчета температуры по термометру Бекмана равна 0,002°.

Допустим, что при трехкратном измерении температуры замерзания растворителя были получены следующие значения:

$$t_1 = 5{,}801; \quad t_2 = 5{,}790; \quad t_3 = 5{,}802$$

Среднее значение

$$\bar{t} = \frac{5{,}801 + 5{,}790 + 5{,}802}{3} = \pm 5{,}797$$

Ошибка измерения будет:

$$\Delta t_1 = (5{,}797 - t_1) = (5{,}797 - 5{,}801) = 0{,}004$$
$$\Delta t_2 = 0{,}007; \quad \Delta t_3 = 0{,}005$$

и средняя наибольшая

$$\overline{\Delta t} = \frac{0{,}0041 + 0{,}007 + 0{,}005}{3} = \pm 0{,}005$$

Для температур замерзания предположим мы получили:

$$t'_1 = 5{,}500; \quad t'_2 = 5{,}504; \quad t'_3 = 5{,}495; \quad \bar{t}' = 5{,}500$$

Проведя такой же расчет, как и в случае чистого растворителя, получим: $\overline{\Delta t'} = \pm 0{,}0031$.

Введя обозначения:

$$\vartheta = \bar{t} - \bar{t}' = 5{,}797 - 5{,}500 = 0{,}297$$

и

$$\Delta\vartheta = \overline{\Delta t} + \overline{\Delta t'} = 0{,}005 + 0{,}0031 = 0{,}0081$$

получим относительную ошибку:

$$\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta} = \frac{0{,}0081}{0{,}297} = 0{,}027$$

Так как

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{0{,}0002}{0{,}3} = 6{,}6 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{\Delta g_0}{g_0} = \frac{0{,}05}{20} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$$

то относительная ошибка в определении молекулярного веса будет:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm (6{,}6 \cdot 10^{-4} + 2{,}5 \cdot 10^{-4} + 2{,}7 \cdot 10^{-2}) = 0{,}028$$

Таким образом, относительная наибольшая ошибка при определении молекулярного веса равна 2,8%.

Произведенный расчет показывает, что практически относительная ошибка в определении молекулярного веса криоскопическим методом зависит от степени точности определения температуры. Ошибка может быть снижена, если взять бо́льшие навески и соответственно с этим увеличить разность $(t - t')$. Однако уравнение (7) справедливо лишь в случае разбавленных растворов, поэтому при увеличении концентрации растворов

снизилась бы случайная ошибка, но в то же время появилась бы систематическая ошибка, в результате чего измерения не стали бы точнее.

Расчет приводит к выводу, что с повышением точности взвешивания нельзя практически увеличить точность определения молекулярного веса, так как ошибка определяется почти целиком степенью точности измерения понижения температуры замерзания растворителя.

Совершенно не целесообразно производить излишне точное взвешивание, поскольку последнее не даст никакого реального результата, т. е. не увеличит точности определения молекулярного веса.

Во всех случаях косвенного измерения какой-либо величины требуется, путем предварительного расчета ошибок отдельных измеряемых величин, установить наибольшую из погрешностей.

Увеличение точности измерения тех величин, ошибки в измерении которых составляют малую долю общей погрешности, приведет лишь к непроизводительной затрате времени.

С вопросом о погрешности измерений тесно связан вопрос о правильной записи результатов измерений. Если, например, производилось определение плотности тела несколько раз и в отдельных измерениях получались различия в четвертом десятичном знаке, то бесполезно вычислять среднее арифметическое дальше того же десятичного знака.

Допустим, что при измерении плотности жидкости получены результаты: $d_1 = 0{,}8771$; $d_2 = 0{,}8772$; $d_3 = 0{,}8774$; среднее значение $d = 0{,}877233\ldots$ Правильная запись будет $d = 0{,}8772$, причем предпоследняя цифра точная, последняя — приближенная. При отбрасывании цифр, выходящих из предела точности измерения, мы сохранили лишь одну для характеристики порядка величины погрешности.

При отбрасывании ненужных цифр пользуются *правилом округления,* которое можно сформулировать следующим образом. *Если первая из отбрасываемых цифр меньше пяти, то остающаяся для характеристики ошибки цифра не меняется; если первая из отбрасываемых цифр равна или больше пяти, то предшествующая цифра данного числа увеличивается на единицу.*

Для характеристики точности измерений служит также и число нулей, которыми оканчивается число. Например, не безразлично, запишем ли мы 20,3 или 20,30, или 20,300. Если точность измерения данной величины будет определяться первым знаком после запятой, то 20,3 верная запись, остальные две неправильны; при точности до второго знака 20,3 и 20,300 будут неправильными записями, писать следует 20,30 и т. д.

Рассмотрим еще пример правильной записи в том случае, когда величина измеряется косвенным методом. Допустим, что

измерено сопротивление электрическому току при помощи метода компенсации. В этом случае

$$R = W\frac{l}{1000 - l}$$

где R — неизвестное сопротивление;
W — известное сопротивление;
l — длина (в миллиметрах) левой части проволоки на реохорде;
$(1000 - l)$ — длина правой части проволоки.

При измерении одного и того же сопротивления R можно произвести несколько отдельных измерений, взяв различные неизвестные сопротивления (W). Очевидно

$$R_1 = W_1\frac{l_1}{1000 - l_1};\quad R_2 = W_2\frac{l_2}{1000 - l_2}\quad \text{и т. д.}$$

Допустим, что при трехкратном измерении получены результаты (в омах):

$$R_1 = 30{,}15;\quad R_2 = 30{,}00;\quad R_3 = 30{,}10$$

$$\overline{R} = \frac{30{,}15 + 30{,}00 + 30{,}10}{3} = \frac{90{,}25}{3}$$

Рассчитывая без учета точности, мы записали бы $\overline{R} = 30{,}0833\,\Omega$. Однако измерения показывают неточность в первом знаке после запятой. Поэтому правильно записать: $\overline{R} = 30{,}1\,\Omega$.

Для расчета ошибок отдельных измерений примем значение $\overline{R}$ равным 30,08. Тогда арифметические значения отдельных ошибок будут:

$$(\Delta R)_1 = 0{,}07;\quad (\Delta R)_2 = 0{,}08;\quad (\Delta R)_3 = 0{,}02$$

Средняя ошибка всех измерений: $\Delta\overline{R} = 0{,}056$. Округлив, получим 0,06; эта величина и будет являться предельной средней погрешностью. Окончательный результат следует записать: $\overline{R} = 30{,}1 \pm 0{,}06$.

Относительная предельная погрешность:

$$\frac{\Delta\overline{R}}{\overline{R}} = \frac{0{,}06}{30{,}1} = 0{,}002,\quad \text{т. е.}\quad 0{,}2\%$$

ЛИТЕРАТУРА

Яковлев К. П., Математическая обработка результатов измерений, гл. III и V, Техтеоретиздат, 1950.

ГЛАВА II

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Графический метод исследования различных систем находит широкое применение во всех областях физической химии.

В случае двух переменных сущность метода заключается в том, что на прямоугольную систему координат наносят точки, соответствующие значениям переменных x и y, где

$$y = f(x) \qquad (1)$$

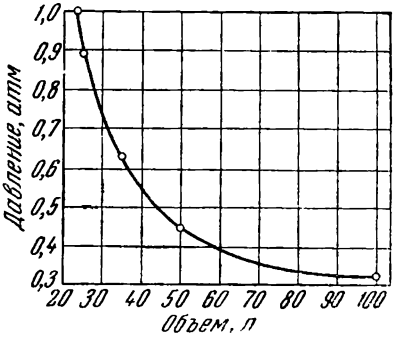


Рис. 1. Зависимость давления идеального газа от объема при постоянной температуре.

Если функция (1) задана, то после вычисления нескольких парных значений

$$(x_1y_1), \quad (x_2y_2) \ldots \qquad (2)$$

и нанесения точек на систему координат проводят плавную кривую, проходящую через все точки. Полученная кривая дает возможность, минуя новые вычисления, найти значение y для любого значения x, лежащего в области кривой. Нахождение промежуточных значений функции по ее графику называется *графической интерполяцией.*

На рис. 1 показана кривая зависимости давления P от объема V при постоянной температуре для идеального газа:

$$P = \frac{a}{V}$$

где a — постоянная.

На графике отмечены пять точек, при помощи которых вычерчена кривая. Соответствующие этим точкам давления в атмосферах были вычислены по уравнению идеального газа для 1 *г-мол* при температуре 0° С. Объемы взяты в литрах. Произведя всего лишь пять расчетов, можно по графику определить давление для любого объема в пределах от $V = 22{,}4$ до $V = 100$.

В том случае, когда уравнение (1) неизвестно, находят необходимую для вычерчивания кривой совокупность значений

$$(x_1y_1),\ (x_2y_2),\ \ldots,\ (x_ny_n)$$

путем непосредственного измерения величин (x_iy_i) или каких-либо других измерений, из которых они могут быть вычислены.

В отличие от ранее рассмотренного случая с предварительно заданным уравнением (1), после нанесения точек на систему координат, проводят плавную кривую, примыкающую по возможности близко к экспериментальным точкам. Отклонение последних от проведенной кривой объясняется ошибками измерений. Некоторые из точек будут лежать на кривой, другие окажутся выше или ниже ее.

Для примера на рис. 2 приведен график зависимости константы скорости реакции k от температуры t для реакции разложения азоизопропана с образованием гексана и азота:

$$C_3H_7NNC_3H_7 = C_6H_{14} + N_2$$

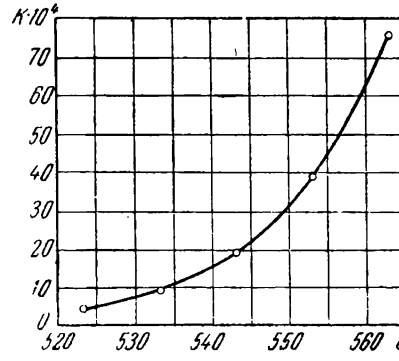


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры.

Вычерчивание кривой производится при помощи лекала. При этом необходимо совпадение лекала с кривой на длине не менее 1 *см*. Отдельные участки кривой должны плавно переходить друг в друга.

Если после нанесения точек на систему координат какая-либо из них с абсциссой x_0 будет иметь значение y_0 значительно большее (или меньшее), чем соседние с ней точки с абсциссами x_1 и x_2 $(x_1 < x_0 < x_2)$, то такую точку при вычерчивании кривой выбрасывают. Однако более надежным средством для избежания ошибки при вычерчивании кривой будет повторение того опыта, который вызывает сомнение.

Выбор масштабов. При построении графиков весьма важную роль играет выбор масштаба для нанесения на оси координат значений x и y. В зависимости от изменения масштабов кривая будет менять свой профиль. При неудачном выборе масштаба может оказаться, что некоторые особые участки кривой, которым соответствуют максимумы, минимумы или точки перегиба, будут представлены менее отчетливо. Такие случаи будут наблюдаться при уменьшении масштаба для y и неизменном масштабе для x. Увеличение масштаба y приведет к противоположному результату, кривая приобретает более выразительный вид.

На рис. 3 и 4 приведены графики зависимости удельной электропроводности водных растворов соляной кислоты как функции концентрации. Масштаб для значений удельной электропроводности на рис. 3 взят в четыре раза большим, чем на рис. 4. Масштаб для значений концентрации HCl на обоих рисунках одинаков.

Максимум на первой кривой выражен более отчетливо сравнительно со второй и графическое определение значений удельной электропроводности будет более точно сделано при помощи рис. 3, чем по рис. 4.

Отсюда можно сделать вывод, что кривая, вытянутая в направлении оси y, дает возможность более точного графического определения этой величины.

Очевидно, что выбор масштабов для величин x и y должен быть сделан так, чтобы точность находимых графическим путем величин соответствовала точности измерений. С этой целью рекомендуется брать больший масштаб для той величины, погрешность измерения которой меньше.

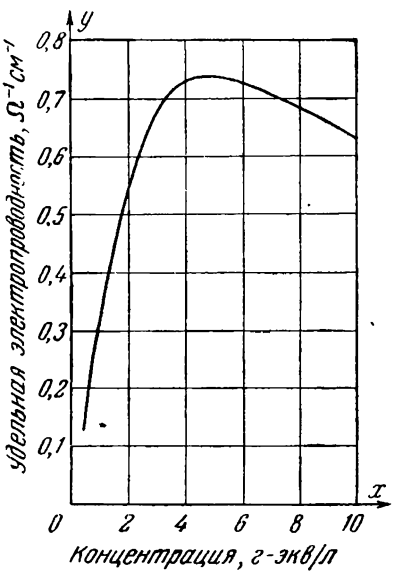


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности соляной кислоты от концентрации.

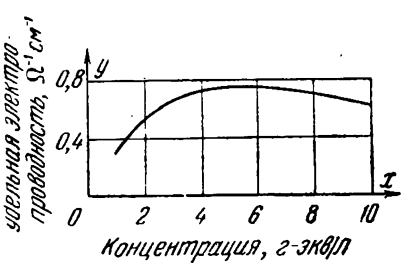


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности соляной кислоты от концентрации.

Определение постоянных линейного уравнения. Графический метод может быть использован не только для определения значения одной из переменных по значению другой, но и для расчета постоянных данного уравнения.

Остановимся на случае линейной зависимости y от x:

$$y = a + bx$$

На графике функция y будет представлена прямой линией. Нанеся на систему координат опытные точки $(x_i y_i)$ и проведя

прямую, возможно ближе примыкающую к точкам, найдем постоянные a и b.

Для этого достаточно взять любые две точки x_1 и x_2 на абсциссе, определить по графику значения y_1 и y_2 и решить систему уравнений:

$$y_1 = a + bx_1, \quad y_2 = a + bx_2$$

Если среди опытных точек была также точка $x = 0$, то задача упростится, так как величина a будет равна отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат при $x = 0$.

Величина b может быть вычислена из уравнения

$$b = \frac{y_1 - a}{x_1} = \frac{y_2 - a}{x_2}$$

Если измерения проведены при значениях $x_1 > 0$, то в некоторых случаях возможно продолжение прямой за пределы измеренной области до пересечения ее с осью ординат.

Мы пользуемся в этом случае для определения значения a *графической экстраполяцией.* Следует отметить, что экстраполяцией можно пользоваться, когда есть основания считать, что линейная зависимость справедлива не только в области произведенных измерений, но и вне этой области. Таким основанием обычно служит теоретический вывод линейной зависимости и пределов ее применимости.

Экстраполяция имеет большое практическое значение, когда ставится задача получения уравнения прямолинейного участка кривой.

Найдя путем продолжения прямой величину a и вычислив b, получают уравнение для значений y в интервале от x_1 до x_2. Так, например, поступают в случае определения линейной зависимости теплоемкости некоторых газов от температуры.

Зная из опытов значения

$$(x_1y_1), \quad (x_2y_2), \ \ldots, \ (x_ny_n)$$

можно написать систему из n уравнений:

$$y_1 = a + bx_1, \quad y_2 = a + bx_2, \ \ldots, \quad y_n = a + bx_n \qquad (3)$$

Каждая пара уравнений системы (3)

$$y_i = a + bx_i, \quad y_k = a + bx_k \qquad (3а)$$

может быть использована для вычисления постоянных.

Однако вследствие ошибок измерений, т. е. неточных значений y и x, значения a и b будут зависеть от выбора пары. Так, для пары (x_iy_i) (x_ky_k) путем вычитания уравнений системы (3а)

исключим a и получим значение $b_{i,\,k}$. Индексы из двух букв указывают, какие пары были выбраны для вычисления a и b:

$$b_{i,\,k} = \frac{y_i - y_k}{x_i - x_k}$$

Суммируя оба уравнения системы (3а) и подставляя вычисленное значение $b_{i,\,k}$, найдем $a_{i,k}$:

$$a_{i,\,k} = \frac{(y_i + y_k) - b_{i,\,k}(x_i + x_k)}{2}$$

Если мы воспользуемся еще одной парой уравнений, например

$$y_e = a + bx_e \quad \text{и} \quad y_m = a + bx_m$$

то получим $b_{e,\,m} = \frac{y_e - y_m}{x_e - x_m}$, причем в общем случае $b_{i,k} \neq b_{e,m}$.

Вычислив среднее арифметическое $\bar{b}$

$$\bar{b} = \frac{b_{i,\,k} + b_{e,\,m}}{2}$$

для среднего значения $\bar{a}$ получим выражение

$$\bar{a} = \frac{(y_i + y_k + y_e + y_m) - b(x_i + x_k + x_e + x_m)}{4} = \frac{\Sigma y - b\Sigma x}{4}$$

В общем случае

$$\bar{b} = \frac{\Sigma b_{i,\,k}}{p} \tag{4}$$

где p — число пар уравнений;

$$\bar{a} = \frac{\Sigma y - b\Sigma x}{q} \tag{5}$$

где q — число уравнений, взятых из системы (3).

Для получения достаточно точных значений $\bar{b}$ и $\bar{a}$ нет надобности в использовании всех возможных комбинаций, число которых при n измерениях будет равно числу сочетаний из n элементов по два, т. е.

$$\frac{n!}{2!\,(n-1)!}$$

Например, при пяти измерениях

$$(x_1y_1), (x_2y_2), \ldots, (x_5y_5)$$

можно ограничиться для вычисления b тремя комбинациями:

$$b_{1,\,3} = \frac{y_1 - y_3}{x_1 - x_3}; \quad b_{2,\,4} = \frac{y_2 - y_4}{x_2 - x_4}; \quad b_{3,\,5} = \frac{y_3 - y_5}{x_3 - x_5}$$

При таком подборе использованы все опыты, причем первый, второй, четвертый и пятый — по одному разу, а третий — дважды.

При близких соседних значениях величин x или величин y могут быть значительные отступления в значениях $b_{i,\,k}$ друг от друга вследствие малой точности при определении разности близких величин, поэтому комбинации составлены так, что соседние значения x и y не встречаются. Поскольку все пять уравнений использованы, то в уравнении (5) $q = 5$ и среднее значение a:

$$\bar{a} = \frac{\Sigma y - b\Sigma x}{5}$$

В общем виде, т. е. при любом числе уравнений n:

$$\bar{a} = \frac{\Sigma y - b\Sigma x}{n} \qquad (6)$$

Приведенный нами способ расчета постоянных a и b не является единственным, но может быть рекомендован как один из простейших.

Для иллюстрации приведенного выше способа расчета по уравнениям (4) и (6) приводим расчет давления насыщенного пара смеси пропиленбромид + этиленбромид как функции от концентрации этиленбромида.

Давление над смесью P (при 85,05°) дается в миллиметрах ртутного столба, концентрация этиленбромида N — в молярных долях:

$P =$	128	137	142	156	162	172,5
$N =$	0,00	0,20	0,37	0,58	0,775	1,00

Уравнение $y = a + bx$, в соответствии с введением новых обозначений для переменных, запишем так:

$$P = a + bN$$

Согласно приведенным опытным данным находим числовые значения дробей:

$$\frac{P_{k+2} - P_k}{N_{k+2} - N_k}$$

$$\frac{142 - 128}{0{,}37 - 0{,}0} = 37{,}84; \quad \frac{156 - 137}{0{,}58 - 0{,}20} = 50{,}0; \quad \frac{162 - 142}{0{,}775 - 0{,}37} = 49{,}38;$$

$$\frac{172{,}5 - 156}{1{,}00 - 0{,}58} = 39{,}29$$

Откуда

$$b = \frac{37{,}84 + 50{,}00 + 49{,}38 + 39.29}{4} = 44{,}13$$

Далее вычисляем по уравнению (6):

$$\bar{a} = \frac{\Sigma p - b\Sigma N}{n} =$$

$$= \frac{(128+137+142+156+162+172{,}5) - 43{,}83\,(0{,}20+0{,}37+0{,}58+0{,}775+1{,}00)}{6} =$$

$$= 128{,}1$$

Подставив числовые значения a и b в уравнение прямой:

$$P = a + bN$$

получим

$$P = 128{,}1 + 44{,}13N$$

По физическому смыслу постоянная a, равная 128,1, представляет собой давление насыщенного пара (p_1^0) чистого пропиленбромида.

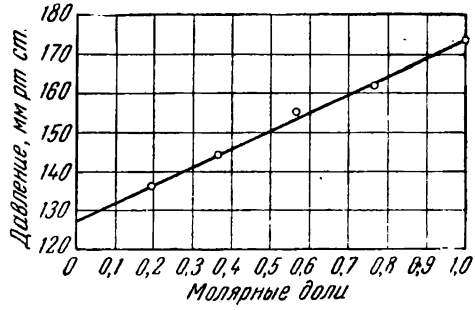


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара от концентрации для идеальной смеси пропиленбромид + этиленбромид.

Для чистого этиленбромида $N = 1$:

$$p_2^0 = 128{,}1 + 44{,}13 = 172{,}23$$

Так как

$$p_2^0 = a + b = p_1^0 + b$$

то

$$b = p_2^0 - p_1^0$$

Уравнение для P может быть записано в такой форме:

$$P = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)N$$

Смесь из двух компонентов, давление насыщенного пара над которой подчиняется линейному уравнению, называется *идеальной*. В такой системе парциальное давление пара каждого компонента может быть вычислено по закону Рауля:

$$p_1 = p_1^0(1 - N); \quad p_2 = p_2^0 N$$

откуда

$$P = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) N$$

На рис. 5 представлена прямая, проведенная через точки

$$N = 0; \quad p_1^0 = a = 128{,}1 \text{ мм рт. ст.}$$

и

$$N = 1; \quad p_2^0 = a + b = 172{,}23 \text{ мм рт. ст.}$$

Опытные точки, полученные при 85,05° С, в пределах точности чертежа укладываются на проведенной прямой.

Преобразование функций к линейному виду. При расчетах часто возникает вопрос о преобразовании более сложных функций в линейные.

Рассмотрим некоторые функции, часто встречающиеся в физической химии.

Экспоненциальная функция

$$y = ae^{\pm bx} \tag{7}$$

встречается не только в физической химии, но и во многих других областях науки и техники. Подобным уравнением выражаются: зависимость давления газа $p = y$ от высоты $h = x$ (здесь $b < 0$); приближенный закон охлаждения тела, находящегося в среде с постоянной температурой: $y = T$ — температура тела, $x = \tau$ — время; зависимость константы скорости реакции от температуры: $y = k$, где k — константа скорости, x величина, обратная абсолютной температуре, и др.

Преобразование экспоненциальной функции в линейную совершается путем логарифмирования:

$$\lg y = \lg a \pm 0{,}4343\, bx$$

В качестве конкретного примера рассмотрим зависимость константы скорости разложения азоизопропана от температуры:

$$C_3H_7NNC_3H_7 = C_6H_{14} + N_2$$

Эта зависимость выражается уравнением

$$k = Be^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}}$$

Здесь k — константа скорости;
B — константа;
E — энергия активации;
R — газовая постоянная, равная 1,987 *кал/моль · град*;
T — абсолютная температура.

После логарифмирования получим:

$$\lg k = \lg B - \frac{E}{2{,}303 \cdot 1{,}987} \cdot \frac{1}{T}$$

Введя с целью сокращения записи новые обозначения

$$\lg k = \eta; \quad \lg B = a; \quad \frac{E}{4{,}575} = b; \quad \frac{1}{T} = \xi$$

получим:

$$\eta = a - b\xi$$

Для получения графика зависимости логарифма константы скорости реакции от $\frac{1}{T}$ используем следующие опытные данные:

$k = 0{,}00771; \quad 0{,}00392; \quad 0{,}00192; \quad 0{,}00100; \quad 0{,}00046$

$\frac{1}{T} = 0{,}001776; \quad 0{,}001808; \quad 0{,}001842; \quad 0{,}001876; \quad 0{,}001912$

Находим значения η: $\bar{3}{,}8871$; $\bar{3}{,}5933$; $\bar{3}{,}2833$; $\bar{3}{,}00005$ $\bar{4}{,}6628$. Составив отношения:

$$b_{1,3} = \frac{\eta_1 - \eta_3}{\xi_3 - \xi_1}; \quad b_{2,4} = \frac{\eta_2 - \eta_4}{\xi_4 - \xi_2}; \quad b_{3,5} = \frac{\eta_3 - \eta_5}{\xi_5 - \xi_3}$$

и произведя вычисление отдельных значений $b_{i,k}$, находим среднее значение $\bar{b}$:

$$\bar{b} = 8913$$

Расчет $\bar{a}$ по формуле (6) дает:

$$\bar{a} = \frac{\bar{b}\Sigma\xi + \Sigma\eta}{5} = 13{,}71 \quad (\Sigma\eta < 0)$$

Подставляя рассчитанные величины $\bar{a}$ и $\bar{b}$ в уравнение для $\eta = \lg k$, будем иметь:

$$\eta = 13{,}71 - 8913\xi$$

Вычисляя из данного уравнения $\lg k$ при тех же температурах, при которых производился опыт, получаем:

$$\lg k = \eta = \bar{3}{,}88 \;\; \bar{3}{,}59 \;\; \bar{3}{,}29 \;\; \bar{4}{,}99 \;\; \bar{4}{,}67$$

На рис. 6 на оси ординат отложены вычисленные логарифмы константы скорости, умноженной на 10^5, т. е. $\lg k + 5$:

$\lg k \cdot 10^5 =$	2,88	2,59	2,29	1,99	1,67
$k \cdot 10^5 = 758{,}6$	389	195	97,7	46,7	

Опытные значения константы скорости:

$k_{оп.} \cdot 10^5 = 771$	392	192	100	46
Процент ошибки . . ~ 2	1,0	1,5	2,3	1,9

Значение энергии активации (E) для реакции азоизопропана будет в соответствии с тем, что

$$b = \frac{E}{2{,}303 \cdot R} = \frac{E}{4{,}575}$$

равно: $E = 4{,}575\ b = 4{,}575 \cdot 8913 = 40777$

$$\lg B = a = 13{,}71; \quad B = 5{,}129 \cdot 10^{13}$$

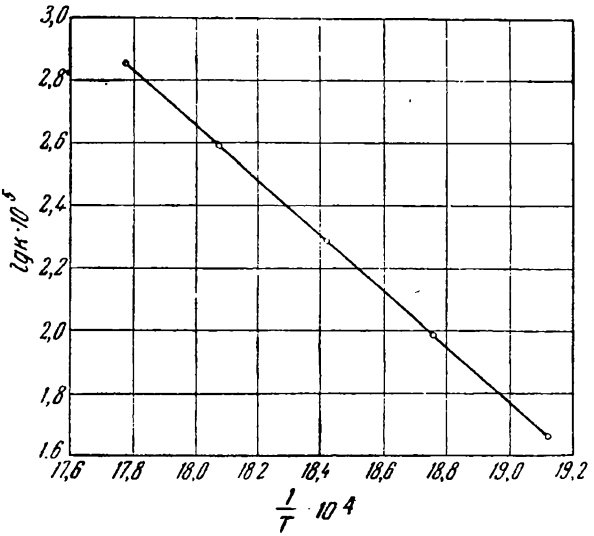


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости реакции разложения азоизопропана от величины, обратной температуре.

Перейдем к рассмотрению функции

$$y = ax^b \qquad (8)$$

Эта функция является уравнением параболической кривой при $b > 0$ и гиперболической при $b < 0$.

Функция преобразуется в линейную путем логарифмирования:

$$\lg y = \lg a + b \lg x$$

Откладывая на оси абсцисс значения $\lg y$, а на оси ординат значения $\lg x$, получим на графике прямую линию. Уравнение

$$y = \frac{a}{x}$$

является частным случаем функции (8) при $b = -1$ и соответствует в частности закону зависимости давления идеального газа от объема при постоянной температуре:

$$p = \frac{a}{V}$$

Так как

$$\lg p = \lg a + \lg \frac{1}{V} = \lg a - \lg V$$

то проверка подчинения газа при заданной температуре закону идеального газа может быть произведена при помощи линейного графика. Эта задача гораздо проще, чем проверка по кривой рис. 1. Линейный график дан на рис. 7.

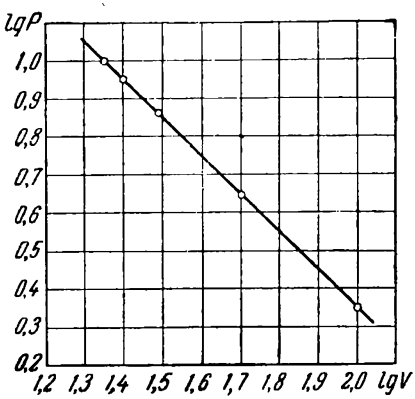


Рис. 7. Зависимость давления идеального газа от объема в логарифмических координатах.

Значение масштабов при графическом определении постоянных. Рассмотрим еще пример преобразования функции к линейному виду на примере эмпирического уравнения изотермы адсорбции:

$$m = ap^n$$

Здесь m — количество газа, адсорбированного 1 $г$ адсорбента;

p — равновесное давление и миллиметрах рт. ст.

Величины a и n принимаются за постоянные.

После логарифмирования получаем линейное уравнение

$$\lg m = \lg a + n \lg p$$

или

$$\eta = \alpha + \beta\xi$$

В качестве конкретного примера возьмем адсорбцию CO_2 на угле.

Опытные данные показали, что:

$\lg p =$	2,0792	2,2878	2,6075	2,8439
$\lg m =$	2,4624	2,6021	2,7709	2,9345

Если выбрать одинаковые масштабы для обеих величин (η и ξ), равные 1 $см$, то отрезки на осях координат, взятые в санти-

метрах, будут численно равны соответствующим значениям η и ξ. Измерив на графике отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат η при $\xi = 0$, получим:

$$\eta_0 = \alpha = \lg a$$

Если взять масштаб для величины η равным q *см*, то очевидно, что отрезок η_0' будет в q раз больше $\eta_0 = \alpha = \lg a$.

При графическом определении постоянных обязательно принимать во внимание относительные размеры выбранных масштабов. Если масштаб для величины η равен q единиц длины, а для ξ — r таких же единиц, т. е. $\eta' = q\eta$ и $\xi' = r\xi$, то тангенс угла наклона

$$\frac{d\eta}{d\xi} = n = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\xi_2 - \xi_1} = \frac{r}{q}\,\frac{\eta_2' - \eta_1'}{\xi_2' - \xi_1'}$$

или

$$n = \frac{r}{q}\,n'$$

где $n' = \dfrac{\eta_2' - \eta_1'}{\xi_2' - \xi_1'}$.

Так, например, если $\eta = 1$ дается на графике отрезком в 3 *см*, а $\xi = 1$ отрезком в 2 *см*, то $q = 3$, а $r = 2$. Действительное значение n получим путем умножения на $^2/_3$ величины $n' = \dfrac{\eta_2' - \eta_1'}{\xi_2' - \xi_1'}$, найденной по графику.

Измерять угол наклона прямой к оси абсцисс и рассчитывать n по тангенсу угла можно лишь в случае одинаковых масштабов для η *и* ξ.

Предлагается самому читателю построить график для адсорбции CO_2 и графическим путем найти a и n, приняв масштаб для η и ξ, равным соответственно 5 и 3 *см*.

В физической химии для выражения зависимости эквивалентной электропроводности разбавленных растворов от концентрации электролита c пользуются уравнением

$$y = a - bx^n \quad \text{или} \quad \lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c}$$

где $n = \dfrac{1}{2}$.

По физическому смыслу постоянная λ_0 представляет собой предельное значение электропроводности, когда концентрация c приближается к нулю. Первоначально формула была найдена эмпирическим путем, в настоящее время она получила обоснование в теории сильных электролитов. Формула справедлива лишь для разбавленных растворов при $c \leqslant 0{,}01$ *г-экв/л*.

Откладывая на оси абсцисс вместо c корень квадратный из этой величины $\xi = \sqrt{c}$, получим уравнение прямой.

Предлагается самому читателю рассчитать постоянные λ_0 и b для растворов KCl и построить линейный график по следующим опытным данным:

$c =$	0,0005	0,001	0,005	0,01
$\lambda =$	147,8	147,0	143,6	141,3

Графический метод определения порядка реакции. В учении о скорости химических реакций графический метод дает возможность определить порядок реакции. Приводим дифференциальные уравнения скоростей реакций различных порядков и их решения:

Порядок реакций	Уравнение скорости реакций	Решение уравнения
1	$-\frac{dc}{d\tau} = k_1 c$	$-\lg c = a_1 + k_1\tau$
2	$-\frac{dc}{d\tau} = k_2 c^2$	$\frac{1}{c} = a_2 + k_2\tau$
3	$-\frac{dc}{d\tau} = k_3 c^3$	$\frac{1}{c^2} = a_3 + k_3\tau$

Отложив на оси абсцисс время τ, а на оси ординат $-\lg c$, $\frac{1}{c}$ и $\frac{1}{c^2}$, получим три линии. Та из них, которая соответствует порядку данной реакции, будет прямой. Например, если имеется реакция второго порядка, то $\frac{1}{c}$, представленная, как функция от τ, будет прямой, $-\lg c$ и $\frac{1}{c^2}$, окажутся кривыми.

ЛИТЕРАТУРА

Яковлев К. П., Математическая обработка результатов измерений, Гостехтеоретиздат, 1950, стр. 333—348.

ГЛАВА III

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА КРИОСКОПИЧЕСКИМ И ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основные уравнения для расчета молекулярного веса. Явления понижения точки замерзания и связь величины понижения точки замерзания с концентрацией были открыты в 1748 г. Михаилом Васильевичем Ломоносовым.

Исходя из современной теории разбавленных растворов, установлена зависимость понижения точки замерзания Δt растворителя от концентрации растворенного в нем вещества:

$$\Delta t = \frac{1000 K_{кр.} g}{g_0 M} \qquad (1)$$

где $K_{кр.}$ — *криоскопическая постоянная;*

g — вес растворенного вещества в граммах;

g_0 — вес растворителя в граммах;

M — молекулярный вес растворенного вещества.

Из уравнения (1) следует, что при $g_0 = 1000$ *г* и $g = M$, т. е. для раствора, содержащего 1 *моль* вещества в 1000 *г* растворителя, постоянная $K_{кр.}$ равна понижению точки замерзания раствора указанной концентрации по сравнению с точкой замерзания растворителя:

$$\Delta t_{мол.} = K_{кр.}$$

$\Delta t_{мол.}$, так называемое *молярное понижение точки замерзания* растворителя, равное той величине, которая наблюдалась бы, если бы растворы, содержащие 1 *моль* вещества в 1000 *г* растворителя, подчинялись законам идеальных растворов. Значение криоскопической постоянной зависит лишь от свойств растворителя и выражается уравнением

$$K_{кр.} = \frac{R T^2_{зам.} M_0}{1000 \lambda_{зам.}} = \frac{R T^2_{зам.}}{1000 l_{зам.}} \qquad (2)$$

где R — газовая постоянная в калориях;

$T_{зам.}$ — абсолютная температура замерзания растворителя;

M_0 — молекулярный вес растворителя;

$\lambda_{зам.}$ и $l_{зам.}$ — соответственно *молекулярная* и *удельная теплоты замерзания растворителя.*

Аналогичная система уравнений получается и для зависимости повышения точки кипения растворителя от концентрации растворенного в нем вещества:

$$\Delta t = \frac{1000 K_{эб.} g}{g_0 M} \qquad (1a)$$

$$K_{эб.} = \frac{R T^2_{кип.} M_0}{1000 \lambda_{исп.}} = \frac{R T^2_{кип.}}{1000 l_{исп.}} \qquad (2a)$$

Физический смысл величин g_0, g, M_0 и R остается прежним; Δt — повышение точки кипения раствора по сравнению с точкой кипения растворителя; $T_{кип.}$ — температура кипения растворителя; $\lambda_{исп.}$ и $l_{исп.}$ — соответственно *молекулярная* и *удельная теплоты испарения растворителя*; константа $K_{эб.}$ называется *эбулиоскопической постоянной.*

Температуры кипения и замерзания некоторых растворителей, а также криоскопические и эбулиоскопические постоянные приведены в помещенных ниже таблицах.

Криоскопические постоянные

Растворитель	$T_{зам.}$	Вычисленная $K_{кр.}$	Наблюдаемая $K_{кр.}$
Вода	273,2	1,862	1,86
Нитробензол	278,8	6,83	6,90
Бензол	278,9	5,12	5,10
Фенол	313,2	7,80	7,80
Камфора	451,2	48,2	49,0

Эбулиоскопические постоянные

Растворитель	$T_{кип.}$	Вычисленная $K_{эб.}$	Наблюдаемая $K_{эб.}$
Вода	373,2	0,514	0,52
Этиловый спирт	351,7	1,21	1,2
Этиловый эфир	307,8	1,94	2,1
Бензол	353,3	2,63	2,6
Четыреххлористый углерод	350,0	5,25	5,0

Уравнения (1) и (1а) справедливы для разбавленных растворов веществ, не распадающихся на ионы или на более простые молекулы, а также не ассоциирующихся.

В случае слабых электролитов число молекул и ионов в i раз больше числа первоначально взятых молекул:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

где α — степень диссоциации;

ν — число ионов, образующихся из одной молекулы.

Поэтому уравнения (1) и (1а) могут быть в случае слабых электролитов записаны в следующем виде:

$$\Delta t_{эл.} = \frac{1000K}{g_0}\frac{g}{M}i \qquad (3)$$

Для неэлектролитов, молекулярный вес которых не известен, решая уравнения (1) или (1а), получим:

$$M = \frac{1000K}{g_0}\frac{g}{\Delta t}$$

В случае слабых электролитов уравнение (3) дает возможность вычислить i, а следовательно, и степень диссоциации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термометр Бекмана. Точность криоскопических и эбулиоскопических измерений зависит главным образом от ошибок в отсчетах небольших разностей температур (гл. I, стр. 20).

Для измерения молекулярного веса с точностью до 1—3% необходимо иметь возможность производить отсчеты температур с ошибкой не более 0,002°. Такой точности возможно добиться, пользуясь термометром Бекмана (рис. 8). Особенностями этого термометра являются большая длина шкалы (примерно 5 *см* на 1°) и наличие вверху термометра запасного резервуара со ртутью, позволяющего изменять количество ртути в рабочей части термометра.

Большая длина шкалы позволяет делать отсчеты с необходимой для измерений точностью, а запасный резервуар дает возможность установить термометр на различные температурные интервалы.

Шкала термометра разделена на 5° (иногда на 6°). Каждый градус делится на десятые доли, а каждая десятая доля разделена в свою очередь на сотые. Тысячные доли могут быть приближенно отсчитаны при наблюдении в лупу.

Длина капилляра от верхнего деления шкалы до запасного резервуара соответствует 2,0—2,5°.

Если при некоторой температуре ртуть будет заполнять весь капилляр термометра вплоть до запасного резервуара, то при охлаждении на 2,5° уровень ее установится в верхней части шкалы, а при охлаждении на 7,5° — в нижней части, т. е. близко

к 0° шкалы. При криоскопических измерениях наиболее высокой температурой будет температура кристаллизации чистого растворителя $t_{зам.}$. Пользоваться шкалой термометра Бекмана можно лишь при условии, чтобы уровень ртути в капилляре находился не выше пятого градуса.

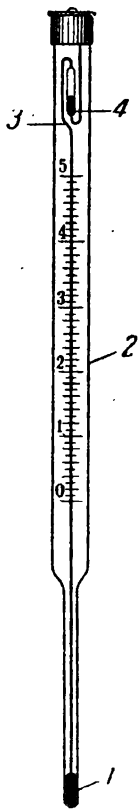


Рис. 8. Термометр Бекмана:
1 — шарик; *2* — шкала; *3* — соединительный капилляр; *4* — запасный резервуар.

В случае эбулиоскопических измерений низшей температурой будет температура кипения растворителя, $t_{кип.}$, следовательно, уровень ртути должен быть не ниже нулевого деления шкалы термометра.

Установка термометра для криоскопических измерений производится так, чтобы при $t_{зам.}$ уровень ртути находился между третьим и пятым градусами, а для эбулиоскопических измерений при $t_{кип.}$ — между нулем и вторым градусом.

Перед установкой термометра проверяют показания последнего при нужных для проведения работы условиях. Для этого погружают термометр в жидкость с одной из указанных выше температур, т. е. $t_{зам.}$ или $t_{кип.}$.

Если уровень ртути в капилляре будет находиться между 3° и 5° в первом случае и 0° и 2° во втором, то термометр не нуждается в установке. Если окажется, что при погружении термометра в те же жидкости уровень ртути находится выше пятого градуса при криоскопическом определении или выше второго градуса при эбулиоскопическом определении, то термометр должен быть установлен.

Для этой цели термометр нагревают в водяной бане с температурой на 2—3° выше температуры кристаллизации или на 6—7° выше температуры кипения чистого растворителя. При нагревании ртуть не только заполнит весь капилляр термометра, но и войдет в верхнюю часть запасного резервуара.

После встряхивания термометра произойдет разрыв столбика ртути в месте изгиба капилляра, и ртуть, находившаяся в верхней части резервуара, перейдет в его нижнюю часть.

При последующем охлаждении до температуры кристаллизации или кипения чистого растворителя уровень ртути окажется в нормальном для работы положении, т. е. или между четвертым и пятым, или между нулевым и вторым градусом.

Если при погружении термометра в бани, имеющие температуры кристаллизации или кипения растворителя, уровни ртути в капилляре будут ниже четвертого или нулевого делений, то

это означает, что в рабочей части термометра содержится недостаточное количество ртути.

Установка термометра связана с перенесением недостающего количества ртути из запасного резервуара в рабочую часть термометра. Для этого термометр перевертывают запасным резервуаром вниз и, встряхнув его, переводят часть ртути из нижней части резервуара в верхнюю, к капилляру, где она, при осторожном возвращении термометра в нормальное положение, удерживается силами поверхностного натяжения. Затем нагреванием шарика термометра (рукой или в бане) вызывают соединение ртутного столбика термометра со ртутью, прилегающей к верхней части капилляра. После этого термометр погружают в баню с температурой на 2—3° выше температуры замерзания растворителя (в случае подготовки термометра для криоскопических измерений).

Выдержав термометр в бане 2—3 мин., вынимают его и резким толчком отрывают излишнюю ртуть от верхней части капилляра. Так как длина части капилляра от верхнего деления до изгиба соответствует 2—2,5°, то, при охлаждении термометра до температуры замерзания растворителя, уровень ртути установится в верхней части шкалы.

В том случае, когда термометр устанавливают для эбулиоскопических измерений, перед отрывом ртути от верхней части резервуара термометр погружают в баню с температурой на 6—7° выше температуры кипения растворителя.

Встряхивание термометра для отрыва ртути нужно производить осторожно, чтобы не разбить термометр.

Масса ртути в шарике термометра, в зависимости от установки последнего на тот или иной температурный интервал, будет различна. Поэтому один градус шкалы не всегда будет совпадать с градусом стоградусной шкалы. Обычно шкала проградуирована для температур от 0° до 5° С.

Вследствие этого рекомендуется пользоваться приведенными ниже поправками.

Температурный интервал °С	Величина градуса Бекмана в °С	Температурный интервал °С	Величина градуса Бекмана в °С
от —35 до —30	0,982	от 95 до 100	1,037
от 0 до +6	1,000	от 145 до 150	1,050
от 20 до 25	1,009	от 195 до 200	1,058
от 45 до 50	1,020	от 245 до 250	1,060

Криоскопические измерения. *Цель работы* — определение молекулярных весов криоскопическим методом.

Прибор для криоскопических измерений изображен на рис. 9. Одной из составных частей его является пробирка *1* с боковым

отростком *2*. Верхнее отверстие служит для закрепления термометра при помощи пробки, боковое — для введения вещества, молекулярный вес которого определяют. Пробирка *1* укреплена в более широкой пробирке *3*, играющей роль воздушной рубашки. Толстостенный стакан *4*, содержащий охладительную смесь, закрывается крышкой *8* с двумя отверстиями; в одно из них вставляют пробирку *3*, а в другое — мешалку *7*.

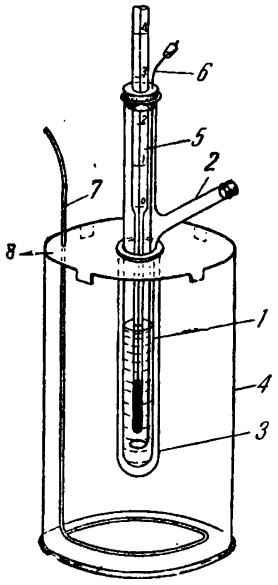


Рис. 9. Прибор для определения молекулярного веса криоскопическим методом:

1—пробирка с боковым отростком; *2*—боковой отросток; *3*—широкая пробирка; *4*—толстостенный стакан; *5*—термометр Бекмана; *6*, *7*—мешалки; *8*—крышка.

Порядок проведения опыта следующий. Прежде всего готовят охладительную смесь из воды, льда и соли с температурой на 3—4° ниже температуры замерзания растворителя. Заполнив охладительной смесью стакан *4* прибора, закрывают его крышкой со вставленной в нее мешалкой и пробиркой *3*.

Пробирку *1*, предварительно вымытую и высушенную, взвешивают на технических весах с точностью до 0,02 *г* сначала пустую, затем с растворителем.

Растворитель наливают в пробирку в таком количестве, чтобы после погружения термометра в жидкость уровень последней был выше верхней части шарика на 2—3 *см*, в то время как нижний конец шарика не должен доходить до дна на 1—2 *см*. Обычно требуется наливать примерно 20 *мл* жидкости.

Прежде всего производят определение приближенной температуры замерзания растворителя. Для этой цели пробирку *1* со взвешенным количеством растворителя и со вставленным в нее термометром помещают непосредственно в охладительную смесь. Помешивая жидкость, наблюдают за показаниями термометра. Вследствие переохлаждения температура упадет ниже точки замерзания; когда начнется кристаллизация, то в результате выделения теплоты кристаллизации температура раствора станет подниматься. По термометру отсчитывают максимальную температуру, которая и принимается за приближенную температуру замерзания. Приближенной она является потому, что опыт производится в условиях, не исключающих неравномерности охлаждения.

После приближенного определения температуры пробирку вынимают из охладительной смеси и расплавляют выделившиеся кристаллы, опустив пробирку в воду комнатной температуры; за-

тем вставляют пробирку в воздушную рубашку *3* прибора. Для ускорения процесса охлаждения жидкость в пробирке *1* перемешивают мешалкой *6*. Когда установится температура примерно на 0,5° выше найденной ранее приближенной температуры кристаллизации, перемешивание прекращают и переохлаждают жидкость на 0,2—0,5° ниже приближенной температуры. Перемешивая переохлажденный растворитель, вызывают процесс кристаллизации. Процесс кристаллизации сопровождается выделением скрытой теплоты плавления, которая в свою очередь вызовет повышение температуры. Максимальную температуру, наблюдаемую при кристаллизации растворителя, отмечают, пользуясь лупой, с точностью до 0,002° и записывают как *температуру замерзания растворителя.*

Измерение температуры замерзания чистого растворителя надо повторить несколько раз. После каждого определения пробирку *1* вынимают из прибора. Образовавшиеся кристаллы расплавляют, как было указано выше. Среднее арифметическое из отдельных измерений принимают за истинное значение температуры замерзания растворителя. Предельная погрешность не должна превышать 0,005°.

Из вещества, молекулярный вес которого определяют, готовят таблетки весом примерно 0,2—0,3 *г*. Таблетки взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,002 *г*.

Таблетку вносят в растворитель через боковой отросток *2*; после полного растворения таблетки определяют приближенную *температуру замерзания раствора.*

Изготовление таблеток требует особого пресса. Если пресса в лаборатории нет, то можно применить иной способ внесения в прибор испытуемого вещества.

В небольшой пробирке (желательно с притертой пробкой) отвешивают на аналитических весах количество вещества, примерно в 3—4 раза превышающее навеску для каждого опыта.

Пробирку вводят открытым концом в отводную трубку *2* прибора так, чтобы края ее находились над жидкостью, и легким постукиванием по ее стенкам стряхивают некоторое количество вещества в растворитель.

Вынув и закрыв пробирку, ее вновь взвешивают. Разница в весах соответствует навеске растворенного вещества.

Нужно тщательно следить, чтобы при отсыпании частицы вещества не задерживались на стенках прибора, термометре и мешалке и чтобы все вещество достигло растворителя и нацело в нем растворилось.

Приближенную температуру кристаллизации раствора определяют так же, как и растворителя. После расплавления кристаллов раствор в охладительной смеси доводят до температуры на 0,1—0,15° выше приближенной температуры кристаллизации,

пробирку с раствором переносят в воздушную рубашку, раствор переохлаждают на 0,2° и после перемешивания производят точный отсчет температуры кристаллизации раствора. Отсчет должен быть повторен несколько раз, так же как и в случае чистого растворителя. Затем вносят вторую таблетку и определяют температуру замерзания второго, более концентрированного раствора.

Важно не допускать при работе с растворами переохлаждения более чем на 0,2°.

При переходе раствора из переохлажденного состояния в равновесное часть растворителя выделяется в кристаллическом состоянии, раствор вследствие этого концентрируется, и равновесная температура будет соответственно ниже, чем для первоначально взятого раствора. С целью предотвращения большого переохлаждения в нужный момент в раствор опускают кристаллик растворителя. Целесообразно опускать кристаллик в каждом опыте при одном и том же переохлаждении.

Результаты отдельных измерений и окончательный результат определения молекулярного веса сводят в таблицу.

Растворитель . . . . . .
Растворенное вещество . . . . . .
Вес пустой пробирки P_0 . . . . . .
„ пробирки с растворителем P . . . . . .
„ растворителя g_0 . . . . . .
„ первой таблетки g_1 . . . . . .
„ второй „ g_2 . . . . . .

	Температура кристаллизации	Средняя температура кристаллизации	Понижение температуры кристаллизации
Чистый растворитель	t'_0 t''_0 t'''_0	t_0	
Раствор 1	t'_1 t''_1 t'''_1	t_1	$\Delta t_1 = t_0 - t_1$
Раствор 2	t'_2 t''_2 t'''_2	t_2	$\Delta t_2 = t_0 - t_2$
$M_1 = \frac{1000\,K_{кр.}\,g_1}{g_0 \Delta t_1}$;	$M_2 = \frac{1000\,K_{кр.}\,(g_1 + g_2)}{g_0 \Delta t_2}$;		$M_{ср.}$

Эбулиоскопические измерения. *Цель работы* — определение молекулярного веса эбулиоскопическим методом.

Экспериментальное определение температуры кипения жидкости сложнее, чем определение температуры кристаллизации. Если погрузить шарик термометра в жидкость, то вследствие перегрева последней показания термометра будут повышены. Кроме того, вследствие толчков при кипении жидкости будут происходить колебания температуры, что затрудняет отсчет. Если же поместить шарик термометра над жидкостью, то состав пара, конденсирующегося на термометре, в случае раствора может отличаться от состава жидкости, а следовательно, и температура также не будет соответствовать истинной, т. е. той, которую имеет жидкость, кипящая без перегрева.

Процесс конденсации вызывается охлаждающим действием стенок сосуда. Температура стенок прибора увеличивается по направлению сверху вниз, т. е. по мере приближения к поверхности жидкости. С увеличением температуры уменьшается степень конденсации, а следовательно, и отклонения как состава пара, так и температуры от их равновесных значений.

Однако нельзя утверждать, что чем ближе шарик термометра к жидкости, тем точнее будут отсчеты температуры. При очень малом расстоянии между шариком термометра и поверхностью перегретой жидкости возможно попадание брызг на термометр. Это приводит к искажению отсчетов и к их колебаниям, что снижает точность результата опыта.

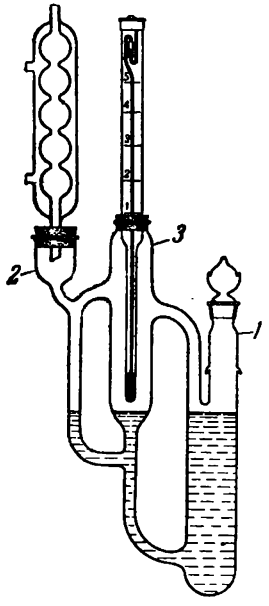


Рис. 10. Эбулиоскоп:
1 — горло для вливания жидкости и внесения навески; *2* — горло для обратного холодильника; *3* — горло для термометра Бекмана.

Один из приборов, служащих для определения температуры кипения, — так называемый *эбулиоскоп* показан на рис. 10.

Введением капилляров в жидкость частично устраняется явление перегревания. Однако последнее все же будет иметь место, и поэтому шарик термометра должен помещаться над жидкостью. Чтобы избежать попадания большого количества брызг жидкости на термометр и возникающего вследствие этого колебания температуры, шарик термометра помещают на расстоянии 2 *см* над уровнем жидкости.

Прибор имеет три горла. Горло *1*, закрывающееся притертой пробкой, служит для вливания жидкости в прибор и введения

навесок. Через это же горло в эбулиоскоп опускают капилляры. Горла *2* и *3*, закрывающиеся корковыми или резиновыми пробками, служат для укрепления холодильника и термометра Бекмана. Эбулиоскоп нагревают на асбестовой сетке при помощи микрогорелки и с целью предотвращения потерь тепла помещают в асбестовый цилиндр.

Для определения молекулярного веса твердого вещества опыт проводится следующим образом.

Эбулиоскоп (без термометра и холодильника) промывают и сушат. Высушенный прибор взвешивают с точностью до 0,01 *г*, наполняют растворителем и взвешивают вторично.

После взвешивания собирают весь прибор и начинают нагревание. Когда растворитель закипит, приступают к отсчетам температуры. Отсчеты производят в течение 10 мин., примерно через каждые 0,5 мин. Колебания температуры не должны превышать 0,005—0,007°.

После определения температуры кипения растворителя отставляют горелку и весь прибор переносят для охлаждения в ванну с водой, имеющей комнатную температуру. Охлаждение производится с целью предотвращения испарения растворителя при введении таблетки вещества.

Выдержав прибор в ванне 10 мин., через горло *1* вводят таблетку или навеску указанным выше (стр. 43) способом и переносят прибор на сетку. Зажигают горелку и определяют температуру кипения раствора. Отсчеты температуры производят, как и ранее, в течение 10 мин.

Затем так же вводят вторую таблетку и определяют температуру кипения второго, более концентрированного раствора.

Для расчета молекулярного веса по повышению точки кипения используют уравнение (1а) (стр. 38).

Результаты отдельных измерений сводят в таблицу.

Растворитель . . . . . .
Растворенное вещество . . . . . .
Вес эбулиоскопа с капиллярами p_0 . . . . . .
» » » и растворителем p . . . . . .
Вес растворителя $g_0 = p - p_0$ . . . . . .
» вещества g_1 . . . . . , g_2 . . . . . .

	Температура кипения	Средняя температура кипения	Повышение температуры кипения
Чистый растворитель	t_0' t_0'' t_0'''	t_0	

	Температура кипения	Средняя температура кипения	Повышение температуры кипения
Раствор 1	t_1' t_1'' t_1'''	t_1	$\Delta t_1 = t_1 - t_0$
Раствор 2	t_2' t_2'' t_2'''	t_2	$\Delta t_2 = t_2 - t_0$
$M_1 = \frac{1000 K_{\text{кип.}} g_1}{g_0 \Delta t_1}$;	$M_2 = \frac{1000 K_{\text{кип.}} (g_1 + g_2)}{g_0 \Delta t_2}$;		$M_{\text{ср.}}$

Следует отметить, что криоскопический метод обладает значительным преимуществом перед эбулиоскопическим, благодаря тому что $K_{\text{кр.}}$ обычно больше $K_{\text{эб.}}$. Отсюда и большее значение разницы температур Δt, а следовательно, и меньше возможная ошибка в определении молекулярного веса.

В качестве растворителей и веществ, молекулярные веса которых будут определяться, можно рекомендовать следующие.

Для криоскопических измерений:

Растворители	Растворяемое вещество
Вода	Большинство неорганических солей, мочевина, сахар, глюкоза
Нитробензол или бензол	Дибромбензол, *n*-толуидин, *n*-нитротолуол, дифениламин, нафталин

Для эбулиоскопических измерений:

Растворитель	Растворяемое вещество
Вода	Неорганические соли
Четыреххлористый углерод	Те же вещества, что и в криоскопических измерениях, при применении нитробензола

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 508—516.

ГЛАВА IV

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Введение. Молекулярно-кинетические представления о природе тепла впервые были высказаны Михаилом Васильевичем Ломоносовым в конце 1746 г. в его работе «Размышления о причине теплоты и холода».

Основной закон термохимии — закон постоянства сумм тепла — был дан русским академиком Г. И. Гессом в 1836 г. и им же проверен экспериментально.

Позже в области термохимии были проведены важные исследования русскими учеными Н. Н. Бекетовым, А. Л. Потылицыным, А. И. Щукаревым, И. А. Каблуковым, В. Ф. Тимофеевым, В. Ф. Лугиным, П. В. Зубовым, М. С. Вревским и др.

Значение термохимии в области теории и практики весьма велико. Знание тепловых эффектов различных процессов — растворения веществ, разбавления растворов, химических реакций и т. д. — дает возможность делать различного рода теоретические и технические расчеты.

Первый закон термодинамики. В основе изучения термохимических процессов лежит первый закон термодинамики:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - A \qquad (1)$$

где U_1 и U_2 — значения внутренней энергии соответственно в начальном и конечном состояниях;

Q — количество тепла, поглощенного системой при переходе от начального состояния в конечное;

A — работа, совершенная системой.

Если процесс протекает при постоянном объеме, т. е. когда $A = 0$, то

$$\Delta U = Q_V \qquad (2)$$

В случае изобарного процесса уравнение (1) можно записать в виде

$$U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

или

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Здесь P — давление, при котором совершается процесс;

V_2 и V_1 — соответственно объем системы в конечном и начальном состоянии.

Вводя

$$H = U + PV$$

получаем

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (3)$$

Функция H носит название *энтальпии* или *теплосодержания*. Из уравнения (3) следует: увеличение теплосодержания системы равно теплоте, поглощенной при изобарическом процессе.

При калориметрических измерениях увеличение ΔH системы будет соответствовать эндотермическому процессу и, наоборот, уменьшение ΔH — экзотермическому.

Рассмотрим процесс растворения соли. В этом случае величину ΔH можно представить как сумму двух величин: теплоты разрушения кристаллической решетки ΔH_1 и теплоты сольватации ионов ΔH_2:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Разрушение кристаллической решетки является процессом эндотермическим, а процесс сольватации — экзотермическим. Теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной величиной, в зависимости от численных значений обоих слагаемых (ΔH_1 и ΔH_2).

Теплота растворения какой-либо определенной соли в определенном растворителе меняет свое значение с изменением взятых количеств соли и растворителя.

Если при растворении g граммов соли в g_0 граммах растворителя выделилось количество тепла, равное ΔH, то отношение $\frac{\Delta H}{g}$ называется *удельной теплотой растворения:*

$$\Delta H_{\text{уд.}} = \frac{\Delta H}{g} \qquad (4)$$

Значение удельной теплоты растворения равно тепловому эффекту растворения 1 *г* соли в $\frac{g_0}{g}$ граммах растворителя.

При умножении значения удельной теплоты растворения на массу одного моля соли получают так называемую *интегральную* теплоту растворения:

$$\Delta H_{\text{инт.}} = \Delta H_{\text{уд.}} M = \frac{\Delta H}{g} M \qquad (5)$$

Закон Гесса. Закон постоянства сумм тепла, данный Г. И. Гессом, может быть сформулирован следующим образом: *тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний вещества, но не зависит от пути его перехода.*

Необходимо отметить, что данный закон является справедливым для процессов, протекающих изохорически ($\Delta U = Q_V$) и изобарически ($\Delta H = Q_P$).

Представим себе, что процесс осуществляется двумя путями. Если в первом пути, состоящем из отдельных ступеней, будет получен тепловой эффект реакции

$$\Delta H_1 = \Delta H_1' + \Delta H_2' + \ldots + \Delta H_n'$$

а во втором:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1'' + \Delta H_2'' + \ldots + \Delta H_m''$$

то согласно закону Гесса

$$\Delta H_1 = \Delta H_2$$

Следовательно, и алгебраические суммы, стоящие в правых частях уравнений, будут равны между собой:

$$\Delta H_1' + \Delta H_2' + \ldots + \Delta H_n' = \Delta H_1'' + \Delta H_2'' + \ldots + \Delta H_m''$$

где n и m — число ступеней, т. е. отдельных последовательных процессов, в первом и втором путях.

Если все тепловые эффекты за исключением одного из них, например $\Delta H_1'$, будут известны, то $\Delta H_1'$ может быть вычислен:

$$\Delta H_1' = \Delta H_1'' + \Delta H_2'' + \ldots + \Delta H_m'' - \Delta H_2' - \ldots - \Delta H_n'$$

Расчет теплоты гидратообразования соли. Определение теплот растворения может быть использовано для расчета теплоты гидратообразования соли. Теплотой гидратообразования называется количество тепла, которое система должна получить для образования 1 *г-мол* твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Для получения достаточно точного значения теплового эффекта необходимо, чтобы процесс протекал быстро и до конца. Реакции получения из твердой фазы и жидкости новой твердой фазы, к типу которых относится и процесс гидратообразования, этому условию не удовлетворяют, поэтому непосредственно измерение теплоты гидратообразования не приводит к достаточно точному результату.

Однако основываясь на законе Гесса, можно вычислить теплоту гидратообразования соли, произведя измерения теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

Такого типа процессы быстро протекают до конца, вследствие чего результат измерений будет достаточно точным.

Установим связь между теплотой гидратообразования и теплотами растворения на примере теплоты гидратообразования $CuSO_4$.

В начальном состоянии будем иметь кристаллическую безводную соль $CuSO_4$ и n граммолекул H_2O; в конечном — раствор $CuSO_4$ в n граммолекулах H_2O. Переход от начального состояния к конечному можно осуществить двумя различными путями, причем по закону Гесса суммарные тепловые эффекты в обоих случаях будут равны. Пусть первый путь будет представлять процесс:

$$CuSO_{4_{тв.}} + n\,H_2O = CuSO_{4_{раствор}} + \Delta H_\infty \qquad (6)$$

Здесь индекс ∞ означает, что теплота растворения определяется при растворении соли в относительно очень большом количестве воды.

Второй путь будет состоять из двух последовательных процессов:

$$CuSO_{4_{тв.}} + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O_{тв.} + \Delta H_{гидрат.} \qquad (7)$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O_{тв.} + (n-5)\,H_2O = CuSO_{4_{раствор}} + \Delta H_1$$

тогда

$$\Delta H_\infty = \Delta H_{гидрат.} + \Delta H' \quad \text{или} \quad \Delta H_{гидрат.} = \Delta H_\infty - \Delta H' \qquad (8)$$

Измерив опытным путем ΔH_∞ и $\Delta H'$, можно рассчитать теплоту гидратообразования $\Delta H_{гидрат.}$

Реакция нейтрализации. Рассмотрим реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например нейтрализацию соляной кислоты едким кали. Оба компонента полностью электролитически диссоциированы, поэтому вместо уравнения нейтрализации

$$HCl + KOH \rightleftarrows KCl + H_2O + \Delta H_{нейтр.}$$

можно написать в ионной форме:

$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- \rightleftarrows K^+ + Cl^- + H_2O + \Delta H_{нейтр.}$$

или

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + \Delta H_{нейтр.} \qquad (9)$$

Таким образом, в случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от аниона кислоты и катиона основания, имеет место один и тот же процесс — образование молекулы воды из водородных и гидроксильных ионов. Понятно, что одному и тому же процессу соответствует один и тот же тепловой эффект, значение которого $\Delta H_{нейтр.}$ в разбавленных растворах при 18° равно 13 710 *кал*.

Уравнение (9) написано в упрощенном виде. В растворе кислоты свободных протонов H^+ нет, из H^+ и H_2O образуется ион гидроксония:

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$

Более правильной записью реакции (9) будет уравнение

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O + \Delta H_{\text{нейтр.}}$$

Иначе протекает процесс, когда либо кислота, либо основание, либо оба компонента являются слабыми электролитами.

Ограничимся рассмотрением примера нейтрализации раствора слабой кислоты HA раствором сильного основания, например раствором KOH:

$$KOH = K^+ + OH^-$$

В этом случае протекают два процесса:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- + \Delta H_{\text{дисс.}}$$
$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + \Delta H_{\text{нейтр.}}$$
$$\overline{HA + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O + (\Delta H_{\text{дисс.}} + \Delta H_{\text{нейтр.}})}$$

Теплота диссоциации $\Delta H_{\text{дисс.}}$ зависит от природы слабой кислоты и может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Величина $\Delta H_{\text{дисс.}} + \Delta H_{\text{нейтр.}}$, условно принятая за теплоту нейтрализации слабой кислоты сильным основанием, может быть и меньше и больше 13 710 *кал.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Устройство калориметра с электрообогревом. Для определения теплоты растворения соли можно воспользоваться калориметром с электрообогревом. Этот прибор дает сравнительно точные результаты и может быть применен не только для определения теплот растворения, но и для других калориметрических измерений.

Устройство калориметра изображено на рис. 11. Калориметрическим сосудом служит сосуд Дьюара *1* емкостью около 500 *мл.* Сосуд снабжен крышкой из текстолита или другого материала, плохо проводящего тепло.

В крышке калориметра имеется ряд отверстий для монтирования стеклянной мешалки, электронагревателя *4*, термометра Бекмана *12* и пробирки *3*.

Электронагревателем служит стеклянная спираль Вревского, заполненная ртутью. Для обеспечения быстрого теплообмена толщина стенок капилляра электронагревателя должна быть порядка 0,2 *мм.* В качестве источника тока служит 2—4-вольтовый аккумулятор *13* большой электроемкости, так как в процессе работы напряжение на клеммах не должно практически изменяться.

Сила тока и напряжение, подаваемые на электронагреватель, регулируются реостатом *10* и контролируются при помощи амперметра *8* и вольтметра *7*.

Амперметр и вольтметр снабжены зеркальными шкалами отсчета, позволяющими производить наблюдения с точностью 0,02 *а* и 0,02 *в*.

Для уменьшения потери электрической энергии между вольтметром и спиралью в качестве проводников применяют медную проволоку диаметром около 2—3 *мм*.

Пробирка *3*, в которую помещают испытуемую соль, представляет собой стеклянную трубку с выдутым на конце ее тонкостенным шариком. Собранный калориметр укрепляют на специальном штативе и помещают в термостат. Температура в термостате регулируется при помощи толуолового терморегулятора, соединенного с электронным реле.

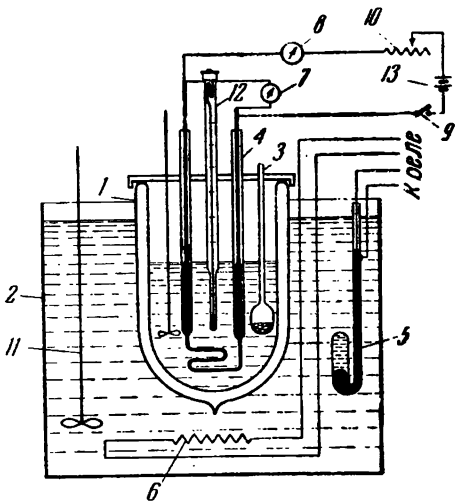


Рис. 11. Калориметр с электронагревом:
1—сосуд Дьюара; *2*—термостат; *3*—пробирка для соли; *4*—спираль Вревского; *5*—терморегулятор; *6*—электронагреватель; *7*—вольтметр; *8*—амперметр; *9*—выключатель; *10*—реостат; *11*—мешалка; *12*—термометр Бекмана; *13*—аккумулятор.

Определение постоянной калориметра. Для расчета теплового эффекта протекающего в калориметре процесса необходимо знать так называемую постоянную калориметра K. Эта величина представляет собой суммы теплоемкостей всех частей прибора:

$$K = \Sigma g_i C_i$$

где g_i — массы отдельных частей, т. е. сосуда, мешалки, пробирки с солью, термометра и воды (или иной жидкости), участвующих в теплообмене;

C_i — их удельные теплоемкости.

По физическому смыслу K представляет собой количество тепла, требующееся для нагревания калориметра на 1°. Для нагревания на $\Delta t'$ градусов потребуется тепла:

$$\Delta H' = K \Delta t' \qquad (10)$$

Теплоту нагревания выражают в калориях; $\Delta t'$ измеряется термометром Бекмана.

Перед тем как определить постоянную калориметра, проделывают следующие предварительные операции.

Тщательно растирают в агатовой или фарфоровой ступке сухую соль, теплоту растворения которой необходимо будет определить. Примерно 4—5 *г* соли насыпают в заранее взвешенную пробирку *3* и по разности весов пробирки с солью и пустой пробирки находят вес соли (с точностью 0,001—0,005 *г*).

В калориметрический сосуд наливают около 300 *г* дестиллированной воды, подогретой до температуры термостата. Вес воды определяется с точностью до 0,1 *г*.

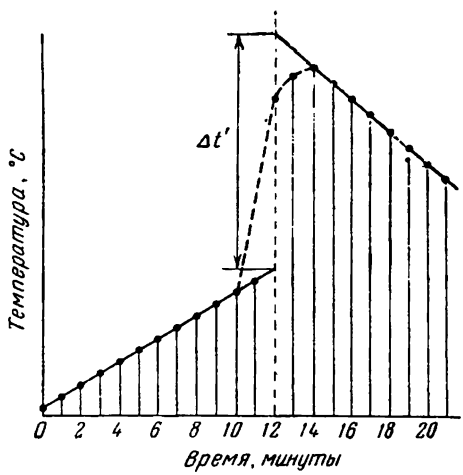


Рис. 12. Графическое изображение изменения температуры во время опыта.

Устанавливают термометр Бекмана с таким расчетом, чтобы при температуре термостата уровень ртути находился между первым и вторым градусом шкалы. Затем собирают калориметр и помещают его в термостат. Пускают в ход мешалку и наблюдают за температурой по термометру Бекмана, которая изменяется вследствие теплообмена с внешней средой.

Отсчеты, соответствующие равномерному изменению температуры, производят в течение 10 мин., записывая показания термометра. Затем включают ток на 2—3 мин., в результате чего температура всей системы повышается. Ток выключают и следят за падением температуры в течение 8—10 мин., записывая ее значения через каждую минуту. Результаты измерения температуры наносят на график, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат температуру (рис. 12).

Способ определения величины $\Delta t'$ ясен из графика. Теплоту, которую получила система в результате пропускания тока через спираль Вревского, вычисляют по уравнению

$$\Delta H' = 0{,}239 \cdot I \cdot v \cdot \tau \qquad (11)$$

где I — сила тока в амперах;

v — падение напряжения в ртутном нагревателе;

τ — время пропускания электрического тока, выраженное в секундах.

Значения $\Delta t'$ и $\Delta H'$ подставляют в уравнение (10) и вычисляют постоянную калориметра K.

Для более точного определения постоянной сосуда опыт повторяют еще 1—2 раза и берут среднее значение K.

При трехкратном последовательном определении величины K необходимо подобрать силу тока и напряжение такими, чтобы общее повышение температуры в калориметре было не больше 1,5°.

При этих условиях уровень ртути в термометре Бекмана после третьего отсчета температуры будет, очевидно, находиться между 2,5—3,5°, что соответствует правильной установке термометра при проведении процесса растворения соли.

Определение теплоты растворения соли. При определении теплоты растворения соли наблюдают изменение температуры в калориметре в течение 10 мин., через каждую минуту записывая показания термометра.

После последнего отсчета температуры пробивают шарик пробирки *3* (см. рис. 11) острием стеклянной палочки, причем соль переходит в воду, и продолжают регистрировать температуру.

Обычно процесс растворения заканчивается в течение 2—3 мин. После растворения всей соли устанавливается равномерный ход изменения температуры, который отмечают в течение 10 мин.

Результаты наблюдений наносятся на график таким же образом, как и в случае определения постоянной калориметра. По графику устанавливают изменение температуры, происшедшее в результате растворения соли, и вычисляют теплоту растворения $\Delta H'$ из уравнения (10).

Запись ведут по следующей схеме:

Время от начала опыта в минутах	0	1	2
Температура t, °С			

Определение теплоты гидратообразования сернокислой меди. Определение теплоты гидратообразования сводится к определению теплот растворения безводной соли и ее кристаллогидрата.

Берут две навески по 7,5 *г* растертого в порошок кристаллогидрата. Первую навеску используют для определения теплоты растворения кристаллогидрата, а вторую переносят в фарфоровую чашку и нагревают на горелке до тех пор, пока не получится порошок безводной соли. Пересыпают ее в предварительно взвешенную пробирку, которую сейчас же закрывают резиновой пробкой, и после остывания пробирку взвешивают. Производят определение теплоты растворения безводной соли в 300 *г*, а кристаллогидрата в 297 *г* воды. Разница в 3 *г* соответствует коли-

честву воды, которое содержится в 7,5 *г* кристаллогидрата. Теплоту гидратообразования 1 моля соли вычисляют по уравнению (8):

$$\Delta H_{\text{гидрат.}} = \Delta H_{\infty} - \Delta H$$

Для нахождения величины ΔH_{∞} теплоту растворения, полученную из опытных данных для 7,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, делят на навеску соли и умножают на молекулярный вес $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Аналогичным путем вычисляют и величину $\Delta H'$.

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. I, Госхимиздат, 1948, стр. 302—314.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 216—232, 337—339.

ГЛАВА V

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Понятие химического равновесия. Допустим, что происходит реакция между газообразными веществами B, D, G и R по уравнению

$$bB + dD \rightleftarrows gG + rR \qquad (1)$$

где b, d, g и r — стехиометрические коэффициенты.

В зависимости от условий эта реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении, но в каждом отдельном случае направление процесса будет вполне определенным.

К условиям, которые могут влиять на направление химического процесса, относятся начальные концентрации реагирующих веществ (исходных веществ и продуктов реакции), температура и давление.

Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не достигнуто *химическое равновесие* между реагирующими веществами. Химическое равновесие рассматривается как динамическое, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.

Состояние химического равновесия определяется двумя признаками:

1) Если система находится в состоянии равновесия, то состав ее с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется.

2) Если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из своего состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением действия последних она возвратится в прежнее положение.

При практическом определении равновесия химических реакций, протекающих сравнительно быстро, часто руководствуются только одним первым признаком.

Что же касается реакций, протекающих очень медленно, то кажущееся постоянство состава еще не позволяет сделать вывод о том, что система находится в состоянии химического

равновесия. Примером может служить медленная реакция между водородом и кислородом при низких температурах.

Опыт показывает, что состав любой смеси водорода, кислорода и водяных паров при низких температурах остается неизменным в течение очень большого промежутка времени, но достаточно определенного толчка извне (например, введения в систему катализатора — платиновой черни), чтобы газы, входящие в состав смеси, прореагировали между собой. При прекращении внешнего воздействия рассматриваемая система уже не возвратится в прежнее состояни, так как она не находилась в состоянии равновесия.

Уравнение изотермы реакции. При изучении химической реакции чрезвычайно важно знать как с теоретической, так и с практической стороны, будет ли она вообще протекать, а если будет, то в каком направлении.

На эти вопросы можно ответить, применяя к химическим реакциям второй закон термодинамики.

Согласно этому закону всякий самопроизвольный процесс, в том числе и химическая реакция, в изолированной системе протекает в направлении увеличения энтропии и, соответственно, уменьшения величины свободной энергии или термодинамического потенциала.

Когда энтропия достигает максимума, а свободная энергия или термодинамический потенциал — минимума, прекращается химическая реакция, т. е. наступает химическое равновесие.

Если все реагирующие вещества подчиняются законам идеального газа, то уменьшение термодинамического потенциала, которое будет наблюдаться при обратимом протекании реакции до состояния равновесия (при постоянных температуре и давлении), может быть представлено уравнением:

$$-\Delta Z = RT\left(\ln K_p - \ln\frac{p'^{g}_{\mathrm{G}}\,p'^{r}_{\mathrm{R}}}{p'^{b}_{\mathrm{B}}\,p'^{d}_{\mathrm{D}}}\right) \qquad (2)$$

где Z — термодинамический потенциал системы;

T — абсолютная температура;

$K_p = \dfrac{p^{g}_{\mathrm{G}} \cdot p^{r}_{\mathrm{R}}}{p^{b}_{\mathrm{B}} \cdot p^{d}_{\mathrm{D}}}$ — константа равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления;

p'_{G}, p'_{R}, p'_{B} и p'_{D} — парциальные давления, при которых газы вступали в реакцию.

При $p'_{\mathrm{G}} = p'_{\mathrm{R}} = p'_{\mathrm{B}} = p'_{\mathrm{D}} = 1$ *am*

$$-\Delta Z^0 = RT \ln K_p \qquad (3)$$

Зависимость константы равновесия от температуры. Зависимость константы равновесия реакции от температуры выражается уравнением

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{4}$$

где ΔH — изменение теплосодержания системы, выраженное в малых калориях.

В случае химических процессов изменение теплосодержания системы носит название теплового эффекта реакции при постоянном давлении *.

Согласно закону Гесса

$$\Delta H = g\Delta H_G + r\Delta H_R - b\Delta H_B - d\Delta H_D \tag{5}$$

Здесь ΔH_G, ΔH_R и т. д. — теплоты образования одного моля соответствующего вещества. Теплоты образования должны быть взяты при тех же внешних условиях, при которых определяется тепловой эффект реакции.

Для получения выражения, которое позволяло бы вычислить константу равновесия при любой температуре, уравнение (4) необходимо проинтегрировать. Это возможно при условии, если известна зависимость теплового эффекта от температуры **.

Если истинные молекулярные теплоемкости при постоянном давлении C_p представить в виде степенных рядов по T

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \tag{6}$$

то тепловой эффект реакции (1) как функция температуры может быть записан в виде:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3}\Delta a_2 T^3 \tag{7}$$

В уравнении (7) ΔH_0 — «тепловой эффект» реакции при абсолютном нуле ***

$$\Delta a_0 = g(a_0)_G + r(a_0)_R - b(a_0)_B - d(a_0)_D \tag{8}$$

---

* Тепловой эффект экзотермических реакций условимся считать отрицательным, а тепловой эффект эндотермических реакций — положительным.

** Если в первом приближении считать ΔH постоянным, то, интегрируя уравнение (4), получим:

$$\lg \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = \frac{\Delta H}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Для расчетов по этому уравнению можно воспользоваться номограммами II и III (см. Приложения).

*** При выводе уравнения (7) делается допущение, что степенные ряды для теплоемкостей являются справедливыми вплоть до 0° К. В действительности же при низких температурах степенные ряды для теплоемкостей являются непригодными, а поэтому и ΔH_0 не будет истинным тепловым эффектом при $T = 0°$. Из этих соображений слова «тепловой эффект» и взяты в кавычки.

а Δa_1 и Δa_2 — алгебраические суммы, которые вычисляются аналогично Δa_0, но соответственно для коэффициентов a_1 и a_2.

Подставляя в уравнение (4) значение ΔH из уравнения (7), после интегрирования и перехода от натуральных логарифмов к десятичным получаем:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta a_0}{1{,}987}\lg T + \frac{\Delta a_1}{2\cdot 4{,}575}T + \frac{\Delta a_2}{6\cdot 4{,}575}T^2 + I \qquad (9)$$

где I — постоянная интегрирования.

Наличие в уравнении (9) постоянной интегрирования I не дает возможности вычислить непосредственно из него значение константы равновесия.

Методов вычисления постоянной интегрирования I, а следовательно, и константы равновесия существует несколько. Одним из таких методов расчета K_p является метод, в основе которого лежит применение стандартных таблиц термодинамических функций.

В качестве стандартных условий принимают давление $P = 1$ *ат* и температуру $T = 298°$.

Стандартные таблицы содержат:

а) Абсолютные значения энтропии S^0_{298} для простых веществ и химических соединений.

б) Величины ΔH^0_{298} и ΔZ^0_{298} для химических соединений. (Для простых веществ, если они являются устойчивыми при стандартных условиях, ΔH^0_{298} и ΔZ^0_{298} принимаются равными нулю).

С помощью данных, приведенных в стандартных таблицах, вычисляют для рассматриваемого химического процесса:

$$\Delta H^0_{298} = g(\Delta H^0_{298})_G + r(\Delta H^0_{298})_R - b(\Delta H^0_{298})_B - d(\Delta H^0_{298})_D$$
$$\Delta Z^0_{298} = g(\Delta Z^0_{298})_G + r(\Delta Z^0_{298})_R - b(\Delta Z^0_{298})_B - d(\Delta Z^0_{298})_D$$
$$\Delta S^0_{298} = g(S^0_{298})_G + r(S^0_{298})_R - b(S^0_{298})_B - d(S^0_{298})_D$$

Подставив полученное значение теплового эффекта реакции ΔH^0_{298} в уравнение (7), определяют ΔH_0. Затем согласно уравнению (3) вычисляют:

$$\lg K^0_p = -\frac{\Delta Z^0_{298}}{4{,}575\cdot 298} \qquad (10)$$

Так как уменьшение термодинамического потенциала может быть представлено уравнением

$$-\Delta Z^0_{298} = 298\Delta S^0_{298} - \Delta H^0_{298} \qquad (11)$$

то значение $\lg K^0_p$ также может быть вычислено из выражения:

$$\lg K^0_p = \frac{298\Delta S^0_{298} - \Delta H^0_{298}}{4{,}575\cdot 298} \qquad (12)$$

Определив ΔH_0 и $\lg K_p^0$ и подставив эти величины в уравнение (9), находят величину I, а затем и величину константы равновесия при данной температуре.

Приведенный способ расчета константы равновесия требует сравнительно большой вычислительной работы, но она может быть значительно сокращена, если применять таблицы, составленные в 1947 г. М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом.

Зависимость константы равновесия от температуры может быть представлена уравнением

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0_{298}}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}575} + \frac{1}{4{,}575}\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta C_p\,dT \qquad (13)$$

где ΔC_p — алгебраическая сумма теплоемкостей реагирующих веществ.

ΔC_p вычисляется по уравнению

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 \qquad (14)$$

Подставив это значение ΔC_p в уравнение (13) и введя обозначение

$$M_n = \int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}T^n\,dT \qquad (15)$$

получим:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0_{298}}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}575} + \frac{1}{4{,}575}(M_0\Delta a_0 + M_1\Delta a_1 + M_2\Delta a_2) \qquad (16)$$

Указанные авторы составили таблицы значений M_0, M_1 и M_2 (табл. 1, стр. 284) при различных температурах через интервал 50°. Значения для промежуточных температур вычисляются интерполированием.

Итак, при вычислении константы равновесия реакции по уравнениям (9) и (16) необходимо знать для каждого из реагирующих веществ:

1) температурный ряд теплоемкости C_p;

2) изменение теплосодержания при стандартных условиях ΔH^0_{298} (т. е. теплоты образования);

3) энтропию при стандартных условиях S^0_{298} или изменения термодинамического потенциала при стандартных условиях ΔZ^0_{298}.

Эти данные для некоторых простых веществ * и химических соединений сведены в табл. 2 и 3 (стр. 285).

* Для графита $C_p = 1.1 + 4{,}8 \cdot 10^{-3}\,T - 1{,}2 \cdot 10^{-6}\,T^2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Изучение равновесия реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$

Цель работы — определение константы равновесия реакции при постоянном давлении; сравнение полученных значений с вычисленными по уравнению (9) или (16).

Условия протекания реакции и аналитическое выражение для константы равновесия. Реакция окисления сернистого ангидрида в серный имеет исключительно большое значение в технологии получения серной кислоты контактным способом. А. Ф. Капустинский исследовал термическую диссоциацию серного ангидрида. На основании полученных результатов им были выведены уравнения зависимости изменения термодинамического потенциала и теплосодержания системы от температуры и вычислены также (при стандартных условиях) энтропии газообразного серного ангидрида и жидкой серной кислоты. Работа А. Ф. Капустинского является одной из наиболее важных работ по изучению равновесия этой реакции.

Опыт показывает, что реакция окисления SO_2 в SO_3 протекает с большим отрицательным тепловым эффектом. Поэтому согласно уравнению (4) с понижением температуры равновесие будет смещаться в сторону образования серного ангидрида.

Без катализаторов эта реакция даже при высоких температурах протекает очень медленно, но достаточно присутствия относительно небольших количеств катализатора, чтобы скорость реакции возросла во много раз. В настоящее время известно большое количество веществ, способных в той или иной степени каталитически ускорять реакцию окисления SO_2.

Наибольшей каталитической активностью обладают платина и различные соединения ванадия, содержащие V_2O_5.

В настоящей работе в качестве катализаторов могут быть применены платинированный асбест, платинированный силикагель и ванадиевые катализаторы.

Обозначая через p_{SO_3}, p_{O_2} и p_{SO_2} парциальные давления реагирующих веществ в состоянии равновесия реакции, можно написать:

$$\frac{p^2_{SO_3}}{p_{O_2} \cdot p^2_{SO_2}} = K_p \qquad (17)$$

где K_p — константа равновесия реакции при постоянном давлении.

Положим, что в исходной газовой смеси содержится k молей сернистого газа, l молей кислорода и r молей азота. Тогда парциальные давления компонентов, вступающих в реакцию, должны быть равны:

$$p'_{SO_2} = \frac{k}{n} P \quad \text{и} \quad p'_{O_2} = \frac{l}{n} P \qquad (18)$$

где P — общее давление в атмосферах;

$$n = k + l + r.$$

Если обозначить теперь через x степень окисления сернистого газа, то в равновесной газовой смеси будет:

Сернистого газа	$k(1-x)$	молей
Кислорода	$l - 0{,}5\ kx$	„
Серного ангидрида	kx	„
Азота (инертный газ)	r	„

$$n' = k + l + r - 0{,}5\ kx = n - 0{,}5\ kx$$

Парциальные давления в условиях равновесия равны:

$$\left.\begin{aligned} p_{SO_2} &= \frac{k(1-x)}{n - 0{,}5\,kx} P; \quad p_{O_2} = \frac{l - 0{,}5\,kx}{n - 0{,}5\,kx} P \\ p_{SO_3} &= \frac{kx}{n - 0{,}5\,kx} P \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

Подставив эти парциальные давления в выражение (17) для константы равновесия и производя незначительные математические преобразования, получим:

$$K_p = \frac{x^2 (100 - 0{,}5\,ax)}{(1-x)^2 (p'_{O_2} - 0{,}5\,xp'_{SO_2})\,100} \qquad (20)$$

Здесь a — процентное содержание сернистого газа в исходной газовой смеси.

Таким образом, для нахождения константы равновесия необходимо знать:

1. Парциальные давления кислорода и сернистого газа в исходной газовой смеси.
2. Процентное содержание сернистого газа в исходной газовой смеси.
3. Степень окисления сернистого газа в момент равновесия.

При расчете равновесных значений степени окисления сернистого газа удобнее пользоваться объемами. По уравнению Менделеева — Клапейрона при одних и тех же внешних условиях

$$Pv^{н}_{SO_2} = maRT; \quad Pv^{к}_{SO_2} = ma(1-x)RT$$

где m — коэффициент пропорциональности; откуда

$$x = \frac{v^{н}_{SO_2} - v^{к}_{SO_2}}{v^{н}_{SO_2}} \qquad (21)$$

Здесь $v^{к}_{SO_2}$ и $v^{н}_{SO_2}$ — парциальные объемы сернистого газа в исходной газовой смеси и в момент установившегося равновесия при одних и тех же внешних условиях.

Описание установки. В основу изучения равновесия реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ положен динамический метод. Схема установки показана на рис. 13. Методика работы заключается в пропускании с постоянной скоростью и при постоянной температуре смеси газов заданного состава через катализатор.

Смесь газов, поступающая на контактирование, получается путем смешения воздуха с равным объемом двуокиси серы. Воздух, нагнетаемый воздуходувкой (на рисунке не показана), и двуокись серы, подаваемую из баллона *1*, предварительно про-

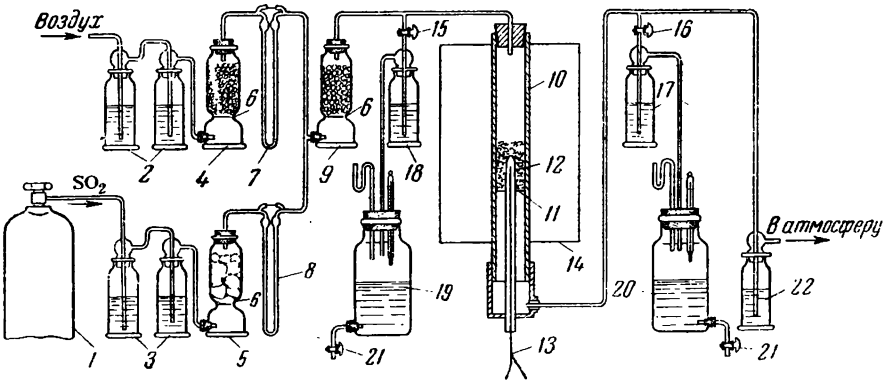


Рис. 13. Схема установки для изучения равновесия реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$

1—баллон с жидкой двуокисью серы; *2, 3*—склянки с концентрированной серной кислотой; *4, 5*—колонки со стеклянной ватой; *6*—сетки; *7, 8*—реометры; *9*—колонка со стеклянной ватой или бусами; *10*—фарфоровая трубка с катализатором; *11*—глиняная пластинка; *12*—катализатор; *13*—термопара; *14*—электрическая печь; *15, 16*—краны; *17, 18, 22*—поглотительные склянки; *19, 20*—аспираторы с термометрами и манометрами; *21*—краны.

мывают и освобождают от водяных паров в промывных склянках *2* и *3* с концентрированной серной кислотой. Для улавливания возможных брызг серной кислоты после промывных склянок воздух и двуокись серы пропускают через колонки *4* и *5*, заполненные стеклянной ватой.

Скорость воздуха и двуокиси серы измеряется реометрами *7* и *8*. В качестве жидкости, заполняющей реометры, употребляется концентрированная серная кислота. Газы, прошедшие через реометры, поступают для смешения в колонку *9*, заполненную стеклянной ватой или бусами *. Контактное окисление SO_2 происходит на катализаторе в фарфоровой трубке *10*, помещенной в электрическую печь *14*.

На рис. 14 отдельно изображено устройство контактного узла установки для изучения равновесия реакции. В кольцевое про-

* Для смешения газов можно применять стеклянный инжектор.

странство между кожухом термопары и внутренней стенкой фарфоровой трубки загружают около 100 *см*³ смеси, составленной из ванадиевого катализатора и дробленого кристаллического кварца. Перед загрузкой смеси в реакционную трубку катализатор должен быть предварительно обработан двуокисью серы, разбавленной воздухом.

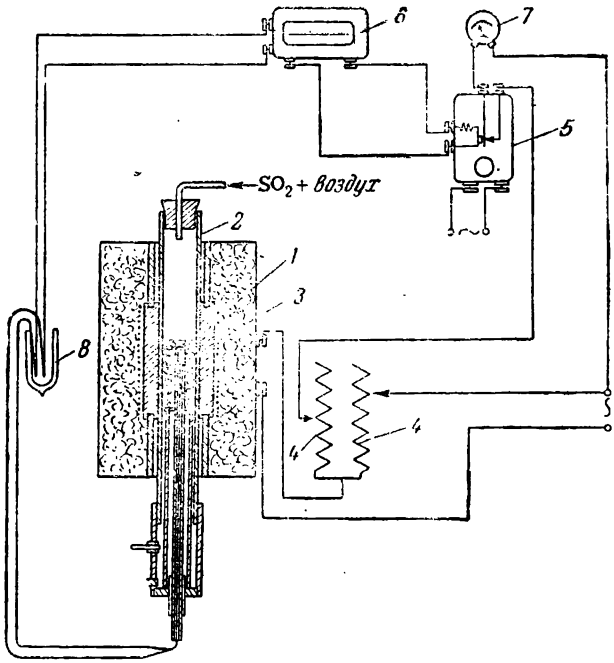


Рис. 14. Схема контактного узла установки для изучения равновесия реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$:

1—электрическая печь; *2*—реакционная трубка; *3*—толстостенный медный или чугунный сосуд; *4*—реостаты; *5*—ламповое реле; *6*—контактный гальванометр; *7*—амперметр; *8*—сосуд Дьюара с термопарой.

Смесь катализатора и кристаллического кварца составляют из одинаковых объемов этих веществ. Следует применять крупинки катализатора и кварца одинакового размера (диаметром 3—4 *мм*). Кварц добавляют для увеличения размера реакционной зоны и во избежание перегрева слоев катализатора, могущего быть вызванным теплотой реакции.

Внутренний диаметр реакционной трубки выбирают так, чтобы высота слоя смеси кварца с катализатором была 200—220 *мм*.

Газы движутся в реакционной трубке сверху вниз. Пройдя реакционную зону, они проходят через узкое кольцевое пространство между реакционной трубкой и трубкой, поддерживающей

глиняную пластинку *11* (рис. 13). Приобретая вследствие этого значительную скорость движения, газы быстро проходят в ненагреваемую часть установки. Резкое снижение температуры газов и отсутствие катализатора в кольцевом пространстве приводят к тому, что состав равновесной газовой смеси больше не изменяется.

Газ, выходящий из контактной трубки, пропускают через поглотительную склянку *22*, в которой происходит абсорбция SO_3 серной кислотой; затем газ выпускают в атмосферу.

Состав исходной и равновесной газовых смесей контролируют по содержанию двуокиси серы. С этой целью часть газовой смеси отбирают для анализа через краны *15* и *16* в поглотительные сосуды *17* и *18*, наполненные титрованным раствором иода.

Необходимо тщательно следить за постоянством температуры в печи и за скоростью газового потока. Температура в верхней части катализатора обыкновенно бывает несколько выше, чем в нижней, так как реакция в основном проходит именно в верхней части.

В целях получения той температуры, при которой устанавливается химическое равновесие, измерение ее необходимо производить на 3—4 *см* выше глиняной пластинки, поддерживающей слой катализатора.

Скорости двуокиси серы и воздуха необходимо выбирать такие, чтобы содержание SO_2 в исходной газовой смеси было порядка 6—10%. Желательно, чтобы отношение объемной скорости газовой смеси (в *мл/мин*) к объему, занимаемому катализатором, было не меньше 0,5 и не больше 30.

Этот предел отношения скорости двуокиси серы к объему, занимаемому катализатором, выбирается потому, что при больших скоростях двуокиси серы возможна неполнота контактирования; при очень малых скоростях возможен подсос воздуха в систему при взятии пробы для анализа после контактного узла.

Анализ смеси газов. Определение содержания SO_2 в газовой смеси основано на реакции

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + 2HJ \qquad (22)$$

В поглотительные склянки *17* и *18* (рис. 13) наливают примерно по 100 *мл* воды и точно отмеренное количество 0,1 н. раствора иода в иодистом калии (например, 10 *мл* в склянку *18* и 1 *мл* в склянку *17*) и по 1 *мл* раствора крахмала.

Перед взятием пробы газа на анализ, путем открывания крана у аспиратора, добиваются, чтобы давление воздуха и водяного столба в аспираторах *19* и *20* равнялось барометрическому давлению. После этого под кран аспиратора подставляют измерительный цилиндр и слегка открывают кран для отбора пробы. Газ пропускают через поглотительную склянку *18* (или *17*) до

тех пор, пока в ней не обесцветится раствор иода, и точно измеряют количество вытекшей воды из аспиратора в измерительный цилиндр *. Если анализ производится перед контактным узлом, то объем вытекшей воды из аспиратора *19* будет точно соответствовать объему воздуха в смеси газов, взятой для анализа. При проведении же анализа после контактного аппарата объем V вытекшей воды из аспиратора *20* будет соответствовать парциальному объему азота и кислорода в равновесной газовой смеси **. Значения этих объемов приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{V \cdot 273\,(P_{\text{бар.}} - P_{\text{в. п.}} - P_{\text{асп.}})}{(273 + t)\,760} \qquad (23)$$

где V — объем воды в *мл*, вытекающий из аспиратора;
$P_{\text{бар.}}$ — барометрическое давление;
$P_{\text{в. п.}}$ — давление водяных паров над водой в аспираторе;
$P_{\text{асп.}}$ — разрежение в аспираторе, определяемое при помощи манометра;
t — температура внутри аспиратора.

Парциальные объемы двуокиси серы, пропущенные для анализа до контактного аппарата и после него и приведенные к нормальным условиям, определяют из уравнения

$$v_{SO_2} = \left(\frac{V_{J_2} \cdot T_{J_2} \cdot 32}{1000 \cdot 64}\right) 22{,}4 \cdot 1000 \ \textit{мл} \qquad (24)$$

где V_{J_2} — объем раствора иода в поглотительной склянке, взятый для проведения анализа;
T_{J_2} — титр раствора иода.

На основании данных для V_0 и v_{SO_2}, полученных при анализе перед контактным аппаратом, определяют процентное содержание двуокиси серы в исходной газовой смеси:

$$\%SO_2 = a = \frac{v^{\text{н}}_{SO_2}}{V_0 + v^{\text{н}}_{SO_2}}\,100 \qquad (25)$$

Расчет парциальных давлений двуокиси серы и кислорода в исходной газовой смеси производят при помощи уравнений:

$$p'_{SO_2} = \frac{a}{100} P \qquad (26)$$

$$p'_{O_2} = \frac{100 - a}{100}\,0{,}21\,P \qquad (27)$$

где P — общее давление, выраженное в атмосферах.

* Во время пропускания газа через поглотительную склянку целесообразно сосуд слегка встряхивать и внимательно следить за обесцвечиванием раствора.

** Так как SO_2 удаляется из газовой смеси за счет реакции его с иодом, а SO_3 полностью растворяется в поглотительной склянке, то их парциальные объемы не войдут в величину общего объема.

Анализ газа после контактного аппарата дает возможность вычислить процентный состав SO_2 по отношению к газу, не содержащему серный ангидрид. Обозначим это процентное содержание сернистого газа через b; величина b вычисляется аналогично величине a. Зная числовые значения a и b, получаем возможность вычислить степень окисления x из уравнения (21). С этой целью введем следующие обозначения:

v — объем смеси газов до начала реакции,

v' — суммарный объем кислорода, азота и двуокиси серы после контактного аппарата *.

Тогда

$$v^{\text{н}}_{SO_2} = \frac{a}{100} v \tag{28}$$

и

$$v^{\text{к}}_{SO_2} = \frac{b}{100} v' \tag{29}$$

Учитывая уменьшение общего объема, которое произойдет в результате реакции, а также и то, что в величину v' не должен входить парциальный объем серного ангидрида, будем иметь:

$$v' = v - 1{,}5xv^{\text{н}}_{SO_2}$$

Отсюда

$$v^{\text{к}}_{SO_2} = \frac{b}{100}(v - 1{,}5xv^{\text{н}}_{SO_2}) \tag{30}$$

Подставив полученные выражения для $v^{\text{н}}_{SO_2}$ и $v^{\text{к}}_{SO_2}$ в уравнение (21) и произведя алгебраические преобразования, получим:

$$x = \frac{a - b}{a\left(1 - \frac{1{,}5b}{100}\right)} \tag{31}$$

Таким образом, результаты анализа газовой смеси до и после контактного аппарата дают возможность определить все величины, которые являются необходимыми для вычисления константы равновесия реакции по уравнению (20).

Последовательность операций. Перед началом работы вся установка проверяется на герметичность **. Затем приступают к постепенному разогреву печи. Когда температура печи достиг-

---

* Так как b — процентное содержание SO_2 по отношению к газу, не содержащему SO_3, то для проведения дальнейших расчетов приходится не вводить в величину v' парциальный объем серного ангидрида.

** Для проверки герметичности установки пропускают через нее очень слабый ток SO_2. Там, где установка не герметична, двуокись серы будет выходить в атмосферу. Если в местах соединений трубок, по которым проходит газ, провести кусочком ваты, смоченным раствором аммиака, то в случае выхода SO_2 в атмосферу будет образовываться белый дым.

нет порядка 500°, через установку начинают пропускать при заданных скоростях двуокись серы и воздух.

К анализу смеси газов приступают через 15—20 мин. после того, как установится температура, необходимая для проведения опыта.

Анализ исходной и равновесной газовых смесей необходимо повторить несколько раз. Из полученных близких по числовому значению результатов анализа вычисляют процентное содержание двуокиси серы до и после контактного узла.

Опыт повторяют еще 1—2 раза, но при других соотношениях скоростей двуокиси серы и воздуха.

Результаты измерений и расчетов сводят в таблицу.

После окончания опытов подачу электрического тока в печь прекращают и продувают воздухом контактный узел до тех пор, пока температура печи не снизится до 200°.

2. Изучение равновесия реакции $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$

Цель работы — определение опытным путем константы равновесия и вычисление ее значения по уравнению (9) или (16).

Условия протекания реакции и аналитическое выражение для константы равновесия. Реакция взаимодействия окиси углерода с водяным паром имеет большое промышленное значение при получении технического водорода.

При проведении реакции в промышленных условиях в качестве источника окиси углерода используют водяной газ или смесь водяного и воздушно-генераторного газов *. В первом случае, после очистки газов от CO_2, образовавшегося как побочный продукт реакции, конечным продуктом практически будет водород, применяемый для синтезов многих органических веществ и, в частности, метанола. Во втором случае конечным продуктом будет азото-водородная смесь, необходимая для синтеза аммиака.

Опыт показывает, что реакция взаимодействия окиси углерода с водяным паром протекает с отрицательным тепловым эффектом, следовательно, при понижении температуры равновесие будет сдвигаться в сторону образования водорода и двуокиси углерода. Однако при температуре ниже 1000° скорость взаимодействия CO с H_2O очень мала. Применение катализаторов уско-

* Водяной газ получается в результате взаимодействия водяного пара с раскаленным углем:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

а воздушно-генераторный газ — при пропускании воздуха через раскаленный уголь:

$$2C + O_2 + 3{,}78N_2 = 2CO + 3{,}78N_2$$

ряет реакцию и дает возможность проводить ее при температурах порядка 450—550° со скоростью, удовлетворяющей производственным условиям.

В качестве катализаторов на практике чаще всего применяют окись железа с добавками окисей калия, алюминия, хрома, магния, свинца и других металлов.

Реакция взаимодействия окиси углерода с водяным паром протекает без изменения числа молей.

Числовое значение константы равновесия между рассматриваемыми газами может быть получено, исходя из концентрации этих газов (K_c) или из их парциальных давлений (K_p)

$$K_c = K_p = \frac{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}{c_{CO} \cdot c_{H_2O}} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \qquad (32)$$

Значение константы не будет зависеть от того, в каких единицах выражены концентрации и парциальные давления.

Константа равновесия может быть определена путем изучения как прямой, так и обратной реакций.

Если при изучении равновесия исходить из *смеси двуокиси углерода и водорода,* то расчет состава смеси газов, пришедшей в равновесие, может быть произведен следующим образом.

Пусть исходная смесь содержит (в долях моля):

Двуокиси углерода	a_0
Водорода	b_0

$$a_0 + b_0 = 1$$

Обозначив через x степень превращения двуокиси углерода, находим, что состав равновесной газовой смеси будет:

Двуокиси углерода	$a = a_0 (1 - x)$
Водорода	$b = b_0 - a_0 x$
Водяных паров	$c = a_0 x$
Окиси углерода	$d = a_0 x$

Парциальные давления в условиях равновесия:

$$\left.\begin{aligned} p_{CO_2} = a_0 (1 - x) P; \quad p_{H_2} = (b_0 - a_0 x) P; \\ p_{H_2O} = a_0 x P; \quad p_{CO} = a_0 x P \end{aligned}\right\} \qquad (33)$$

где P — общее давление.

Подставив эти выражения в уравнение (32), находим:

$$K_c = K_p = \frac{(1 - x)(b_0 - a_0 x)}{a_0 x^2} \qquad (34)$$

Обычно анализ газовой смеси производят после удаления из нее водяных паров, тогда сухой газ будет содержать (в долях

моля):

$$\left.\begin{aligned} &\text{Двуокиси углерода} \ldots\ldots a' = \frac{a_0(1-x)}{1-a_0x} \\ &\text{Водорода} \ldots\ldots\ldots b' = \frac{b_0 - a_0x}{1-a_0x} \\ &\text{Окиси углерода} \ldots\ldots d' = \frac{a_0x}{1-a_0x} \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

$$a' + b' + d' = 1$$

Любое из приводимых выражений (35) позволяет определить значение x.

Величина x также может быть определена из более простого уравнения

$$x = \frac{d'}{a' + d'} \quad (36)$$

Подставляя найденное числовое значение x в уравнение (34), вычисляем величину константы равновесия реакции.

Состав газовой смеси (в долях моля) в разных стадиях реакции $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ приведен ниже.

Компоненты газовой смеси	Газовая смесь до реакции	Равновесная паро-газовая смесь	Равновесная газовая смесь после удаления водяного пара
CO_2	a_0	$a = a_0(1-x)$	$a' = \frac{a_0(1-x)}{1-a_0x}$
H_2	b_0	$b = b_0 - a_0x$	$b' = \frac{b_0 - a_0x}{1-a_0x}$
H_2O	—	$c = a_0x$	—
CO	—	$d = a_0x$	$d' = \frac{a_0x}{1-a_0x}$

Если начальными продуктами при изучении равновесия являются окись углерода и водяной пар, то состав газовой смеси (в долях моля) в разных стадиях реакции $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ может быть представлен следующей таблицей

Компоненты газовой смеси	Газовая смесь до реакции	Равновесная паро-газовая смесь	Равновесная газовая смесь после удаления водяного пара
CO	k_0	$k = k_0(1-y)$	$k' = \frac{k_0(1-y)}{1-(l_0-k_0y)}$
H_2O	l_0	$l = l_0 - k_0y$	—
CO_2		$m = k_0y$	$m' = \frac{k_0y}{1-(l_0-k_0y)}$
H_2		$n = k_0y$	$n' = \frac{k_0y}{1-(l_0-k_0y)}$

Здесь k_0 и l_0 — соответственно молярные доли окиси углерода и водяного пара в исходной газовой смеси, а y — степень превращения CO в момент равновесия.

Парциальные давления в условиях равновесия будут равны:

$$\left.\begin{aligned} p_{CO_2} &= k_0 y P; \quad p_{H_2} = k_0 y P \\ p_{H_2O} &= (l_0 - k_0 y) P; \quad p_{CO} = k_0 (1 - y) P \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

где P — общее давление в системе.

Тогда согласно уравнению (32):

$$K_c = K_p = \frac{k_0 y^2}{(1-y)(l_0 - k_0 y)} \tag{38}$$

Таким образом, для расчета константы равновесия необходимо знать состав исходной газовой смеси (k_0 и l_0) и степень превращения окиси углерода y.

Опыт показывает, что анализ исходной газовой смеси, содержащей водяные пары, в ряде случаев несколько затруднителен. Поэтому величины k_0 и l_0 при постановке опыта (см. ниже) определяют путем расчета на основании заданного значения объемной скорости окиси углерода и анализа равновесной смеси газов.

Пусть до реакции при температуре T и давлении P:

V^0_{CO} — объемная скорость окиси углерода в *мл/мин* (определяют по реометру);

$V^0_{H_2O}$ — объемная скорость водяных паров в *мл/мин*.

После смешения окиси углерода и водяного пара будем иметь:

$$\frac{V^0_{H_2O}}{V^0_{CO}} = \frac{l_0}{k_0} \text{ и } l_0 + k_0 = 1 \tag{39}$$

Так как реакция протекает без изменения объема, то

$$V^0_{H_2O} = V_{H_2O} + V^0_{CO} y \tag{40}$$

где V_{H_2O} — объемная скорость водяных паров при установившемся равновесии, отнесенная к тем же внешним условиям (температуре и давлению), при которых измерялась объемная скорость окиси углерода.

Тогда

$$\frac{V_{H_2O} + V^0_{CO} y}{V^0_{CO}} = \frac{l_0}{1 - l_0} \tag{41}$$

Величина V_{H_2O} (в *мл/мин*) может быть вычислена из уравнения

$$V_{H_2O} = \frac{g}{\tau} \cdot \frac{22\,400}{18} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{P} \tag{42}$$

Здесь g — вес водяных паров (в граммах), адсорбированных поглотительной системой в результате пропускания через последнюю равновесной паро-газовой смеси в течение τ минут.

Величину степени превращения окиси углерода определяют по уравнению

$$y = \frac{m'}{m' + k'} = \frac{n'}{n' + k'} \qquad (43)$$

Определив числовые значения k_0, l_0 и y и подставляя их в уравнение (38), вычисляют величину константы равновесия.

Описание установки для изучения равновесия реакции $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$. На рис. 15 изображена установка для изучения равновесия реакции, когда в качестве исходных веществ берут водород и двуокись углерода. Водород, необходимый для проведения реакции, получается в электролизере *1*.

В качестве электролита применяется 17%-ный раствор едкого натра. Электролиз ведется на никелевых электродах.

Сила электрического тока I (в амперах), необходимая для электролиза, может быть рассчитана по уравнению

$$I = \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot V^0_{H_2}}{22\,400 \cdot 60}$$

где $V^0_{H_2}$ — скорость протекания водорода в *мл/мин*, определяемая по реометру *2*.

Силу тока регулируют реостатом *3* и контролируют по амперметру *4*. Постоянство давления водорода в системе поддерживается с помощью маностата *5* с уравнительной склянкой *6*.

Водород из электролизера поступает для очистки от кислорода в склянки *7*, наполненные щелочным раствором пирогаллола, и для осушки от водяных паров в колонку *8* с гранулированным хлористым кальцием. Очищенный водород проходит реометр *2* для измерения пропущенного через систему объема водорода и затем попадает в колонку *9* со стеклянной ватой или бусами, где смешивается с определенным количеством двуокиси углерода *.

Двуокись углерода получают в аппарате *10* действием химически чистой соляной кислоты (1 : 1) на кусочки мрамора, предварительно прокипяченные в воде.

Постоянное давление двуокиси углерода в системе достигается при помощи маностата *11*, соединенного с водонапорным бачком *12*. Из аппарата *10* двуокись углерода для очистки от HCl и водяных паров последовательно проходит склянки *13*, наполненные прокипяченной дестиллированной водой, и колонку *14* с хлористым кальцием. Очищенная двуокись углерода через рео-

* Для смешения газов можно применять стеклянный инжектор.

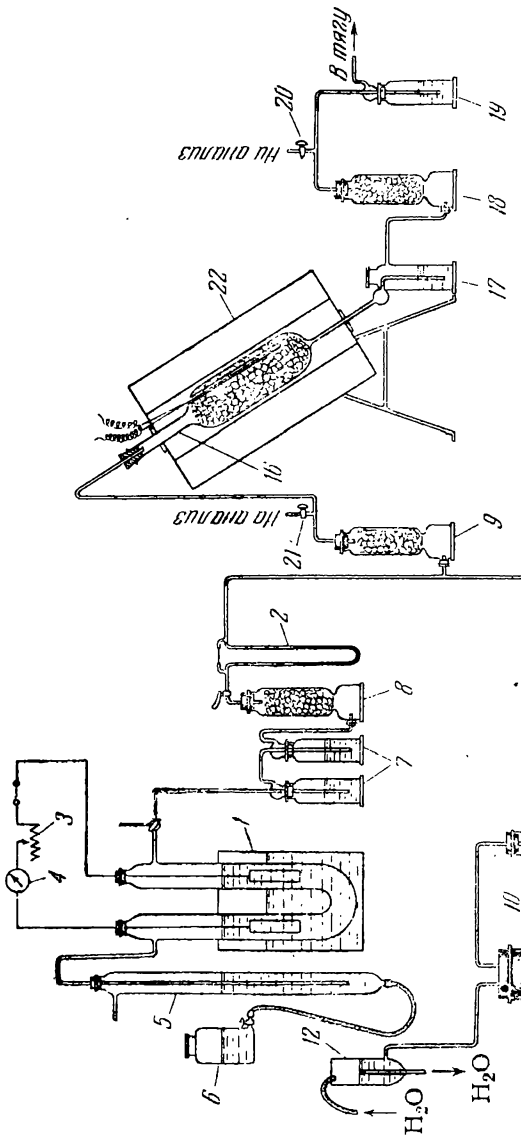


Рис. 15. Схема установки для изучения равновесия реакции $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$:

1 — электролизер; *2* — реометр; *3* — реостат; *4* — амперметр; *5* — маностат; *6* — уравнительная склянка; *7* — склянки для поглощения кислорода; *8* — сушильная колонка; *9* — колонка для смешения H_2 и CO_2; *10* — аппарат для получения двуокиси углерода; *11* — маностат; *12* — водонапорный бачок; *13* — промывные склянки с водой; *14* — сушильная колонка; *15* — реометр; *16* — реакционный сосуд; *17* — склянка с концентрированной серной кислотой; *18* — сушильная колонка; *19* — склянка с концентрированной серной кислотой; *20*, *21* — краны; *22* — электрическая печь.

метр *15* поступает в колонку *9* для смешения с водородом. Из колонки *9* смесь CO_2 и H_2 попадает в реакционный сосуд *16*. Последний изготовляется из тугоплавкого стекла в форме пипетки, средняя часть которой имеет длину примерно 150 *мм* и внутренний диаметр 30 *мм*; нижний конец пипетки представляет собой капилляр с внутренним диаметром 1—1,5 *мм*.

В расширенную часть пипетки насыпают небольшое количество осколков кварцевого стекла, а сверху помещают катализатор. Диаметр крупинок катализатора должен быть примерно равен 2—3 *мм*. Реакционный сосуд *16* вставляют в электрическую печь.

Схема электрической печи и устройство для контроля температуры в зоне катализатора показаны на рис. 14.

Газы, как видно из рис. 15, перемещаются в реакционном сосуде сверху вниз. Так как в реакционной зоне смесь газов пребывает относительно долго, то она приходит в химическое равновесие.

Из реакционной трубки равновесная паро-газовая смесь через капиллярную трубку поступает в ненагреваемую часть установки. Приобретая в капилляре значительную скорость движения, реакционная смесь быстро охлаждается при выходе из реакционного сосуда *16*, что ведет к резкому снижению скорости реакции; происходит «замораживание» равновесия.

Равновесную паро-газовую смесь, прошедшую через капилляр, пропускают далее через склянку *17* с концентрированной серной кислотой и колонку *18* с хлористым кальцием для полного удаления водяных паров из паро-газовой смеси. Сухой газ через склянку *19* с концентрированной серной кислотой выпускают в атмосферу (в тягу). Склянка *19* играет роль гидравлического затвора и одновременно может служить для контроля герметичности системы.

Анализ сухой равновесной газовой смеси производят в газоанализаторе (например, типа Т. И.), который присоединяют к установке через кран *20* (для анализа исходной смеси газов — через кран *21*).

Для проведения анализа в измерительную бюретку газоанализатора набирают 100 *мл* газовой смеси. Далее газовую смесь пропускают последовательно через склянки с жидкостями, поглощающими CO_2 и O_2. Уменьшение объема газовой смеси после поглощения соответствующего газа дает возможность вычислить процентное содержание этого газа в смеси. После поглощения CO_2 и O_2 газовую смесь с добавкой определенного объема воздуха направляют для сжигания в печь с катализатором или во взрывную пипетку, где CO и H_2 сгорают, соответственно превращаясь в CO_2 и H_2O. По уменьшению объема газовой смеси и количеству двуокиси углерода после сжигания рассчитывают раз-

дельно содержание CO и H_2. Содержание азота в газовой смеси определяют по разности.

Состав исходной и равновесной газовых смесей можно контролировать по изменению теплопроводности водорода в зависимости от состава смеси.

Теория этого вопроса и методика работы описаны в главе «Теплопроводность газов» (стр. 235).

Если исходные газы тщательно очищены, то контроль состава исходной и равновесной газовых смесей можно также производить только по двуокиси углерода. В этом случае в качестве реагента применяется титрованный раствор $Ba(OH)_2$, избыток его после поглощения CO_2 оттитровывают янтарной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Результаты анализа сводят в таблицу и на основании их по уравнению (34) вычисляют константу равновесия K_p.

Описание установки для изучения равновесия реакции $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. На рис. 16 изображена схема установки для изучения равновесия реакции, когда исходными веществами в реакции являются окись углерода и водяной пар.

Окись углерода получают разложением муравьиной кислоты концентрированной серной кислотой и собирают в газометр *1*. Газометр снабжен водонапорным бачком *2*, позволяющим в процессе работы поддерживать постоянное давление окиси углерода.

Окись углерода из газометра для очистки от кислорода пропускают через трубку *3* с платинированным асбестом *, нагреваемую газовой горелкой или электрическим током примерно до 400°. От двуокиси углерода и водяных паров окись углерода освобождают пропусканием через склянку *4* с раствором щелочи и колонку *5* с хлористым кальцием.

Затем через реометр *6* окись углерода поступает во внутренний змеевик аппарата *7*, обогреваемый парами кипящего ксилола (140°). Пробу газа для анализа отбирают через кран *8*. При выходе из змеевика окись углерода смешивается с перегретым водяным паром.

Водяной пар получают кипячением дестиллированной воды в парообразователе *9*. Воду нагревают при помощи электрического кипятильника (спираль из нихромовой проволоки или спираль из тонкостенного стеклянного капилляра, заполненного ртутью) **.

Парообразователь снабжен автоматическим регулятором давления пара *10*, который состоит из ртутного манометра, соединенного с электромагнитным реле. Водяной пар поступает в аппарат *7* по трубке, покрытой термоизоляционной массой; проходя по наружному змеевику, водяной пар перегревается до темпера-

* Если продукты, взятые для получения окиси углерода, были достаточно чистыми, то полученный газ можно над платинированным асбестом не пропускать.

** В последнем случае исключается возможность засорения капилляра тончайшей пылью окислов нихрома, уносимых с водяными парами.

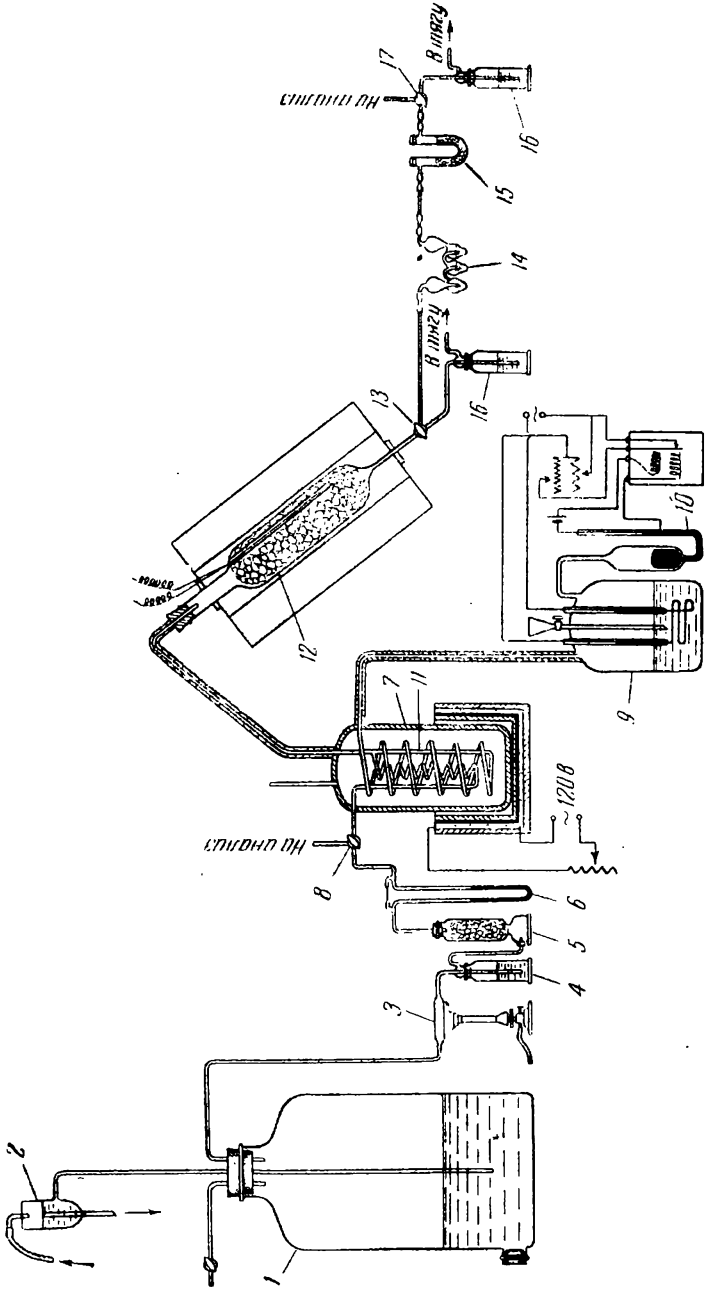


Рис. 16. Схема установки для изучения равновесия реакции $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$:

1—газометр; *2*—водонапорный бачок; *3*—трубка с платинированным асбестом; *4*—склянка с раствором щелочи; *5*—колонка с хлористым кальцием; *6*—реометр; *7*—кипятильная баня; *8*—кран; *9*—парообразователь; *10*—автоматический регулятор давления пара; *11*—калильяр; *12*—реакционный сосуд; *13*—трехходовый кран; *14*—кали-аппарат с концентрированной серной кислотой; *15*—трубка с хлористым кальцием; *16*—склянка с концентрированной серной кислотой; *17*—кран.

туры кипящего ксилола. Перегретый водяной пар при выходе из капилляра *11* смешивается со струей окиси углерода, выходящей из внутреннего змеевика. Паро-газовая смесь по обогреваемой электрическим током трубке поступает в реакционный сосуд *12*. Устройство контактного узла показано на рис. 14.

Капилляр *11* (диаметром 0,2 *мм*) в приборе играет роль реометра: его необходимо предварительно прокалибрировать.

Калибрирование капилляра производится следующим образом.

Устанавливают на определенной высоте подвижной контакт в регуляторе давления *10*, включают нагреватель парообразователя *9*, доводят ксилол в приборе *7* до кипения и затем паро-воздушную или паро-азотную смесь пропускают через разогретый реакционный сосуд *12* и далее через поглотительную систему для водяных паров.

Определяют общий вес поглощенных водяных паров g за время τ и затем по формуле (42) вычисляют объемную скорость водяного пара. Определив аналогичным путем объемную скорость водяного пара при других положениях подвижного контакта в регуляторе давления, результаты измерений изображают графически.

Графиком зависимости объемной скорости водяного пара от положения подвижного контакта в регуляторе давления пользуются при примерном определении состава исходной паро-газовой смеси.

После реакционной трубки при помощи трехходового крана *13* равновесная паро-газовая смесь может быть направлена в тягу или на анализ. При проведении анализа сначала поглощают водяные пары. Для этого равновесную паро-газовую смесь пропускают в течение определенного промежутка времени (не менее 30 мин.) последовательно через кали-аппарат *14* с концентрированной серной кислотой и трубку с хлористым кальцием *15*. Кали-аппарат и трубку с хлористым кальцием взвешивают до и после опыта, по разности весов определяют количество поглощенного водяного пара и затем по уравнению (42) вычисляют его объемную скорость. Объемную скорость водяного пара вычисляют при тех же внешних условиях (температуре и давлении), при которых измерялась объемная скорость окиси углерода. После поглощения водяного пара основную массу сухой газовой смеси пропускают через склянку *16* с концентрированной серной кислотой и выпускают в тягу; другую часть ее периодически отбирают для анализа через кран *17*. Анализ сухой газовой смеси производят в газоанализаторе типа Т. И. На основании данных анализа вычисляют по уравнению (43) степень превращения окиси углерода и затем по формулам (39) и (40) определяют состав паро-газовой смеси, поступающей на контактирование. Результаты анализа и вычисленный состав исходной пара-газовой смеси сводят в таблицу, пользуясь которой, по уравнению (38) вычисляют константу равновесия.

Последовательность операций. Перед началом работы всю установку проверяют на герметичность. Затем приступают к постепенному разогреву печи (около 1 часа).

Во время разогрева пропускают через систему слабый ток азота. Когда температура почти достигнет заданной, ток азота прекращают и через установку начинают пропускать при выбранных скоростях исходную смесь газов.

Суммарную объемную скорость газов (водорода и двуокиси углерода или окиси углерода и водяного пара) необходимо подобрать так, чтобы отношение ее к объему, занимаемому катализатором, было не меньше 0,75 и не больше 1,5.

При слишком большой скорости возможна неполнота контактирования, а при недостаточно большой — возможен подсос воздуха в систему при взятии пробы для анализа (за контактным узлом).

К анализу газовой смеси приступают через 30—40 мин. после того, как установится необходимая для проведения опыта температура.

Анализ как исходной, так и равновесной газовой смеси необходимо повторить 2—3 раза.

Из полученных, близких по числовому значению, результатов анализа вычисляют средний состав каждого из компонентов.

Для получения более надежных результатов значения константы равновесия реакции опыт повторяют еще 1—2 раза, но уже при других соотношениях скоростей водорода и двуокиси углерода или окиси углерода и водяного пара.

После окончания опытов нагрев печи прекращают и через контактный узел пропускают слабый ток азота до охлаждения печи.

3. Изучение равновесия реакции $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$

Цель работы — определение опытным путем константы равновесия реакции при различных температурах.

Условия протекания реакции и аналитическое выражение для константы равновесия. Реакция термической диссоциации азотноватого ангидрида протекает с изменением общего числа молекул. Это обстоятельство позволяет определить при различных температурах степень термической диссоциации и константу равновесия путем измерения давления и объема реакционной смеси.

Пусть степень диссоциации N_2O_4 при заданной температуре равна α, тогда из каждого исходного моля N_2O_4 остается $(1-\alpha)$ долей моля N_2O_4 и образуется 2α молей NO_2. Общее число молей равно $(1+\alpha)$.

Обозначая общее давление при установившемся равновесии через P, имеем:

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P; \qquad p_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P \qquad (44)$$

Подставляя в уравнение константы равновесия реакции

$$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}$$

значения парциальных давлений реагирующих веществ, выраженные через степень диссоциации и общее давление, получим

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P \qquad (45)$$

Степень диссоциации α определяется из уравнения

$$PV = \frac{g}{M_{N_2O_4}} (1+\alpha) RT \qquad (46)$$

где V — объем реакционного сосуда;
T — температура;
g — навеска азотноватого ангидрида, помещенная в реакционный сосуд;
$M_{N_2O_4}$ — молекулярный вес азотноватого ангидрида.

Из уравнения (45) видно, что при уменьшении давления в системе должна увеличиваться степень диссоциации азотноватого ангидрида.

Реакция распада азотноватого ангидрида на двуокись азота протекает с положительным тепловым эффектом. Поэтому при повышении температуры равновесие реакции будет смещаться в сторону образования двуокиси азота.

Опыт показывает, что величина константы равновесия, а следовательно, и степень термической диссоциации, быстро возрастают с температурой. Уже при 100° и 1 *атм* азотноватый ангидрид распадается на двуокись азота примерно на 88%.

Так как двуокись азота при температурах выше 100° начинает диссоциировать на окись азота и кислород, то исследования равновесия реакции необходимо производить при температурах не выше 100°.

Нижний предел температуры при лабораторных исследованиях целесообразно выбрать несколько выше температуры кипения азотноватого ангидрида (21,2° при $P = 1$ *атм*).

Описание установки. В основу изучения равновесия реакции $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ положен статический метод. Схема установки показана на рис. 17.

Вся установка за исключением металлического крана *12* состоит из стекла.

Реакционная колба *1* емкостью 1,5 *л* соединена с трубкой *2*, в которую помещены ампула *3* с азотноватым ангидридом и магнитный боек *4*. Для разбивания ампул магнитный боек приводится в движение при помощи соленоидной катушки *5*. Мембран-

ный манометр *6* заполнен дибутилфталатом. Компенсационная колба *7* служит для предохранения мембранного манометра от повреждений, которые могут произойти в результате толчков при откачке или впуске воздуха через краны *8* и *9*.

Согласно схеме, реакционный объем, т. е. значение V в уравнении (46), слагается из объемов колбы *1*, трубки *2* до линии *аб*

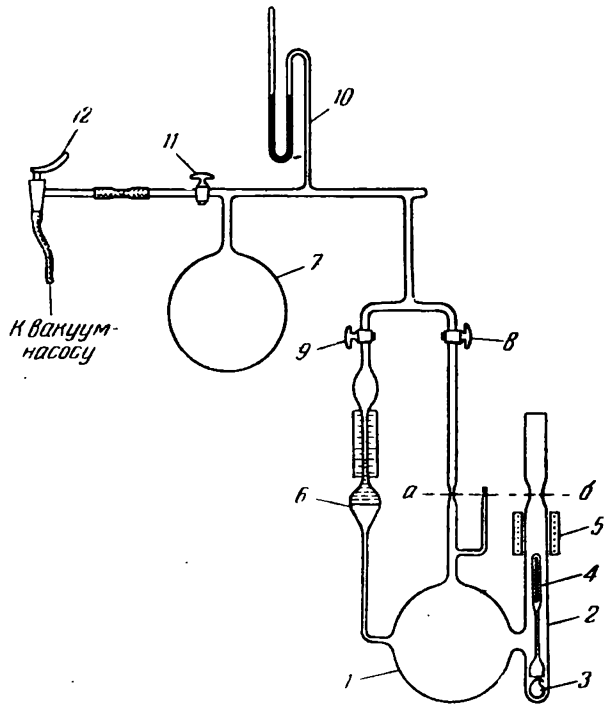


Рис. 17. Схема установки для изучения равновесия реакции $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$:

1—реакционная колба; *2*—трубка; *3*—ампулка; *4*—магнитный боек; *5*—соленоидная катушка; *6*—мембранный манометр; *7*—компенсационная колба; *8*, *9*, *11*, *12*—краны; *10*—ртутный манометр.

(см. ниже) и нижней части мембранного манометра. Пока к колбе *1* еще не припаяны мембранный манометр и соединительная трубка крана *8*, определение величины реакционного объема производят общепринятым методом.

После определения значения V, когда вся аппаратура собрана * (спаяна согласно схеме), приступают к калибрированию

* Изменением объема, которое может произойти при операциях припаивания или отпаивания, пренебрегают, так как величина V в основном определяется значительным объемом колбы *1*.

мембранного манометра, являющегося здесь нуль-инструментом. С этой целью реакционный сосуд помещают в термостат (на схеме не показан) так, чтобы весь шарик мембранного манометра был погружен в жидкость термостата. Затем открывают кран *9* и определяют так называемый нулевой уровень мембранного манометра, т. е. отсчитывают по шкале положение мениска дибутилфталата в капилляре манометра при тех температурах, при которых будет исследоваться равновесие реакции.

Результаты наблюдений записывают.

После калибрирования мембранного манометра термостат удаляют. Далее, отвешивают азотноватый ангидрид в ампулу *3*. Навеску подбирают так, чтобы после испарения N_2O_4 в реакционном пространстве при начальной температуре опыта создалось давление паров порядка 0,4 *атм*. Перед взятием навески азотноватый ангидрид целесообразно охладить до температуры, близкой к температуре его замерзания (—10°).

Ампулу с N_2O_4 помещают в трубку *2*; сюда же осторожно опускают магнитный боек *4*. Далее трубку *2* отпаивают по линии *аб* и откачивают воздух из всей системы при помощи масляного насоса. По достижении в системе остаточного давления не более 2—3 *мм* краны *8*, *9* и *12* закрывают, отключают масляный насос и отпаивают (по линии *аб*) трубку, соединяющую кран *8* с реакционным сосудом. Под нижний конец трубки *2* подставляют сосуд с охладительной смесью (лед с поваренной солью) и через некоторый промежуток времени (10 мин.) ампулу с N_2O_4 разбивают при помощи бойка *4*.

Увеличение давления в системе, наблюдающееся в результате испарения N_2O_4 и его диссоциации, компенсируется впуском воздуха в пространство над мембранным манометром через краны *9* и *12*, что предохраняет мембрану от возможного разрыва *.

После того как ампула разбилась, охладительную смесь удаляют и реакционную колбу *1* вместе с трубкой *2* и мембранным манометром опять помещают в термостат. Во избежание резкого изменения давления в системе повышение температуры в термостате производят постепенно.

Когда температура в термостате будет доведена до той величины, при которой должна быть определена константа равновесия, выжидают еще 10—15 мин. и определяют давление в реакционном сосуде. Для этого уровень дибутилфталата в капилляре мембранного манометра приводят, впуская воздух через краны *9* и *12*, к нулевому положению при данной температуре. Давление в момент компенсации отсчитывают по ртутному манометру *10* и вычитают из полученной величины остаточное давление воз-

* Компенсирование давления в реакционном сосуде необходимо производить и при всех дальнейших операциях.

духа; разность этих давлений показывает величину общего давления смеси азотноватого ангидрида и двуокиси азота в реакционном сосуде при данной температуре.

Путем подстановки найденного значения P в уравнение (46) определяют степень диссоциации α, а затем по уравнению (45) вычисляют константу равновесия.

Определение константы равновесия реакции при другой температуре заключается в определении только давления, так как объем реакционного пространства в данной установке практически остается неизменным.

Результаты измерения сводятся в таблицу.

Температура опыта T	Нулевой уровень мембранного манометра	Объем реакционного сосуда V	Навеска g	Давление P	Степень диссоциации (по ур. 46)	Константа равновесия (по ур. 45)

В описанной установке реагенты находятся в соприкосновении только со стеклом, и все части реакционной системы находятся при одинаковых температурных условиях. Пользуясь установкой, можно с одной навеской азотноватого ангидрида производить опыты при разных температурах.

Пример вычисления константы равновесия при помощи формулы Темкина — Шварцмана. Требуется определить $\lg K_p$ при 500° для реакции

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Пользуясь стандартными таблицами (стр. 286), находим:

$$\Delta H^0_{298} = 2(\Delta H^0_{298})_{NH_3} = 2(-11\,040) = -22\,080$$

$$\Delta S^0_{298} = 2(S^0_{298})_{NH_3} - 3(S^0_{298})_{H_2} - 1(S^0_{298})_{N_2} =$$
$$= 2 \cdot 45{,}95 - 3 \cdot 31{,}23 - 45{,}79 = -47{,}58$$

Согласно табл. 2 (см. Приложение III):

$$(C_p)_{NH_3} = 5{,}92 + 8{,}965 \cdot 10^{-3} T - 1{,}764 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$(C_p)_{H_2} = 6{,}88 + 0{,}066 \cdot 10^{-3} T + 0{,}279 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$(C_p)_{N_2} = 6{,}30 + 1{,}819 \cdot 10^{-3} T - 0{,}345 \cdot 10^{-6} T^2$$

Откуда

$$\Delta a_0 = 2 \cdot 5{,}92 - 3 \cdot 6{,}88 - 6{,}30 = -15{,}1$$

Аналогично находим:

$$\Delta a_1 = 15{,}91 \cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad \Delta a_2 = -4{,}02 \cdot 10^{-6}$$

При 500° величины M_n будут иметь следующие значения (см. табл. 1, стр. 284):

$$M_0 = 0{,}3385; \qquad M_1 = 0{,}1459 \cdot 10^{+3}; \qquad M_2 = 0{,}066 \cdot 10^{+6}$$

Подставляя все найденные значения в уравнение (16):

$$(\lg K_p)_{500°\,\text{C}} = \frac{22\,080}{4{,}575 \cdot 773} - \frac{47{,}58}{4{,}575} + \frac{1}{4{,}575}\,[0{,}3385\,(-15{,}1) + 0{,}1459 \cdot 15{,}91 + 0{,}066\,(-4{,}02)]$$

получаем:

$$(\lg K_p)_{500°\,\text{C}} = -4{,}83 = \bar{5}{,}17$$

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. 1, 1948, стр. 264—271; 276—290; 302—309; 318—353; 369—380; 398—407; 421—437.

Капустинский А. Ф., ДАН СССР, 28, вып. 2, 140 (1940).

Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П. Количественный анализ, Госхимиздат, 1948, стр. 426—448; 454—463.

Темкин М. И., Шварцман Л. А., Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике, Усп. хим. 17, вып. 2, 259 (1948).

Малин К. М., Аркин Н. Л., Бересков Г. К., Слинько М. Г., Технология серной кислоты, Госхимиздат, 1950, стр. 386.

Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, гл. XIV и XV, Госхимиздат, 1949.

ГЛАВА VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Связь между давлением насыщенного пара P и абсолютной температурой кипения T выражается уравнением Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \qquad (1)$$

где λ — теплота парообразования (*кал/моль*);

R — универсальная газовая постоянная (1,987 *кал/моль · град*).

Если считать в сравнительно узком температурном интервале λ величиной постоянной, то при интегрировании уравнения (1) получим:

$$\ln P = -\frac{\lambda}{RT} + B' \quad \text{или} \quad \lg P = -\frac{A}{T} + B \qquad (2)$$

где постоянная $A = \frac{\lambda}{2{,}303 \cdot 1{,}987} = \frac{\lambda}{4{,}575}$; константа интегрирования $B = \frac{B'}{2{,}303}$ (величина B зависит от единиц, в которых выражено давление).

Уравнение (2) отвечает прямолинейной зависимости $\lg P$ от $\frac{1}{T}$; по углу наклона прямой можно определить теплоту парообразования, так как

$$\lambda = -4{,}575 \operatorname{tg} \alpha$$

где α — угол, образованный прямой и осью абсцисс.

Учитывая зависимость λ от T, которую можно выразить уравнением

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta a_0 T + \Delta a_1 T^2 \qquad (3)$$

при интегрировании уравнения (1) получим более точное уравнение: $P = f(T)$. Если ограничиться двумя членами правой части уравнения (3), то взаимосвязь P с T выразится уравнением

$$\lg P = -\frac{\lambda_0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta a_0}{1{,}987} \lg T + \text{const} \qquad (4)$$

Простое и в то же время точное соотношение получается при применении *метода Темкина и Шварцмана* (стр. 61) к равновесию жидкость — пар. При этом достаточно удовлетворительный результат получается при применении упрощенного выражения

$$\lg P = -\frac{\lambda_{298}}{4{,}575T} + \frac{aM_0(T)}{4{,}575} + \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}575} \qquad (5)$$

Величины $\lambda_{298} = \Delta H^0_{298}$ и ΔS^0_{298} (молярные скрытая теплота испарения и изменение энтропии при парообразовании при $T = 298{,}2$ и $P = 1$ *атм*) берут из стандартных таблиц; величину $M_0(T)$ берут из табл. 1 (стр. 284); константу a вычисляют по известному значению T при каком-либо значении P (например, при $P = 1$ *атм*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод измерения давления насыщенного пара. *Цель работы* — опытное изучение зависимости давления насыщенного пара от температуры и нахождение констант, входящих в уравнения, приведенные в теоретической части.

Для измерения давления насыщенного пара предложено много способов. Главнейшие из них могут быть разбиты на три группы:

1. *Статические методы* — основаны на непосредственном измерении давления насыщенного пара при данной температуре.

2. *Динамические методы* — основаны на определении точки кипения при различных внешних давлениях.

3. *Методы продувания* — над жидкостью пропускают ток сухого газа с такой скоростью, чтобы он успел насытиться паром этой жидкости, и затем определяют аналитически содержание пара в определенном объеме прошедшего газа; отсюда вычисляют величину давления, равного давлению над жидкостью.

Описанный ниже способ определения давления насыщенного пара легколетучей жидкости основан на динамическом методе.

Схема установки показана на рис. 18. Примерно 150 *мл* исследуемой жидкости наливают в сосуд *1*, снабженный обратным холодильником и термометром; термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Чтобы избежать перегрева жидкости, в сосуд *1* помещают стеклянные капилляры. Сосуд погружают в стеклянную банку *3* емкостью 10 *л*, наполненную водой и снабженную электронагревателем *7*.

Температура воды в банке *3* должна изменяться равномерно и в течение всего опыта не должна отличаться более чем на 2—3° от температуры жидкости в сосуде *1*.

Обратный холодильник *4* при помощи крана *5* сообщается со всей остальной системой, состоящей из ртутного манометра *6*,

дающего возможность измерять разрежение до 500 *мм* рт. ст., и двух последовательно соединенных бутылей *10* и *11* емкостью 15—20 *л* каждая, играющих роль маностата.

Разрежение в системе создается при помощи водоструйного насоса, присоединяемого через кран *14*.

Измерения целесообразно производить, переходя от максимального к минимальному разрежению в системе. С этой целью трехходовой кран *12* ставят в такое положение, при котором бутыли *10* и *11* сообщаются с двугорлой склянкой *13* и изолированы от внешней среды.

В системе создают разрежение порядка 500 *мм* рт. ст. После этого кран *12* переводят в положение, при котором бутыли *10*

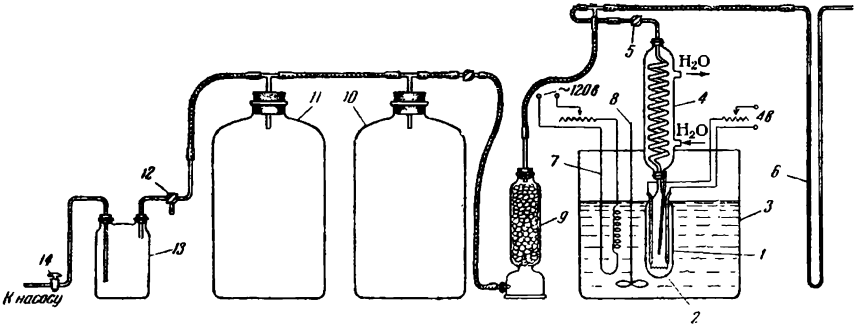


Рис. 18. Схема установки для определения давления пара легколетучих жидкостей:

1—стеклянный сосуд; *2*, *7*—электронагреватели; *3*—стеклянная банка; *4*—обратный холодильник; *5*, *12*, *14*—краны; *6*—ртутный манометр; *8*—мешалка; *9*—сушильная колонка; *10* и *11*—бутыли; *13*—двугорлая склянка.

и *11* изолированы и от внешней среды и от склянки *13*. Следует закрыть и кран *14*, ведущий к водоструйному насосу. Затем открывают кран *5* и выравнивают давление во всей системе. Далее, когда жидкость в сосуде *1* закипит, отмечают температуру кипения и показания манометра.

Так как часть термометра, выступающая из сосуда *1*, находится в соприкосновении с воздухом, то температура этой части ниже, чем измеряемая температура кипения жидкости. Вследствие этого нужно ввести поправку на выступающий столбик ртути.

Исправленная температура t' может быть рассчитана по уравнению

$$t' = t + 0{,}000156l(t - t'')$$

где t — температура, отсчитанная по термометру;

t'' — температура воздуха вблизи средней части выступающего столбика ртути;

0,000156 — постоянная величина, кажущийся коэффициент расширения ртути в оболочке из стекла.

l — число делений шкалы, занимаемых выступающим столбиком ртути;

После первого определения температуры кипения давление в системе увеличивают на 50—70 *мм* рт. ст. путем перевода крана *14* на короткий промежуток времени в положение, при котором в систему входит воздух. Определяют температуру кипения при новом давлении. Необходимо произвести пять-шесть таких измерений.

Все результаты измерения сводят в таблицу.

Барометрическое давление $P_{бар.}$	Температура кипения $t°$	Показания манометра h в *мм* рт. ст.	Давление пара $P_{пар.}=P_{бар.}-h$

На основании опытных данных по формулам, помещенным в теоретической части, вычисляют постоянные, вычерчивают график $p - T$ и график $\lg p - \frac{1}{T}$.

Для опытного измерения давления насыщенного пара можно взять ацетон, метиловый спирт, диэтиловый эфир и другие легкокипящие жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. I, Госхимиздат, 1948, стр. 206—208, 386, 388, 391—395, 441—442.

Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949, стр. 171—186.

ГЛАВА VII

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Физико-химический анализ

Введение. В практике обычно различают два метода исследования и определения свойств различных объектов. Один из них — *препаративный* — основан на выделении чистого (индивидуального) вещества, например, при помощи выпаривания, кристаллизации, возгонки, фильтрования и т. д., и на проверке его чистоты путем химического анализа. Другой — метод *физико-химического анализа* — основан на изучении зависимости между числовыми значениями свойств и составом системы и выражении результатов исследования в графической форме в виде диаграммы *свойство — состав*.

Последний метод является более общим и совершенным. При помощи его можно, не прибегая к разделению системы на ее составные части, судить на основании изучения диаграммы *свойство — состав* о свойствах системы, о характере взаимодействия ее составных частей, о наличии различных соединений и их относительной устойчивости.

Физико-химический анализ как метод исследования был впервые предложен М. В. Ломоносовым *, широко применен Д. И. Менделеевым (в работах по изучению удельных весов растворов) и разработан в самостоятельную дисциплину Н. С. Курнаковым. Этот метод широко используется для разрешения теоретических и практических задач в химической технологии, металлургии, минералогии и других областях науки и техники.

---

* В 1741 г. в «Элементах математической химии» М. В. Ломоносов писал: «Если бы ...(некоторые химики)... не гнушались поучиться священным законам геометров, ...то несомненно могли бы глубже проникнуть в таинства природы»... (М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений, т. 1, стр. 75, изд. АН СССР, 1950).

В 1752 г. во «Введении в истинную физическую химию» он предложил: «...наблюдать в чем, насколько и каким образом изменяется данное качество от перемены известной составной части, и чтобы из взаимного соответствия того и другого уясилась природа одного и истинная причина другого». (М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений, ч. II, стр. 575, изд. АН СССР, 1951).

Диаграмма плавкости. Особое значение имеет раздел физико-химического анализа, в котором изучаются плавкость, растворимость, теплоемкость и другие тепловые свойства. Наиболее важно исследование температур плавления и отвердевания (плавкости) при помощи метода *термического анализа.* Этот метод основан на изучении изменений температуры охлаждаемой (нагреваемой) системы. Результаты измерений наносят в виде *кривых охлаждения,* представляющих график зависимости температуры от времени. На основании анализа этих кривых строят *диаграммы плавкости.*

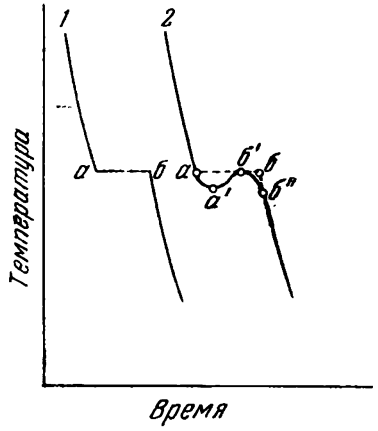


Рис. 19. Кривые охлаждения (чистое вещество):
1—теоретическая; *2*—практическая.

Диаграммой плавкости двухкомпонентной смеси является совокупность точек, изображающих в координатах *давление — температура — состав* области и границы существования твердых и жидких фаз. Обычно один из параметров предполагается постоянным, т. е. строится двухмерная диаграмма, причем для сплавов, за единичными исключениями, в качестве переменной берется температура (она откладывается вдоль оси ординат).

Состав (либо весовые, объемные или молярные доли, либо соответствующие проценты) откладывается на оси абсцисс; концы горизонтального отрезка диаграммы отвечают чистым веществам. Перемещение вдоль оси абсцисс означает возрастание концентрации того вещества, которому соответствует приближающийся конец горизонтального отрезка.

Кривые охлаждения. Скорость уменьшения температуры пропорциональна разности температур охлаждающегося вещества и окружающей среды, т. е. определяется уравнением

$$-\frac{dt_{\text{вещ.}}}{d\tau} = k(t_{\text{вещ.}} - t_{\text{среды}}) \qquad (1)$$

где t — температура;
τ — время;
k — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (1) следует, что кривая охлаждения выпукла к оси τ; на практике она близка к прямой линии.

Кристаллизация расплавленного вещества, подвергнутого *медленному* охлаждению, вызывает температурную остановку,

так как выделяющаяся теплота отвердевания компенсирует отвод теплоты. Поэтому на кривой охлаждения происходит резкое изменение углового коэффициента (кривая *1*, рис. 19). Моменту выделения первого кристалла отвечает точка *а*.

Длительность температурной остановки и тем самым размер горизонтального участка на кривой охлаждения зависит от количества вещества и от скорости отвода теплоты. При исчезновении последней капли жидкости (точка *б* на кривой *1*, рис. 19) температура вновь начнет падать, так как с этого момента потеря теплоты в окружающую среду уже ничем не возмещается.

На практике обычно происходит переохлаждение и неравномерное распределение температур по объему, поэтому горизонтальный участок превращается на действительной кривой в криволинейный участок (*аа'б'б''* на кривой *2*, рис. 19).

2. Правило фаз

Введение. Если ничтожно малое воздействие на термодинамическую систему вызывает в ней ничтожно малое изменение, причем перемена знака воздействия приводит к перемене знака происходящего изменения, то говорят, что система находится в состоянии *истинного термодинамического равновесия*. Если же не всякое достаточно малое воздействие приводит к указанному результату, то говорят о *метастабильном равновесии*. Примером первого служит лед и вода при температуре 0°, примером второго — переохлажденная жидкость.

Примем, что рассматриваемые равновесные системы подвержены действию только температуры и давления, т. е. другие внешние факторы (например, электрическое или магнитное поле) отсутствуют и что размеры составных частей системы достаточно велики для того, чтобы можно было пренебречь поверхностной энергией.

Фаза. *Фазой называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по всем физическим и химическим свойствам (независящим от количества)*. В гетерогенной системе фазы отделены друг от друга физическими поверхностями раздела, в которых происходит скачкообразное изменение свойств. Система считается однофазной и в тех случаях, когда ее макроскопические свойства от точки к точке меняются непрерывно.

Примером однофазной системы служит воздух, примерами многофазных систем — смесь кипящей воды и ее насыщенного пара, насыщенный раствор соли, находящийся в равновесии с избытком соли и парами воды, и т. д.

Компонент. *Компонентами (независимыми компонентами) называются индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной системы*

Число компонентов (K) равно наименьшему числу изменяющихся независимо друг от друга составных частей системы, при помощи которых можно математически, т. е. посредством уравнений, выразить состав каждой фазы. Следовательно, выбор веществ в качестве компонентов связан с известным произволом, но число их — определенное. Поэтому важно не то, *какие* вещества считать компонентами, а то, *сколько* их в системе. Примером однокомпонентной системы служит вода, двухкомпонентной — раствор хлористого натрия в воде, трехкомпонентной — иод, распределенный между водой и бензолом, и т. д.

Одна и та же система в зависимости от условий может содержать различное число компонентов. Если вещества не взаимодействуют, а фазы имеют различный состав, т. е. число ограничений q равно нулю, то количество компонентов K равно числу веществ R. В обратном случае K меньше R на число ограничений, равных (при взаимодействии) числу независимых реакций, в случае же тождественого состава фаз — величине $R - 1$. Так, смесь NH_3, HCl и NH_4Cl при очень низкой температуре будет трехкомпонентной системой. Если же температура достаточно высока, то возникает взаимодействие *

$$NH_4Cl(тв.) = NH_3(г) + HCl(г)$$

и система становится двухкомпонентной, так как $q = 1$. Действительно, выбрав в качестве компонентов любые два соединения, получим третье сложением ($NH_4Cl = NH_3 + HCl$) или вычитанием ($NH_3 = NH_4Cl - HCl$ или $HCl = NH_4Cl - NH_3$). Тот же результат будет и при диссоциации NH_4Cl (тв.) в атмосферу NH_3 (или HCl) или же при частичном удалении из системы одного из продуктов диссоциации.

Если же, наконец, рассматриваемая система получается в результате нагревания NH_4Cl(тв.) или взаимодействия NH_3 и HCl, взятых в *стехиометрическом* соотношении, то она будет вести себя как однокомпонентная; в данном случае, помимо уравнения взаимодействия между веществами, появится дополнительное ограничение

$$N_{NH_3} = N_{HCl}$$

что приводит к тождественному составу твердой фазы и смеси аммиака и хлористого водорода, т. е. газообразной фазы.

Степени свободы. Состояние системы характеризуется совокупностью термодинамических параметров — давлением, температурой, концентрациями. *Независимые термодинамические параметры фаз равновесной системы, которые могут принимать*

* Здесь и в дальнейшем приняты следующие обозначения: (тв.) — твердое вещество; (ж) — жидкость; (г) — газ; N — молярная доля.

в некотором интервале произвольные значения без исчезновения старых и без образования новых фаз, называются термодинамическими степенями свободы. Число степеней свободы называется *вариантностью* системы.

По числу степеней свободы (f) системы разделяются на *безвариантные* ($f=0$), *одновариантные* ($f=1$), *двухвариантные* ($f=2$) и т. д.

Поясним это понятие примерами. Если имеется однокомпонентная и однофазная система, то производимые независимо друг от друга изменения давления и температуры (разумеется, в пределах существования данной фазы) не вызовут изменения природы системы; иначе говоря, для определения любых ее свойств (например, объема) достаточно указать величины температуры и давления. Поэтому говорят, что эта система является двухвариантной. Если же изучается однокомпонентная двухфазная система, например смесь насыщенного пара и кипящей жидкости, то говорят, что она является одновариантной системой, так как для определения ее свойств достаточно указать один параметр. Действительно, давление пара будет однозначно определяться температурой, или же, что одно и то же, — температура кипения будет зависеть только от давления. Следовательно, в такой системе возможность произвольного изменения давления и температуры исключена.

Правило фаз. Связь между числом фаз, числом компонентов и числом степеней свободы для любых изолированных систем, находящихся в термодинамическом равновесии, выражается *правилом фаз Гиббса* (*законом равновесия фаз*), которое в общем случае может быть представлено уравнением

$$f = R - q - \Phi + n = K - \Phi + n \qquad (2)$$

где f — число степеней свободы;
R — число веществ;
q — число ограничений;
K — число компонентов;
Φ — число фаз;
n — число одинаковых для всех фаз параметров.

Так как мы будем рассматривать системы, подверженные действию только температуры и давления, т. е. $n=2$, то

$$f = R - q - \Phi + 2 \qquad (3)$$

При постоянном давлении (или постоянной температуре) это уравнение примет вид

$$f = R - q - \Phi + 1 \qquad (4)$$

В последнем случае говорят об *условной вариантности* системы. В дальнейшем рассматриваются именно такие системы

Рассмотрим в свете правила фаз систему $NH_4Cl + NH_3 + HCl$. При очень низких температурах в этой системе будут три кристаллические фазы, взаимодействие между которыми исключено; поэтому в соответствии с уравнением (3) $f = 3 - 0 - 3 + 2 = 2$. То же будет и при достаточно высоких температурах, так как, хотя система станет двухкомпонентной, но уменьшится также и число фаз ($f = 3 - 1 - 2 + 2 = 2$). Полученный результат означает, что для определения давления в системе (давление диссоциации NH_4Cl) надо указать температуру и концентрацию газообразной фазы.

Если же газообразная фаза получается только за счет диссоциации NH_4Cl(тв.), то $f = 3 - 2 - 2 + 2 = 1$ (так как на систему накладывается два ограничения — химическое взаимодействие и одинаковый состав фаз). Это означает, что давление диссоциации будет зависеть только от температуры.

3. Полностью смешивающиеся жидкости

Идеальные растворы. Если компоненты *А* и *Б* жидкой смеси обладают близкими свойствами (сходное строение молекул и близкие молекулярные веса, одинаковая полярность, близость внутреннего давления и критического давления и т. д.), то можно считать одинаковыми и силы взаимодействия F между их молекулами, т. е.

$$F_{A-A} = F_{B-B} = F_{A-B}$$

Образование в этом случае смеси при любых соотношениях между компонентами не сопровождается изменением объема и тепловым эффектом, т. е.

$$\Delta V = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H = 0$$

При этом предполагают, что изменение состава раствора не приведет к образованию новой фазы (например, к кристаллизации одного из компонентов). Такие растворы называются *идеальными*. К ним можно отнести смеси оптических изомеров (например, амилового спирта) и смеси компонентов, отличающихся по изотопному составу (например, H_2O—D_2O); к ним приближаются также смеси изомеров (например, *н*-C_5H_{12} — *изо*-C_5H_{12}) и гомологов (например, C_6H_{14}—C_7H_{16}).

Давление пара над раствором зависит от температуры и состава раствора (система двухвариантная), а при $t = \text{const}$ — только от состава. Над идеальным раствором общее давление пара является линейной функцией состава. Это обусловлено тем, что во всем интервале концентраций раствор подчиняется закону Рауля, который гласит, что *парциальное давление пара* (p_i) *компонента идеального раствора равно произведению давления*

пара чистого компонента (p_i^0) *на его молярную долю в растворе* ($N_i^{ж}$), т. е.

$$p_A = p_A^0 \cdot N_A^{ж} \tag{5}$$

и

$$p_Б = p_Б^0 \cdot N_Б^{ж}. \tag{6}$$

В этой формулировке закон Рауля относится к низким давлениям.

Найдем состав пара: если давление невелико, то в соответствии с *законом Дальтона*

$$P = p_A + p_Б \tag{7}$$

или

$$\left.\begin{aligned} p_A &= P \cdot N_A^{г} \\ \text{или} \\ N_A^{г} &= \frac{p_A}{P} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

и

$$\left.\begin{aligned} p_Б &= P \cdot N_Б^{г} \\ \text{или} \\ N_Б^{г} &= \frac{p_Б}{P} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

где P — общее давление над раствором;

$N_A^{г}$ и $N_Б^{г}$ — молярные доли компонентов A и $Б$ в паре.

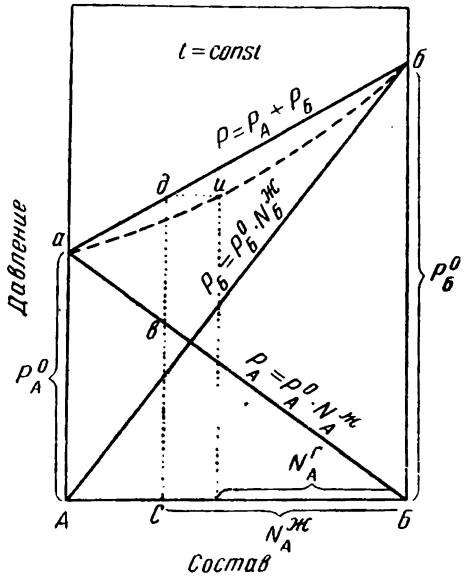


Рис. 20. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава (Идеальный раствор).

Зависимость парциальных и общего давлений от состава раствора представлена на рис. 20.

Для отыскания состава пара, отвечающего данному составу жидкости, надо через точку, соответствующую давлению пара жидкости при данном составе, провести горизонтальную линию (так как пар и жидкость при равновесии будут иметь одинаковые температуру и давление). Затем из точки на оси абсцисс, координаты которой определяются по уравнению (8) или (9), следует восстановить перпендикуляр (рис. 20). Соединив полученные таким образом точки, строим кривую (*аиб*), выражающую состав насыщенного пара (на всех подобных чертежах эта кривая изображается жирным пунктиром). Кривые, характеризующие составы сосуществующих фаз, делят диаграмму на три части. Под кривой *аиб* сухого насыщенного пара находится

область перегретого пара, над кривой *адб* кипящей жидкости — область жидкости, между кривыми — влажный пар.

Из сопоставления уравнений (6) и (9) следует, что *пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, богаче тем веществом, прибавление которого к жидкости повышает давление пара над ней (первый закон Коновалова).*

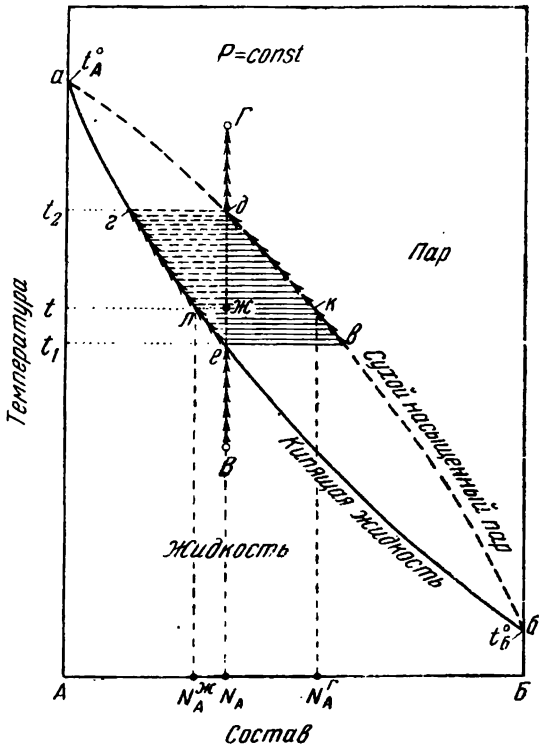


Рис. 21. Диаграмма температура — состав.

Так как при исследованиях равновесия *жидкость — пар* в качестве переменной чаще принимают температуру, то целесообразно рассмотреть также диаграмму равновесия жидкость — пар в системе координат *температура — состав* (при $P = \text{const}$) (рис. 21). Такую диаграмму можно построить на основании ранее рассмотренной изотермической диаграммы давление — состав, если на нее нанесено несколько изотерм. Точки пересечения изобары с изотермическими петлями дадут составы пара и жидкости в зависимости от температуры.

Вид диаграммы *температура — состав* определяется следующими соображениями. При данном давлении более летучий компонент будет обладать меньшей температурой кипения. Таким образом, точки *а* и *б* соответствуют температурам кипения (конденсации) чистых веществ. Нижние кривые характеризуют состав кипящей жидкости, верхние — состав насыщенного пара; ниже первой кривой — жидкая фаза, выше второй — перегретый пар, а между ними — смеси кипящей жидкости и насыщенного пара. Изотермы пересекают гетерогенную область в точках, отвечающих составам равновесных фаз (например, *л* и *к*) *.

* Линии, которые подобно прямой *лк* соединяют составы двух равиовесных фаз, называются *связующими прямыми* или *коннодами.*

Более подробный анализ диаграммы температура — состав будет дан ниже (стр. 100—101).

Неидеальные растворы. Отклонения от идеальности обусловлены как физическими, так и химическими причинами. К ним относятся дипольные взаимодействия, поляризация, различная интенсивность ван-дер-ваальсовских сил, а также ассоциация, диссоциация и сольватация. Все эти взаимодействия настолько переплетаются, что трудно предугадать суммарный результат. Однако преобладание одной из форм взаимодействия позволяет произвести классификацию растворов по признаку отрицательного и положительного отклонения от закона Рауля.

Если $F_{А-А}<F_{А-Б}>F_{Б-Б}$, то имеется стремление к взаимодействию, которое вызывает повышение растворимости. Образование растворов сопровождается выделением теплоты. Поэтому теплота парообразования компонента раствора оказывается большей, чем чистого компонента. Это затрудняет парообразование, т. е. понижает давление пара. Депрессия, вызванная растворением, преобладает над увеличением давления, вызванным прибавлением второго вещества. В этом случае говорят об отрицательном отклонении от закона Рауля (рис. 22). Образование раствора, как правило, сопровождается уменьшением объема.

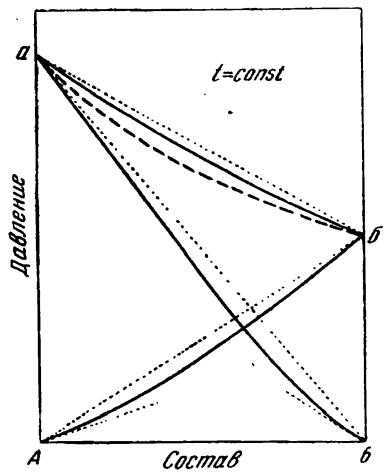


Рис. 22. Зависимость общего и парциального давлений пара от состава. Неидеальный раствор. (Отрицательное отклонение от закона Рауля).

Если $F_{А-А}>F_{А-Б}<F_{Б-Б}$ $\left[\text{точнее } F_{А-Б}<\frac{1}{2}(F_{А-А}+F_{Б-Б})\right]$, то процесс растворения протекает с поглощением тепла. Это приводит к уменьшению теплоты парообразования, т. е. облегчает испарение. Одинаковые молекулы стремятся к ассоциации. Растворимость по сравнению с идеальной понижается (однако попрежнему растворимость наблюдается при любых соотношениях между компонентами). Увеличение давления преобладает над депрессией, что приводит к повышению летучести, т. е. давление пара при том же составе оказывается больше, чем у идеального раствора (рис. 23). В этом случае говорят о положительном отклонении от закона Рауля. Образование раствора, как правило, сопровождается увеличением объема. В обоих слу-

чаях диаграмма температура — состав будет аналогична диаграмме, изображенной на рис. 21. Если отклонения от идеальности велики, то длина прямолинейных отрезков на изотермах *давление пара — состав* сокращается. При отрицательном отклонении на изотермах появляется минимум (рис. 24), при положительном отклонении — максимум (рис. 26). Так как минимум давления пара отвечает максимальной температуре кипения, а максимуму давления пара — минимум температуры кипения, то на изобарах температура—состав появится соответственно максимум (рис. 25) и минимум (рис. 27).

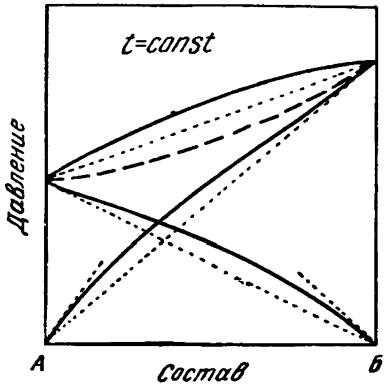


Рис. 23. Зависимость общего и парциального давлений пара от состава. Неидеальный раствор.

(Положительное отклонение от закона Рауля).

В точках минимального и максимального давления пара (или соответственно максимальной и минимальной температуры кипения) состав жидкости совпадает с составом равновесного с ней пара (второй закон Коновалова).

Минимум или максимум имеет место не только в случае, когда оба вещества обладают значительно отличающимися свойствами, но и в случае сходных веществ, когда давления их паров почти одинаковы, и поэтому ничтожно малое отклонение от линейности приводит к появлению минимума или максимума.

Второй случай будет отличаться от первого тем, что точка, отвечающая составу раствора, над которым давление пара минимальное или максимальное (точка *в*), лежит в средней области концентрации, в то время как в первом случае она сдвинута в сторону избытка менее летучего (при наличии минимума) или более летучего вещества (при наличии максимума).

Закон Генри. В реальных растворах пропорциональность между давлением пара и составом раствора соблюдается лишь при малых (теоретически бесконечно малых) концентрациях, причем вещества, находящиеся в избытке, подчиняются закону Рауля, а находящиеся в меньшем количестве — *закону Генри*, согласно которому

$$p_i = K_i N_i^{ж} \qquad (10)$$

где p_i — парциальное давление;
K_i — константа Генри;
$N_i^{ж}$ — молярная доля вещества в жидкой фазе *.

* Переписав уравнение (10) в виде $N_i^{ж} = K_i^{-1} \cdot p_i$, получим наиболее принятую формулировку этого закона: *концентрация растворенного газа пропорциональна его давлению.*

В законе Генри, справедливом в приведенной записи при небольших давлениях, константа пропорциональности, в отличие от уравнений (5) и (6), не может быть найдена экстраполяцией, так как этот закон строго применим только для бесконечно разбавленного раствора и экстраполяция его на большие концентрации, а тем более до $N_i^{ж} = 1$, недопустима.

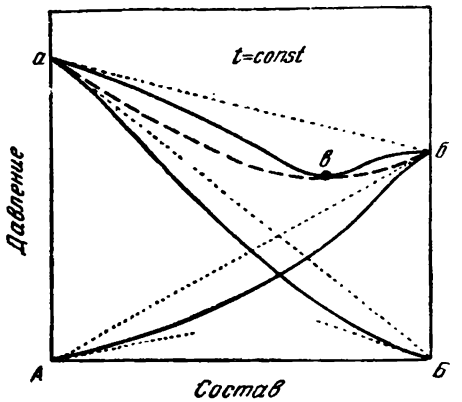


Рис. 24. Зависимость общего и парциального давлений пара от состава. Неидеальный раствор.

(Отрицательное отклонение от закона Рауля с минимумом давления пара).

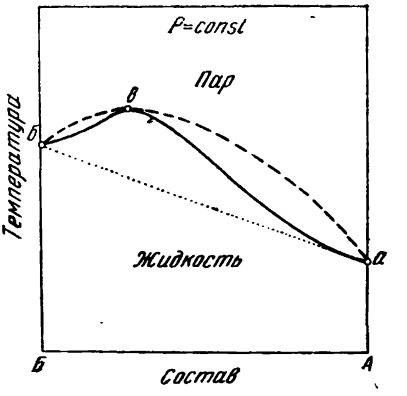


Рис. 25. Диаграмма температура — состав.

(Случай максимума температуры кипения).

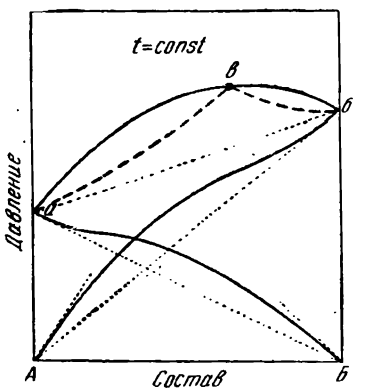


Рис. 26. Зависимость общего и парциального давлений пара от состава. Неидеальный раствор.

(Положительное отклонение от закона Рауля с максимумом давления пара).

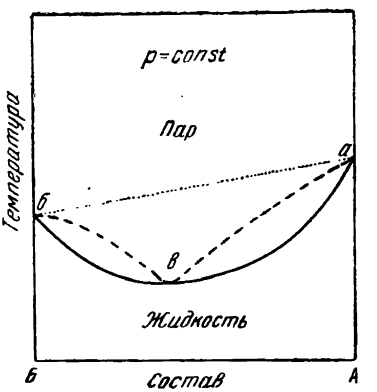


Рис. 27. Диаграмма температура — состав.

(Случай минимума температуры кипения).

В соответствии с уравнениями (10) и (5) [или (6)] экспериментальные данные для давления пара вещества, концентрация которого мала, отвечают прямой линии, не совпадающей с линией идеального раствора, в то время

как для вещества, находящегося в избытке, давление пара выражается прямой, совпадающей с идеальной (рис. 22—24, 26).

При уменьшении интервала неидеальности прямолинейные отрезки увеличиваются и в пределе сливаются в одну прямую (см. рис. 20). Тогда константа K_i в уравнении (10) приобретает физический смысл давления пара соответствующего вещества, т. е. это уравнение совпадает с уравнениями (5) и (6).

Правило рычага. При помощи фазовой диаграммы можно определить не только составы равновесных фаз, но и количественное соотношение между ними.

Рассмотрим изобарное нагревание жидкости состава B (рис. 21). При t_1 образуется первый пузырек пара (состава *в*). Если продолжить нагревание закипевшей жидкости, не отводя от нее пара, то постепенно выделяющиеся пузырьки пара становятся богаче менее летучим компонентом, так как новые порции пара будут выделяться из жидкости, обогащающейся компонентом *Б*.

В момент достижения t_2 исчезнет последняя капля жидкости (состава *г*). Таким образом, состав кипящей жидкости будет меняться вдоль кривой *елг*, а состав сухого насыщенного пара — вдоль кривой *вкд*.

Если нагревание прекратить при температуре t_1, то первоначально гомогенная смесь окажется распавшейся на жидкость состава *л* ($N_A^{ж}$) и пар состава *к*($N_A^{г}$). Найдем соотношение между количеством обеих фаз. Допустим, что нагреванию подверглось g килограммов смеси. Тогда из уравнения

$$g \cdot N_A = g^{ж} \cdot N_A^{ж} + g^{г} \cdot N_A^{г}$$

выражающего распределение вещества между жидкостью и паром, следует, что

$$g^{ж} = \frac{g\,(N_A - N_A^{г})}{N_A^{ж} - N_A^{г}} \quad \text{и} \quad g^{г} = \frac{g\,(N_A^{ж} - N_A)}{N_A^{ж} - N_A^{г}}$$

откуда

$$\frac{g^{г}}{g^{ж}} = \frac{N_A^{ж} - N_A}{N_A - N_A^{г}} \tag{11}$$

т. е.

$$\frac{\text{количество пара}}{\text{количество жидкости}} = \frac{\text{отрезок } лж}{\text{отрезок } жк}$$

Из рис. 21 наглядно видно, каким образом меняется соотношение между количеством жидкости и пара по мере нагревания или охлаждения в интервале температур t_1—t_2.

Если представить связующую прямую *лк* в виде рычага первого рода (с точкой опоры в *ж*) *, то рычаг будет в равновесии при условии, что массы $g^{г}$ и $g^{ж}$, укрепленные на его концах, отвечают выведенному соотношению. Поэтому уравнение (11) и получило название *правила рычага.*

Это правило применяется для составления материального баланса в любой гетерогенной системе (в том числе и однокомпонентной).

4. Ограниченно смешивающиеся жидкости

Введение. Весьма значительное положительное отклонение от идеальности раствора приводит к нарушению гомогенности — обе жидкости оказываются взаимно растворимыми только до определенного предела. Поэтому, если к первой жидкости прибавлять вторую, то в конце концов образуется насыщенный раствор; то же произойдет и при прибавлении второй жидкости к первой. При переходе от чистых веществ к растворам давление пара будет непрерывно изменяться, но над обоими насыщенными растворами оно будет одинаковым, независимо от того, каковы их концентрации и какова относительная летучесть чистых жидкостей.

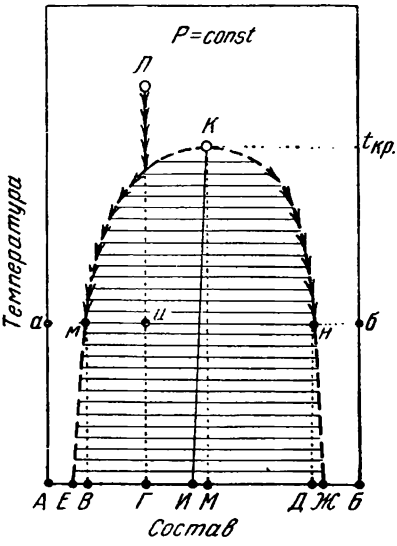


Рис. 28. Диаграмма температура — состав для ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической точкой.

Равенство давлений над сопряженными растворами, впервые экспериментально показанное Д. П. Коноваловым (1881), называется *правилом Коновалова.*

Диаграмма температура — состав. Возьмем жидкости *А* и *Б* (рис. 28) и будем (при $t = \text{const}$) приготовлять промежуточные смеси с различным количественным соотношением между ними, но так, чтобы общая масса системы оставалась неизменной.

---

* Одна точка не может характеризовать две фазы, отличающиеся по составу. Поэтому точки, подобные *ж*, будем называть *точками системы*, в отличие от *фазовых точек* (например, *к*, *л*, *д* и *е*).

Для перемещения от вертикали *Аа* до вертикали *Бб* необходимо одновременно с прибавлением жидкости *Б* отбирать соответствующее количество жидкости *А*. В этом процессе давление над раствором будет изменяться вплоть до образования насыщенного раствора *Б* в *А* (точка *м*). Так как растворимость при постоянных температуре и давлении в соответствии с правилом фаз есть величина постоянная, то дальнейшее прибавление *Б* к *А* не вызовет изменения состава раствора *Б* в *А*, а приведет лишь к образованию сопряженного насыщенного раствора *А* и *Б* (состава *н*).

По мере прибавления *Б* соотношение между сопряженными растворами будет изменяться: количество слоя состава *Д*(*н*) будет возрастать, а количество слоя состава *В*(*м*) уменьшаться *. Так, если количество *А* и *Б* в обеих фазах определяется точкой системы *Г*(*и*), то раствора состава *В* будет примерно в 3 раза больше, чем раствора состава *Д*, так как согласно правилу рычага

$$\frac{\text{количество раствора } В}{\text{количество раствора } Д} = \frac{\text{отрезок } ин}{\text{отрезок } ми}$$

Когда в результате дальнейшего увеличения концентрации *Б* соотношение между *А* и *Б* будет отвечать точке *н*, то в равновесии с раствором *Д* окажется последняя (теоретически бесконечно малая) капля раствора *В*. Этот раствор исчезает (его плечо становится равным нулю), и дальнейшее прибавление *Б* приведет к образованию ненасыщенного раствора *А* в *Б*, что вызывает изменение давления: с исчезновением одной из фаз система становится двухвариантной, т. е. при $t = \text{const}$ давление будет изменяться в зависимости от состава.

Закончив процесс в точке *б*, будем иметь в системе давление $p^0_Б$.

Анализ изменения свойств системы в процессе прибавления *А* к *Б* после изложенного не вызовет затруднений.

Влияние температуры на растворимость. При повышении температуры фазовые точки *м* и *н* поднимаются и сближаются (так как увеличивается взаимная растворимость жидкостей). Уменьшение разницы в составах сопряженных растворов объясняется тем, что процессы растворения *Б* в *А* и *А* в *Б* эндотермичны, т. е. дифференциальные теплоты растворения положительны; вследствие этого нагревание благоприятствует растворению. Кривые *ЕмК* и *ЖнК* характеризуют влияние температуры на растворимость соответственно *Б* в *А* и *А* в *Б*. При некоторой

* Из правила фаз следует, что при наличии двух жидких фаз и одной парообразной двухкомпонентная система будет одновариантной. Поэтому при фиксированной температуре давление и состав трех фаз, а тем самым и их свойства, будут также фиксированы.

температуре ($t_{кр.}$) состав сопряженных растворов совпадает. С ростом температуры связующая прямая поднимается и сокращается; при $t = t_{кр.}$ она превращается в точку.

Точка, в которой оба раствора тождественны по составу, т. е. получается одна жидкая фаза, называется *критической точкой растворения* или *точкой Алексеева* *. В этой точке вследствие тождества состава жидких фаз $g = 1$; поэтому при $P = \text{const}$ $f = 2—1—2 + 1 = 0$, т. е. система будет условно безвариантной **.

При $t \geqslant t_{кр.}$ оба компонента смешиваются в любом соотношении.

Таким образом, часть диаграммы, ограниченная кривой *ЕКЖ*, отвечает области расслоения, а часть, находящаяся вне кривой, — гомогенной системе. Поэтому при нагревании смесь состава *В* до температуры *аб* будет двухслойной, а при более высокой температуре станет однородной. То же будет наблюдаться и для состава *Д*, с той только разницей, что в первом случае нагревание приведет к уменьшению количества раствора *А* в *Б* и к исчезновению этого раствора в точке *м*; во втором же случае при нагревании будет уменьшаться количество раствора *Б* в *А*; этот раствор исчезнет в точке *н*. Если же взять смесь состава *М*, то при нагревании оба слоя исчезнут одновременно (в точке *К*); при этом в процессе нагревания граница раздела между фазами будет перемещаться (если кривые *ЕмК* и *ЖнК* не будут асимметричны).

Наоборот, при охлаждении однородная смесь распадается на два раствора. Изменения состава растворов и соотношение между растворами изображены на рис. 28, на котором показан также процесс охлаждения смеси состава *Л* до температуры *аб* («елочкой» показан состав сопряженных фаз).

В. Ф. Алексеев установил (1885), что если разделить связующие прямые пополам, то точки деления ложатся на прямую линию (*ИК* на рис. 28).

Правило Алексеева позволяет восполнить экспериментальные данные по взаимной растворимости жидкостей, а также найти состав в критической точке по известному значению $t_{кр.}$. Оно приближенно и точнее соблюдается при выражении состава в весовых процентах.

Система с нижней критической точкой. В тех случаях, когда проявляется стремление к химическому взаимодействию, взаимная растворимость жидко-

* В. Ф. Алексеевым описаны рассматриваемые системы, выработана экспериментальная методика их изучения и открыто существование критической точки растворения (1875—1886).

** При изменении давления точка *К* будет смещаться по вертикали и по горизонтали, так как летучести *А* и *Б* являются *различными* функциями давления.

стей с повышением температуры уменьшается. Такие системы (например, триэтиламин — вода, диэтиламин — вода, β-коллидии — вода и др.) обладают нижней критической точкой.

Наличие систем как с верхней, так и с нижней критическими точками дает возможность предположить существование систем, изучение которых в достаточно широком температурном интервале приведет к обнаружению обеих критических точек. Действительно, такие системы были найдены. К ним, например, относятся системы никотин — вода, метил-2-пиперидин — вода, глицерин — *м*-толуидии * и др.

Можно предположить, что кривая растворимости для любой пары ограничено растворимых жидкостей должна быть замкнута. Тогда отсутствие нижней критической точки можно объяснить кристаллизацией одного из компонентов (стр. 116), а отсутствие верхней критической точки — кипением или же достижением критической точки равновесия жидкость — пар. Если интервал между этой точкой и точкой отвердевания невелик, то возможно отсутствие критических точек растворения. Примером может служить смесь воды с диэтиловым эфиром: при $t = -3{,}83°$ начинается кристаллизация и водный слой исчезает; при $t = 201°$ исчезает эфирный слой, так как достигается критическая точка для этой фазы.

5. Диаграммы состояний расплавов (диаграммы плавкости)

Введение. Твердые смеси разделяются на системы, компоненты которых: 1) образуют смешанные кристаллы (твердые растворы или изоморфные смеси), 2) совершенно нерастворимы (неизоморфные смеси) и 3) ограниченно растворимы.

Так как при температурах кристаллизации давление насыщенного пара, как правило, ничтожно мало, то в условиях опытов, проводимых при атмосферном давлении, можно пренебречь наличием пара. Поэтому будем считать, что диаграммы плавкости относятся к неизмененному давлению, т. е. состояние изучаемых систем определяется только температурой; это означает, что применение правила фаз будет связано с условной вариантностью изучаемой системы. Следует отметить, что изменение давления даже в несколько атмосфер приводит к расхождению, которое лежит в пределах ошибок опытных данных (см. стр. 107).

Наряду с диаграммами будем строить кривые охлаждения с примерным учетом материального баланса по различным стадиям процесса, причем примем, что во всех рассматриваемых случаях берется одинаковое количество веществ.

Примем также, что переохлаждение исключено, т. е. охлаждение протекает равномерно.

Изоморфные смеси. Изоморфные смеси образуют вещества со сходным строением атомов, с близкими по величине атомными радиусами и кристаллическими решетками одинакового или близкого строения. Поэтому оба вещества при любом соотношении между ними кристаллизуются совместно, т. е. образуют твердый раствор.

* Последняя смесь удобна для изучения, так как для нее область ограниченной растворимости лежит в пределах 6,7—120°.

Диаграмма плавкости изоморфной смеси изображена на рис. 29. Точки *а* и *е* отвечают температурам кристаллизации чистых веществ, кривая *абвге* — началу отвердевания расплава, а кривая *акзие* — концу отвердевания. Выше первой кривой находится область жидкой фазы, ниже второй — область твердой фазы, а между ними — смесь жидкой и твердой фаз.

При охлаждении смеси *2* в точке *г* появляется первый кристаллик состава *и*. Жидкость, теряя больше *Б*, чем *А*, обогащается легкоплавким компонентом; поэтому температура ее отвердевания понижается (по кривой *гб*), и состав твердой фазы изменяется соответственно по кривой *ик*. По мере понижения

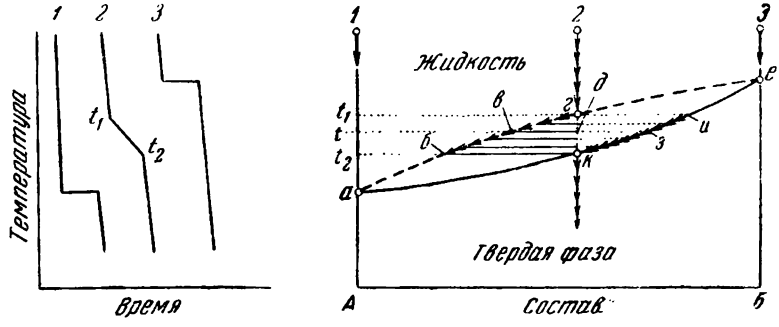


Рис. 29. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения изоморфной смеси.

температуры (начиная с t_1) охлаждение замедляется, процентное содержание твердой фазы растет; так, при t в системе будет $\frac{вд}{вз} \cdot 100\%$ твердого расплава. При t_2 отвердевает последняя капля расплава (состава *б*) с образованием кристаллика состава *к*; после этого происходит охлаждение твердого раствора.

Из изложенного следует, что свойства изоморфных смесей аналогичны свойствам полностью смешивающихся жидких смесей (стр. 94); это наглядно видно из сопоставления рис. 29 с рис. 21. Действительно, с термодинамической точки зрения они не различаются. Изоморфные смеси подчиняются правилу, являющемуся аналогом первого закона Коновалова; при наличии максимума и минимума на диаграмме плавкости соблюдается правило, аналогичное второму закону Коновалова.

Однако если охлаждение будет недостаточно медленным, то процесс кристаллизации не приведет к равновесной системе, так как в равновесии с расплавом будут только вновь образовавшиеся (поверхностные) кристаллы.

Диаграммы плавкости неизоморфных веществ. Компоненты неизоморфных смесей не образуют твердых растворов; поэтому

отвердевание расплава начинается с кристаллизации одного из них. Лишь для единичных составов (*эвтектические смеси*) происходит одновременная кристаллизация обоих веществ. Поэтому в твердом состоянии неизоморфные смеси неоднородны, т. е. состоят из двух фаз.

Для неизоморфных систем характерно наличие минимальной температуры кристаллизации, отвечающей *эвтектической точке*.

Диаграмма *температура — состав* для простейшего случая, когда вещества не образуют химического соединения, изображена на рис. 30. Точки *а* и *б* соответствуют температурам плавления (отвердевания) чистых веществ. При охлаждении расплавов,

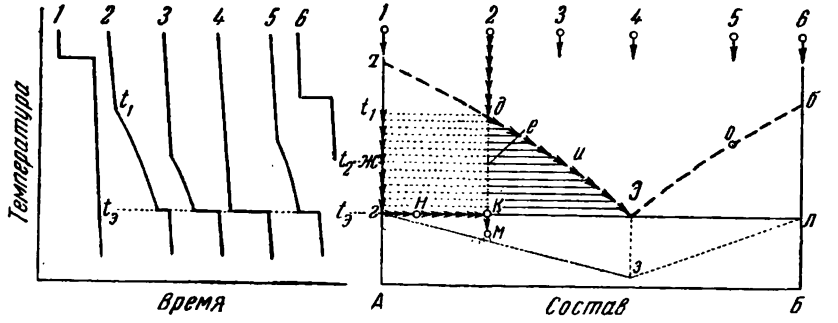


Рис. 30. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения неизоморфных смесей.

более богатых *А*, чем эвтектическая смесь *Э*, в точках на кривой *аЭ* начинается кристаллизация *А*. Наоборот, при нагревании твердых смесей указанных составов на кривой *аЭ* исчезает *последний* кристаллик *А*. Вдоль кривой *бЭ* то же происходит в отношении вещества *Б*. Кривые *аЭ* и *бЭ* сходятся в эвтектической точке *Э*. В этой точке из жидкой смеси кристаллизуются одновременно оба вещества.

Все поле диаграммы делится на четыре области: выше *аЭб* — жидкая фаза, ниже *гЭд* — твердая фаза (смесь кристаллов *А* и *Б*), а между этими линиями, т. е. в областях *аЭг* и *бЭд*, равновесные смеси кристаллов *А* и *Б* с расплавами, насыщенными веществами. Состав последних определяется путем проведения связующих прямых (изотерм) до пересечения с соответствующими кривыми, а соотношение между фазами — по правилу рычага.

Так как кривые *аЭ* и *бЭ* отвечают насыщенным растворам (расплавам), то их можно рассматривать как геометрическое место точек, совокупность которых выражает при данном давлении взаимную растворимость веществ (соответственно *А* в *Б* и *Б* в *А*) при различных температурах.

Зависимость растворимости от температуры определяется *уравнением И. Ф. Шредера*

$$\lg N = \frac{\lambda_{пл.}}{4{,}575} \cdot \frac{T - T_{пл.}}{T T_{пл.}} \qquad (12)$$

Это уравнение является точным при условии, если: а) раствор идеален в интервале концентраций от молярной доли $N = 1$ до N, и из него кристаллизуется чистое вещество; б) молярная теплота плавления данного вещества $\lambda_{пл.}$ остается постоянной в пределах от его точки плавления $T_{пл.}$ до той температуры T, при которой его растворимость равна N.

Если указанные условия соблюдаются при всех концентрациях, то совместным решением уравнения Шредера для двух компонентов можно определить координаты эвтектической точки.

Следовательно, в идеальном растворе кривая равновесия *твердый компонент — насыщенный раствор* является логарифмической кривой.

Для очень разбавленных растворов это уравнение преобразуется в уравнение (1) (стр. 37): согласно последнему температура кристаллизации будет уменьшаться пропорционально концентрации растворенного вещества, т. е. зависимость между температурой отвердевания и составом будет линейной.

Эвтектика. Если взяты расплавы, отличающиеся по составу, то кристаллизация начнется при различных температурах. Однако закончится она независимо от состава исходной жидкой смеси при одной и той же температуре: последняя капля жидкости будет отвердевать в точке *Э*. Если же подвергнуть нагреванию твердые смеси различных составов, то конец плавления будет наблюдаться при различных температурах (совпадающих с температурами начала отвердевания для жидких расплавов тех же составов); однако, независимо от состава смеси, плавление начнется при $t_Э$, причем жидкая фаза будет иметь состав *Э*.

Таким образом, понятия — температура плавления и температура кристаллизации будут синонимами только для чистых компонентов и эвтектической смеси.

Если в системе отсутствует пар, т. е. если $p_{внешн.} < p_{пара}$, но давление не фиксировано, то при изменении давления точка *Э* начнет перемещаться.

Для решения вопроса о том, как будут меняться состав и температура отвердевания эвтектики с давлением, воспользуемся принципом подвижного равновесия. Плавление эвтектики чаще сопровождается увеличением объема (немногочисленными исключениями являются *кристаллогидраты*, так как лед плавится с расширением). Поэтому с ростом давления температура кристаллизации эвтектики повышается, причем последняя обогащается тем компонентом, для которого кривая плавления возрастает с давлением медленнее, т. е. для которого $\frac{dt}{dp}$ меньше.

Естественно, что значительное смещение эвтектической точки произойдет только при большом увеличении давления, так как переход твердой фазы в жидкую сопровождается незначительным изменением объема. По исследованию Н. А. Пушина и И. В. Гребенщикова при повышении давления с 1 до 2 000 *атм* молярная доля дифенила в эвтектической смеси с уретаном изме-

няется с 0,39 до 0,05, а температура плавления эвтектики повышается на 22,3° (с 32 до 54,3°).

Если условия охлаждения всех расплавов одинаковы, то для определения состава эвтектики можно воспользоваться особым приемом, основанным на том, что длительность температурной остановки пропорциональна времени кристаллизации эвтектики. Отложим на оси абсцисс состав, а на оси ординат — длины горизонтальных отрезков на кривых плавкости. Тогда, соединив их концы, получим прямые линии (линии *гэ* и *лэ*), пересечение которых дает состав эвтектики. Треугольник *гэл* называется *треугольником Таммана*.

Рассмотрим диаграмму плавкости с точки зрения правила фаз и проследим изменения, происходящие с жидкостями различного состава при их охлаждении.

Точка 1. При $t > t_a$ система одновариантна, происходит непрерывное понижение температуры. Появление в точке *а* твердой фазы делает систему безвариантной. Это отвечает температурной остановке. Выделяющееся тепло кристаллизации изменит теплосодержание системы, что компенсирует отвод тепла. Процесс охлаждения второго вещества (точка *6* и кривая охлаждения *6*) аналогичен рассмотренному.

Точка 2. При $t > t_1$ система двухвариантна. Это означает, что для характеристики подобной системы необходимо фиксировать температуру и состав.

При t_1 начинается отвердевание вещества *А* (точка *д*). Выделение теплоты отвердевания вызовет замедление охлаждения (кривая *2*). По мере увеличения количества твердого *А* расплав обогащается *Б*, вследствие чего температура отвердевания непрерывно понижается. Соотношение между количествами твердой и жидкой фаз определяется по правилу рычага; так, например, при температуре t_2

$$\frac{\text{количество твердой фазы}}{\text{количество жидкой фазы}} = \frac{\text{отрезок } еи}{\text{отрезок } же}$$

Из рассмотрения связующих прямых, проведенных на рис. 30, видно, каким образом меняется это соотношение при понижении температуры. Если при t_1 вся связующая линия представляет плечо жидкой фазы, то при достижении $t_э$ доля жидкой фазы в смеси, определяемая соотношением $\frac{гк}{гЭ}$, составляет примерно 40%.

Будучи насыщен веществом *А*, расплав меняет свой состав вдоль кривой *аЭ* от точки *д* до точки *Э*, постепенно насыщаясь веществом *Б*.

Так как с момента образования твердой фазы система стала безвариантной, то между температурой и составом насыщенных растворов будет существовать связь, которая и выражается графически кривой *аЭ*. Следовательно, фиксировав температуру, мы тем самым фиксируем состав; наоборот, каждому составу отве-

чает единственная температура равновесия «твердое A — расплав».

При достижении $t_э$ расплав будет насыщен обоими веществами; появляется новая фаза — твердое $Б$, и система становится одновариантной *.

При $t_э$ оба вещества выпадают в пропорции, отвечающей составу оставшейся жидкости (точка $Э$). Поэтому жидкость кристаллизуется без изменения состава, т. е. расплав отвердевает подобно чистому веществу (см., однако, стр. 107).

Отвердевание эвтектического расплава вызовет изменение состава твердой массы, так как последняя пополняется не только A, но и $Б$ (перемещение от фазовой точки $г$ вправо). Так, если бы мы зафиксировали состав системы в момент, отвечающий точке системы $н$, то обнаружили бы, что отвердело примерно 35% жидкого расплава состава $Э$ (или около 75% от общей массы) и что твердая фаза представляет собой крупные кристаллы A, окруженные эвтектической смесью, т. е. мелкими кристалликами A и $Б$. В момент исчезновения последней капли жидкости (попрежнему состава $Э$) состав твердой фазы совпадет с составом исходного расплава (точка системы $к$). После этого температура начнет снижаться (линия $км$), так как с исчезновением жидкости система станет одновариантной **.

Точка 3. Процесс аналогичен охлаждению расплава *2* с той лишь разницей, что: 1) кристаллизация вещества A в соответствии с большей концентрацией расплава начнется при более низкой температуре; 2) длительность эвтектической остановки увеличится.

Точка 4. Оба вещества будут отвердевать одновременно, и длительность эвтектической остановки, и тем самым величина горизонтального участка на кривой охлаждения, будет максимальной (кривая *4*).

Неизоморфные смеси, образующие устойчивое химическое соединение. Диаграмму *температура — состав* (рис. 31) для одного устойчивого химического соединения можно считать состоящей как бы из двух диаграмм обычного типа: первая диаграмма

---

* Этот вывод не зависит от числа компонентов, так как для любой системы в эвтектической точке число фаз больше числа компонентов на 2; поэтому $f = K - (K + 2) + 2 = 0$.

** При нагревании твердого расплава (точка $м$) явления происходили бы в обратной последовательности; при $t_э$ (точка $к$) появилась бы первая капля жидкого расплава состава $Э$; твердый расплав, теряя больше $Б$, чем A, относительно обогащался бы последним. Соотношение между фазами менялось бы в пользу жидкости; после исчезновения последнего кристалла $Б$ (точка $г$) состав жидкости начал бы изменяться, так как в него переходило бы только вещество A, т. е. раствор обогащался бы им (перемещение по кривой $Эа$). При t_1 исчез бы последний кристаллик A (точка $д$) и дальнейший подвод тепла вызывал бы только нагревание раствора.

отвечает системе вещество A — *химическое соединение,* вторая — системе то же самое *химическое соединение* — вещество $Б$. В первой системе образуется эвтектика $Э_1$, во второй — несходная с $Э_1$ эвтектика $Э_2$. Левее вертикали $Э_1 — в_1$ и правее вертикали $Э_2 — в_2$ происходят процессы, аналогичные уже рассмотренным выше, т. е. кристаллизация начинается с выделения A или соответственно $Б$ с последующим выпадением химического соедине-

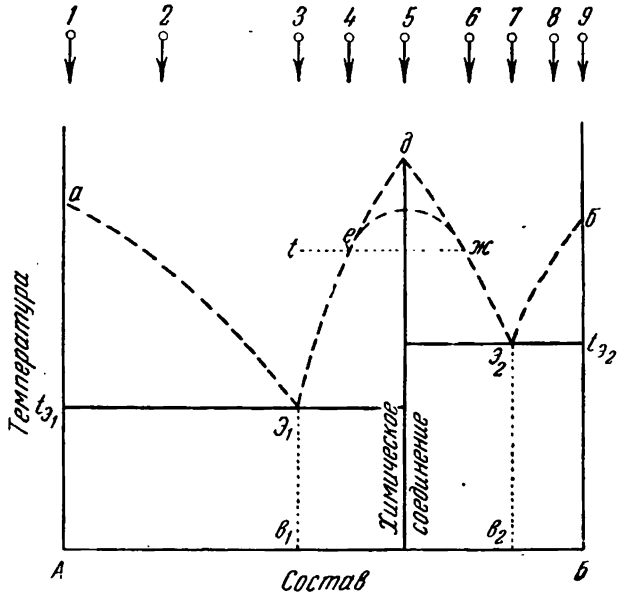


Рис. 31. Диаграмма плавкости неизоморфных веществ, образующих устойчивое химическое соединение.

ния (в точках $Э_1$ или $Э_2$). Правее вертикали $Э_1 — в_1$ и левее вертикали $Э_2 — в_2$ охлаждение расплавов приводит к кристаллизации химического соединения с последующим выделением A (или $Б$) в точках $Э_1$ (или соответственно $Э_2$).

По характеру максимума, отвечающего температуре плавления химического соединения (точка $д$), можно судить об его прочности. Частичное разложение соединения в расплаве, происходящее при плавлении, понижает точку плавления. Поэтому по мере увеличения неустойчивости соединения максимум становится менее острым.

О составе химического соединения можно судить по положению максимума на диаграмме плавкости, определяемого по кривым охлаждения; так, для рассматриваемого случая соединение

имело бы формулу $A_nБ_{2n}$ (например, $АБ_2$) (если состав выражен в молярных процентах).

При одной и той же температуре твердое химическое соединение может быть в равновесии с двумя различными расплавами (например, при t с расплавами $е$ и $ж$).

Неизоморфные смеси, образующие неустойчивое химическое соединение. Если химическое соединение разлагается ниже своей температуры плавления, то диаграмма получается со скрытым максимумом (рис. 32).

Процессы охлаждения смесей *1*, *2*, *3*, *4* и *9* не отличаются от рассмотренных на стр. 108 и 109. Поэтому ограничимся рассмотрением процессов охлаждения смесей, обозначенных цифрами *5*, *6*, *7*, *8*.

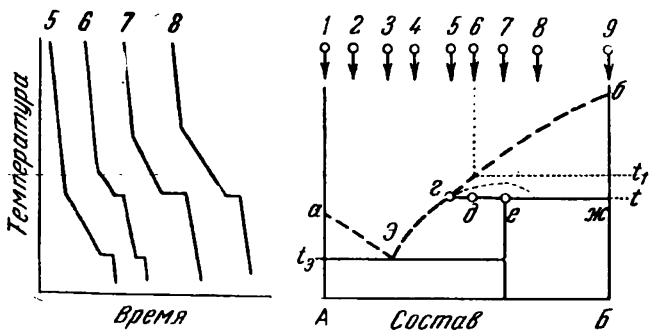


Рис. 32. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения неизоморфных смесей, образующих неустойчивые химические соединения.

Точка 5. При t наступает кристаллизация химического соединения из расплава. После этого состав расплава начинает меняться (по кривой $гЭ$); в точке $Э$ вместе с химическим соединением будет выпадать $А$.

Точка 6. При t_1 из расплава начнет кристаллизоваться $Б$. Когда же соотношение между расплавом и твердым $Б$ станет равным $\frac{дж}{гд}$ (это произойдет при t), то начнется отвердевание соединения, так как оно при t становится устойчивым.

Появление третьей фазы приводит к температурной остановке. Новая фаза (точка $е$) формируется за счет расплава $г$ и отвердевшего $Б$ (так как содержание в расплаве $Б$ меньше, чем в химическом соединении), т. е. равновесие

$$\text{расплав } г + Б \text{ (тв.)} \rightleftarrows \text{химическое соединение (тв.)}$$

сдвигается вправо. После растворения всего $Б$ (последний кристаллик $Б$ исчезает в точке $г$) система станет одновариантной,

т. е. температура начнет падать и состав расплава будет меняться (по кривой *гЭ*). В точке *Э* вместе с химическим соединением начнет кристаллизоваться *А*.

Точка 7. Охлаждение расплава отличается от только что описанного процесса тем, что кристаллы *Б* появляются при более высокой температуре (так как расплав содержит меньшую долю *А*), и до появления твердого соединения их успевает выпасть больше. Момент же исчезновения твердого *Б* и расплава *г*, идущих на образование химического соединения, совпадает. Последний признак является наиболее характерным; он обусловлен тем, что состав исходной смеси совпадает с составом соединения.

Точка 8. Так как смесь богаче *Б*, чем химическое соединение, то, в отличие от состава *6*, жидкий расплав исчезнет раньше твердого *Б*. Это приводит к тому, что твердое химическое соединение с твердым *Б* образуют бесструктурный конгломерат.

Смеси с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Диаграмму состояний (рис. 33) можно рассматривать как сочетание диаграмм, изображенных на рис. 29 и 30: левее *г* и правее *д* она сходна с диаграммой изоморфных смесей; правее *г* и

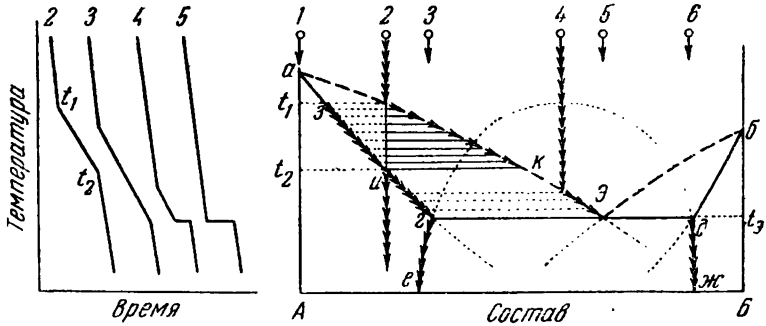


Рис. 33. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения неизоморфных веществ, образующих твердые растворы.

левее *д* она аналогична диаграмме неизоморфных смесей, с той лишь разницей, что вследствие частичной взаимной растворимости из расплавов кристаллизуются не *А* и *Б*, а твердые растворы (соответственно *Б* в *А* и *А* в *Б*). Поэтому нижняя часть диаграммы подобна диаграмме, приведенной на рис. 28.

При охлаждении смеси *2* при t_1 выпадает твердый расплав, концентрация которого отвечает растворимости *Б* в *А* при t_1 (точка *з*). При t_2 исчезает последняя капля расплава (состава *к*), образующего кристаллы *и*; затем происходит охлаждение твердого раствора. Таким образом, процесс охлаждения смеси *2* совпадает с процессом ее охлаждения в случае изоморфных систем (см. рис. 29).

Если охлаждать смесь *3*, то последняя капля ее будет иметь состав *Э*, а твердый раствор — состав *г*.

При охлаждении смеси *5* при $t_в$ будет кристаллизоваться эвтектика, состоящая из смеси двух твердых растворов *г* и *д*; то же будет наблюдаться и для смеси *6*, с той лишь разницей, что сначала выпадает раствор *А* в *Б*, а затем (при $t_э$) *Б* в *А*. После исчезновения жидкой фазы состава *Э* температура начнет падать, а твердые растворы *г* и *д* начнут изменять состав (соответственно вдоль кривых *ге* и *дж*); будет меняться и соотношение между ними. Следует, впрочем, отметить, что вследствие небольшой величины теплот растворения состав твердых насыщенных растворов очень мало меняется с температурой; поэтому линии *ге* и *дж* практически близки к вертикалям. Но даже в случае значительного наклона линий *ге* и *дж* составы *г* и *д* при охлаждении почти не меняются вследствие медленной диффузии в твердых фазах, изменяющей состав сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исследование перегонки бинарных смесей (полностью смешивающиеся жидкости) *

Введение. *Целью работы* является определение температур кипения жидких смесей различного состава (для данной бинарной системы при данном давлении), установление равновесных концентраций паров и жидкостей и построение на основании опытных данных диаграммы *температура — состав* и *состав пара — состав жидкости.*

Так как после парообразования даже небольшого количества жидкости ее состав изменится, то для нахождения состава насыщенного пара над исходной жидкостью пар необходимо отобрать по возможности сразу, как только температура жидкости перестанет повышаться, т. е. жидкость закипит.

Проводя нагревание жидких смесей различного состава и отбирая от каждой из них «*первый* пар», можно после определения составов конденсатов (см. ниже) построить в координатах *температура — состав* кривые кипения и конденсации.

Аппаратура и методика измерений. В заранее приготовленные сухие колбы на 20 *мл* с притертыми пробками наливают смесь двух жидкостей. Род жидкостей, число и варианты составов смесей указываются преподавателем **. Затем определяют

* См. стр. 94—101.

** Можно рекомендовать, например, следующие смеси: бензол — ацетон, четыреххлористый углерод — толуол, бензол — хлороформ, дихлорэтан — толуол, ацетон — вода и др. Необходимо, чтобы оба компонента значительно отличались не только по температуре кипения (если есть минимум или максимум, то это не столь существенно), но и по показателю преломления (см. ниже).

температуры кипения смесей. Для этого служит прибор (рис. 34), состоящий из сосуда *1* для кипячения, термометра *2* и холодильника *3*. Внутренняя трубка холодильника вставлена в пробку *4* так, чтобы холодильник можно было перевести в положение *6*.

Укрепив при помощи лапки на штативе сосуд для кипячения, наливают в него 10—15 *мл* смеси данного состава. Для избежания перегрева жидкости и достижения равномерности кипения в сосуд помещают мелкие кусочки фарфоровых трубок или стеклянные капилляры. После этого в горлышко сосуда вставляют пробку с термометром так, чтобы шарик термометра был погружен в жидкость. Затем соединяют сосуд с холодильником, в холодильник пускают воду и сосуд начинают медленно нагревать.

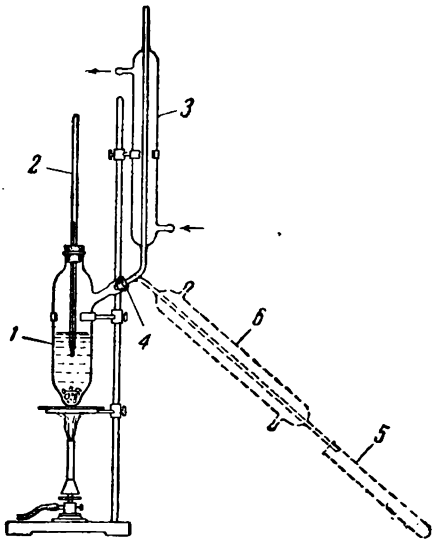


Рис. 34. Прибор для определения температуры кипения жидких смесей:

1—сосуд для кипячения; *2*—термометр; *3*—холодильник; *4*—пробка; *5*—пробирка для отбора конденсата.

После того как температура нагреваемой жидкости перестанет изменяться, холодильнику придают положение *6* и в заранее приготовленную пробирку *5* отбирают 5—8 капель конденсата; пробирку немедленно закрывают хорошо пригнанной пробкой. Во избежание изменения состава пробы пробирку рекомендуется погрузить в тающий лед или в холодную воду (ни в коем случае не держать ее в руках) и снабдить ее не корковой, а пришлифованной пробкой.

После этого холодильник вновь ставят в вертикальное положение и продолжают кипячение 2—3 мин.; при этом температура не должна отличаться от температуры до взятия пробы более чем на 1°. Затем нагревание прекращают и после охлаждения сосуда вынимают его из прибора, снимают с лапки, а содержимое выливают в особую колбу.

Такой же опыт проводят с остальными смесями и с чистыми компонентами (в последнем случае термометр рекомендуется помещать в паровой фазе). Перед каждым опытом кусочки фарфора (или стеклянные трубки) заменяют новыми. Сосуд и холодильник перед каждым опытом целесообразно продувать теплым воздухом.

Содержание компонентов в отобранных пробах, т. е. состав пара над кипящей жидкостью для всех приготовленных смесей, устанавливается рефрактометрическим методом *. Это осуществляется следующим путем. При помощи рефрактометра определяют показатели преломления чистых жидкостей и заранее приготовленных смесей. Затем интерполяцией по измеренным значениям показателей преломления конденсата определяют его состав. Все измерения проводят по возможности быстро, причем перед каждым определением показателя преломления смеси (независимо от того, берется та же смесь или новая) необходимо тщательно удалить при помощи фильтровальной бумаги предыдущую пробу. Так как показатель преломления зависит от температуры, то необходимо, чтобы температура, при которой измеряются показатели преломления смесей и конденсата, была одинаковой (что может быть осуществлено термостатированием рефрактометра).

Обработка результатов наблюдений. Экспериментальные данные сводят в таблицу.

Состав смеси (объемный % *A*)	Температура кипения, °С			Показатель преломления		Состав пара (объемный % *A*)
	до отбора пробы	после отбора пробы	средняя	сконденсированного пара	жидкой смеси	

После того как измерены показатели преломления жидкости, на листе миллиметровой бумаги размером не менее 15×15 *см* строят график зависимости показателя преломления жидкости от ее состава и по показателю преломления конденсата интерполяцией определяют состав пара. Затем строят графики *температура кипения — состав* и *состав пара — состав жидкости*; на них следует указать величину давления, при котором производился опыт.

Контрольные вопросы и задачи

1. Почему во время опыта со смесями шарик термометра должен быть погружен в жидкость, а при работе с чистыми веществами рекомендуется помещать его в паровую фазу?
2. Как будет изменяться состав конденсата с увеличением расстояния от поверхности кипящей жидкости до отводной трубки холодильника?
3. Какие причины могут привести к искажению диаграммы *температура кипения — состав*?

* Устройство рефрактометра и методика работы описаны в гл. XIII.

4. До какой температуры следовало бы нагреть 50%-ную смесь исследуемых веществ для того, чтобы началось кипение? Найти состав первого пузырька пара.

5. До какой температуры следовало бы охладить пар, состоящий из 40% легколетучего компонента, для того чтобы сконденсировать $^1/_5$ его?

6. Почему после каждого опыта кусочки фарфора (или стеклянные трубки) следует заменять новыми, а сосуд и холодильник целесообразно продувать теплым воздухом?

7. Каковы достоинства и недостатки рефрактометрического метода анализа?

2. Изучение взаимной растворимости жидкостей

Введение. Подлежащая изучению система * схематически изображена на рис. 35 (для удобства правая часть диаграммы несколько увеличена). Кривые *аБ* и *ВЭ* отвечают процессу кристаллизации фенола при охлаждении; кривая *бЭ* — процессу кристаллизации льда; кривая *БКВ* — кривая расслоения, левая ее ветвь выражает состав фенольного раствора, правая ветвь — водного раствора. Над кривой *аБКВЭб* устойчива жидкая фаза. Области соответствуют: *аБг* — смеси фенола с раствором, насыщенным фенолом, *БКВ* — смеси фенольного и водного растворов, *гВЭд* — смеси фенола с раствором, насыщенным фенолом, *Эбе* — смеси льда с раствором, насыщенным льдом. Ниже изотермы *дЭе* — область смеси кристаллического фенола и льда.

Эту систему можно толковать как систему, в которой область ограниченной растворимости лишена нижней части из-за кристаллизации одного из веществ (фенола). Поэтому диаграмму, изображениую на рис. 35, можно рассматривать как диаграмму неизоморфной смеси (рис. 30), усложненную наличием области ограниченной растворимости (рис. 36, на котором тонкий пунктир отвечает неустойчивым состояниям). Если бы кривая *БКВК'* лежала выше кривой кристаллизации фенола, то последняя не имела бы разрыва и при охлаждении до кривой *аЭ* система была бы однородной; при касании этой кривой происходила бы кристаллизация компонента *А*.

Рассмотрим диаграмму с точки зрения правила фаз и проследим изменения, происходящие с жидкостями различного состава при их охлаждении (см. рис. 35), причем примем, что во всех десяти рассматриваемых случаях взято одинаковое количество вещества, а давление фиксировано.

Точка 1. При t_a появляется твердый фенол; система становится безвариантной, что отвечает температурной остановке, длительность которой зависит от количества фенола и от скорости отвода тепла (отвердевания фенола). В момент исчезновения последней капли фенола система вновь станет одновариантной, а температура снова начнет понижаться, так как с исчезновением жидкой фазы будет исчерпан и источник теплоты.

* Можно рекомендовать также такие смеси, как вода — тринитрокатехин, вода — *п*-нитрокатехин и др.

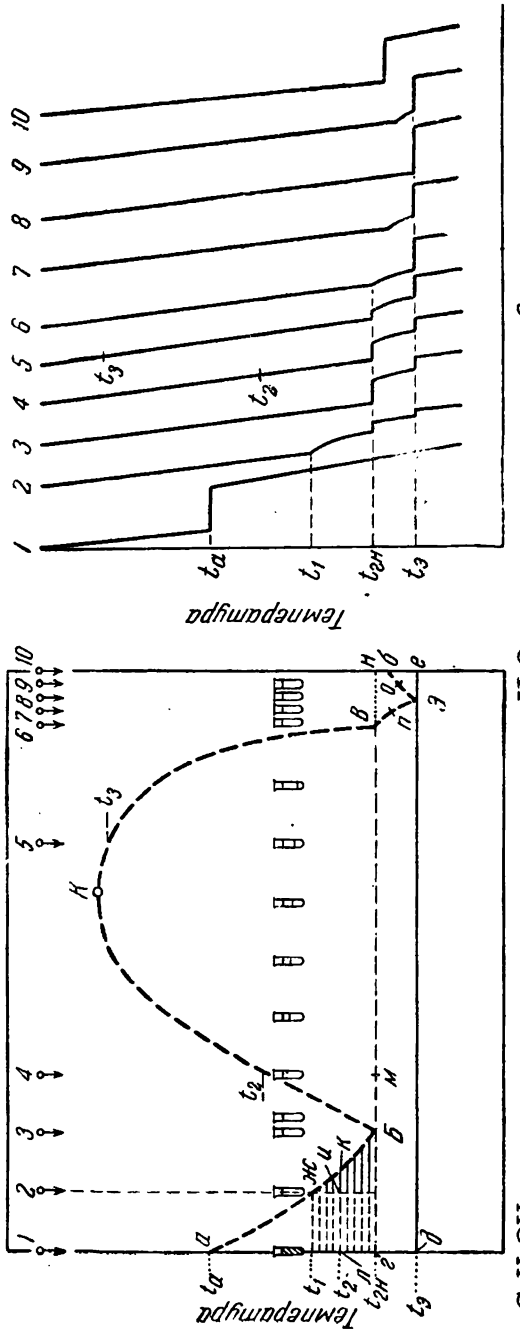


Рис. 35. Диаграмма температура — состав и кривые охлаждения в системе фенол — вода (схема).

Процесс охлаждения воды (точка *10* и кривая охлаждения *10*) аналогичен рассмотренному.

Точка 2. Будем называть эту смесь фенольным раствором. Система является двухвариантной. Следовательно, можно изменять в известных пределах температуру и состав, не нарушая числа фаз в системе.

При t_1 начнет кристаллизоваться фенол (точка *ж*). Темп охлаждения замедлится, что отразится на кривой охлаждения

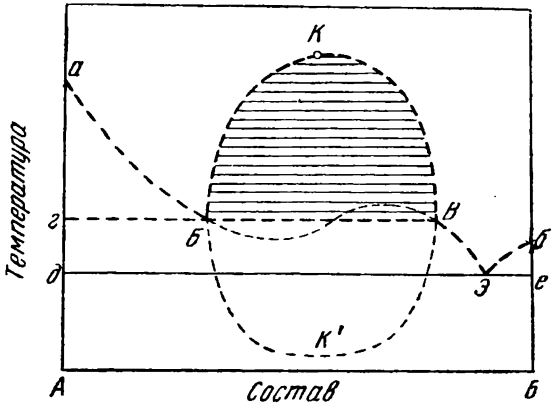


Рис. 36. Схема диаграммы температура — состав с расслоением в жидком состоянии и кристаллизацией чистых компонентов.

(см. кривую охлаждения *2*). Система становится одновариантной, т. е. при $t < t_1$ между концентрацией раствора и температурой будет определенная связь. Эта связь дается уравнением зависимости температуры отвердевания фенола от концентрации, которая графически выражается кривой *аБ*.

Состав раствора, насыщенного фенолом, определяется пересечением данной изотермы с кривой *аБ*. Связь же между количеством твердого фенола и раствора определяется правилом рычага; так, при температуре t_2

$$\frac{\text{количество твердого фенола}}{\text{количество раствора}} = \frac{\text{отрезок } ик}{\text{отрезок } ли}$$

Результатом кристаллизации фенола является относительное обогащение фенольного раствора водой. В точке *Б* раствор становится насыщенным обоими компонентами; это приводит к выделению H_2O и при этом в жидком виде, так как $t_{гн} > t_б$. Но ввиду того, что при $t_{гн}$ вода обладает определенной растворяющей спо-

собностью (при этой температуре концентрация фенола в насыщенном растворе фенола в воде численно равна $\frac{Bн}{гН}$), она образует первую каплю сопряженного раствора состава *В*.

Появление третьей фазы в соответствии с правилом фаз означает превращение системы из одновариантной в безвариантную, т. е. приводит к температурной остановке (см. кривую охлаждения *2*). От фенольного раствора отделяются фенол и вода в пропорции, отвечающей точке *Б*, образуя водный раствор состава *В*, а избыток фенола кристаллизуется. Таким образом, по мере отвода теплоты раствор *Б* распадается на твердый фенол и раствор *В*, т. е. равновесие

$$\text{раствор } Б \rightleftarrows \text{раствор } В + \text{фенол (тв.)}$$

сдвигается вправо.

Точка системы, отвечающая суммарному составу жидких фаз, перемещается от точки *Б* к точке *В*, и если в данное мгновение она занимает положение *м*, то это значит, что соотношение между образующимся и исчезающим растворами равно отношению отрезка *Бм* к отрезку *мВ*.

В точке *В* в рассматриваемой системе исчезает последняя капля фенольного раствора, температура вновь начинает понижаться, и фенол выделяется из водного раствора, т. е. возобновляется процесс, протекавший на кривой *аБ* и прерванный из-за наличия области *БКВ*. При достижении $t_э$ раствор будет насыщенным не только фенолом, но и водой, т. е. начнется кристаллизация эвтектики *Э* без изменения состава жидкой фазы. Появление льда (третья фаза) вновь приводит к температурной остановке. После отвердевания последней капли жидкости температура будет падать без каких-либо изменений в системе. Длины отрезков на кривой охлаждения, отвечающих температурным остановкам как для состава *2*, так и для составов *3*, *4* и *5* (см. ниже), приняты пропорциональными количеству кристаллизующегося вещества. Последнее легко определить, исходя из общего количества первоначально взятой смеси и положения точек *Б*, *В* и *м*.

Точка 3. При охлаждении до $t_{гн}$ в системе одна фаза. В точке *Б* раствор начинает распадаться на твердый фенол и раствор *В*. Дальнейшие изменения уже рассмотрены в связи с анализом охлаждения смеси состава *2*.

Так как в смеси *3* воды содержится больше, чем в смеси *2*, и так как до $t_{гн}$ фенол не выпадает, то при прочих равных условиях длительность температурных остановок на кривой охлаждения будет бо́льшая, чем для состава *2*.

Точка 4. При охлаждении раствора *4* он при t_2 начнет распадаться на водный и фенольный растворы (см. также рис. 28);

на кривой охлаждения момент расслоения вследствие незначительности теплового эффекта почти незаметен. При $t_{гн}$ появится твердый фенол и т. д.

Точки 5—7. Процессы охлаждения этих растворов могут специально не рассматриваться. Первый из них аналогичен охлаждению раствора *4*; процессы охлаждения растворов *6* и *7* повторяют заключительную стадию процессов охлаждения растворов *2—5* (начиная соответственно с точек *B* и *n*). Разница будет заключаться в том, что иными будут температуры расслоения, соотношение между фазами и длительность температурных остановок (см. рис. 35).

Точка 8. При $t_э$ (точка *Э*) будет происходить одновременная кристаллизация фенола и воды и образуется эвтектическая смесь.

Точка 9. Из раствора в точке *о* начнет кристаллизоваться лед; в точке *Э* отвердевание веществ происходит одновременно, т. е. кристаллизуется весь оставшийся раствор.

Методика измерений. Для проведения работы берут набор пронумерованных пробирок, содержащих смеси фенола и воды различного состава (схематично показано на рис. 35).

Составы смесей и рекомендуемая температура среды, в которую погружают пробирки с испытуемыми веществами, указаны ниже в таблице.

№ пробирки . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Весовой % фенола	100	90	80	79	70	60	50	40	30	20	10	7	6	5	3
Температура среды, °С	50	15	5	5	35	60	70	70	70	70	45	2	10	—2	—2

Каждая пробирка снабжена термометром, причем для составов 11—15 желательно иметь точные термометры, охватывающие температурный интервал от +5 до —5° *.

Содержимое пробирок отличается по внешнему виду; в одних пробирках гомогенная система, в других (средние номера) — смесь двух растворов.

Работа производится следующим путем. Нагревают стакан с водой до $t \approx 70°$ и поочередно погружают пробирки с двумя жидкими слоями. Температуру содержимого пробирки контролируют по находящемуся в ней термометру. При непрерывном

* Для получения точных результатов необходимо, чтобы показания всех термометров соответствовали друг другу. Для этого следует работать с проверенными (и компарированными) термометрами (см., например, К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948).

встряхивании отмечают температуру, при которой мутноватая смесь становится внезапно прозрачной. Затем, давая жидкости охладиться, отмечают температуру, при которой она вновь становится мутной (появление первых капелек второй фазы). Повторяют опыт с той же смесью несколько раз и находят среднее значение температуры. Если результаты процесса охлаждения подтвердятся результатами процесса нагревания (расхождение не превышает 0,5°), то переходят к следующей смеси и проделывают с ней аналогичные операции.

То же производят и с остальными пробирками, содержащими два слоя.

Найденные таким путем температуры будут температурами, при которых оба компонента растворяются друг в друге в той пропорции, в которой они содержатся во взятой для опыта пробирке.

Подобные операции проводят и с прочими пробирками с той лишь разницей, что с теми из них, содержимое которых представляет одну фазу, опыт надо начинать с охлаждения и признаком гетерогенности следует считать выделение кристаллов фенола или льда (или помутнение раствора). Различными являются и условия опыта; так, для нахождения участка диаграммы, отвечающего малым концентрациям фенола, поиски точек равновесия следует вести при низкой температуре, при помощи охладительной смеси (смеси соли со снегом). При отсутствии достаточно точных термометров для построения кривой кристаллизации льда *бЭ* можно воспользоваться криоскопическими измерениями (гл. III).

Чтобы получить достаточно точные результаты, надо температуру изменять медленно и непрерывно перемешивать содержимое пробирок (во избежание перегрева и переохлаждения).

Во время работы необходимо следить, чтобы содержимое пробирок не попадало на кожу, так как фенол может вызвать ожоги.

Если приходится работать с одним термометром, то рекомендуется последовательно менять состав, приливая воду к первоначально взятому фенолу.

Обработка результатов наблюдений. Результаты каждого опыта должны быть занесены в таблицу. Рекомендуется следующая форма записи:

№ пробирки		1	2	3	
% фенола					
температура	гомогенизации				
	гетерогенизации				
	средняя				

После получения всех температурных точек, отвечающих равновесию соответствующих фаз, необходимо построить график, нанеся на оси абсцисс состав (весовой % фенола или воды), а на оси ординат — температуру ($t_{ср.}$). Диаграмма должна быть построена на миллиметровой бумаге в масштабе с делениями не меньше чем 1 *см* = 10% и 1 *см* = 5°.

Контрольные вопросы и задачи

1. Найти предельную растворимость фенола в воде и воды в феноле при $t = 50°$.
2. Найти температуру, до которой следует охладить 55%-ный раствор, чтобы добиться выделения фенола.
3. Найти координаты критической точки и положение линий *гБВ* и *дЭе*.
4. Определить состав и количество фаз при охлаждении 20 *г* 50%-ного раствора до 40° и до 4°. Проверить правило Алексеева.
5. Определить относительное влияние температуры на растворимость фенола в воде и воды в феноле.
6. Изобразить с примерным соблюдением масштаба кривую охлаждения для смеси, отвечающей критической точке.
7. Указать путь гомогенного перехода от 5%-ного раствора фенола в воде к 75%-ному раствору воды в феноле, если $t_{\text{начальн.}} = t_{\text{конечн.}} = 30°$. Можно ли считать, что данная система имеет две эвтектические точки (точки *Б* и *Э*)?
8. Что произойдет при нагревании раствора *Б*, находящегося в равновесии с раствором *В* и с кристаллическим фенолом?
9. Какие изменения будут наблюдаться в пробирке, если, нагревая смесь, состоящую из двух жидких фаз, мы будем до достижения гомогенности время от времени давать жидкости отстаиваться?
10. Если бы пришлось работать с одним термометром и последовательно погружать его во все пробирки, то можно ли было бы вынимать его из пробирки, содержащей гетерогенную систему?
11. Где легче обнаружить расслоение, в 9-й или в 10-й пробярке (см. рис. 35)?
12. Рассмотреть процессы нагревания смесей, отмеченных на рис. 35 номерами *1—8*; считать, что $t_{\text{начальн.}} < t_{Э}$.
13. Возможен ли случай, когда кривая ограниченной растворимости упирается в кривые кристаллизации обоих компонентов?

3. Изучение кристаллизации бинарных смесей *

Введение. Предлагаемая смесь может быть изоморфной, неизоморфной или ограниченно растворяться в твердом виде.

Аппаратура и методика измерений. В качестве объекта изучения можно взять металлы и их сплавы (например, Zn и Cd) или же смеси солей (например, KNO_3 и $NaNO_3$).

Исследование при высоких температурах

Измерение температуры производится при помощи термопары, которая состоит из двух металлических проволок, напри-

* См. стр. 104—113.

мер медной и константановой *. Концы проволок с одной стороны сваривают. На каждую проволоку, во избежание контакта с другой, надевают куски фарфоровых или кварцевых трубок. Термопару помещают в чехол в виде фарфоровой трубки длиной примерно 20 *см* с заплавленным концом. Спай при этом не должен касаться дна и боковых стенок чехла. Свободные концы проволоки (холодный конец термопары) должны находиться при постоянной температуре; для этого их обычно погружают в тающий лед.

Действие термопары основано на том, что при нагреве в месте спая возникает электродвижущая сила (термоэлектродвижущая сила); для данной пары металлов она пропорциональна разности температур горячего и холодного концов.

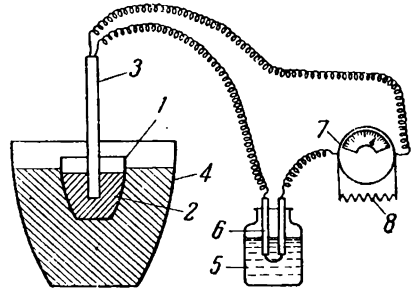


Рис. 37. Схема установки для определения температуры кристаллизации:
1, 4 — тигли; *2* — исследуемая смесь; *3* — термопара; *5* — сосуд со льдом; *6* — трубочки для холодного спая термопары; *7* — гальванометр; *8* — шунт.

Калибрирование термопары. Термоэлектродвижущая сила лишь приближенно пропорциональна температуре спая; показания же гальванометра, включаемого в цепь термопары для определения температуры, не всегда связаны простой зависимостью с измеряемой разностью температур. Поэтому необходимо предварительно произвести калибрирование термопары. Выданный для данной работы гальванометр должен быть калибрированным в условиях, возможно близких к условиям опыта. Для этого обычно пользуются известными значениями точек плавления исследуемых чистых веществ и их эвтектических смесей **.

Металлы расплавляют в фарфоровом тигле; для наблюдения за охлаждением расплава фарфоровый тигель ставят в большой огнеупорный (шамотный) тигель, наполненный песком (рис. 37).

После сборки установки, состоящей из соответствующего нагревающего устройства, термопары (холодные концы которой

* Константан — сплав, состоящий из 59% Cu и 40% Ni, около 1% Mn и небольшой примеси C.

** Поэтому при работе с Zn и Cd берут для калибрирования оба чистых металла или сплав их, содержащий 18% Zn (можно пользоваться также чистым оловом); при работе с KNO_3 и $NaNO_3$ применяют чистые соли или смесь их, содержащую 50% KNO_3 и 50% $NaNO_3$. Можно воспользоваться и другими веществами и смесями веществ при условии, что точки отвердевания их лежат в рабочем интервале температур.

опущены в тающий лед), соединенной последовательно через магазин сопротивления с гальванометром (милливольтметром), расплавляют в тигле 30 *г* эвтектической смеси Zn и Cd (или чистого олова), предварительно насыпав поверх металла порошок древесного угля для предотвращения окисления металла. Тигель нагревают и в расплав металла погружают термопару, закрепляя ее таким образом, чтобы она не касалась дна и стенок тигля; затем тигель глубоко погружают в песчаную баню и по секундомеру через каждые $^1/_2$—1 мин. записывают температуру охлаждающегося металла, причем один из ведущих работу следит за показаниями гальванометра, а другой производит отсчет времени и записывает результат наблюдений. После отвердевания расплава (температурная остановка) производят еще 5—10 измерений и опыт прекращают. Если показания гальванометра при отвердевании металла будут очень велики, то опыт повторяют, подбирая сопротивление шунта так, чтобы показания гальванометра в момент кристаллизации были в начале шкалы.

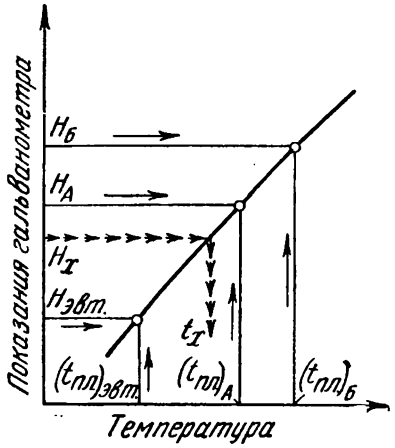


Рис. 38. Калибровочная кривая для перехода от показаний гальванометра к истинным температурам.

Затем металл расплавляют, термопару удаляют и проводят аналогичные опыты с Zn и Cd (желательно, чтобы температура отвердевания цинка отвечала показаниям гальванометра в 80—90 делений).

На основании полученных данных, зная температуру плавления эвтектической смеси (или чистого олова) и чистых кадмия и цинка, можно построить калибровочную кривую, по которой, пользуясь показаниями гальванометра, легко найти температуру (рис. 38).

При работе с солями производят такие же измерения (последовательно с эвтектической смесью $KNO_3 + NaNO_3$, с KNO_3 и $NaNO_3$), для чего в пробирку насыпают по 8 *г* испытуемого вещества *. Пробирку закрепляют на штативе и опускают в тигельную или вертикально поставленную трубчатую печь, которую включают в сеть (во избежание порчи стола печь устанавливают на шамотной плите). После расплавления испытуемой

* Установку собирают по схеме (рис. 37), но тигли *1* и *4* заменяют пробирками.

пробы в пробирку опускают термопару; через несколько минут пробирку вынимают из печи и возможно быстрее опускают в большую пробирку, служащую воздушной рубашкой; этим несколько задерживают охлаждение. Пробирки закрывают сверху асбестом; затем начинают отсчет показаний гальванометра *.

Проведение опыта. После определения точек отвердевания чистых веществ приготовляют ряд смесей. Для Cd и Zn рекомендуются следующие составы: 90, 70, 50 и 30% Cd (общий вес пробы 30 *г*); для KNO_3 и $NaNO_3$—10, 30, 50, 70 и 90% $NaNO_3$ (вес пробы 8 *г*). Затем со смесями указанных составов последовательно производят ряд опытов, аналогичных описанному выше при калибрировании термопары. Отсчет показаний гальванометра начинают вести после небольшого перегрева смеси. В процессе охлаждения смесей наблюдается следующее. При определенном показании гальванометра (для разных смесей оно различно) охлаждение несколько замедляется, затем при некотором значении этой величины (примерно одинаковом для всех смесей) наблюдается температурная остановка.

После окончания кристаллизации производят еще 4—6 отсчетов.

Обработка результатов наблюдений. Показания гальванометра сводят в таблицу.

Время от начала опыта, мин.	Показания гальванометра для чистых компонентов и смесей				Контрольная задача
	1	2	3	. . . . .	

На основании этих данных строят на миллиметровой бумаге кривые охлаждения в координатах: показания гальванометра (ось ординат) — температура в °С (ось абсцисс). Рекомендуемая цена делений: промежутки времени — через 1—2 *мм*, температура 1° через 1—2 *мм*. После этого составляют таблицу.

* Охлаждение можно вести и непосредственно в печи, выключив ее.

№ смеси	Состав смеси		Начало кристаллизации		Отвердевание эвтектики		
	весовой %	молярный % *	показания гальванометра	температура °С	показания гальванометра	температура °С	продолжительность температурной остановки
1							
2							
н т. д.							
Контрольная задача							

* Для пересчета весовых концентраций в молярные можно пользоваться номограммой I (см. Приложения).

Затем строят калибровочную кривую для термопары (температуры плавления берут из справочника), по которой интерполяцией определяют истинное значение температур, соответствующих характерным точкам на кривых охлаждения. На основании данных таблицы строят диаграмму *температура — состав*. После окончания работы преподавателю сдают: схему установки, таблицы записей результатов, три графика (калибровочная кривая, кривые охлаждения и диаграмма плавкости).

Исследование при низких температурах

Для легкоплавких систем (например, фенол — нафталин, нафталин — азобензол, α-нафтол — нафталин, β-нафтол — нафталин, фенол — метиламин, камфора — бензойная кислота и др.) термический анализ можно производить при помощи термометра.

В несколько пробирок всыпают чистые вещества и их смеси (объекты исследования, число и состав смесей указываются преподавателем; вес каждой пробы равен 8 *г*). Пробирки закрывают пробками, через отверстия которых вставляют термометр со шкалой на 200° С и мешалку, затем в стакане емкостью 500 *мл* осторожно нагревают воду или минеральное масло (в зависимости от требуемого интервала температур) и погружают в него одну из пробирок.

После того как содержимое пробирки расплавится и несколько перегреется, пробирку со смесью переносят в другую, более широкую пробирку (воздушная рубашка) и через каждые 15—30 сек. по секундомеру записывают показания термометра. Работу рекомендуется вести двоим; один при помощи лупы следит за показаниями термометра, другой по секундомеру производит отсчеты времени и записывает результаты. Измерения ведут при непрерывном перемешивании охлаждаемого вещества. После появления первых кристаллов (этот момент отмечают) перемешивание прекращают.

Для чистых веществ наблюдение за температурой прекращают после температурной остановки; для смесей наблюдение прекращают вслед за отвердеванием эвтектики (во всех случаях рекомендуется после застывания всей массы произвести еще 4—6 раз отсчет температуры).

Если температура кристаллизации эвтектической смеси близка к комнатной, то для получения достаточно четких результатов пробирки с исследуемыми смесями следует опустить в тающий лед или в холодную воду.

Обработка результатов наблюдений. Результаты измерения температуры заносят в таблицу.

Время от начала опыта, мин.	Температура смеси				Контрольная задача
	1	2	3	. . . . .	

На основании данных таблицы строят кривые охлаждения, по которым определяют температуры начала кристаллизации, эвтектическую температуру и длительность эвтектической остановки. Эти данные вместе с составом, выраженным в весовых и молярных процентах, сводят в таблицу.

№ смеси	Состав смеси		Температура начала кристаллизации	Отвердевание эвтектики	
	весовые %	молярные %		температура, °С	продолжительность температурной остановки
1 2 и т. д. Контрольная задача					

На основании данных последней таблицы строят диаграмму *температура — состав*, которую вместе с таблицей результатов и кривыми охлаждения сдают преподавателю *.

* После сдачи студентом работы преподавателю рекомендуется предложить студенту контрольную задачу (например, отыскание состава смеси при помощи построенной диаграммы).

Контрольные вопросы и задачи

1. Укажите причины, которые могут привести к ошибкам при калибрировании термопары. Почему при значительном переохлаждении ошибки определения температуры кристаллизации становятся большими?

2. Каким образом найти температуру начала кристаллизации, если при охлаждении смесь была переохлаждена?

3. Укажите другие источники возможных ошибок в работе.

4. Могут ли быть горизонтальные участки на кривых охлаждения изоморфных смесей?

5. Известны изоморфные смеси с максимумом и минимумом температуры плавления. Можно ли считать эти точки эвтектическими?

6. Изобразите кривые охлаждения для системы, представленной на рис. 31.

7. По каким двум признакам можно обнаружить точку d на диаграмме, изображенной на рис. 31?

8. С помощью диаграммы, изображенной на рис. 31, определить примерное количество компонента *Б*, которое необходимо прибавить к 1 *кг* компонента *А*, чтобы при температуре $t_{э_2}$ в системе было 50% жидкой фазы.

9. Укажите способы установления состава системы (для неизоморфной смеси), если кристаллизация начинается при температуре, которая отвечает изотерме, пересекающей кривые кристаллизации обоих компонентов, а возможность определить род выделяющихся компонентов визуально (например, по цвету, микроструктуре и т. д.) исключена.

10. По построенной диаграмме плавкости определить:

а) чему равны теплоты плавления компонентов [расчет произвести по уравнению (12); результат расчета сравнить со справочными данными];

б) при какой температуре начнут плавиться смеси, содержащие 5 и 95% тугоплавкого компонента.

11. При помощи диаграммы, изображенной на рис. 30, найти:

а) температуру, до которой следует охладить насыщенный при t_1 расплав для того, чтобы закристаллизовать 20% компонента *А*; в равновесии с каким раствором будет находиться твердая фаза?

б) относительное насыщение раствора, в котором при температуре t_1 содержится эквимолярная смесь;

в) что произойдет с кристалликом *Б*, если его бросить при температуре t_1 в 30%-ный раствор *Б* в *А*?

г) сколько граммов *Б* можно растворить в 100 *г* насыщенного этим компонентом раствора, если охладить его от t_1 до t_2?

д) какое количество *Б* надо прибавить к 1 *кг А* для того, чтобы температура последнего понизилась до t_1?

12. Построить на основании полученных данных треугольник Таммана.

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 535—533, 557—560, 562—583.

Аносов В. Я. и Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, АН СССР, 1947.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 285—293, 316—320, 328—358, 359—363, 372—381, 390—393.

ГЛАВА VIII

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Влияние концентрации, температуры и катализаторов на скорость реакции

Если реагенты (или реагенты и катализатор) находятся в различных фазах, то реакция называется *гетерогенной,* если же реакция протекает в одной фазе, то она называется *гомогенной.* Гомогенные реакции протекают в объеме, гетерогенные — на поверхности раздела фаз.

Скорость реакции. Скорость реакции определяется изменением концентрации в единицу времени. Она зависит от концентрации (а при наличии газовой фазы — от давления), от природы реагирующих веществ, температуры, среды, в которой протекает реакция, от катализатора и его концентрации.

Согласно *закону действия масс* скорость реакции пропорциональна произведению действующих масс реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Ввиду того, что темп превращения с изменением концентрации непрерывно изменяется, скорость выражают производной из концентрации по времени. Поэтому для реакции

$$aA + bB + \ldots = rR + sS + \ldots$$

$$\pm\frac{dc}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b \ldots - k_2 \cdot c_R^r \cdot c_S^s \ldots, \qquad (1)$$

где k_1 и k_2 — *константы скорости* прямой и обратной реакций;

c_A, c_B, c_R, c_S — концентрации веществ, участвующих в реакции в данный момент времени.

Обозначение концентрации, стоящее в левой части уравнения, не имеет индекса, поскольку в качестве вещества можно взять любое, в силу того, что изменение концентрации всех реагентов связано между собой стехиометрическим соотношением.

Когда $k_2 \ll k_1$, т. е. скорость обратной реакции ничтожно мала по сравнению со скоростью прямой, равновесие оказывается на-

столько сдвинутым вправо, что реакцию можно считать практически необратимой. Тогда уравнение (1) переходит в уравнение

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^e \ldots \qquad (2)$$

(знак минус отвечает уменьшению концентраций исходных веществ с течением времени).

Константа скорости реакции k численно равна скорости реакции при условии, что концентрация всех реагирующих веществ равна единице. Константа зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и его концентрации и от среды, в которой протекает реакция. Числовое значение k зависит также от выбора единиц времени и концентрации (см. ниже). Обычно концентрацию выражают в молях на литр, а время — в минутах.

Кинетическая классификация реакций. По числу молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения, различают реакции *одномолекулярные, двухмолекулярные* и т. д. Вероятность одновременного столкновения нескольких молекул определенного вида ничтожно мала; поэтому трехмолекулярные реакции немногочисленны, а четырехмолекулярные крайне редки*. Вследствие этого, если стехиометрические коэффициенты велики, то реакция должна протекать в несколько стадий и общая скорость реакции определяется скоростью самой медленной из них.

В зависимости от уравнения, связывающего скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, различают реакции *первого порядка, второго порядка* и т. д.

Реакция первого порядка схематически может быть представлена уравнением

$$A \rightarrow \text{продукт (продукты) реакции}$$

В соответствии с уравнением (2) ее скорость равна

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc_A = k(c_A^0 - c_x) \qquad (3)$$

или после интегрирования

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_A^0}{c_A} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_A^0}{c_A^0 - c_x} \qquad (4)$$

* Отношение вероятности столкновения двух молекул газа к вероятности столкновения четырех молекул газа при $P = 1$ равно примерно 10^8, т. е. на 100 000 000 столкновений двух молекул приходится лишь одно столкновение четырех молекул.

где c_A^0 — начальная концентрация вещества A ($\tau = 0$);

c_x — концентрация прореагировавшего вещества за истекший промежуток времени;

$c_A = c_A^0 - c_x$ — концентрация вещества в данный момент времени τ *.

Из уравнения (4) следует, что размерность константы скорости реакции первого порядка будет τ^{-1}; для превращения данной части вещества требуется одинаковое время независимо от исходной концентрации, т. е. в единицу времени превращению подвергнется одна и та же часть вещества. Примером реакций первого порядка служат радиоактивный распад, разложение простых эфиров при высоких температурах, процессы изомеризации.

Реакция второго порядка схематически может быть представлена уравнением

$$A + B \longrightarrow \text{продукт (продукты) реакции}$$

Ее скорость в соответствии с уравнением (2) равна

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc_A c_B = k(c_A^0 - c_x)(c_B^0 - c_x) \tag{5}$$

или после интегрирования

$$k = \frac{1}{\tau(c_A^0 - c_B^0)} \ln \frac{(c_A^0 - c_x)\, c_B^0}{(c_B^0 - c_x)\, c_A^0} \tag{6}$$

Если $c_A^0 = c_B^0$, то уравнение (5) примет вид

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2 \tag{7}$$

или после интегрирования

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{c_x}{c_A^0(c_A^0 - c_x)} \tag{8}$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка $\tau^{-1}c^{-1}$, поэтому в отличие от константы скорости реакции первого порядка числовое значение k будет зависеть от того, в каких единицах выражены τ и c.

Если один из компонентов берется в большом избытке, то его концентрация во время реакции практически не изменяется. Поэтому произведение его концентрации на константу скорости можно объединить в одну постоянную, т. е. заменить уравнение (5) уравнением (3), в котором $k' = kc_B$. Тогда константа скорости определится путем деления величины наблюденной константы

* Для расчетов по уравнению (4) можно воспользоваться номограммой IV (см. Приложения).

на величину начальной концентрации того вещества, которое берется в избытке. В этом случае молекулярность реакции, определяемая ее механизмом, и порядок реакции, определяемый кинетическим уравнением реакции, не будут совпадать.

Примером такой реакции может служить инверсия тростникового сахара (стр. 136). Если даже взять 28%-ный раствор сахара, то при полной инверсии израсходуется лишь 2% H_2O.

Определение порядка реакции. Существует несколько способов нахождения порядка реакций. Рассмотрим два из них.

1) Определяют время, в течение которого происходит разложение определенной доли (например, половины) вещества в зависимости от его исходной концентрации. Это время будет обратно пропорционально концентрации в степени $n-1$, где n — порядок реакции. Действительно, для реакции первого порядка, в соответствии с уравнением (4), это время не будет зависеть от c_A^0; для реакции второго порядка, в соответствии с уравнением (8), оно будет обратно пропорционально начальной концентрации и т. д.

2) Находят такую функцию от концентрации $\varphi(c)$, которая на графике дает прямую линию. Из соответствующих уравнений следует, что для реакции первого порядка надо построить график в координатах $\lg c - \tau$, для реакции второго порядка (при $c_A^0 = c_B^0$) — график $c^{-1} - \tau$, и т. д.

Влияние температуры на скорость реакции. Как правило, скорость гомогенной реакции с повышением температуры возрастает, причем в большинстве случаев при нагревании на 10° константа скорости увеличивается в среднем в 2—3 раза. Если принять температурный коэффициент постоянным и равным 2, то это означает, что при нагревании, например, на 50° скорость реакции увеличится в 32 (2^5) раза.

Столь значительное ускорение реакции не может быть объяснено только увеличением числа столкновений между молекулами, так как, хотя с повышением температуры оно возрастает и поэтому увеличивается вероятность процесса, но число соударений, согласно молекулярно-кинетической теории, пропорционально квадратному корню из значения абсолютной температуры. Поэтому увеличение числа столкновений при нагревании на 10° может вызвать возрастание скорости максимум на 2%, но никак не на 100—200%, что наблюдается в действительности.

Кроме того, если бы дело заключалось только в столкновении, то скорость реакции была бы одинаковой для различных реакций (например, для $H_2 + O_2$, $NO + O_2$ и т. д.). При этом толковании необъясним механизм реакций, а также действие катализаторов.

С другой стороны, если бы все соударения кончались взаимодействием, то все реакции шли бы с молниеносной быстротой.

Несоответствие между числом столкновений и числом актов взаимодействия можно показать на следующем примере: при концентрации HJ 1 *моль/л* число соударений при 283° равно $6 \cdot 10^{34}$, а число молекул, распавшихся в единицу времени, равно $2 \cdot 10^{17}$, т. е. заканчивается взаимодействием лишь ничтожная доля столкновений.

В результате работ Д. В. Алексеева и других было установлено, что только те из сталкивающихся молекул вступают во взаимодействие, которые обладают избыточной энергией, — *активные молекулы*. Скорость реакции определяется соотношением между числом активных и неактивных молекул. Так как доля молекул, способных вступать в реакцию, крайне мала, — это видно хотя бы из приведенного примера, — то число неактивных молекул можно принять равным общему числу их.

Указанное соотношение определяется *законом распределения Максвелла — Больцмана* и выражается уравнением

$$N_{\text{акт.}} = N_{\text{общ.}}\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (9)$$

где E — та минимальная энергия (сверх средней), которой суммарно должен обладать 1 *г-мол* сталкивающихся молекул для того, чтобы соударение закончилось актом взаимодействия. Таким образом, резкое возрастание скорости реакции с температурой объясняется увеличением доли активных, т. е. реакционноспособных молекул.

Энергия активации представляет собой величину порядка нескольких десятков тысяч калорий; она практически не изменяется с температурой и для каждой реакции постоянна (если реакция протекает в растворе, то она может изменяться с изменением растворителя).

Уравнению (9) можно придать вид

$$k = k_{\text{макс.}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или} \quad Z = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (10)$$

где $k_{\text{макс.}}$ — константа скорости при условии, что все столкновения приводят к реакции;

Z_0 — общее число столкновений;

Z — число активных столкновений *.

Из уравнения (10) следует, что

$$\ln k = \ln k_{\text{макс.}} - \frac{E}{RT} \qquad (11)$$

* Часто в уравнении (10) необходимо вводить поправочный множитель, так называемый *стерический фактор*.

или

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (12)$$

При помощи уравнения (12) можно найти значение E по двум значениям k, а затем вычислить константы при температурах, для которых они неизвестны *. Это можно осуществить и графическим путем, так как данная зависимость в координатах $\lg k = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой в соответствии с уравнением (11) равен $-\frac{E}{4{,}575}$ (см. рис. 6).

Характер зависимости k от T, выраженной уравнением (10), объясняет увеличение скорости реакции в геометрической прогрессии при возрастании температуры в арифметической прогрессии и крайне малую долю эффективных столкновений **. Этот же характер зависимости подтверждает величину температурного коэффициента скорости реакции (стр. 132) *** и объясняет его устойчивость (так как интервал колебаний E сравнительно невелик) ****.

Влияние катализаторов на скорость реакции. Под воздействием *катализаторов* скорость реакции резко изменяется. Если реакция ускоряется, то говорят о *положительных катализаторах;* примером служат ионы водорода при гидролизе этилацетата. Если катализатор замедляет реакцию, то говорят об *отрицательных катализаторах* (например, спирт, замедляющий окисление сернистокислого натрия, растворенного в воде). При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе; при *гетерогенном катализе* — в различных.

---

* Для расчетов по уравнению (12) можно пользоваться номограммой III (см. Приложения).

** Допустим, что при $T = 500°$ К протекает реакция, для которой $E = 40\,000$, тогда в соответствии с уравнением (9)

$$\frac{N_{\text{акт.}}}{N_{\text{общ.}}} = e^{-\frac{40\,000}{1{,}987 \cdot 500}} = 3{,}27 \cdot 10^{-18}$$

т. е. из $3{,}27 \cdot 10^{18}$ столкновений только одно закончится взаимодействием.

*** Действительно

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{e^{-\frac{40\,000}{1{,}987 \cdot 510}}}{e^{-\frac{40\,000}{1{,}987 \cdot 500}}} = \frac{7{,}20 \cdot 10^{-18}}{3{,}27 \cdot 10^{-18}} = 2{,}2$$

**** Допустим, что при $T = 500°$ К протекают две реакции, причем для первой из них $E = 20\,000$, а для второй $E = 60\,000$; тогда их температурные коэффициенты будут равны соответственно 3,2 и 1,5.

Каталитические процессы характеризуются следующими особенностями:

1) Ничтожно малое количество катализатора (по сравнению с количеством реагирующих веществ) вызывает значительное изменение скорости реакции, причем действие катализатора примерно пропорционально его концентрации.

2) Количество катализатора остается постоянным *.

3) Катализатор химически неизменен.

4) Действие катализаторов специфично.

5) Катализатор, хотя и участвует в реакции, но равновесия не сдвигает, т. е. в случае химически обратимой реакции скорость прямой и обратной реакций изменяется в равной степени.

6) Посторонние вещества по отношению к катализатору могут быть инертными, полезными (т. е. усиливать его действие) или же вредными (т. е. ослаблять или совсем прекращать его действие).

Измерение скорости реакции. Измерение скорости реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени с момента начала реакции.

Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства.

Определение концентрации производится либо физико-химическими методами анализа, основанными на изменении свойств смеси в процессе реакции (например, показателя преломления, угла вращения плоскости поляризации, электропроводности и т. д.), либо методами аналитической химии (например, титрованием).

Экспотенциальный характер зависимости k от T указывает на необходимость тщательно поддерживать постоянную температуру при измерении скорости реакции; поэтому реакцию обычно проводят в термостате **.

Непрерывность изменения концентрации требует такой методики контроля, при которой в момент измерения концентрация бы не менялась. Это достигается либо возможно быстрым измерением, либо (при химическом контроле) заторможением реакции во взятой пробе (путем охлаждения или же резкого уменьшения концентрации).

В тех случаях, когда скорость реакции очень мала, вводят катализатор; в его присутствии реакция протекает со скоростью, достаточной для наблюдений за изменением концентраций.

---

* Если не считать механического уноса с продуктами реакции и возможности протекания побочных реакций с участием катализатора.

** Описание одного из типов термостата см. на стр. 270.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Изучение скорости инверсии тростникового сахара

Введение. *Цель работы* — изучение скорости инверсии тростникового сахара (сахарозы)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза (декстроза)}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза (левулеза)}}{C_6H_{12}O_6}$$

и вычисление на основании опытных данных константы скорости реакции. Эта реакция идет до конца; она является реакцией первого порядка, так как, вследствие большой разности в молекулярных весах сахара и воды, весовое количество воды, вступающей в реакцию, мало, и ее концентрацию — даже в сравнительно концентрированных растворах — можно считать постоянной.

Это дает возможность пользоваться уравнениями (3) и (4), т. е. считать, что

$$-\frac{dc_{\text{сах.}}}{d\tau} = k(c^0_{\text{сах.}} - c_x) \quad \text{и} \quad k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{c^0_{\text{сах.}}}{c^0_{\text{сах.}} - c_x} \qquad (13)$$

где $c^0_{\text{сах.}}$ — начальная концентрация сахара;

c_x — концентрация прореагировавшего сахара;

$c^0_{\text{сах.}} - c_x$ — концентрация сахара в данный момент времени τ.

Для ускорения инверсии ее проводят в кислой среде (водородные ионы служат катализатором).

Оптические свойства. Тростниковый сахар и продукты его разложения содержат асимметричные атомы углерода, т. е. являются оптически активными веществами. Поэтому, если через раствор сахара пропускать поляризованный свет (т. е. свет, в котором колебания происходят в определенной плоскости), то будет наблюдаться смещение плоскости колебаний. Угол смещения плоскости колебаний поляризованного луча называется *углом вращения плоскости поляризации;* величина его зависит от свойств оптически активного вещества, от его концентрации и толщины слоя, через который проходит луч, а также от длины волны луча и температуры. Поэтому для сравнительной оценки оптической активности различных веществ вводят понятие *удельное вращение* $[\alpha]$. Величина удельного вращения равна углу вращения 1 *дм* слоя раствора, содержащего 1 *г* вещества в 1 *мл* раствора при 20°, при определенной длине волны [5896 mμ (желтая линия D_1)]. Зная удельное вращение, концентрацию и толщину слоя раствора, легко найти угол вращения.

Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо ($[\alpha] = 66{,}55$), а смесь продуктов инверсии влево, так как глюкоза вращает вправо ($[\alpha] = 52{,}5$), а фруктоза — влево и больше, чем

глюкоза ($[\alpha] = -91{,}9$). Поэтому по мере протекания инверсии угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля, затем становится отрицательным; абсолютная величина отрицательного угла увеличивается, приближаясь к предельному значению α_∞, отвечающему окончанию инверсии *.

Аппаратура. Методика измерения скорости инверсии основана на оптической активности реагентов, позволяющей устано-

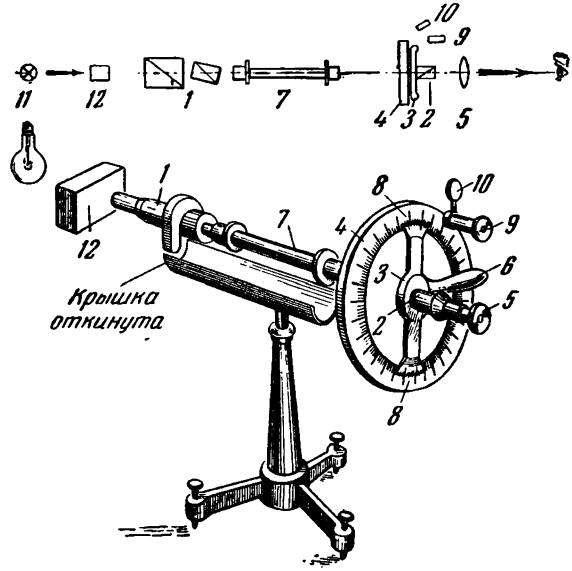


Рис. 39. Полутеневой поляриметр:

1—поляризатор; *2*—анализатор; *3*—указатель; *4*—лимб; *5*—окуляр; *6*—рычаг для вращения анализатора; *7*—поляриметрическая трубка; *8*—нониусы; *9*—лупа; *10*—зеркальце; *11*—источник света; *12*—светофильтр.

вить скорость реакции по изменению во времени величины угла вращения плоскости поляризации.

Для измерения последнего служит полутеневой поляриметр (рис. 39), состоящий из двух основных частей: поляризатора *1*, поляризующего световой луч, и анализатора *2*, определяющего величину угла вращения плоскости поляризации луча. Поляризатор неподвижен, анализатор же может вращаться вокруг оптической оси прибора, причем указатель *3* отмечает на лимбе *4* (неподвижный диск с делениями) угол вращения. Поляризатор состоит из двух призм; меньшая из них прикрывает половину поля зрения. Так как при этом плоскости поляризации прохо-

* Название реакции («инверсия») обусловлено изменением знака угла вращения плоскости поляризации.

дящих через призмы лучей образуют некоторый угол, то поле зрения, которое видно в окуляр *5*, разделено на две части, отличающиеся по цвету и яркости освещения (рис. 40). Вращением анализатора *2* (посредством рычага *6*) находят такое положение, при котором равномерно освещено все поле зрения (установка поляризатора на полутень; рис. 40, *б*). Это и есть нулевое положение прибора. В этом положении плоскость лучей, поляризованных призмой анализатора, перпендикулярна линии, делящей пополам плоскость поляризации призм поляризатора. При малейшем повороте анализатора в ту или другую сторону равномерность освещения нарушается, и создается резкий контраст в освещенности обеих половин.

Если в пространстве между поляризатором и анализатором поместить поляриметрическую трубку *7*, наполненную раствором, содержащим оптически активное вещество, то произойдет изменение плоскости поляризованного луча, и для восстановления нулевого положения понадобится повернуть анализатор на угол, равный углу вращения исследуемого вещества.

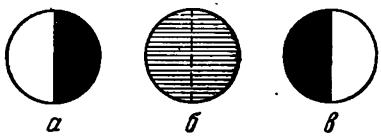


Рис. 40. Поле зрения в полутеневом поляриметре:
а—крайнее левое положение; *б*—нулевое положение; *в*—крайнее правое положение.

Хотя при повороте анализатора на 180° от нулевого положения вновь устанавливается полутень, однако удобнее производить отсчеты в верхней части шкалы. Между двумя нулевыми положениями имеются еще два, в которых обе половины поля зрения освещены одинаково (и более ярко), но в них не наблюдается резкого перехода от света к тени и обратно. Поэтому погрешность измерения может стать значительной, и эти два положения для определений непригодны *.

Угол вращения определяют при помощи нониуса *8* (у прибора их два), расположенного на указателе, и подвижной лупы *9* с вращающимся зеркальцем *10*, служащим для направления луча света на шкалу и нониус, которые должны быть ярко освещены. Величину угла вращения находят по шкале с точностью до 1°;

* Существуют конструкции поляриметров, в которых поляризатор состоит из трех призм. Две из них меньше третьей и несколько наклонены по отношению к ней; каждая из них закрывает по $\frac{1}{3}$ отверстия диафрагмы поляризатора. Поэтому поле зрения разделено на 3 части. При известном положении анализатора боковые части затемнены, а средняя освещена. Поворотом анализатора можно добиться того, что средняя часть поля зрения будет темная, а боковые — светлые. Между этими положениями можно найти такое, при котором все поле зрения будет полутеневым, и границы между тремя частями круга исчезнут (нулевое положение).

затем прибавляют такое число десятых долей градуса, какое соответствует делению нониуса, совпадающему с делением шкалы (рис. 41).

Источником света служит электрическая лампочка *11*. Между лампочкой и поляризатором помещают светофильтр *12* (или, за его отсутствием, колбу с раствором двухромовокислого калия).

Работу проводят в темной комнате. Если специальная темная комната отсутствует, то во время работы поляриметр рекомендуется прикрыть черным матерчатым чехлом, а в момент отсчета накрыть голову куском черной ткани.

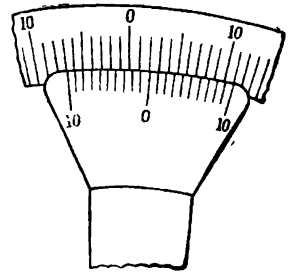


Рис. 41. Схема устройства нониуса. Изображенное положение отвечает 2,1°.

Методика измерений. Выполнение работы следует начать с установки термостата на заданную температуру. После этого приготовляют 20%-ный раствор тростникового сахара, для чего отвешивают на технических весах 10 *г* сахара и, поместив его в мерную колбу емкостью 50 *мл*, доливают ее водой до метки. Если раствор мутный, то его отфильтровывают. Затем пипеткой отбирают в плоскодонную колбу 25 *мл* этого раствора. В другую колбу наливают раствор кислоты, концентрация которого указывается преподавателем. Обе колбы погружают в термостат. Пока содержимое колб принимает температуру термостата (для этого достаточно 15—20 мин.), следует познакомиться с устройством поляриметра и попрактиковаться в отсчете углов и быстром нахождении нулевого положения (фокус линии раздела между половинками поля зрения устанавливают смещением окуляра *5*).

Затем пипеткой отбирают 25 *мл* раствора кислоты и вливают ее в колбу с раствором сахара. Момент вливания замечают. Смесь тотчас же тщательно перемешивают и быстро наливают в поляриметрическую трубку *7* (рис. 39), предварительно промыв ее дестиллированной водой и сполоснув дважды небольшим количеством исследуемого раствора. При этом необходимо следить, чтобы в трубке с раствором не было пузырьков воздуха. Для этого ее наполняют до краев, причем таким образом, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск; затем осторожно надвигают сбоку стекло и закрывают им отверстие трубки. После этого навинчивают штуцер, прижимающий стекло к торцам трубки, следя за тем, чтобы трубка не протекала. Наполненную трубку погружают в термостат и вынимают ее оттуда только на время, необходимое для перенесения в поляриметр и для производства отсчета. Перед отсчетом ее обтирают снаружи фильтровальной бумагой (особенно тщательно стекла, закрываю-

щие концы трубки). После каждого отсчета трубку с реагирующей смесью вновь погружают в термостат. Если опыт проводится при высоких температурах, то для получения надежных результатов необходимо осуществить термостатирование самого поляриметра (для этого можно снабдить поляриметрическую трубку рубашкой, через которую при помощи ультратермостата непрерывно пропускают воду, имеющую заданную температуру).

Определение угла вращения в данный момент производят примерно через 10, 20, 30, 50, 75, 100 и 150 мин. после начала опыта. (Интервал времени меняется в зависимости от концентрации кислоты.) При каждом определении рекомендуется делать три отсчета, приближаясь к искомой величине попеременно справа и слева, и брать среднее значение угла. Все определения следует производить по возможности б ы с т р о.

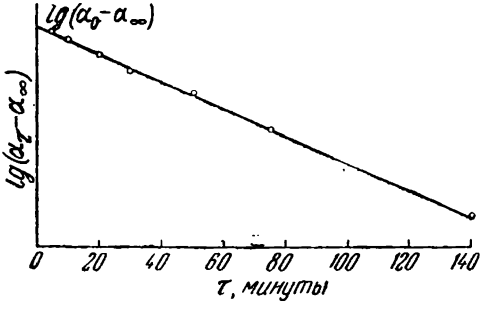


Рис. 42. Определение α_0 графическим путем.

Для нахождения угла вращения α_∞, отвечающего концу реакции, оставляют реагирующую смесь на 48 часов *, а затем, подогрев ее в термостате до температуры опыта, определяют угол α_x. Если для инверсии применяется слабая кислота, то можно поступить и иначе. Исследуемую смесь нагревают на водяной бане ** с обратным холодильником в течение 30 мин. при 80—100° (количество реагирующей смеси должно быть достаточным для заполнения трубки) и после охлаждения смеси до температуры опыта производят отсчет искомого угла (во избежание пересчетов и возможных ошибок следует пользоваться одной и той же поляриметрической трубкой).

По окончании работы рекомендуется проверить нулевое положение, чтобы в случае необходимости ввести соответствующие поправки.

Ввиду того, что кислота разрушает металлическую оправу поляриметрической трубки, необходимо тотчас же после окончания опыта трубку промыть водой и высушить.

Обработка результатов наблюдений. Результаты наблюдения сводят в таблицу. Рекомендуется следующая форма записи:

* Раствор слить в колбу, закрыть ее и, написав фамилию и дату, сдать лаборанту.

** В присутствии сильной кислоты могут протекать побочные реакции, вызывающие потемнение раствора. Это делает невозможным дальнейшие измерения в поляриметре.

$t = \ldots$°C; $c_{HCl} \ldots$н.; нулевое положение поляриметра $\alpha_0 = \ldots$°

Момент взятия пробы	Промежуток времени от начала реакции τ, мин.	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	Константа скорости инверсии k
				$k_{ср.} =$

Затем по уравнению (13) вычисляют константу скорости реакции при данной температуре. Ввиду того что концентрации пропорциональны величинам соответствующих углов, этому уравнению можно придать следующий вид:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\text{const}\,(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{\text{const}\,(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \text{const}\,(\alpha_0 - \alpha_\tau)} =$$

$$= \frac{2{,}303}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} \qquad (14)$$

Если с момента сливания растворов кислоты и сахара до момента осуществления первого отсчета протекло более 0,5—1 мин., то величина угла вращения до начала реакции α_0, необходимая для вычисления k, определяется экстраполяцией. Для этого строят график в координатах $\lg(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = \varphi(\tau)$ (рис. 42) и, экстраполируя полученную линию до $\tau = 0$, находят $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, а затем вычисляют α_0.

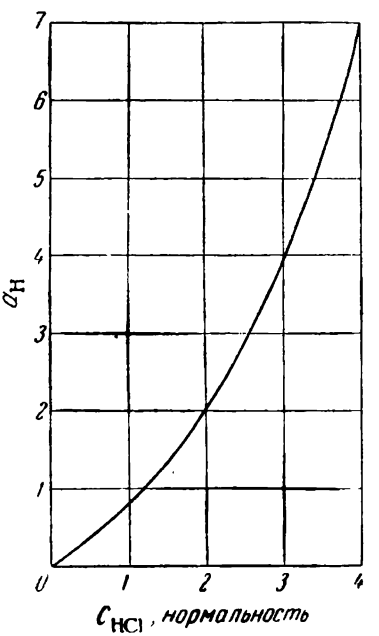


Рис. 43. Зависимость активности ионов водорода от концентрации соляной кислоты при $t = 25°$

(график для пересчета константы скорости инверсии тростникового сахара на активность водородных ионов, равную единице).

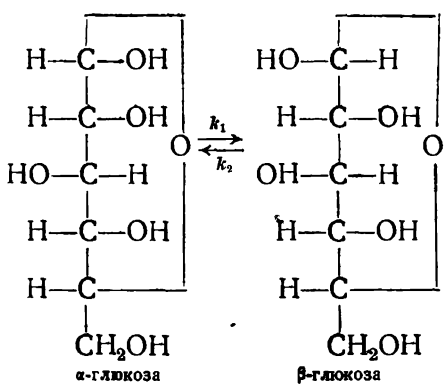
Вычислив константы скорости реакции для каждого момента времени, определяют среднюю ее величину и пересчитывают ее на активность ионов водорода, равную единице. Для расчета следует воспользоваться данными, приведенными на рис. 43. После этого строят график $\frac{\alpha_\tau - \alpha_\infty}{\Delta\tau} = \varphi(\tau)$, характеризующий изменение скорости реакции во времени.

Контрольные вопросы

1. Почему навеску сахара можно брать не на аналитических, а на технических весах?
2. Почему мутные растворы перед опытом надо отфильтровывать?
3. Почему константы скорости реакции, вычисленные на основании первых двух-трех измерений, большей частью ошибочны?
4. Почему перед заполнением трубки при последнем наблюдении следует привести смесь к той же температуре, при которой проводился опыт?
5. Каким образом можно было бы использовать изучаемую реакцию для определения относительной силы кислот и активности водородных ионов?

2. Изучение скорости мутаротации глюкозы

Введение. *Цель работы* — изучение скорости реакции превращения двух модификаций глюкозы (мутаротации глюкозы):



α-глюкоза β-глюкоза

Так как изучаемая реакция обратима, то константа скорости выражается суммой констант скорости прямой и обратной реакций *, т. е.

$$k = k_1 + k_2$$

Реакция мутаротации глюкозы мономолекулярна, поэтому k_1 и k_2 подсчитываются по уравнению (4).

Аппаратура и методика измерений. Скорость реакции определяют по изменению угла вращения поляризации света при помощи поляриметра **. Скорость реакции мутаротации глюкозы изучают без катализатора и в присутствии катализатора.

Отвешивают две навески кристаллической глюкозы, каждую по 5 *г*. Одну из них вносят в мерную колбу емкостью 50 *мл*. Колбу быстро заполняют до метки заранее приготовленной во-

* См., например, Раковский А. В., Курс физической химии, Госхимиздат, 1939, стр. 459.

** Удельные вращения α- и β-глюкозы до установления равновесия соответственно равны 113° и 19°.

дой, температуру которой указывает преподаватель. После этого колбу несколько раз быстро встряхивают, отмечая момент полного растворения глюкозы. Раствор отфильтровывают и наливают в поляриметрическую трубку, которую предварительно два раза ополаскивают этим же раствором. Затем измеряют углы вращения плоскости поляризации, как описано выше (стр. 139).

После первого измерения переносят вторую навеску в мерную колбу емкостью 50 *мл*, содержащую раствор HCl (концентрация раствора указывается преподавателем), и доводят приливанием воды до метки. Измерение угла вращения плоскости поляризации для смеси с катализатором производят в промежутки между наблюдениями для смеси, в которой идет самопроизвольная мутаротация.

Обработка результатов наблюдений. Обработку данных производят в той же последовательности, как и в предыдущей работе, и результаты заносят в таблицу.

Температура, °С				Температура, °С	Концентрация HCl...н.		
мутаротация в отсутствие катализатора				мутаротация в присутствии катализатора			
момент взятия пробы	промежуток времени от начала реакции τ, мин.	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	константа скорости k	момент взятия пробы	промежуток времени от начала реакции τ, мин.	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	константа скорости k
			$k_{ср.} =$				$k_{ср.} =$

Затем вычисляют константы скорости реакции без катализатора и в присутствии катализатора и определяют среднее значение этих величин.

Предполагая, что действие катализатора пропорционально его концентрации, т. е. что

$$k_{\text{с катал.}} = k_{\text{без катал.}} + ac_{\text{катал.}}$$

вычисляют на основании результатов опыта *каталитический коэффициент a.*

3. Изучение скорости омыления сложных эфиров в присутствии ионов водорода

Введение. *Цель работы* — определить среднее значение константы скорости реакции омыления сложного эфира (например метил- или этилацетата) водой:

$$RCOOR_1 + H_2O \longrightarrow RCOO^+ + H^+ + R_1OH$$

В разбавленных эфирных растворах, вследствие большого избытка воды, омыление протекает практически полностью, но крайне медленно. Поскольку ионы H^+ катализируют процесс, то для проведения реакции в приемлемом для работы промежутке времени ее проводят в кислой среде. Так как в результате самой реакции образуется кислота, то омыление является автокаталитическим процессом, что усложняет течение реакции. Однако если начальная концентрация ионов H^+ велика, то увеличение концентрации кислоты будет относительно небольшим. Поэтому реакцию проводят в присутствии значительного количества сильной кислоты (например, HCl).

При большом избытке воды скорость омыления будет зависеть только от концентрации эфира, т. е. реакция будет первого порядка. Поэтому скорость ее определяется по уравнениям (3) и (4), т. е.

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c^0_{эф.} - c_x) \quad \text{и} \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c^0_{эф.}}{c^0_{эф.} - c_x} \qquad (14а)$$

где $c^0_{эф.}$ — начальная концентрация эфира;

c_x — концентрация прореагировавшего эфира (равная концентрации образовавшейся кислоты);

$c^0_{эф.} - c_x$ — концентрация эфира в данный момент времени τ.

Методика измерений. Так как количество кислоты непрерывно увеличивается по мере течения реакции, то о ее скорости можно судить по увеличению количества раствора щелочи, идущего на титрование проб реагирующей смеси.

После установки термостата на заданную температуру в тщательно вымытую и пропаренную колбу емкостью 250 *мл* (желательно с притертой пробкой) наливают 100 *мл* раствора HCl (температура термостата и концентрация кислоты указываются преподавателем). Колбу погружают в термостат и спустя 15—20 мин. в нее вводят 5 *мл* этилацетата; смесь взбалтывают и тотчас отбирают сухой пипеткой пробу в 5 *мл*. Момент вливания считается за начало реакции. Колбу с остающейся смесью закрывают, а взятую пробу быстро вливают в другую колбу, в которую для торможения реакции предварительно наливают 50 *мл* холодной прокипяченной дестиллированной воды ($t = 0 - 3°$). После этого пробу титруют в присутствии фенолфталеина 0,1 н. раствором едкого бария. Титрование считается оконченным, если розовая окраска держится в течение 10—15 сек. Затем, не вынимая колбы из термостата, примерно через 15, 30, 60, 90, 120, 180 мин. после начала реакции, отбирают пробы и производят титрование, причем за момент отбора пробы принимают момент вливания ее в холодную воду. Для большей досто-

верности результатов можно одновременно вести два опыта, отбирая пробы из другой колбы в промежутках между титрованием проб из первой колбы.

Спустя 48 часов после начала реакции берут последнюю пробу или же оставшуюся смесь нагревают в течение 30 мин. на водяной бане с обратным холодильником при 70—80°, после чего производят титрование пробы. В последнем случае надо следить за тем, чтобы эфир из реакционной смеси не улетучивался.

Обработка результатов наблюдений. Результаты измерений сводят в таблицу:

Температура . . . C° Концентрация HCl, ... н.

Момент взятия пробы	Промежуток времени от начала реакции τ, мин.	Количество раствора едкого бария, пошедшего на титрование пробы объемом в 5 *мл*, *мл*	Константа скорости k
			$k_{ср.} =$

Обозначим через n_0, n_τ и n_∞ число миллилитров щелочи, пошедшей на титрование 5 *мл* смеси соответственно в начале реакции, в момент времени τ и после окончания реакции. Так как начальная концентрация эфира $c^0_{эф.}$ пропорциональна разности $n_\infty - n_0$, а концентрация эфира в данный момент $(c^0_{эф.} - c_x)$ пропорциональна разности $n_\infty - n_\tau$, то в соответствии с уравнением (14)

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\text{const}\ (n_\infty - n_0)}{\text{const}\ (n_\infty - n_\tau)}$$

откуда

$$k = \frac{2{,}303}{\tau} \lg \frac{n_\infty - n_0}{n_\infty - n_\tau} \qquad (15)$$

Подставляя в это уравнение величины n_0, n_τ и n_∞, вычисляют константу скорости реакции k и заносят ее значение в таблицу. После этого подсчитывают среднее значение константы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как можно найти графически значение k?
2. Как влияет концентрация щелочи на результаты расчета?
3. Как повлияло бы разбавление реакционной смеси на величину константы скорости омыления?

4. Оценить, во сколько раз уменьшится скорость реакции, если 10 *мл* реакционной смеси при 25° влить в 60 *мл* охлажденной воды и если температура смеси будет равна 5°.

4. Изучение скорости омыления сложных эфиров в присутствии ионов гидроксила

Введение. *Цель работы* — определить среднее значение константы скорости реакции омыления метил- или этилацетата раствором едкой щелочи (NaOH или KOH)

$$AcR + OH^- \longrightarrow Ac^- + ROH$$

Изучаемая реакция протекает практически до конца. Она двухмолекулярна: скорость ее пропорциональна концентрации эфира и щелочи и определяется уравнениями (5) и (6), т. е.

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c^0_{\text{щел.}} - c_x)(c^0_{\text{эф.}} - c_x)$$

и

$$k = \frac{1}{\tau(c^0_{\text{щел.}} - c^0_{\text{эф.}})} \ln \frac{c^0_{\text{эф.}}(c^0_{\text{щел.}} - c_x)}{c^0_{\text{щел.}}(c^0_{\text{эф.}} - c_x)} \qquad (16)$$

где $c^0_{\text{щел.}}$ — начальная концентрация ионов OH^- (практически равная начальной концентрации щелочи);

$c^0_{\text{эф.}}$ — начальная концентрация эфира;

c_x — концентрация ионов Ac^-, образовавшихся к данному моменту (практически равная концентрации соли);

$c^0_{\text{щел.}} - c_x$ — концентрация щелочи в данный момент времени τ;

$c^0_{\text{эф.}} - c_x$ — концентрация непрореагировавшего к данному моменту эфира.

Аппаратура и методика измерений. Так как по мере течения реакции количество щелочи постепенно убывает, то скорость омыления определяется по указанию преподавателя либо титрованием свободной щелочи (которая берется в некотором избытке по сравнению с эфиром, стр. 147), либо измерением электропроводности раствора (стр. 149) *.

Первой стадией работы является установка термостата на заданную температуру. При применении второго метода контроля за течением реакции целесообразно пользоваться термостатом, соединенным с установкой для определения электропроводности.

Затем приготовляют две тщательно пропаренные и высушенные колбы, каждая емкостью 500 *мл*. В одну из них отбирают

* Применение второго метода особенно целесообразно в тех случаях, когда студент уже знаком с методикой определения электропроводности.

сухой пипеткой 150 *мл* $^1/_{60}$ н. раствора эфира, в другую наливают 150 *мл* $^1/_{40}$ н. раствора щелочи. Обе колбы, во избежание проникновения двуокиси углерода и испарения эфира, тщательно закрывают притертыми (или же парафинированными корковыми) пробками и помещают в термостат.

Метод титрования

Когда содержимое колб примет температуру термостата (для этого достаточно 15—20 мин.), раствор щелочи быстро вливают в раствор эфира, отмечая время начала и конца вливания; среднее арифметическое из них принимают за момент начала реакции. Смесь энергично взбалтывают. Тотчас после сливания растворов эфира и щелочи отбирают пробу в количестве 40 *мл*. Эту пробу выливают в коническую колбу, куда заранее по указанию преподавателя наливают либо 50 *мл* холодной прокипяченной дестиллированной воды, либо 25 *мл* $^1/_{40}$ н. раствора HCl. В первом случае производят титрование свободной щелочи $^1/_{40}$ н. раствором HCl, во втором случае производят обратное титрование избытка кислоты $^1/_{40}$ н. раствором NaOH.

Необходимо, чтобы все растворы были приготовлены на воде, не содержащей двуокиси углерода. Для этого применяемую дестиллированную воду перед употреблением нужно тщательно прокипятить и хранить ее, так же как и раствор, в склянках, снабженных трубками с натронной известью. Кроме того, необходимо, чтобы в процессе работы все растворы были защищены от проникновения двуокиси углерода. С этой целью пробку из колбы, содержащей реакционную смесь, вынимают только в момент взятия пробы, а титрование производят как можно быстрее. Измерения повторяют, отбирая пробы примерно через 8, 15, 25 и 60 мин. от начала реакции, причем первые две пробы рекомендуется титровать не тотчас после торможения реакции, а когда промежутки времени между пробами станут большими (и можно будет успеть оттитровать отложенную пробу).

Для определения начальной концентрации эфира достаточно найти количество щелочи, оставшейся после окончания омыления. Поэтому последнюю пробу берут через 48 часов, а к колбе с раствором, оставшимся после указанных измерений, прикрепляют этикетку с указанием фамилии студента и даты работы; после этого колба сдается на хранение лаборанту.

Ускорения окончания работы можно добиться и иным путем: нагреть оставшуюся смесь с обратным холодильником в течение 1 часа на водяной бане, поддерживая температуру в 70—90°, затем охладить смесь и произвести титрование пробы кислотой. (Следить за тем, чтобы эфир из реакционной смеси не улетучивался.)

Обработка результатов наблюдений. Результаты измерений заносят в таблицу:

Момент взятия пробы	Промежуток времени от начала реакции τ, мин.	Количество HCl, пошедшее на титрование пробы		Количество NaOH, добавляемое при обратном титровании, *мл*	$n_0 - n_\tau$	$n_\tau - n_\infty$	Константа скорости k
		мл HCl	*мл* NaOH				
							$k_{ср.} =$

По результатам каждого измерения вычисляют константу скорости.

Расчет ведут по уравнению (16). Обозначим через n_0, n_τ и n_∞ число миллилитров кислоты, пошедших соответственно на титрование 40 *мл* смеси тотчас после смешения реагентов, в данный момент τ и после окончания омыления. Так как начальная концентрация щелочи $c^0_{щел.}$ пропорциональна величине n_0, начальная концентрация эфира $c^0_{эф.}$ — величине $n_0 - n_\infty$, а количество омыленного к данному моменту эфира c_x пропорционально величине $n_0 - n_\tau$, то уравнение (16) принимает вид:

$$k = \frac{1}{\tau[\text{const} \cdot n_0 - \text{const}(n_0 - n_\infty)]} \ln \frac{\text{const}(n_0 - n_\infty)[\text{const} \cdot n_0 - \text{const}(n_0 - n_\infty)]}{\text{const} \cdot n_0[\text{const}(n_0 - n_\infty) - \text{const}(n_0 - n_\tau)]}$$

или

$$k = \frac{2{,}303}{\tau \cdot \text{const} \cdot n_\infty} \lg \frac{n_\tau(n_0 - n_\infty)}{n_0(n_\tau - n_\infty)} \qquad (17)$$

В это выражение подставляют число миллилитров HCl, пересчитанное на миллилитры щелочи (четвертая графа таблицы). Для перехода от HCl к NaOH следует провести дополнительное проверочное титрование: если, например, окажется, что на титрование 25 *мл* HCl пойдет 25,75 *мл* NaOH, то для перевода величин, приведенных в третьей графе таблицы, в величины, приведенные в четвертой графе, необходимо первые разделить на 1,03. (Разумеется, если титры HCl и NaOH одинаковы, то числа совпадают.) Величина константы зависит от концентрации HCl и объема пробы, взятой на титрование; она определяется уравнением

$$\text{const} = \frac{N_{HCl} \cdot 1000}{36{,}46 \cdot V}$$

где N_{HCl} — нормальность HCl;

V — объем пробы, взятой на титрование, в *мл*.

Метод электропроводности*

В термостат погружают колбы, содержащие раствор эфира и щелочи, и сосуд для измерения электропроводности, в который налит 0,1 н. раствор KCl. Для определения постоянной сосуда C (стр. 161 сл.) спустя 10—15 мин. производят измерение сопротивления этого раствора. Затем раствор KCl сливают, сосуд ополаскивают дистиллированной водой и дважды 0,05 н. раствором NaOH. После этого в сосуд наливают раствор щелочи и определяют электропроводность. Затем 0,1 н. раствор щелочи вливают в равный объем раствора эфира и отмечают время начала и конца вливания, принимая за время начала реакции среднее из этих измерений. Небольшим количеством полученной смеси 2—3 раза ополаскивают сосуд для измерения электропроводности, из которого предварительно выливают раствор щелочи. Затем смесь наливают в сосуд. Все эти операции необходимо проводить по возможности быстро.

Электропроводность $\varkappa_\tau$ измеряют примерно через 5, 10, 15, 25, 40 и 60 мин. после начала реакции.

Оставшуюся смесь в это время нагревают в течение 1 часа на водяной бане с обратным холодильником при 80—90° и затем охлаждают ее. После этого из сосуда для определения электропроводности выливают содержащуюся в нем жидкость и, промыв его два раза предварительно охлажденной смесью, наливают ее в сосуд и после доведения до температуры термостата определяют электропроводность; это будет электропроводность $\varkappa_\infty$, отвечающая окончанию омыления. Необходимо следить за тем, чтобы при измерении электропроводности электроды были погружены в раствор.

Обработка результатов наблюдений. Результаты измерений заносят в таблицу.

t. . .,°C; $\varkappa_{0{,}1\text{ н. HCl}}$. . . .; c=. . . .; $\varkappa_0$=. . . .

Момент взятия пробы	Промежуток времени от начала реакции τ, мин.	Сопротивление магазина R, омы	Плечи реохорда		Сопротивление раствора R_x, омы	$\varkappa_\tau$	c_x	Константа скорости k
			a, *мм*	1000—a, *мм*				
								$k_{ср.}$ =

* См. «Практические работы по физической химии», вып. 1, под редакцией проф. А. В. Фроста, Издательство МГУ, 1948.

Так как удельная электропроводность в начальный момент равна (гл. IX)

$$\varkappa_0 = \frac{c^0_{\text{щел.}}(l_{Na+} + l_{OH-})}{1000} = \frac{c^0_{\text{щел.}} \cdot \lambda}{1000} \qquad (18)$$

где l_{Na+} и l_{OH-} — подвижности ионов Na^+ и OH^- и λ — эквивалентная электропроводность и так как

$$\lambda_{0{,}05\text{ н. NaOH}} = 197\,[1 + 0{,}019\,(t - 18)]$$

где t — температура, то

$$c^0_{\text{щел.}} = \frac{1000\varkappa_0}{197\,[1 + 0{,}019\,(t - 18)]} \qquad (19)$$

Удельная электропроводность в данный момент реакции равна:

$$\varkappa_\tau = \frac{c^0_{\text{щел.}} l_{Na+} + (c^0_{\text{щел.}} - c_x)\, l_{OH-} + c_x l_{Ac-}}{1000} \qquad (20)$$

Из уравнений (18) и (20) следует, что

$$c_x = \frac{1000\,(\varkappa_0 - \varkappa_\tau)}{l_{OH-} - l_{Ac-}}$$

Считая $l_{OH-} - l_{Ac^-}$ неизменным в течение реакции и равным примерно $139\,[1 + 0{,}0165\,(t - 18)]$, получим:

$$c_x = \frac{1000\,(\varkappa_0 - \varkappa_\tau)}{139\,[1 + 0{,}0165\,(t - 18)]} \qquad (21)$$

Так как начальная концентрация эфира $c^0_{\text{эф.}}$ равна концентрации ионов Ac^-, образующихся к концу реакции, то из уравнения (21) следует, что

$$c^0_{\text{эф.}} = \frac{1000\,(\varkappa_0 - \varkappa_\infty)}{139\,[1 + 0{,}0165\,(t - 18)]} \qquad (22)$$

Из величин $\varkappa_\tau$ по уравнению (21) вычисляют значения c_x; последние вместе с найденными по уравнениям (19) и (22) значениями $c^0_{\text{щел.}}$ и $c^0_{\text{эф.}}$ подставляют в уравнение (16). После этого определяют среднее значение константы скорости.

Если применяют щелочь другой концентрации, то знаменатель уравнений (19), (21) и (22) изменяется; значения эквивалентной электропроводности растворов NaOH различной концентрации и температурные коэффициенты этих величин берут из справочников.

Контрольные вопросы

1. Можно ли при отборе пробы брать большой избыток кислоты?
2. Можно ли было бы графическим путем подтвердить, что изучениая реакция — реакция второго порядка?
3. Как повлияло бы разбавление на величину констаиты скорости?

5. Изучение скорости реакции иодирования ацетона

Введение. *Цель работы* — определить значение константы скорости реакции иодирования ацетона в кислой среде:

$$CH_3COCH_3 + J_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2J + H^+ + J^-$$

Процесс является автокаталитическим и протекает в две стадии:

1) реакция энолизации ацетона

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2$$

и

2) взаимодействие иода с энольной формой

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + J \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2J + H^+ + J^-$$

Первая реакция протекает во времени, вторая — быстро и практически до конца. Поэтому скорость процесса в целом определяется скоростью энолизации ацетона; она пропорциональна концентрации ацетона и ионов водорода, т. е. в соответствии с уравнениями (5) и (6)

$$-\frac{dc}{d\tau} = k\,(c^0_{\text{ац.}} - c_x)(c^0_{H+} + c_x)$$

и

$$k = \frac{2{,}303}{\tau\,(c^0_{\text{ац.}} + c^0_{H+})} \lg \frac{c^0_{\text{ац.}}\,(c^0_{H+} + c_x)}{c^0_{H+}\,(c^0_{\text{ац.}} - c_x)} \qquad (23)$$

где $c^0_{\text{ац.}}$ — начальная концентрация ацетона;

c^0_{H+} — начальная концентрация ионов водорода;

c_x — концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время τ.

Методика измерений. После установки термостата на указанную преподавателем температуру в мерную колбу емкостью 250 *мл* наливают 25 *мл* 0,1 н. раствора иода в 4%-ном растворе KJ, добавляют 25 *мл* 1 н. HCl и доливают дестиллированной водой несколько ниже метки. Затем колбу погружают в термостат и спустя 15—20 мин. добавляют примерно 1,5 *г* ацетона (навеску ацетона берут на аналитических весах в закрытом сосуде). После вливания ацетона содержимое колбы быстро доводят до метки добавлением дестиллированной воды, энергично взбалтывают и тотчас отбирают сухой пипеткой первую пробу в 25 *мл*, а колбу, во избежание улетучивания ацетона, закрывают пробкой. Время

отбора первой пробы принимается за время начала иодирования ($\tau = 0$).

Эту пробу вливают в 25 *мл* 0,1 н. раствора $NaHCO_3$, и содержание иода определяют титрованием 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала.

За ходом реакции наблюдают путем отбора и анализа проб реакционной смеси через определенные промежутки времени. Рекомендуется производить титрование примерно через 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. после начала опыта при 20—25° и примерно через каждые 15 мин. при температуре больше 30°.

Обработка результатов наблюдений. Результаты наблюдений заносят в следующую таблицу:

τ, мин.	Число *мл* 0,01 н. раствора $Na_2S_2O_3$	$c^0_{ац.}$	$c^0_{H^+}$	c_x*	Константа скорости k
					$k_{ср.} =$

Подставляя в расчетное уравнение значения $c^0_{ац.}$, $c^0_{H^+}$, c_x и τ, вычисляют константу скорости k и записывают ее значения в таблицу. После этого определяют среднее значение k**.

Контрольные вопросы

1. Почему скорость реакции иодирования ацетона не зависит от концентрации иода?
2. Для чего при титровании применяется раствор бикарбоната натрия?
3. Почему навеску ацетона необходимо брать на аналитических весах?
4. Каким еще методом можно было бы контролировать скорость реакции?

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 842—859, 860—886, 902—915, 921—938.

Мельвин-Хьюз Е. А., Кинетика реакций в растворах, Госхимиздат, 1938.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 547—578, 594—603.

---

* Эта величина определяется по уравнению

$$c_x = \frac{n_0 - n_\tau}{25} \cdot \frac{N}{2}$$

где n_0 и n_τ — число миллилитров растворов $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование соответственно первой и данной проб; N — нормальность раствора $Na_2S_2O_3$.

** Преподавателю рекомендуется после сдачи студентом работы предложить ему контрольную задачу (например, изучение скорости реакции при другой температуре и расчет энергии активации, исследование влияния катализатора и т. д.).

ГЛАВА IX

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Удельная электропроводность. Перенос электричества в проводниках первого рода — металлах осуществляется движением электронов по проводнику в направлении от отрицательного полюса источника тока к положительному. В проводниках второго рода — электролитах перенос электричества осуществляется движением ионов. Анионы в электрическом поле движутся к положительно заряженному электроду — аноду, катионы — к отрицательному электроду — катоду.

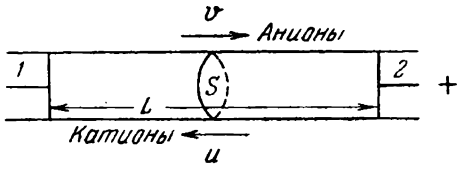


Рис. 44. Схема переноса электричества ионами:
1, 2 — электроды.

Пусть к электродам *1* и *2* (рис. 44) приложена разность потенциалов E. Между электродами находится раствор электролитов. Примем обозначения:

$u_1, u_2, \ldots, u_n$ *см/сек* — абсолютные скорости движения катионов под действием электрического поля при градиенте потенциала, равном единице;

$v_1, v_2, \ldots, v_n$ *см/сек* — абсолютные скорости анионов в тех же условиях;

S — площадь сечения межэлектродного пространства;

L — расстояние между электродами.

Примем, что ток проходит только в направлении, перпендикулярном к поверхности электрода. Электроды параллельны друг другу.

Рассмотрим, сколько катионов и анионов пройдет за единицу времени через сечение S в каком-либо месте электродного пространства. Справа налево движутся катионы со скоростями:

$$u_1\frac{E}{L},\quad u_2\frac{E}{L},\quad \ldots,\quad u_n\frac{E}{L}$$

Следовательно, все катионы, находящиеся на расстоянии, численно равном или меньшем скорости их движения, за единицу

времени пройдут через сечение S. Если частичную концентрацию катионов обозначить через n_1^+, n_2^+, ..., n_n^+, а анионов через n_1^-, n_2^-, ..., n_n^-, то число прошедших справа налево катионов будет равно:

$$\frac{E}{L} S (u_1 n_1^+ + u_2 n_2^+ + \ldots + u_n n_n^+)$$

а число анионов, прошедших слева направо:

$$\frac{E}{L} S (v_1 n_1^- + v_2 n_2^- + \ldots + v_n n_n^-)$$

Если e_1^+, e_2^+, ..., e_n^+ и e_1^-, e_2^-, ..., e_n^- — заряды катионов и анионов, то количество электричества, которое будет перенесено ионами в 1 сек. через сечение S (сила тока), равно:

$$= \frac{E}{L} S (u_1 n_1^+ e_1^+ + u_2 n_2^+ e_2^+ + \ldots + u_n n_n^+ e_n^+ + v_1 n_1^- e_1^- + v_2 n_2^- e_2^- + \ldots + v_n n_n^- e_n^-)$$

Когда между электродами находится электролит, распадающийся на однозарядные ионы, сила тока будет равна:

$$I = E \frac{S}{L} ne (u + v) \qquad (1)$$

Так как

$$n = \frac{\alpha c N}{1000}$$

то

$$I = E \frac{S}{L} \frac{\alpha c F}{1000} (u + v) \qquad (2)$$

где α — степень электролитической диссоциации;
N — число Авогадро;
c — концентрация электролита в грамм-эквивалентах;
$F = Ne = 96\,500$ кулонов.

Из равенства (2) и закона Ома вытекает:

$$\frac{I}{E} = \frac{1}{R} = \frac{S \alpha c F}{L \cdot 1000} (u + v) \qquad (3)$$

или при $S = 1$ *см*^{2} и $L = 1$ *см*

$$\frac{1}{\rho} = \varkappa = \frac{\alpha c F}{1000} (u + v) \qquad (4)$$

где R — сопротивление столба жидкости длиной L и с поперечным сечением S;
ρ — удельное сопротивление;
$\varkappa$ — удельная электропроводность.

Удельная электропроводность раствора имеет размерность *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ и является обратной величиной удельного сопротивле-

ния, которое равно сопротивлению столба жидкости длиной 1 *см* и с поперечным сечением 1 *см*^{2}.

Входящие в уравнение (4) абсолютные скорости ионов (u и v) зависят от концентрации ионов в растворе; это объясняется электростатическим взаимодействием между ионами. С увеличением концентрации уменьшается расстояние между ионами и увеличивается взаимодействие их зарядов, что приводит к уменьшению абсолютных скоростей ионов.

В случае очень разбавленного раствора электростатическим взаимодействием ионов можно пренебречь, и абсолютные скорости ионов достигают своего максимального значения.

Абсолютные скорости ионов при данной концентрации и при бесконечном разбавлении можно связать равенствами

$$u = f_u u_\infty; \quad v = f_v v_\infty$$

где f — коэффициент, показывающий отношение скорости катиона или аниона при данной концентрации к скорости его в бесконечно разбавленном растворе.

Вводя понятие *коэффициента электропроводности* f_λ

$$f_\lambda = \frac{u+v}{u_\infty + v_\infty}$$

получим общее выражение для *удельной электропроводности:*

$$\varkappa = \frac{\alpha \cdot f_\lambda c F}{1000}(u_\infty + v_\infty) \qquad (5)$$

Коэффициент f_λ, входящий в уравнение (5), учитывает изменение скоростей ионов с концентрацией, которое вызывается взаимодействием их зарядов.

Сильные электролиты полностью диссоциированы при всех концентрациях, т. е. для них принимается $\alpha = 1$. Для слабых электролитов, у которых концентрация ионов мала, можно считать $f_\lambda = 1$.

При возрастающем разбавлении величины f_λ и α приближаются к единице.

Эквивалентная электропроводность. *Эквивалентной электропроводностью* λ называется электропроводность столба жидкости длиной 1 *см* с такой площадью поперечного сечения, что в межэлектродном пространстве помещается объем жидкости, содержащий 1 *г-экв* растворенного вещества.

Объем в *см*^{3}, в котором растворен 1 *г-экв*, называется *разбавлением* и обозначается через φ. Следовательно, эквивалентная электропроводность λ может быть выражена через удельную электропроводность и разбавление:

$$\lambda = \varkappa\varphi \qquad (6)$$

Но

$$\varphi = \frac{1000}{c}$$

Поэтому из уравнений (5) и (6):

$$\lambda = \varkappa\varphi = F\alpha f_\lambda (u_\infty + v_\infty)$$

Введем обозначения $Fu_\infty = (l_к)_\infty$ и $Fv_\infty = (l_а)_\infty$, тогда

$$\lambda = \alpha f_\lambda [(l_k)_\infty + (l_a)_\infty] \qquad (7)$$

Величины $l_к$ и $l_а$ называются *подвижностями ионов* или ионными электропроводностями.

С увеличением разбавления α и f_λ стремятся к единице, а эквивалентная электропроводность, как это видно из уравнения (7), стремится к наивысшему значению λ_∞.

В случае слабых электролитов $f_\lambda = 1$ подвижности ионов практически не будут зависеть от концентрации, следовательно:

$$\lambda = \alpha (l_k + l_a) \qquad (8)$$

и при бесконечно большом разбавлении:

$$\lambda_\infty = l_k + l_a \qquad (9)$$

Разделив уравнение (8) на уравнение (9), получим:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad (10)$$

Измерив сопротивление столба раствора слабого электролита длиной L *см* и с поперечным сечением S *см*^{2} и взяв значения подвижностей из таблиц, можно рассчитать удельную и эквивалентную электропроводности раствора по уравнениям (4) и (6) и определить степень диссоциации электролита по уравнению (10).

Константа диссоциации слабого электролита. В случае слабых электролитов, зная степень диссоциации α при различных концентрациях электролита, можно определить *константу электролитической диссоциации*. Зная константу диссоциации, можно рассчитать *степень диссоциации* при любой концентрации. Пусть слабый электролит диссоциирует по схеме

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

Здесь из 1 моля AB получается 2α молей ионов и остается $(1 - \alpha)$ молей вещества AB.

Если объем (в литрах), занимаемый 1 грамм-молем, равен V, то концентрации нераспавшихся молекул электролита и продуктов диссоциации будут равны:

$$c_{AB} = \frac{1-\alpha}{V}; \quad c_{A^+} = \frac{\alpha}{V}; \quad c_{B^-} = \frac{\alpha}{V}$$

По закону действия масс:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} \qquad (11)$$

Так как $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$, то уравнение (11) можно написать в виде:

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)\,V} \qquad (11а)$$

*

Константа K называется *константой электролитической диссоциации.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Определение константы диссоциации слабой кислоты

Цель работы — определить зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации раствора слабого электролита и на основании полученных результатов вычислить его константу диссоциации.

Метод измерения электропроводности. Измерение электропроводности проводника основано на нахождении величины его сопротивления электрическому току методом компенсации, т. е. сравнением неизвестного сопротивления с известным. Принцип метода показан на схеме (рис. 45).

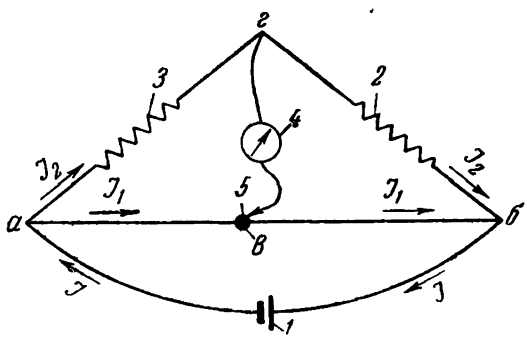


Рис. 45. Схема моста компенсации:
1—источник тока; *2*—неизвестное сопротивление R_x; *3*—известное сопротивление R; *4*—нуль-инструмент; *5*—подвижной контакт (движок); *аб*—проволока реохорда; *в*—точка нахождения подвижного контакта; *г*—точка разветвления тока.

Передвигая контакт *5* по проволоке реохорда, находят такое положение контакта, когда нуль-инструмент покажет отсутствие тока в мостике *вг*.

Этому положению контакта соответствует равенство потенциалов в точках *в* и *г*, и, следовательно, падение потенциала на участке *аг* должно быть равным падению потенциала на участке *ав*. Аналогично должны быть равными падения потенциалов на участках *бг* и *вб*.

---

* Для расчетов по формуле (11а) можно пользоваться номограммой V (см. Приложения).

От источника тока течет ток силой I. В точке $а$ он разветвляется: по цепи $авб$ течет ток силой I_1, по цепи $агб$ — силой I_2. Тогда

$$E_{ав} = I_1 \cdot ав \cdot \rho;\ E_{аг} = RI_2$$
$$E_{вб} = I_1 \cdot вб \cdot \rho;\ E_{гб} = R_x I_2$$

где E — падение напряжения (разность потенциалов) в данном участке цепи;
$ав$ и $вб$ — длины плеч моста;
ρ — сопротивление единицы длины проволоки.

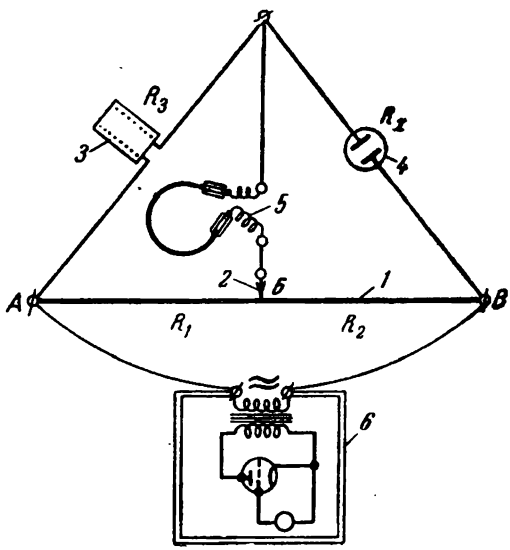


Рис. 46. Схема установки для определения электропроводности:

1 — реохорд; *2* — подвижной контакт; *3* — магазин сопротивлений; *4* — сосуд с испытуемым раствором; *5* — телефон; *6* — ламповый генератор.

Так как

$$E_{ав} = E_{аг} \text{ и } E_{вб} = E_{гб}$$

то и

$$I_1 \cdot ав \cdot \rho = I_2 \cdot R$$
$$I_1 \cdot вб \cdot \rho = I_2 R_x$$

Разделив одно равенство на другое, получим:

$$\frac{R}{R_x} = \frac{ав}{вб}$$

откуда

$$R_x = R \cdot \frac{вб}{ав} \quad (12)$$

В случае определения сопротивления растворов электролитов, во избежание возникновения электролиза и поляризации электродов (см. «Электродные процессы», стр. 226), пользуются переменным током звуковой частоты. Нуль-инструментом для переменного тока служит низкоомный телефон.

Принципиальная схема установки для определения электропроводности изображена на рис. 46.

Описание установки. Реохорд представляет собой линейку длиной 1 *м*, разделенную чаще всего на миллиметры. Вдоль линейки натянута проволока из платины, манганина, константана * или другого сплава, стойкого по отношению к воздуху и обладаю-

* Состав манганина: 85% Cu, 12% Mn, 3% Ni; состав константана: 59% Cu, 40% Ni, 1% Mn.

щего достаточным сопротивлением. Сечение проволоки выбирают такое, чтобы ее сопротивление было не менее 7 омов. Проволока должна быть хорошо натянута. Подвижной контакт не должен сильно давить на проволоку, иначе она быстро изнашивается.

Набор сопротивлений, или, как его называют, *магазин сопротивлений*, представляет собой ящик, в котором подобраны различные сопротивления в виде металлических спиралей.

В большинстве случаев сопротивления подобраны по схеме 1, 2, 3, 4 ома — первая декада, 10, 20, 30, 40 омов — вторая и т. д., так что в сумме по декадам можно получить максимальные сопротивления в 10, 100, 1000 и 10 000 омов, а общее максимальное сопротивление магазина равно 11 110 омов. Во время работы нужно следить за тем, чтобы вставленные в гнезда контакты хорошо замыкали их. Плохо вставленный штепсель может совершенно изменить величину включенного сопротивления магазина.

В качестве источника переменного тока может быть применен ламповый генератор, описание устройства которого и усилителя к нему приводится на стр. 277 и сл.

Сосуды для определения сопротивления, в зависимости от величины сопротивления исследуемого электролита, могут иметь различную форму. Для средних сопротивлений (50—100 омов) удобен сосуд, изображенный на рис. 47.

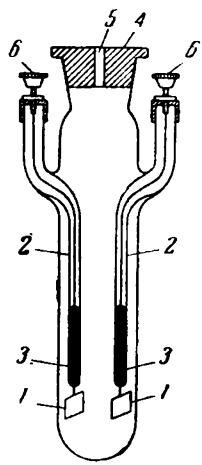


Рис. 47. Сосуд для определения сопротивления:

1 — платинированные платиновые электроды; *2* — стеклянные трубки; *3* — ртуть; *4* — крышка; *5* — отверстие в крышке; *6* — клеммы.

Платиновые электроды *1* впаяны в стеклянные трубки. Контакт электродов с клеммами *6* осуществляется посредством ртути *3*, налитой в трубки. Сосуд закрывается крышкой *4*, в которой имеется отверстие *5* для внесения или отбора раствора пипеткой. При введении пипетки в сосуд она не должна касаться поверхности электродов. С этой целью удобно на конец пипетки надеть резиновое кольцо на высоте погружения ее в сосуд.

Платинирование электродов. Для предотвращения возможной поляризации поверхность электродов покрывают мелко раздробленной платиной — платинируют.

Для платинирования электродов применяется раствор, содержащий 3 *г* платинохлористоводородной кислоты и 0,25 *г* уксуснокислого свинца в 100 *мл* воды. Электроды через реостат присоединяют к четырехвольтовому аккумулятору. Уменьшая сопротивление реостата, усиливают ток до момента обильного выделения газа.

Направление тока меняют каждые полминуты, пока электроды не покроются тонким слоем платиновой черни. Для этого достаточно бывает 10-минутного пропускания тока в случае платинирования свежих электродов и 2—3-минутного — при ранее платинированных электродах.

По окончании платинирования электроды тщательно промывают дестиллированной водой. Затем в сосуд наливают разбавленный раствор серной кислоты (примерно 10%-ный), через который пропускают в течение нескольких минут электрический ток от аккумулятора, причем в качестве катода берут электроды, а анодом служит платиновая проволока.

Адсорбированный платиновой чернью хлор превращается в хлористый водород, который растворяется в воде.

Калибрирование проволоки реохорда. Толщина проволоки реохорда обычно не бывает вполне одинаковой по всей длине. Кроме того, толщина изменяется при работе вследствие неодинакового истирания проволоки при движении контакта. Поэтому проволоку необходимо предварительно проверить, т. е. найти поправки, которые придется ввести при дальнейших расчетах.



Рис. 48. Кривая калибрирования реохорда.

Калибрирование проволоки реохорда осуществляется следующим образом. В разветвлении *аг* и *гб* (см. рис. 45) включают известные сопротивления R_1 и R_2 такой величины, чтобы их отношения были равны:

$$\frac{1}{9};\ \frac{2}{8};\ \frac{3}{7};\ \ldots;\ \frac{8}{2};\ \frac{9}{1}$$

Длины плеч проволоки *ав* и *вб* должны находиться в таких же отношениях. Следовательно, проволока будет проверена в девяти точках на расстояниях 10; 20; 30; ...; 80, 90 *см*.

Найдя поправки и вычертив кривую поправок, можно по графику найти поправку для плеча любой длины. Калибрирование проволоки можно делать при помощи одного магазина, работая с сопротивлениями от 10 до 90 омов или от 100 до 900 омов. Порядок включения сопротивлений, значения поправок и построение графика поправок ясны из приведенной ниже таблицы и рис. 48.

R_1	R_2	$\frac{R_1}{R_2}$	$l_{опыт.}$ (длина плеча $aв$) в *мм*	Поправка Δ
10	90	1:9	98	+2
10	40	2:8	199	+1
30	70	3:7	300	0
20	30	4:6	403	—3
30	30	5:5	504	—4
30	20	6:4	602	—2
70	30	7:3	701	—1
40	10	8:2	801	—1
90	10	9:1	900	0

При калибрировании проволоки, как и при дальнейшей работе, необходимо тщательно зачистить все контакты и проволоку реохорда слегка протереть фильтровальной бумагой (*ни в коем случае нельзя употреблять для этого наждачную бумагу*). Во избежание возникновения индукционных токов соединительные провода должны быть по возможности прямыми.

Положение контакта, соответствующее минимуму звука, удобно находить, передвигая движок около минимума и постепенно уменьшая смещение движка. Движения могут быть достаточно быстрыми, но не следует сильно нажимать контактом движка на проволоку. Каждое определение повторяют 3 раза. Последние два определения целесообразно делать, не глядя на реохорд, чтобы избежать предвзятого суждения. Результаты всех трех измерений должны быть записаны в тетрадь.

Определение постоянной сосуда. Согласно закону Ома, величина сопротивления раствора, находящегося между электродами, определяется формулой

$$R_x = \frac{L}{S}\rho$$

В случае описанных выше электродов невозможно точно измерить расстояние между электродами и площадь их. Однако отношение $\frac{L}{S}$ можно легко определить, измерив сопротивление раствора, удельная электропроводность которого $\varkappa_0 = \frac{1}{\rho_0}$ известна. Тогда

$$\frac{L}{S} = \frac{R_0}{\rho_0} = C \qquad (13)$$

Отношение $\frac{L}{S}$ носит название *постоянной сосуда* и обозначается через C. Постоянная сосуда показывает, во сколько раз сопротивление столба раствора, находящегося между электродами, больше или меньше удельного сопротивления.

Для определения постоянной сосуда обычно берут $^1/_{50}$ н. или $^1/_{100}$ н. раствор KCl. Величина удельной электропроводности растворов KCl при различных температурах приводится в табл. 5 на стр. 287.

Для приготовления раствора употребляют химически чистый KCl, прокаленный при температуре темнокрасного каления и сохраняемый в эксикаторе над серной кислотой. Употребляемую для растворения KCl воду перегоняют дважды, собирают и сохраняют, устраняя возможность доступа двуокиси углерода из воздуха.

Для измерения наливают 20 *мл* раствора KCl в сосуд и, установив его в термостат, выжидают 10—15 мин. (для достижения нужной температуры в термостате), а затем приступают к измерениям.

Определение положения подвижного контакта производят при трех различных сопротивлениях магазина. Сопротивления подбирают с таким расчетом, чтобы контакт не выходил левее 300 *мм* и правее 700 *мм*, иначе возможные ошибки в определении длины плеч могут составлять значительный процент. После каждого определения нужно рассчитать величину сопротивления. Если отклонения отдельных сопротивлений не превышают 1,0%, то можно считать результаты удовлетворительными. В противном случае необходимо определение сопротивления повторить. При расчете сопротивлений следует учитывать поправки, полученные при калибрировании проволоки реохорда.

После того как определено значение постоянной сосуда, необходимо следить за тем, чтобы не сдвигались электроды и не нарушался покров из платиновой черни, так как это может изменить значение постоянной.

Определение константы диссоциации слабой кислоты *. После того как определена постоянная сосуда, из него выливают раствор хлористого калия, ополаскивают его сначала дестиллированной водой, а затем 2—3 раза испытуемым раствором. После этого в сосуд наливают 20 *мл* раствора исследуемой кислоты, погружают в термостат и через 10—15 мин. измеряют сопротивления. Значения сопротивлений должны быть тотчас же рассчитаны, и если полученные величины значительно расходятся (более чем на 1%), то измерения нужно повторить, тщательно проверив контакты соединений проводов и магазина. После этого отбирают пипеткой из сосуда 10 *мл* раствора и прибавляют 10 *мл* дестиллированной воды; вода должна иметь температуру термостата, для чего колбу с водой предварительно помещают в термостат. Одна пипетка должна точно соответствовать 10 *мл*

* Исследуемая кислота и концентрация ее растворов указываются руководителем.

на наполнение; другая — 10 *мл* на выливание. Операции разбавления повторяют 5—6 раз.

Все экспериментальные данные записывают в таблицу.

	R	$l_{оп.}$	$l_{оп.}+\Delta=l_1$	$1000-l_1$	R_x	R_x средн.	Средняя ошибка опыта
1. Наполнение № 1							
№ 2							
№ 3							
2. Наполнение № 1							
№ 2							
№ 3							
и т. д.							

Найдя сопротивление $(R_x)_{ср.}$, рассчитывают значение удельной электропроводности $\varkappa$ по уравнению

$$\varkappa = \frac{C}{(R_x)_{средн.}}$$

и эквивалентную электропроводность по уравнению

$$\lambda = \varkappa \cdot \varphi$$

после чего определяют α и вычисляют константу электролитической диссоциации из равенств:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad \text{и} \quad K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}$$

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 584—596.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 493—500.

2. Кондуктометрическое титрование

Цель работы — а) сравнить кондуктометрический метод анализа с обычным объемным методом; б) определить эквивалентную точку для кислоты (или другого вещества) в окрашенном или мутном растворе.

Определение эквивалентной точки. При кондуктометрическом титровании эквивалентную точку определяют по изменению электропроводности в процессе титрования. Обычно это изменение электропроводности в зависимости от количества прибавляемого реагента наносят на график и по точке резкого излома или изгиба кривой определяют эквивалентную точку. Этот метод может быть применен в тех случаях, когда ионы движутся

в электрическом поле с различными скоростями и когда во время титрования один вид ионов заменяется другим. Это особенно часто встречается при нейтрализации кислот и оснований.

Представим себе, что электролит AB титруется раствором электролита CD.

Электролиты диссоциируют на ионы по схеме

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^- \quad \text{и} \quad CD \rightleftarrows C^+ + D^-$$

причем ионы A^+ и D^- реагируют между собой, образуя практически недиссоциирующее или трудно растворимое соединение AD.

Электропроводность раствора будет изменяться в процессе титрования в основном по следующим причинам:

Ион A^+, имеющий подвижность l_A, будет замещаться ионом C^+ с другой подвижностью l_C.

Степень диссоциации электролитов AB, BC и CD изменяется в процессе титрования.

С прибавлением раствора электролита CD изменяется суммарный объем раствора.

Выразить математически влияние всех трех факторов на величину электропроводности представляет большую трудность.

В некоторых простейших случаях можно иметь суждение о том, какого характера будет кривая изменения электропроводности в процессе титрования. Например, если электролиты AB, CD и CB диссоциированы нацело, а AD является практически недиссоциированным или трудно растворимым соединением, то при некоторых упрощениях можно показать, что изменение удельной электропроводности в зависимости от объема прибавляемого реагента может быть представлено в виде прямых линий, пересекающихся в эквивалентной точке.

Рассмотрим сначала, как будет изменяться удельная электропроводность раствора в процессе титрования при постепенном приближении к эквивалентной точке.

Удельная электропроводность (стр. 154) раствора может быть вычислена по уравнению:

$$\varkappa_1 = \frac{1}{1000}(l_A c_A + l_B c_B + l_C c_C) \qquad (14)$$

где $\varkappa_1$ — удельная электропроводность раствора;
c_A, c_B и c_C — концентрация ионов A^+, B^- и C^+;
l_A, l_B и l_C — подвижность ионов.

Если мы обозначим через c_1 и c_2 начальные концентрации раствора AB и реагента CD, выраженные в граммэквивалентах

на литр, а через W и V соответственно — начальный объем раствора и объем прибавляемого реагента, то

$$c_A = \frac{c_1 W - c_2 V}{W+V}; \quad c_B = \frac{c_1 W}{W+V}; \quad c_C = \frac{c_2 V}{W+V}$$

Подставив эти выражения концентраций в уравнение (14), после простых преобразований получим:

$$\varkappa_1 \cdot 1000 = \frac{c_1 W}{W+V}(l_A + l_B) + \frac{c_2 V}{W+V}(l_C - l_A) \qquad (15)$$

Уравнение (15) может быть также записано в виде:

$$\varkappa_1 \cdot 1000 = \frac{\varkappa_0 \cdot 1000 \cdot W}{W+V} + \frac{c_2 V (l_C - l_A)}{W+V} \qquad (16)$$

где $\varkappa_0$ — удельная электропроводность раствора AB до начала титрования.

Рассмотрим, как будет изменяться удельная электропроводность после эквивалентной точки.

Электропроводность раствора после эквивалентной точки, при дальнейшем прибавлении реагента CD, будет обусловливаться ионами C^+, B^- и D^-, так как в этом случае концентрация ионов A^+ будет практически равна нулю.

Пусть всего прибавлено V' миллилитров раствора CD. Как и выше, для удельной электропроводности находим:

$$\varkappa_2 \cdot 1000 = \frac{c_1 W}{W+V'}(l_B - l_D) + \frac{c_2 V'}{W+V'}(l_C + l_D) \qquad (17)$$

Уравнения (16) и (17) выражают зависимость $\varkappa$ от V в первой и второй стадиях титрования и являются уравнениями кривых, так как переменная V входит не только в числитель, но и в знаменатель.

Эквивалентную точку находят путем экстраполяции обеих линий до их пересечения.

Экстраполировать можно с большей уверенностью кривые, приближающиеся по форме к прямой. Поэтому условия титрования обычно выбирают такими, чтобы $W \gg V$. В этом случае величиной V в знаменателях можно пренебречь, как малой по сравнению с W, и тогда уравнения (16) и (17) принимают вид:

$$\varkappa_1 \cdot 1000 = \varkappa_0 \cdot 1000 + c_2 (l_C - l_A) \frac{V}{W} \qquad (18)$$

$$\varkappa_2 \cdot 1000 = a + c_2 (l_C + l_D) \frac{V'}{W} \qquad (19)$$

где $a = c_1 (l_B - l_D)$ — постоянная величина, независимая от V'. Уравнения (18) и (19) являются уравнениями прямой.

Место пересечения прямых на графике можно определить с достаточной точностью только в том случае, когда будут зна-

чительно отличаться тангенсы углов наклона прямых по отношению к оси абсцисс.

Дифференцируя уравнения (18) и (19) по V, найдем тангенсы наклона прямых к оси V:

$$1000 \cdot \frac{\partial \varkappa_1}{\partial V} = c_2 \frac{l_C - l_A}{W} \tag{20}$$

$$1000 \cdot \frac{\partial \varkappa_2}{\partial V'} = c_2 \frac{l_C + l_D}{W} \tag{21}$$

Из уравнений (20) и (21) видно, что тангенсы углов наклона определяются подвижностями ионов A^+, C^+ и D^- и зависят от концентрации реагента.

Рассмотрим, например, как будут итти кривые титрования в случае следующих реакций:

$$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$$
$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl + HNO_3$$
$$AgNO_3 + NaOH \longrightarrow AgOH + NaNO_3$$

Пусть

$$W = 200 \text{ мл}, \quad C_1 = 0{,}01 \text{ н.}, \quad C_2 = 1 \text{ н.}$$

Из таблиц находим:

$$l_{H^+} = 318; \quad l_{Cl^-} = 65{,}6; \quad l_{Ag^+} = 54; \quad l_{NO_3^-} = 61{,}8;$$
$$l_{Na^+} = 43{,}6; \quad l_{OH^-} = 174$$

Для первой реакции будем иметь:

$$1000 \frac{\partial \varkappa_1}{\partial V} = \frac{43{,}6 - 318}{200} = -1{,}37; \quad 1000 \frac{\partial \varkappa_2}{\partial V'} = \frac{43{,}6 + 174}{200} = +1{,}09$$

Соответственно для второй реакции находим:

$$1000 \frac{\partial \varkappa_1}{\partial V} = \frac{318 - 54}{200} = +1{,}32; \quad 1000 \frac{\partial \varkappa_2}{\partial V'} = \frac{318 + 65{,}6}{200} = +1{,}92$$

И, наконец, для третьей реакции будем иметь:

$$1000 \frac{\partial \varkappa_1}{\partial V} = \frac{43{,}6 - 54}{200} = -0{,}05; \quad 1000 \frac{\partial \varkappa_2}{\partial V'} = \frac{43{,}6 + 174}{200} = +1{,}09$$

Кривые титрования для этих трех случаев изображены на рис. 49. Из кривых и полученных значений тангенсов угла наклона видно, что с достаточной точностью кондуктометрическим методом титрования можно воспользоваться только в первом и третьем случаях. Во втором же случае эквивалентную точку определить значительно труднее, так как наклоны прямых мало отличаются друг от друга.

Таким образом, из уравнений (20) и (21) можно сделать первое заключение о возможности применения кондуктометрического титрования электролита AB электролитом CD.

Этот метод анализа может быть также с успехом применен для титрования слабой кислоты сильным основанием, для титрования сильной кислоты в присутствии слабой кислоты и во многих других случаях.

На рис. 50 показана кривая изменения электропроводности при кондуктометрическом титровании слабой кислоты сильным основанием, например уксусной кислоты едким натром.

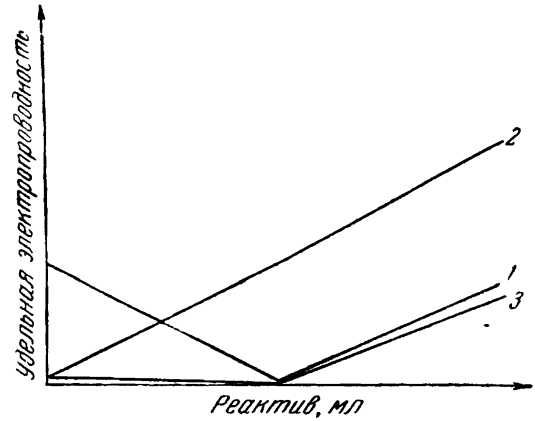


Рис. 49. Кривые кондуктометрического титрования:
1 — HCl + NaOH; *2* — $AgNO_3$ + HCl; *3* — $AgNO_3$ + NaOH.

В начале титрования электропроводность раствора растет вследствие замещения слабо диссоциированной кислоты ее сильно диссоциированной солью. После эквивалентной точки, т. е. когда



Рис. 50. Кривая кондуктометрического титрования уксусной кислоты раствором едкого натра.



Рис. 51. Кривая кондуктометрического титрования смеси растворов слабой и сильной кислот раствором едкого натра.

вся слабая кислота будет нейтрализована, электропроводность раствора возрастает еще более круто, поскольку в растворе появляется избыток быстро перемещающихся ионов гидроксила.

При титровании смеси сильной и слабой кислот в первую очередь в реакцию с основанием будет вступать сильная кислота, и

только после того как она будет полностью нейтрализована, начнет реагировать с основанием слабая кислота. Кривая титрования для этого случая показана на рис. 51.

Кондуктометрический метод особенно полезен в тех случаях, когда приходится титровать окрашенные и мутные растворы, в которых цвет индикатора более или менее замаскирован. Он может быть с успехом применен при изучении реакции нейтрализации или замещения в очень разбавленных растворах и в особенности для веществ, степень диссоциации которых очень мала.

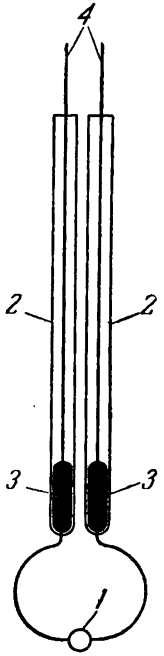


Рис. 52. Электроды, применяющиеся при кондуктометрическом титровании:
1—стеклянный шарик; *2*—стеклянная трубка; *3*—ртуть; *4*—провод.

Проведение опыта. Исследуемый раствор наливают в стеклянный стакан емкостью около 200 *мл* и разбавляют дестиллированной водой в 15—20 раз.

Электроды, применяемые в этой работе, состоят из двух платиновых проволочек, одни концы которых впаяны в стеклянный шарик, другие же — в стеклянные трубки, заполненные ртутью (рис. 52). Обе трубки скрепляют тонкими резиновыми кольцами.

Электроды должны быть предварительно платинированы, как было указано выше. Раствор во время работы перемешивают ручной или механической мешалкой.

Реагент приливают в процессе работы из бюретки порциями по 1 *мл* в случае обычной бюретки и по 0,1 *мл* в случае микробюретки. В последнем случае реагент, очевидно, должен быть в десять раз более концентрированным, чем в первом.

Измерение сопротивления раствора производят по методу, описанному выше при измерении электропроводности (стр. 157).

При кондуктометрическом титровании нет надобности определять величину постоянной сосуда C (стр. 161), так как согласно уравнению

$$\varkappa = \frac{C}{R}$$

можно графически изобразить зависимость $\frac{1}{R}$ от объема V реагента; характер кривой будет соответствовать кривой зависимости $\varkappa$ от V. При измерении электропроводности целесообразно подобрать на все время титрования одно сопротивление магазина, но с таким расчетом, чтобы подвижной контакт при минимуме звука в телефоне не выходил из пределов 200—800 *мм* по шкале реохорды.

Из полученных данных вычисляют электропроводность раствора или отношение $\frac{ав}{1000-ав}$ (рис. 45) реохорда при различных количествах (в *мл*) реагента и строят график зависимости первой величины от второй. Абсцисса точки пересечения прямых соответствует объему V_0 реагента в эквивалентной точке.

Определив величину V_0, рассчитывают количество граммэквивалентов вещества, которое было выдано для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 614—615.

3. Определение чисел переноса ионов

Введение. В растворах перенос электричества осуществляется ионами. Установим теперь, в какой мере участвуют в переносе электричества катионы и анионы. С этой целью рассмотрим случай прохождения постоянного электрического тока через раствор электролита, распадающегося на однозарядные ионы.

Если обозначить количества электричества, перенесенные катионами и анионами, через $e_к$ и $e_а$, а общее количество электричества, прошедшее через раствор, через e, то

$$e = e_к + e_а \tag{22}$$

Доля количества электричества, перенесенного катионами или анионами, называется *числом переноса* ионов и обозначается через n.

Следовательно, числа переноса катиона и аниона могут быть выражены равенствами

$$n_к = \frac{e_к}{e} \quad \text{и} \quad n_а = \frac{e_а}{e} \tag{23}$$

Отсюда вытекает, что

$$n_к + n_а = 1 \tag{24}$$

Умножив обе части уравнения (2) (стр. 154) на τ — время прохождения тока через раствор, выраженное в секундах, получим общее количество перенесенного электричества

$$e = I\tau = \frac{ESacF}{1000L}(u + v)\tau \tag{25}$$

Количество электричества, перенесенное катионами и анионами, равно:

$$e_к = \frac{ESacF}{1000L}u\tau \quad \text{и} \quad e_а = \frac{ESacF}{1000L}v\tau \tag{26}$$

Подставив значения для e, $e_к$ и $e_а$ в равенства (23), получим:

$$n_к = \frac{u}{u+v} \quad \text{и} \quad n_а = \frac{v}{u+v} \tag{27}$$

Имея в виду, что $l_к = uF$ и $l_а = vF$, можно числа переноса ионов выразить также через подвижности ионов $l_к$ и $l_а$:

$$n_к = \frac{l_к}{l_а + l_к} \quad \text{и} \quad n_а = \frac{l_а}{l_к + l_а} \tag{28}$$

Из уравнений (28) видно, что число переноса данного иона зависит от подвижности обоих ионов.

На подвижность ионов влияют концентрация, температура и природа растворителя. Отсюда следует, что эти факторы должны влиять в какой-то степени и на числа переноса.

Опыт показывает, что изменение концентрации сказывается не слишком сильно на величине чисел переноса, и для многих электролитов, распадающихся в растворе на однозарядные ионы, числа переноса остаются практически постоянными до концентраций 0,2 н. Это обстоятельство позволяет легко определить путем экстраполяции значение n при бесконечном разбавлении.

Зная число переноса и эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, можно рассчитать подвижность ионов, решая уравнения:

$$\lambda_\infty = (l_к)_\infty + (l_а)_\infty \quad \text{и} \quad (n_к)_\infty = \frac{(l_к)_\infty}{(l_к)_\infty + (l_а)_\infty} \tag{29}$$

где знак ∞ указывает на бесконечно разбавленный раствор.

Рассматривая влияние температуры на величину чисел переноса, необходимо различать два случая: а) число переноса больше 0,5; б) число переноса меньше 0,5.

С повышением температуры для первого случая значение n уменьшается, а для второго увеличивается, в обоих случаях стремясь к 0,5.

Экспериментальное определение чисел переноса основано на определении количества электричества, перенесенного катионами или анионами, и общего количества электричества, прошедшего через раствор.

Пусть в стаканах *1* и *2* (см. рис. 54, стр. 174), соединенных между собой сифоном, находится раствор электролита, через который пропускают постоянный электрический ток.

Стакан *1* будем называть анодным пространством, а стакан *2* — катодным пространством. Опыт ведут с таким расчетом (продолжительность электролиза), чтобы в результате электролиза концентрация электролита изменялась только в катодном и анодном пространствах, а в сифоне оставалась постоянной,

Зная изменение концентрации электролита в катодном или анодном пространстве, определяют количество электричества, перенесенное теми или другими ионами.

Пусть через раствор прошло e кулонов электричества. Согласно закону Фарадея на катоде разрядится и выделится $\frac{e}{F}$ граммэквивалентов катионов, а на аноде, в случае инертного электрода, например платины, $\frac{e}{F}$ граммэквивалентов анионов. Если же металл анода не инертен, то $\frac{e}{F}$ граммэквивалентов металла растворится. Одновременно при прохождении тока из анодного пространства в катодное перейдет $\frac{e_к}{F}$ граммэквивалентов катионов и из катодного пространства в анодное $\frac{e_а}{F}$ граммэквивалентов анионов.

Таким образом, изменение количества ионов в катодном и анодном пространствах будет:

	В катодном пространстве	В анодном пространстве
Изменение количества катионов:		
а) при инертном аноде	$-\frac{e-e_к}{F}$	$-\frac{e_к}{F}$
б) при электролитически растворяющемся аноде	$-\frac{e-e_к}{F}$	$\frac{e-e_к}{F}$
Изменение количества анионов:		
а) при инертном аноде	$-\frac{e_а}{F}$	$-\frac{e-e_а}{F}$
б) при электролитически растворяющемся аноде	$-\frac{e_а}{F}$	$\frac{e_а}{F}$

Это изменение количества катионов или анионов в катодном или анодном пространствах может быть определено титрованием раствора до и после пропускания тока. Если T_1 и T_2 соответственно титры раствора до и после пропускания тока, W — объем раствора анодного или катодного пространства, то изменение количества ионов, выраженное выше через количества электричества, может быть выражено также через T_1, T_2 и W. Предположим, что было удобно контролировать изменение количества катионов в катодном пространстве. Тогда, составив уравнение баланса, получим:

$$\frac{W}{1000}T_1 - \frac{e}{F} + \frac{e_к}{F} = \frac{W}{1000}T_2$$

откуда

$$e_к = e - \frac{W}{1000} \cdot F(T_1 - T_2)$$

$$n_к = \frac{e_к}{e} = 1 - \frac{WF}{1000e}(T_1 - T_2) \qquad (30)$$

Обычно для наблюдения выбирают такое электродное пространство, в котором не протекает побочных электролитических процессов.

Измерение количества электричества. Общее количество электричества, прошедшее через раствор, определяется кулонометрами. Опишем медный и газовый кулонометры.

Медный кулонометр, хотя и уступает по точности серебряному, но имеет большее распространение вследствие простоты устройства. Для изготовления его не требуется дорогостоящих реактивов.

Электролит, которым наполняется этот кулонометр, содержит в 100 *мл* воды 15 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 5 *мл* концентрированной H_2SO_4 и 5 *мл* C_2H_5OH. Этиловый спирт можно заменить 10—20%-ным раствором сахара.

Электролит помещен в цилиндрическом стеклянном сосуде, накрытом эбонитовой крышкой. Электроды — медные пластинки — закреплены в крышке сосуда.

Катод устанавливается в середине крышки между двумя анодами. Величина поверхности катода определяется плотностью тока. Плотность тока может быть выбрана в интервале от 2 до 20 миллиампер на 1 *см*^{2} катода кулонометра.

Если это соотношение не соблюдать, то при более высокой плотности тока медь осаждается на катоде недостаточно прочно (губчатый осадок), при малых же плотностях тока наряду с выделением меди на катоде будет протекать реакция

$$Cu^{++} + e \longrightarrow Cu^{+}$$

что отразится на результатах измерений. Ошибка в определении количества электричества при помощи медного кулонометра при соблюдении всех мер предосторожности достигает 0,2—0,3%.

Перед началом измерений необходимо на катоде осадить слой меди. Для этого в течение приблизительно часа пропускают через кулонометр ток, затем катод вынимают, промывают последовательно дестиллированной водой и этиловым спиртом, сушат, медленно передвигая в нагретом воздухе сушильного шкафа, и взвешивают на аналитических весах. Необходимо принять все меры предосторожности, чтобы не допустить окисления свежеосажденного слоя меди, для чего операции сушки и взвешивания нужно выполнять осторожно и быстро.

Взвешенный катод вновь вставляют в кулонометр, включенный в цепь установки. После опыта проводятся те же операции промывки, сушки и взвешивания медного катода. 1 *г-экв* меди соответствует 31,77 *г*, и если увеличение в весе обозначить через g, то количество электричества, прошедшее через кулонометр, определится равенством

$$e = \frac{g}{31{,}77} F \qquad (31)$$

Газовый кулонометр еще более прост в обращении, но менее точен. Один из таких кулонометров изображен на рис. 53.

В сосуд *2* налит 10—20%-ный раствор едкого натра. В качестве электродов *1* берут никелевые пластинки. При прохождении тока через раствор NaOH на электродах будут протекать процессы с выделением водорода на катоде и кислорода на аноде по схемам:

на катоде

$$2H^+ + 2e \longrightarrow 2H$$
$$2H \longrightarrow H_2$$

на аноде

$$2OH^- - 2e \longrightarrow 2OH$$
$$2OH \longrightarrow H_2O + {}^1/_2O_2$$

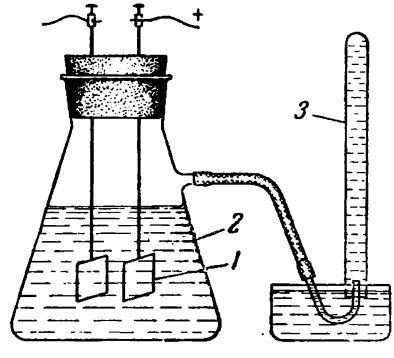


Рис. 53. Газовый кулонометр:
1 — никелевые электроды; *2* — сосуд с электролитом; *3* — эвдиометрическая трубка.

Объем выделившейся смеси газов измеряют в эвдиометрической трубке *3*. Зная объем выделившейся смеси газов, можно рассчитать число граммэквивалентов выделившегося водорода, а следовательно, и количество прошедшего через кулонометр электричества.

Пусть в результате опыта было получено в эвдиометрической трубке V *см*^{3} смеси газов при давлении P' и температуре T.

Так как в смеси газов на каждые 2 молекулы водорода приходится 1 молекула кислорода, то количество граммолекул водорода, выделившихся в результате прохождения электрического тока, будет равно:

$$n = \frac{{}^2/_3 VP'}{RT}$$

Здесь

$$P' = P - P_{\text{пв}} - \frac{h}{13{,}6}$$

где P — барометрическое давление;

$P_{пв}$ — давление паров воды при температуре T;

h — высота водяного столба (в *мм*) в эвдиометрической трубке.

Отсюда количество электричества, прошедшего через кулонометр:

$$e = 2nF = \frac{4P'V}{3RT}F \qquad (32)$$

Количество электричества можно определить также, зная силу тока I и время его прохождения τ:

$$e = I \cdot \tau \qquad (33)$$

Определение чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{--}. Схема лабораторной установки показана на рис. 54. Емкость стаканов *1* и *2*

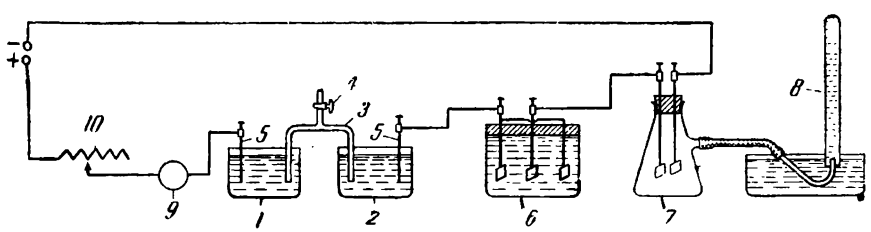


Рис. 54. Схема установки для определения чисел переноса ионов H^+ и SO_4^{--}:

1, 2 — стаканы; *3* — сифон; *4* — кран; *5* — свинцовые электроды; *6* — медный кулонометр; *7* — газовый кулонометр; *8* — эвдиометрическая трубка; *9* — миллиамперметр; *10* — реостат.

60—100 *мл*; сопротивление реостата *10* около 1000 омов; миллиамперметр *9* рассчитан на 100 миллиампер.

Опыт проводят в такой последовательности.

Включают медный кулонометр для предварительного покрытия катода медью. Оттитровывают 0,02 н. раствор серной кислоты 0,1 н. раствором едкой щелочи с метилоранжевым (индикатор). Взвешивают (с точностью до 0,01 *г*) стакан, в который будет опущен катод, наполняют оба стакана 0,02 н. раствором H_2SO_4. В стаканы опускают свинцовые электроды, предварительно очищенные наждачной бумагой.

Когда вся аппаратура будет соединена согласно схеме (рис. 54), необходимо обратиться к руководителю для проверки собранной установки. Без разрешения руководителя нельзя включать ток во избежание возможной порчи миллиамперметра. Перед включением тока необходимо определить положительный и отрицательный полюсы. Для этого к фильтровальной бумаге, смоченной раствором KCl и фенолфталеином, осторожно прикладывают провода от источника тока. Через раствор, смачивающий бумагу, пойдет ток, и KCl будет электролитически разла-

гаться. У катода будет образовываться щелочь, вследствие чего фенолфталеин окрасится в красный цвет.

Включают ток при полностью введенном реостате *10*. Осторожным выведением последнего доводят силу тока до 50 миллиампер.

Узкие трубки сифона, наполненные электролитом, представляют собой достаточно высокое сопротивление электрическому току, в результате чего содержимое сифона нагревается; теплая и поэтому более легкая жидкость в нем препятствует конвекционному перемешиванию раствора в обоих стаканах. Чтобы поддерживать желательную температуру раствора в сифоне, пропускают ток не слабее указанного выше.

Через час выключают ток, открывают кран *4* и дают стечь содержимому сифона в оба стакана. Затем вынимают катод и сифон и взвешивают катодный стакан с кислотой с точностью до 0,01 *г*. Берут по 20 *мл* раствора и несколько раз оттитровывают раствором едкой щелочи. Зная титр кислоты до опыта и после опыта и зная количество ее, можно рассчитать изменение количества ионов водорода в катодном пространстве.

Вычисляют значение *e* по медному кулонометру *6* (уравнение 31), по газовому кулонометру *7* (уравнение 32) и по силе тока и времени (уравнение 33) и рассчитывают по уравнению (30) числа переноса ионов.

Уравнение (30) для этого случая удобнее написать так:

$$n_к = 1 - \frac{g(v_1 - v_2)}{e \cdot 1000} F T_{NaOH}$$

где g — вес кислоты в катодном стакане, приравниваемый к объему раствора W, так как удельный вес 0,02 н. H_2SO_4 практически равен единице;

v_1 и v_2 — количества (в *мл*) раствора едкой щелочи, пошедшие на титрование 1 *мл* раствора кислоты до и после опыта.

Из полученных трех значений $n_к$ находят среднее значение.

Определение чисел переноса ионов K^+ и Cl^-. Определение удобно вести в приборе, изображенном на рис. 55. Он состоит из трех сосудов *1*, *2*, *3*, соединенных между собой резиновыми трубками, на которых находятся зажимы *4*. Перед началом опыта подготовляют медный кулонометр (стр. 172). В то время как медный катод предварительно покрывается медью, следует оттитровать 0,5 н. раствор KCl раствором $AgNO_3$. Титрование проводят 2—3 раза. Навески раствора KCl берут около 2—4 *г* с точностью до 0,001 *г*.

В катодный сосуд *2* наливают насыщенный раствор сернокислой или азотнокислой меди, причем высота слоя должна составлять около 6 *см*. В этот же сосуд вводят медный электрод *6*

и нацело погружают его в раствор соли меди. После этого при открытых зажимах наливают в прибор через анодный сосуд *1* оттитрованный раствор KCl и заполняют им все три сосуда. Когда сосуд *3* нацело заполнится раствором KCl, дальнейшее приливание производят медленно; при этих условиях получают резкую поверхность раздела между обоими растворами в сосуде *2*. Затем в анодный сосуд вставляют кадмиевый электрод *5*.

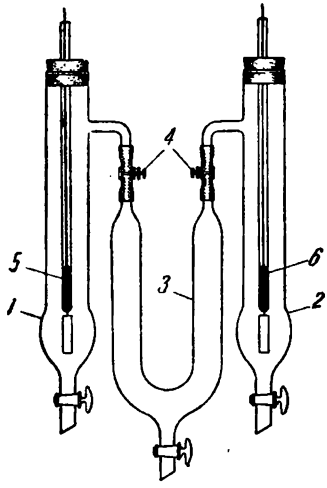


Рис. 55. Сосуд для определения чисел переноса ионов K^+ и Cl^-:

1—анодный сосуд; *2*—катодный сосуд; *3*—соединительный сосуд; *4*—зажимы; *5*—кадмиевый электрод; *6*—медный электрод.

Кадмиевый электрод целесообразно предварительно подвергнуть амальгамированию. Для этого электрод быстро промывают концентрированной азотной кислотой, а затем опускают в раствор азотнокислой закиси ртути и, наконец, промывают дестиллированной водой. Даже при малой концентрации азотнокислой ртути электрод быстро покрывается амальгамой ртути.

Схема включения прибора аналогична схеме, приведенной на рис. 54.

Когда вся аппаратура будет собрана по схеме, необходимо обратиться к преподавателю для проверки установки. Перед включением тока следует определить положительный и отрицательный полюсы источника тока. После этого включают ток при полностью введенном реостате, осторожно выводят последний и доводят силу тока до 50 миллиампер; ток пропускают около часа.

При пропускании тока на электродах будут протекать следующие процессы:

на аноде $2Cl^- - 2e \longrightarrow 2Cl$

$Cd + 2Cl \longrightarrow CdCl_2$

на катоде $Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$

После окончания опыта выключают ток, закрывают зажимы *4* и проверяют раствор, содержащийся в сосуде *3*, на присутствие ионов Cd^{++} прибавлением к жидкости раствора сульфида аммония. Раствор в сосуде *3* не должен содержать ионов кадмия. Раствор из анодного сосуда *1* выливают во взвешенный стакан, взвешивают его и титруют 0,1 н. раствором $AgNO_3$. Для титрования раствора KCl берут навески в 2—4 *г*.

Пусть вес раствора в анодном пространстве g; на 1 e раствора KCl пошло V_1 миллилитров раствора $AgNO_3$ до опыта и V_2 после опыта; T_{AgNO_3} — титр раствора $AgNO_3$. Тогда увеличение количества ионов хлора в анодном пространстве будет:

$$\frac{g(V_2 - V_1)\,T_{AgNO_3}}{1000}$$

С другой стороны, как показано выше, увеличение количества ионов хлора в анодном пространстве при растворяющемся аноде равно $\frac{e_a}{F}$.

Следовательно

$$\frac{e_a}{F} = \frac{g(V_2 - V_1)\,T_{AgNO_3}}{1000}$$

откуда

$$e_a = \frac{Fg(V_2 - V_1)\,T_{AgNO_3}}{1000}$$

и

$$n_a = \frac{e_a}{e} = \frac{Fg}{e}\,\frac{(V_2 - V_1)\,T_{AgNO_3}}{1000}; \quad n_к = 1 - n_a$$

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 601—614.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 491—493.

ГЛАВА X

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Гальванический элемент. Гальванический элемент представляет собой систему, состоящую из проводников первого (металлы) и второго (электролиты) рода, находящихся в контакте друг с другом. На границах раздела различных проводников, например металл — раствор, возникают электродные потенциалы, в результате чего в гальваническом элементе появляется электродвижущая сила. При работе гальванического элемента химическая энергия реакции, протекающей в нем, переходит в электрическую энергию. Если химическая реакция протекает в элементе обратимо, то и сама цепь будет обратимой, а получаемая при этом работа — максимальной.

Максимальная работа A, если ее величину отнести к превращению 1 моля, равна:

$$A = -\Delta Z = nFE \qquad (1)$$

где ΔZ — изменение термодинамического потенциала системы;
n — валентность реагирующего иона;
F — число Фарадея;
E — электродвижущая сила элемента.

По уравнению (1) можно вычислить, на основании экспериментальных данных для E, величину максимальной работы реакции, протекающей в обратимом гальваническом элементе.

Исходя из уравнения (1) и уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta Z = \Delta H + T\frac{d\Delta Z}{dT} \qquad (2)$$

следует, что

$$E = \frac{\Delta H}{nF} + T\frac{dF}{dT} \qquad (3)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции, выраженный в джоулях;
$\frac{dE}{dT}$ — температурный коэффициент электродвижущей силы элемента.

При $\frac{dE}{dT} = 0$, т. е. если э. д. с. элемента не зависит от температуры, энергия реакции полностью превращается в электрическую работу.

При $\frac{dE}{dT} > 0$ максимальная работа A больше энергии, получаемой в результате реакций; избыток энергии черпается из окружающей среды (если доступ тепла извне затруднен) и элемент при работе будет охлаждаться.

Известны гальванические элементы, в которых протекающая реакция является эндотермической (ΔH положительная величина), а $\frac{dE}{dT} > 0$. В таких элементах, очевидно, максимальная работа полностью производится за счет энергии окружающей среды.

При $\frac{dE}{dT} < 0$ максимальная работа меньше энергии, доставляемой реакцией; часть энергии будет выделяться в виде теплоты (если отдача тепла элементом затруднена) и элемент будет нагреваться.

Уравнение (3) позволяет определить тепловой эффект реакции, если известны E и $\frac{dE}{dT}$.

В качестве примера обратимого гальванического элемента рассмотрим элемент С. Б. Якоби *. Элемент Якоби состоит из медного и цинкового электродов, которые погружены соответственно в растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$. Схематически элемент Якоби может быть записан в виде:

$$Cu \mid CuSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$$

где вертикальная черточка обозначает поверхность раздела металл — раствор или раствор — раствор. В результате работы элемента Якоби на цинковом электроде будут образовываться и переходить в раствор ионы Zn^{++}, а на медном электроде будут разряжаться ионы Cu^{++} и осаждаться металлическая медь. При растворении 1 *г-мол* цинка:

$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2Ne$$

отрицательные заряды, освобождающиеся на цинковом электроде, поглощаются на медном электроде при разряде 1 грамм-иона меди:

$$Cu^{++} + 2Ne \longrightarrow Cu$$

где N — число Авогадро;

e — заряд электрона.

В элементе Якоби во внешней цепи отрицательные заряды движутся от цинкового электрода к медному, положительные от медного к цинковому. Суммарный химический процесс, протекающий в элементе Якоби, слагается из отдельных процессов у электродов и выражается уравнением

$$Cu^{++} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{++}$$

* В литературе рассматриваемый элемент иногда называют медно-цинковым.

Получаемая максимальная работа A равна произведению из количества электричества $2F$, протекшего через цепь, на электродвижущую силу (э. д. с.) цепи E:

$$A = 2EF \tag{4}$$

Электродвижущая сила химического элемента. Электродвижущая сила гальванической цепи может быть представлена как разность потенциалов, возникающих в местах соприкосновения различных проводников *.

Так, в случае элемента Якоби:

$$\underset{\pi_1}{Cu}\,|\,\underset{\pi_3}{CuSO_4}\,|\,\underset{\pi_2}{ZnSO_4}\,|\,Zn$$

будем иметь три потенциала π; два из них (π_1 и π_2) будут потенциалами на границе соприкосновения металла с раствором и один (π_3) — на границе двух жидкостей. Наибольшие потенциалы наблюдаются, как правило, в местах соприкосновения металла с раствором.

Условимся в дальнейшем всегда вычислять потенциал (π_1 или π_2) как разность между потенциалами металла φ и потенциалом раствора φ_1:

$$\pi = \varphi - \varphi_1 \tag{5}$$

Потенциал металла, погруженного в раствор соли этого металла, дается уравнением

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \tag{6}$$

где π^0 — нормальный потенциал;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура;
n — валентность катиона;
a — активность катионов.

Между активностью ионов в растворе и концентрацией электролита существует следующая зависимость:

$$a = f \cdot c \tag{7}$$

где f — коэффициент активности;
c — концентрация электролита.

Коэффициент активности в очень разбавленных растворах равен единице ($a = c$), с увеличением концентрации величина его сначала уменьшается, затем снова начинает возрастать и может

* Механизм возникновения электродного потенциала на границе раздела металл — раствор до настоящего времени является еще недостаточно выясненным.

стать больше единицы. Таким образом, в очень концентрированных растворах величина активности ионов может быть больше величины концентрации соли.

Учитывая, что мы не располагаем в настоящее время способом, который позволял бы определить коэффициент активности (или активность) отдельных ионов, приходится часто пользоваться величиной коэффициента активности электролита в данном растворе.

Значения коэффициента активности $f_\pm$ для некоторых электролитов при различных концентрациях обычно приводятся в справочниках.

В тех случаях, когда значения коэффициента активности электролита неизвестны, можно с некоторым приближением вычислить их по уравнению

$$\lg f_\pm = -0{,}4343 Z_+ \cdot Z_- \cdot \frac{e^3}{(DkT)^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi N}{1000} \sum_i c_i Z_i^2} \qquad (8)$$

Здесь Z — валентность иона, D — диэлектрическая постоянная растворителя, c_i — концентрация иона.

Постоянные в уравнении (8) имеют следующие значения:

$$e = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.}$$
$$N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$$
$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}$$

Подставив значения постоянных в уравнение (8) и учитывая, что диэлектрическая постоянная воды при 25° равна 78,5, получим:

$$\lg f_\pm = -0{,}358 Z_+ Z_- \sqrt{\Sigma c_i Z_i^2} \qquad (9)$$

Величина π^0 в уравнении (6) является характерной величиной для каждого металла и представляет собой потенциал на границе металл — раствор, когда активность ионов равна единице.

Абсолютные значения нормальных потенциалов до сих пор не удалось определить экспериментально или вычислить теоретически. В связи с этим их определяют по отношению к нормальному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю.

Значения нормальных потенциалов приведены в табл. 7 (стр. 288).

Если электрод является обратимым по отношению к иону неметалла, то уравнение, связывающее потенциал с активностью аниона в растворе, может быть записано в таком виде:

$$\pi = \pi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a \qquad (10)$$

Подставляя в уравнения (6) и (10) числовые значения $R = 8{,}313$ джоуль/градус и $F = 96\,500$ кулонов и заменив натуральный логарифм десятичным, получим при $T = 291°$ К:

для границы раздела металл — раствор $$\pi_{18} = \pi^0_{18} + \frac{0{,}058}{n} \lg a \qquad (6а)$$

для границы раздела неметалл — раствор $$\pi_{18} = \pi^0_{18} - \frac{0{,}058}{n} \lg a \qquad (10а)$$

Здесь индекс 18 у π означает температуру, при которой ведется определение.

В гальванических элементах, кроме электродных потенциалов металл — раствор (или неметалл — раствор), имеется еще потенциал на границе двух жидкостей — *диффузионный потенциал* π_3.

Диффузионный потенциал обусловливается неодинаковыми скоростями движения ионов и обычно имеет относительно небольшую величину. В простейшем случае, при соприкосновении двух растворов различной концентрации одного и того же электролита, распадающегося на однозарядные ионы (например, NaCl или $AgNO_3$), порядок величины диффузионного потенциала может быть определен из уравнения

$$\pi_3 = \frac{u - v}{u + v} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (11)$$

где u — скорость катиона;

v — скорость аниона.

Точно измерить диффузионный потенциал даже в этом простейшем случае невозможно, так как на скорость диффузии ионов влияет не только состав соприкасающихся растворов, но и многие побочные причины, например форма сосуда. При точных измерениях э. д. с. цепи диффузионный потенциал стремятся настолько уменьшить, чтобы он практически не сказывался на величине э. д. с. Одним из наиболее надежных способов уменьшения величины диффузионного потенциала является включение между двумя растворами электролита *соляного мостика.* Соляной мостик — это концентрированный раствор (обычно насыщенный) электролита с приблизительно одинаково подвижными ионами (KCl, NH_4NO_3, KNO_3). Схематически принято устранение диффузионного потенциала при помощи соляного мостика обозначать двумя вертикальными черточками, например:

$$\underset{\pi_1}{Cu \mid CuSO_4} \parallel \underset{\pi_2}{ZnSO_4 \mid Zn}$$

Если диффузионный потенциал устранен, то э. д. с. цепи будет равна:

$$E = \pi_1 - \pi_2 \qquad (12)$$

При этом в качестве отрицательного электрода (катод) условно принимают электрод, на котором происходит процесс окисления с освобождением электронов ($Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$), а за положительный (анод) — наоборот, считают электрод, на котором будет протекать процесс восстановления с поглощением этих электронов ($Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$).

Воспользовавшись уравнениями (6) и (12) для потенциала *металл — раствор,* получим для э. д. с. элемента Якоби:

$$E = \pi^0_{Cu} - \pi^0_{Zn} + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Zn^{++}}} \qquad (13)$$

В общем виде электродвижущая сила элемента:

$$\underset{\pi_1}{Me_1} \,|\, Me_1X \,\|\, Me_2Y \,|\, \underset{\pi_2}{Me_2}$$

может быть вычислена по уравнению

$$E = \pi_1 - \pi_2 = \pi^0_{Me_1} - \pi^0_{Me_2} + 0{,}058 \lg \frac{(a_{Me_1})^{\frac{1}{n_1}}}{(a_{Me_2})^{\frac{1}{n_2}}} \qquad (14)$$

Здесь n_1 и n_2 соответственно показывают валентности металлов Me_1 и Me_2.

Электродвижущая сила концентрационного элемента. Гальванический элемент, в котором электрическая энергия получается не за счет химической реакции, а за счет осмотического процесса, носит название *концентрационной цепи.*

Концентрационные цепи делятся на две группы. К первой группе относят цепи, составленные из двух одинаковых металлов, погруженных в растворы солей того же металла, но разной концентрации. Примером может служить цепь:

$$\underset{\pi_1}{Ag} \,|\, \underset{c_1}{AgNO_3} \,\|\, \underset{c_2}{AgNO_3} \,|\, \underset{\pi_2}{Ag}$$

Во вторую группу входят цепи, в которых электродами служат растворы (твердые или жидкие) одного металла в другом. В качестве электролита берется раствор соли того металла, потенциал которого более отрицателен. К этой группе элементов можно отнести цепь:

Амальгама Zn *Концентрация* c_1	*Раствор* $ZnSO_4$	*Амальгама* Zn *Концентрация* c_2

Здесь мы будем рассматривать лишь первую группу концентрационных цепей. Роль положительного электрода в них будет

играть тот электрод, который погружен в более концентрированный раствор соли.

В элементе, состоящем из металлического серебра и двух растворов азотнокислого серебра различной концентрации, на аноде будет протекать реакция

$$Ag^+ + Ne \longrightarrow Ag$$

а на катоде

$$Ag \longrightarrow Ag^+ + Ne$$

В результате работы элемента концентрация c_1 будет уменьшаться, а c_2 увеличиваться. Элемент будет работать до тех пор, пока не наступит равенства концентраций у анода и катода.

Электродвижущая сила концентрационной цепи, которая в большинстве случаев невелика, может быть вычислена по уравнению

$$E = \pi_1 - \pi_2 = \pi^0_{Ag+} - \pi^0_{Ag+} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{a_1}{a_2} = \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_1}{a_2} \qquad (15)$$

Действительно, если мы возьмем растворы соли с отношением активностей $\frac{a_1}{a_2} = 10$, то э. д. с. элемента согласно уравнению (15) будет равна $\frac{0{,}058}{n}$ вольта.

Для получения значительно больших величин э. д. с. необходимо в одном из растворов взять трудно растворимую соль металла или же нужно связать большую часть ионов металла в комплексный анион. Например, для элемента

$$Ag \left| \begin{matrix} AgNO_3 \\ c_1 = 0{,}1 \text{ н.} \end{matrix} \right\| \begin{matrix} KCl \\ c_{KCl} = 0{,}1 \text{ н.} \end{matrix} \quad \begin{matrix} AgCl \\ \text{насыщ.} \end{matrix} \Big| Ag$$

величина электродвижущей силы равна ~0,44 вольта.

Изучение концентрационных цепей дало возможность решить ряд вопросов из области физической химии. Так, например, измеряя э. д. с. приведенной концентрационной цепи, можно определить растворимость трудно растворимой соли AgCl. Электродвижущую силу этого элемента при 18° вычисляют по формуле

$$E = 0{,}058 \lg \frac{a_1}{a_2}$$

Активность ионов серебра a_1 в растворе $AgNO_3$ согласно уравнению (7) равна:

$$a_1 = f_{Ag+} c_{AgNO_3} \approx f_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3} \qquad (16)$$

Активность же ионов серебра a_2 в насыщенном растворе AgCl определяется из произведения растворимости (ПР) соли серебра:

$$a_2 = \frac{ПР_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = \frac{ПР_{AgCl}}{f_{Cl^-} c_{KCl}} \approx \frac{ПР_{AgCl}}{f_{KCl} c_{KCl}} \qquad (17)$$

Подставив значения активностей ионов серебра из уравнений (16) и (17) в уравнение для электродвижущей силы элемента (15), получим:

$$E = 0{,}058 \lg \frac{f_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3} \cdot f_{KCl} \cdot c_{KCl}}{ПР_{AgCl}}. \qquad (18)$$

Измерив э. д. с. цепи, по уравнению (18) легко вычислить произведение растворимости $ПР_{AgCl}$. Зная же величину $ПР_{AgCl}$, растворимость AgCl в чистой воде можно определить по формуле

$$S_{AgCl} = \sqrt{ПР_{AgCl}}$$

Определение потенциала электрода. Для определения потенциала составляют цепь, в которой в качестве одного электрода (или *полуэлемента*) берут нормальный водородный или же какой-либо другой *стандартный электрод,* вторым же электродом служит тот, потенциал которого определяют. В качестве стандартных электродов часто применяют так называемые электроды второго рода. Электрод второго рода представляет собой металл, погруженный в насыщенный раствор трудно растворимой соли данного металла и хорошо растворимого электролита с общим анионом. Такой электрод получается, например, если серебряную пластинку, покрытую хлористым серебром, опустить в раствор KCl определенной концентрации:

$$Ag \mid AgCl, KCl$$

Применяя формулу (6) для потенциала рассматриваемого полуэлемента, напишем:

$$\pi_{Ag} = \pi^0_{Ag} + 0{,}058 \lg a_{Ag^+} \qquad (19)$$

Так как раствор является насыщенным по отношению к AgCl, то

$$a_{Ag^+} = \frac{ПР_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

Здесь $ПР_{AgCl}$ — произведение растворимости AgCl.

Подставив это выражение в уравнение (19), получим:

$$\pi_{Ag} = \pi^0_{Ag} + 0{,}58 \lg \frac{ПР_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = \pi^0_{AgCl} - 0{,}058 \lg a_{Cl^-} \qquad (19а)$$

В уравнении (19а) $\pi^0_{AgCl} = \pi^0_{Ag} + 0{,}058 \lg ПР_{AgCl}$ является характерной величиной для данного полуэлемента, и ее можно рассматривать как нормальный потенциал электрода второго рода. Таким образом, рассматриваемый электрод является одновременно обратимым как по отношению к катиону Ag^+, так

и по отношению к аниону Cl^-. Последнее свойство является общим для всех электродов второго рода. Из уравнения (19а) также видно, что потенциал электрода второго рода зависит от концентрации хорошо растворимого электролита.

Из электродов второго рода наибольшее распространение (в качестве стандартного полуэлемента) получил каломельный электрод

$$Hg\,|\,Hg_2Cl_2,\ KCl$$

Его потенциал:

$$\pi = \pi^0_{Hg} + \frac{0{,}058}{2} \lg a_{Hg_2^{++}} = \pi^0_{Hg_2Cl_2} - 0{,}058 \lg a_{Cl^-} \qquad (20)$$

Для приготовления каломельного электрода обычно применяют 0,1 н., 1 н., 3,5 н. и насыщенный растворы KCl. Наиболее постоянные скачки потенциала получают при употреблении двух первых растворов KCl; но проще изготовить электрод с последним раствором. Поэтому в лабораторном практикуме чаще всего пользуются каломельным электродом с насыщенным раствором KCl.

Потенциал электрода второго рода должен уменьшаться с увеличением концентрации хорошо растворимого электролита в растворе. Приведенные ниже цифры для потенциала каломельного электрода в водородной шкале вполне подтверждают теоретические выводы:

Концентрация раствора KCl .	0,1 н.	1 н.	3,5 н.	насыщенный
π при 18°	0,338	0,2864	0,2549	0,2504

При пользовании каломельным электродом как стандартным необходимо учитывать, что изменения температуры очень сильно сказываются на растворимости KCl, а следовательно, и на величине потенциала. Зависимость величины потенциала каломельного электрода с насыщенным раствором KCl от температуры выражается уравнением

$$\pi = 0{,}2504 + 0{,}00065\,(t - 18) \qquad (21)$$

В качестве примера применения каломельного электрода рассмотрим определение потенциала электрода:

$$Ag\,|\,0{,}1\text{ н. }AgNO_3$$

Для этой цели составляем цепь:

$$\underset{\pi_1}{Ag\,|\,0{,}1\text{ н. }AgNO_3}\,\|\,\underset{\text{насыщ.}}{KCl,\ Hg_2Cl_2}\,|\,\underset{\pi_2}{Hg}$$

Здесь положительным электродом служит серебро, а отрицательным — ртуть.

На аноде будет протекать процесс:

$$2Ag^+ + 2Ne \longrightarrow 2Ag$$

а на катоде:

$$2Hg - 2Ne \longrightarrow Hg_2^{++}$$

Суммарный химический процесс, протекающий в элементе, выразится уравнением

$$2Ag^+ + 2Hg \longrightarrow 2Ag + Hg_2^{++}$$

Электродвижущая сила элемента будет равна:

$$E = \pi_1 - \pi_2$$

Отсюда

$$\pi_1 = E + \pi_2 = E + 0{,}2504 \qquad (22)$$

Определив опытным путем э. д. с. элемента и подставив ее значение в уравнение (22), можно вычислить потенциал серебряного электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Измерение электродвижущей силы гальванических элементов

Цель работы — а) подтвердить экспериментальным путем справедливость уравнения (14); б) определить потенциал отдельных электродов; в) определить растворимость трудно растворимой соли.

Методы измерения электродвижущих сил. Электродвижущая сила гальванического элемента может быть измерена так называемым *компенсационным методом.* Непосредственное измерение с помощью чувствительного вольтметра имеет настолько существенные недостатки, что практически им никогда не пользуются.

Действительно, если обозначим через R_2 внутреннее сопротивление элемента, через R_1 — сопротивление вольтметра, через E — истинную электродвижущую силу элемента и через I — силу тока в цепи, то согласно закону Ома:

$$I = \frac{E}{R_1 + R_2} \quad \text{или} \quad E = IR_1 + IR_2 = E_1 + E_2$$

Стрелка вольтметра будет показывать только падение напряжения в нем, т. е. E_1, которое носит название напряжения на клеммах, и представляет собой часть истинной э. д. с.:

$$E_1 = E - E_2 = E\frac{1}{1 + \frac{R_2}{R_1}} \qquad (23)$$

Из уравнения (23) видно, что показания вольтметра могут приближаться к э. д. с. элемента только в том случае, если $R_1 \gg R_2$. Последнее условие не всегда удается практически выполнить.

Кроме того, при работе гальванического элемента в нем происходят различные химические и концентрационные изменения, ведущие к непрерывному уменьшению его э. д. с. (*явления поляризации*). В последнем легко убедиться, если в течение сравнительно длительного промежутка времени проследить за показаниями включенного в цепь вольтметра; показания его будут непрерывно падать. Таким образом, при измерении напряжения на

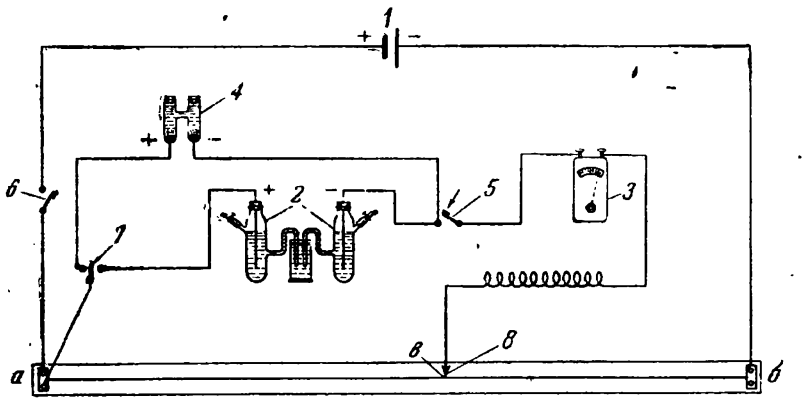


Рис. 56. Схема установки для определения э. д. с.:

1 — аккумулятор; *2* — исследуемый гальванический элемент; *3* — гальванометр; *4* — нормальный элемент; *5* — выключатель (телеграфный ключ); *6, 7* — переключатели; *8* — подвижной контакт; *аб* — реохорд.

клеммах гальванического элемента при помощи вольтметра, даже при непродолжительном включении его в цепь, будут иметь место явления поляризации, что может сказываться на величине E.

Компенсационный метод измерения э. д. с. гальванического элемента свободен от этих недостатков. На рис. 56 показана принципиальная схема компенсационной установки.

Сущность метода компенсации состоит в том, что электродвижущая сила исследуемого элемента уравновешивается разностью потенциалов, устанавливающейся на части реохорда *аб*. Для питания реохорда к концам его присоединяют двухвольтовый аккумулятор *1*. Если проволока *аб* на реохорде совершенно однородна, то по всей ее длине происходит равномерное изменение потенциала.

Для определения э. д. с. исследуемого элемента его присоединяют в боковую цепь так, чтобы направление тока элемента было противоположным току аккумулятора, т. е. они включаются

одноименными полюсами друг другу навстречу. Передвигая подвижной контакт *8* вдоль проволоки *аб*, можно найти такое его положение, при котором падение напряжения аккумулятора на участке *ав* равно э. д. с. исследуемого элемента.

В этот момент гальванометр покажет в боковой цепи * отсутствие тока, а искомая э. д. с. элемента будет равна:

$$E_x = E_{\text{ак.}} \frac{ав_x}{аб} \qquad (24)$$

где E_x и $E_{\text{ак.}}$ — соответственно электродвижущая сила исследуемого элемента и аккумулятора;

$ав_x$ — отрезок проволоки, на котором падение напряжения аккумулятора равно э. д. с. исследуемого элемента.

Непосредственно из уравнения (24) величина E_x вычислена быть не может, так как неизвестно значение $E_{\text{ак.}}$. Чтобы обойти это затруднение, в боковую цепь вместо исследуемого элемента включается нормальный элемент, э. д. с. которого точно известна (E_0). Скомпенсировав э. д. с. нормального элемента, получим:

$$E_0 = E_{\text{ак.}} \frac{ав_0}{аб} \qquad (25)$$

где $ав_0$ — отрезок проволоки, на котором падение напряжения аккумулятора равно э. д. с. нормального элемента. Разделив уравнение (24) на уравнение (25), получим:

$$E_x = E_0 \frac{ав_x}{ав_0} \qquad (26)$$

По уравнению (26) можно непосредственно вычислить величину э. д. с. исследуемого элемента.

Относительная ошибка в определении э. д. с. исследуемого элемента (стр. 19 сл.) равна:

$$\left|\frac{\Delta E_x}{E_x}\right| \leqq \left|\frac{\Delta E_0}{E_0}\right| + \left|\frac{\Delta ав_x}{ав_x}\right| + \left|\frac{\Delta ав_0}{ав_0}\right| \qquad (27)$$

Так как э. д. с. нормального элемента (1,0183 вольта) известна с точностью не менее 0,0001 вольта, а величины $ав_x$ и $ав_0$ могут быть определены на линейном реохорде с точностью 0,5 *мм*, то из уравнения (27) следует, что относительная ошибка опыта будет в основном определяться величиной последних двух слагаемых.

---

* Если подвижной контакт находится левее точки $в_x$, то будет работать исследуемый элемент; если же подвижной контакт будет правее точки $в_x$, то через элемент будет протекать ток от аккумулятора.

Если положить, что $ав_x = 250$ *мм* и $ав_0 = 500$ *мм*, то

$$\left|\frac{\Delta E_x}{E_x}\right| \leqq \frac{0{,}0001}{1{,}0183} + \frac{0{,}5}{250} + \frac{0{,}5}{500} = 0{,}003 \text{ или } 0{,}3\%$$

от измеряемой величины.

В тех случаях, когда э. д. с. исследуемого элемента мала, относительная ошибка, определяемая слагаемым $\left|\frac{\Delta ав_x}{ав_x}\right|$, может уже составить несколько процентов.

Необходимо отметить, что при измерениях э. д. с. элемента при помощи реохорда вносится дополнительная ошибка, если в процессе работы сила тока в цепи аккумулятора не будет оставаться постоянной. На точности измерения также сказывается влияние подвижного контакта, сопротивление которого непостоянно.

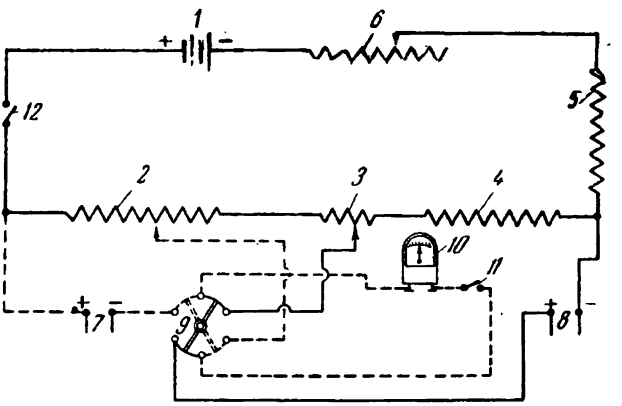


Рис. 57. Принципиальная схема потенциометра завода „Эталон":

1—аккумулятор; *2*—сопротивление 11 000 омов; *3*—сопротивление 10 омов; *4*—сопротивление 10 183 омов; *5*—сопротивление 18 315 омов; *6*—регулирующее сопротивление; *7*—испытуемый элемент; *8*—нормальный элемент; *9*—двойной переключатель; *10*—гальванометр; *11, 12*—выключатели.

При точных измерениях э. д. с. пользуются потенциометром.

Принципиальная схема потенциометра завода «Эталон» изображена на рис. 57.

Потенциометр в основном состоит из четырех последовательно соединенных сопротивлений: сложного рычажного сопротивления *2* (11 000 омов), рычажного сопротивления *3* (10 омов), сопротивления *4* (10 183 омов) и сопротивления *5* (18 315 омов). Внешним источником тока может служить 4—6-вольтовый аккумулятор *1*, который подключают к потенциометру через выключатель *12* и внешнее регулирующее сопротивление *6*. В качестве регулирующего сопротивления целесообразно взять высокоомный магазин сопротивления.

Исследуемый элемент *7* присоединяют к сложному рычажному сопротивлению *2*, а нормальный элемент *8* — к сопротивлениям *3* и *4*. Присоединение

исследуемого и нормального элементов производят так, чтобы направление тока от них имело направление, обратное направлению тока от аккумулятора.

Включение в цепь исследуемого или нормального элементов осуществляют посредством двойного переключателя *9* и выключателя *11*.

Для производства измерений включают в цепь сначала нормальный элемент *8*, а движок сопротивления *3* устанавливают так, чтобы общее сопротивление в омах, к которому присоединен нормальный элемент, было равно электродвижущей силе последнего в милливольтах. Например, если электродвижущая сила нормального элемента равна 10 183 милливольтам, то и общее сопротивление должно быть взято 10 183 ома.

Затем путем изменения величины внешнего регулирующего сопротивления *6* добиваются, чтобы стрелка гальванометра * стояла на нулевом делении. При этом условии э. д. с. нормального элемента будет уравновешена разностью потенциалов на участке сопротивления, к которому присоединен нормальный элемент, а сила тока в цепи аккумулятора будет равна:

$$I = \frac{1{,}0183}{10\,183} = 0{,}0001 \text{ ампера}$$

После этого посредством переключателя *9* включают в цепь исследуемый элемент и добиваются компенсации его электродвижущей силы. Тогда электродвижущая сила исследуемого элемента в вольтах будет равна:

$$E_x = I \cdot R_1' = 0{,}0001 R_1'$$

Здесь R_1' — часть сопротивления R_1, которое необходимо включить для того, чтобы добиться компенсации э. д. с. исследуемого элемента.

Величина R_1' отсчитывается непосредственно на соответствующей шкале потенциометра.

На рис. 58 изображена схема рассматриваемого потенциометра завода «Эталон».

Сопротивление *2* (рис. 57) на рис. 58 распределено между магазинами *1*, *2*, *3* и *4*.

Магазин *1* состоит из одиннадцати, магазин *2* — из девяти катушек. Магазин *1* имеет двойной подвижной контакт, который соединяет параллельно с любым сопротивлением в 1000 омов магазина *1* все сопротивление — 9000 омов магазина *2*.

При таком способе включения через магазин *2* будет протекать сила тока, в десять раз меньшая, чем через магазин *1*. Сопротивление этих двух магазинов будет равно:

$$1000 \cdot 10 + \frac{9000 \cdot 1000}{9000 + 1000} = 10\,900 \text{ омов}$$

Магазин *3* состоит из десяти, а магазин *4* — из девяти катушек. Магазин *3* также имеет двойной подвижной контакт, и, следовательно, к любому сопротивлению в 10 омов магазина *3* можно приключить параллельно все сопротивление — 9 омов магазина *4*.

Таким образом, и здесь через магазин *4* будет протекать ток силой, в десять раз меньшей, чем через магазин *3*. Сопротивление их будет равно 99 омам.

Магазины *1* и *2* соединены последовательно с магазинами *3* и *4*.

Последовательное соединение двойных магазинов в потенциометре осуществлено через магазин *5*. Последний состоит из десяти катушек по 0,1 ома, т. е. сопротивление его составляет всего лишь 1 ом.

---

* В качестве нуль-инструмента целесообразно применять зеркальный гальванометр.

Общее сопротивление рабочей цепи потенциометра R равно:

$$R = 10\,900 + 99 + 1 = 11\,000 \text{ омов}$$

Так как в цепи аккумулятора протекает ток силой 0,0001 ампера, то предел измерений э. д. с. будет $11\,000 \cdot 0{,}0001 = 1{,}1$ вольта.

Из схемы, изображенной на рис. 58, видно, что передвижение контакта магазина *5* будет изменять установленную (0,0001 ампера) силу тока в цепи аккумулятора, что будет несколько сказываться на точности измерений э. д. с. элемента.

Общее сопротивление потенциометра, складывающееся из сопротивлений *2, 3, 4, 5* (рис. 57), равно $11\,000 + 10 + 10\,180 + 10\,315 = 39\,505$ омов, поэтому указанной выше ошибкой практически можно пренебречь.

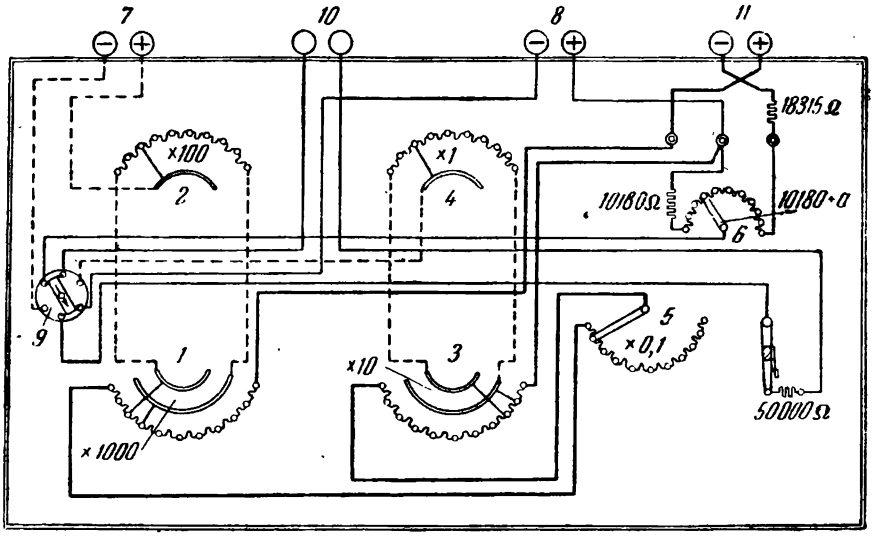


Рис. 58. Схема потенциометра завода „Эталон":

1, 2, 3, 4, 5, 6 — магазины сопротивлений; *7* — испытуемый элемент; *8* — нормальный элемент; *9* — двойной переключатель; *10* — гальванометр; *11* — аккумулятор.

Величину искомой э. д. с. можно подсчитать на потенциометре по положению контактов у магазинов.

Вычислим, например, э. д. с. элемента, если она была скомпенсирована при том положении подвижных контактов, которое изображено на рис. 58.

Магазин	*1*	$2 \cdot 1\,000 \cdot 0{,}0001 = 0{,}2$ вольта
„	*2*	$2 \cdot 1\,000 \cdot 0{,}00001 = 0{,}02$ „
„	*3*	$7 \cdot 10 \cdot 0{,}0001 = 0{,}007$ „
„	*4*	$2 \cdot 10 \cdot 0{,}0001 = 0{,}0002$ „
„	*5*	$1 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}0001 = 0{,}00001$ „

Полное напряжение $E_x = 0{,}22721$ вольта

Общие замечания к работе. 1. Электродвижущая сила аккумулятора в первое время после включения его в цепь может

немного падать. В связи с этим измерение э. д. с. целесообразно производить через несколько минут после того, как аккумулятор был включен в цепь.

2. Никогда не следует измерять э. д. с. исследуемого элемента сразу же после его составления. Окончательное значение э. д. с. элемента всегда устанавливается через некоторый промежуток времени (3—5 мин.).

3. Во избежание явления поляризации гальванического элемента (которое может наблюдаться за время подыскания точки компенсации), необходимо замыкать цепь телеграфным ключом на очень короткие промежутки времени.

4. В тех случаях, когда при измерениях исследуемой гальванической цепи точка компенсации бывает сильно сдвинута влево от середины проволоки, целесообразно гальваническую цепь соединить последовательно с нормальным элементом и определить суммарную э. д. с., а затем уже вычислить искомую величину:

$$E_x = E_{\text{суммарное}} - E_0$$

Последняя операция увеличивает точность измерения э. д. с.

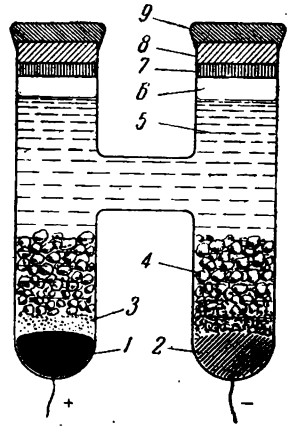


Рис. 59. **Нормальный элемент:**

1 — ртуть; *2* — амальгама кадмия; *3* — смесь $CdSO_4$ и Hg_2SO_4; *4* — кристаллы $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$; *5* — насыщенный раствор $CdSO_4$; *6* — воздух; *7* — парафин; *8* — пробка; *9* — менделеевская замазка.

Нормальный (стандартный) элемент. Гальванический элемент, который употребляется в качестве нормального, должен быть строго воспроизводим, его э. д. с. не должна изменяться во времени и должна иметь незначительный по величине температурный коэффициент. Так называемый элемент Вестона лучше, чем другие элементы, удовлетворяет этим условиям. В этом элементе электродами являются ртуть и амальгама кадмия, а электролитом — раствор, насыщенный по отношению к сернокислым солям обоих металлов.

Нормальный элемент обычно представляет H-образный стеклянный сосуд (рис. 59). В дно каждого колена H-образного сосуда впаивают по платиновой проволочке, которые служат полюсами элемента.

Амальгаму кадмия (12,5%) готовят из химически чистой ртути и кадмия при температуре порядка 70°*. При этой температуре ее в небольшом количестве (высотой около $^1/_2$ *см*) вносят в одно из колен сосуда.

Во второе колено сосуда наливают небольшое количество (также высотой около $^1/_2$ *см*) ртути. Поверх ртути накладывают слой густой пасты, получаемой растиранием ртути с твердыми Hg_2SO_4 и $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ в присутствии

* При температуре 70° амальгама находится в жидком состоянии.

очень небольшого количества насыщенного раствора $CdSO_4$. После этого в оба колена вносят мелкие кристаллы $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ (примерно до половины сосуда) и заливают их насыщенным раствором $CdSO_4$. Сверху оба колена запаивают или закрывают парафинированными корковыми пробками.

Необходимо следить за тем, чтобы между поверхностью раствора и пробкой (или запаянными концами) имелся небольшой пузырек воздуха, иначе при повышении температуры сосуд может лопнуть.

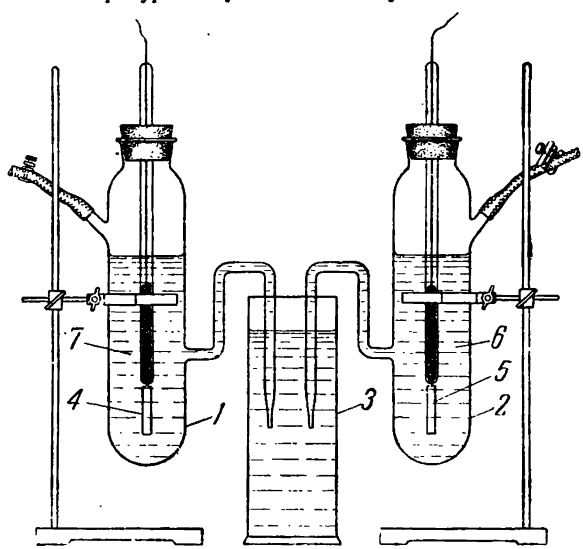


Рис. 60. Гальванический элемент Якоби:
1—медный полуэлемент; *2*—цинковый полуэлемент; *3*—стакан с раствором KCl (солянои мостик); *4*—медныи электрод; *5*—цинковый электрод; *6*—раствор $ZnSO_4$; *7*—раствор $CuSO_4$.

Электрическая энергия в нормальном элементе получается за счет химического процесса:

$$Cd + Hg_2^{++} \longrightarrow Cd^{++} + 2Hg$$

Положительным электродом в элементе служит ртуть, а отрицательным — амальгама кадмия.

Электродвижущая сила элемента при 20° равна 1,0183 вольта, зависимость ее от температуры t выражена уравнением

$$E_0 = 1{,}0183 + 0{,}000046\,(t - 20)$$

Электродвижущая сила нормального элемента при работе не изменяется, так как раствор является насыщенным по отношению к обеим солям.

Измерение электродвижущей силы элемента Якоби*. Для определения э. д. с. элемента Якоби и наблюдения за ее изме-

* Для исследования можно брать и другие цепи.

нением в зависимости от изменения активности ионов в растворах, составляют цепи:

$$Cu\,|\,1\text{ н. }CuSO_4\,\|\,1\text{ н. }ZnSO_4\,|\,Zn$$
$$Cu\,|\,1\text{ н. }CuSO_4\,\|\,0{,}1\text{ н. }ZnSO_4\,|\,Zn$$
$$Cu\,|\,0{,}1\text{ н. }CuSO_4\,\|\,0{,}1\text{ н. }ZnSO_4\,|\,Zn$$
$$Cu\,|\,0{,}1\text{ н. }CuSO_4\,\|\,1\text{ н. }ZnSO_4\,|\,Zn$$

Схема гальванического элемента, составленного из двух полуэлементов, изображена на рис. 60.

Перед опытом целесообразно медный электрод покрыть электролитически медью, а цинковый электрод амальгамировать. Амальгамирование производят путем опускания цинкового электрода на несколько секунд в раствор азотнокислой закиси ртути. Затем цинковый электрод вынимают из раствора и выделившуюся на нем ртуть ($Hg_2^{++} + Zn \rightarrow 2Hg + Zn^{++}$) растирают фильтровальной бумагой до тех пор, пока амальгама цинка (насыщенная цинком) не покроет равномерно всю поверхность электрода. Потенциал цинка от амальгамирования не изменяется.

Потенциал в насыщенных растворах (твердых, жидких или в случае раствора газов в металле) всегда определяется более отрицательным металлом (если не образуется химических соединений).

Результаты измерений заносят в таблицу и вычисляют относительную ошибку опыта по сравнению с величиной э. д. с., вычисленной по уравнению (13).

Схема цепи	$ав_0$	$ав_x$	E_x	E_x, вычисленное по уравнению (13)	Ошибка %

Каломельный полуэлемент. Из электродов второго рода в качестве нормального полуэлемента наибольшее распространение получил насыщенный каломельный электрод (рис. 61):

$$Hg\,|\,Hg_2Cl_2,\ KCl\ (\text{насыщ.})$$

Каломельный электрод изготовляют следующим путем. На дно сосуда наливают небольшое количество химически чистой ртути *1*. В ртуть погружают платиновую проволоку *2* (контакт с ртутью), впаянную в стеклянную трубку *3*. Выступающий из стеклянной трубки кончик платины должен быть амальгамирован и полностью погружен в ртуть. Поверх ртути помещают слой пасты из каломели (толщиной около 1 *мм*), а затем наливают раствор KCl, насыщенный по отношению к хлористому калию и каломели. Последнюю операцию удобнее проделать так. Некоторое количество каломели растирают с не-

сколькими каплями ртути и с небольшим количеством раствора KCl; затем полученную пасту взбалтывают с раствором KCl и образовавшуюся суспензию засасывают в сосуд через сифон.

Вычисление потенциала отдельных электродов. Чтобы проследить влияние природы электрода на величину электродного потенциала, изготовляют два полуэлемента (по заданию руководителя), например

$$Cu\,|\,1\text{ н. }CuSO_4$$
$$Zn\,|\,1\text{ н. }ZnSO_4$$

Далее составляют две цепи:

1) $Cu\,|\,1\text{ н. }CuSO_4\,\|\,KCl,\ Hg_2Cl_2\,|\,Hg$
2) $Hg\,|\,Hg_2Cl_2,\ KCl\,\|\,1\text{ н. }ZnSO_4\,|\,Zn$

и определяют их э. д. с.

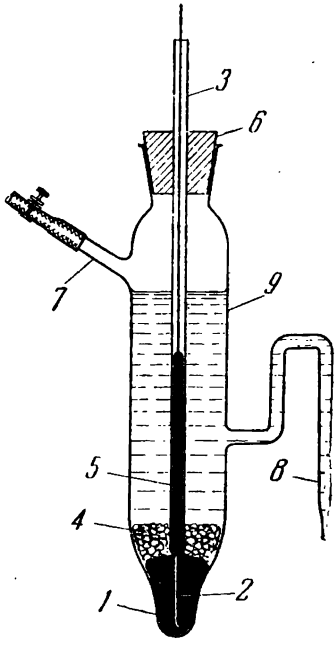


Рис. 61. Схема каломельного электрода:

1 — ртуть; *2* — платиновая проволока; *3* — стеклянная трубка с внешним проводом; *4* — паста из каломели; *5* — ртуть; *6* — пробка; *7* — боковая трубка; *8* — сифон; *9* — раствор хлористого калия

Электродвижущая сила первой цепи очень мала. Поэтому при определении э. д. с. необходимо соединить исследуемый элемент последовательно с нормальным элементом, определить суммарную э. д. с., а затем уже вычислить искомую величину E_x.

В первой цепи каломельный электрод играет роль катода, во второй — роль анода. Знаки электродов в исследуемых элементах определяют опытным путем или же сначала вычисляют π для данного металла по формуле (6), а затем сравнивают с потенциалом каломельного электрода $\pi_{к.\,э.}$ Расчет отдельных потенциалов производят на основании формулы (12):

1) $E = \pi_{Cu} - \pi_{к.\,э.};\ \pi_{Cu} = E + \pi_{к.\,э.}$
2) $E = \pi_{к.\,э.} - \pi_{Zn};\ \pi_{Zn} = \pi_{к.\,э.} - E$

Результаты измерений заносят в таблицу.

Схема цепи	a_{B_0}	a_{B_x}	E_x	(π_x)опытн.	π_x, вычисленное по уравнению (6)	Ошибка %

Определение электродвижущей силы концентрационного элемента. Практическая часть задачи основана на определении э. д. с. концентрационных цепей, рассмотренных на стр. 183.

Для приготовления полуэлементов применяют сосуды, изображенные на рис. 60. В качестве электродов служат серебряные пластинки или проволоки.

В целях экономии материала серебряную проволоку берут небольших размеров (длина около 3 *см*, диаметр 1—3 *мм*); один конец ее припаивают к медной проволоке, которую вместе со спаем укрепляют при помощи менделеевской замазки в стеклянную трубку. Во время работы необходимо следить за тем, чтобы стеклянная трубка не погружалась в раствор, так как при малейших трещинах в менделеевской замазке медная проволока будет соприкасаться с раствором, что поведет к искажению результатов.

При определении растворимости соли галоидной кислоты (стр. 184) электрод второго рода изготовляют следующим образом. Раствор KCl (или какой-либо другой соли галоидоводородной кислоты) заданной концентрации путем прибавления 1 капли 0,1 н. $AgNO_3$ насыщают трудно растворимой солью галоидного серебра, после чего в раствор опускают серебряный электрод. Для устранения диффузионного потенциала в обеих цепях пользуются насыщенным раствором KNO_3.

Результаты измерения растворимости соли сводят в таблицу.

Схема цепи	a_{B_0}	a_{B_x}	E	f_1	f_2	ПР	S

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 697—780.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 501—529.

2. Определение водородного показателя

Цель работы — определить водородный показатель раствора при помощи водородного, хингидронного и стеклянного электродов.

Водородный показатель. Во многих отраслях химической промышленности, связанных с применением растворов, большую роль играет содержание в последних водородных ионов. Точно

так же концентрация водородных ионов является одним из решающих факторов в развитии многих биохимических процессов. В настоящее время широко распространен способ характеристики содержания ионов водорода в растворе при помощи так называемого *водородного показателя.*

Водородный показатель представляет собой десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg c_{H^+} \tag{28}$$

Необходимо, однако, отметить, что более правильным было бы рассматривать водородный показатель как логарифм активности ионов водорода a_{H^+}, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg a_{H^+} \tag{29}$$

так как при электрометрических измерениях получают величину, ближе лежащую к $\lg a_{H^+}$, чем к $\lg c_{H^+}$.

Изменение pH при реакции нейтрализации. Чистая вода, хотя и в малой степени, но все же диссоциирует на ионы по уравнению

$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Применяя закон действия масс, получим:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = k \cdot a_{H_2O} \tag{30}$$

где a_{H^+}, a_{OH^-} и a_{H_2O} — соответственно активности H^+, OH^- и H_2O;

k — константа диссоциации воды.

Ввиду того что степень диссоциации воды очень мала, активность воды практически можно считать постоянной и равной ее концентрации c_{H_2O}.

Тогда

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = k \cdot c_{H_2O} = K_в \tag{30а}$$

При неизменной температуре *ионное произведение воды* $K_в$ сохраняет свою величину не только для чистой воды, но и для водных растворов электролитов*. Величина константы $K_в$ при комнатной температуре близка к 10^{-14}.

В случае чистой воды $a_{H^+} = a_{OH^-}$ и согласно уравнению (30а):

$$a_{H^+} = \sqrt{K_в} = 10^{-7} \text{ моль/л} \tag{31}$$

* При 0° $K_в = 0{,}12 \cdot 10^{-14}$; при 18° $K_в = 0{,}59 \cdot 10^{-14}$; при 22° $K_в = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$; при 50° $K_в = 5{,}5 \cdot 10^{-14}$.

Таким образом, в нейтральном растворе как a_{H^+}, так и a_{OH^-} имеют величину порядка 10^{-7} *моль/л*.

Если к воде или вообще к раствору прибавлять кислоту, то активность ионов водорода будет увеличиваться, а активность ионов гидроксила соответственно уменьшаться. Это изменение активностей ионов водорода и гидроксила может происходить в очень широком интервале. Так, если к 1 н. раствору щелочи (грубо будем считать, что $a_{OH^-} = 1$) прибавляют 2 н. раствор соляной кислоты, то активности ионов водорода и гидроксила при $K_в = 10^{-14}$, согласно уравнению (30а), могут принимать следующие значения:

	a_{OH^-}	a_{H^+}
До прибавления HCl	1	10^{-14}
В момент полной нейтрализации . .	10^{-7}	10^{-7}
В момент, когда прибавленный объем кислоты равен первоначальному объему щелочи	10^{-14}	1

Таким образом, активность ионов водорода в результате разобранного процесса изменилась от 10^{-14} до 1 *моль/л*, а pH раствора изменился от 14 до 0.

В некоторых частных случаях pH может быть как меньше нуля, так и больше 14.

Действительно
если

$$a_{H^+} = 5 \text{ моль/л}, \quad \text{то} \quad pH = -\lg a_{H^+} = -0{,}7$$

в случае

$$a_{OH^-} = 5 \text{ моль/л} \quad \text{получим} \quad a_{H^+} = \frac{10^{-14}}{5} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

и

$$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-15} = +14{,}7$$

Буферные смеси. Растворы, составленные из смеси слабой кислоты и ее хорошо диссоциирующей соли, отличаются постоянством pH. Такие растворы называются *буферными смесями*. Они играют большую роль в тех случаях, когда необходимо поддерживать определенную активность ионов водорода. Ими можно также пользоваться в качестве стандартов при определении pH неизвестного раствора.

Активность ионов водорода и pH буферных смесей могут быть рассчитаны из уравнения константы диссоциации слабой кислоты. Обозначим через HA слабую кислоту, а через MA хорошо диссоциирующую соль этой кислоты, из которых составлена буферная смесь.

В растворе протекают два процесса диссоциации, идущие по схемам

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

и

$$MA \rightleftarrows M^+ + A^-$$

Константа диссоциации кислоты определится уравнением

$$K_к = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \tag{32}$$

Так как соль практически диссоциирована нацело, а степень диссоциации кислоты очень мала, то можно принять:

$$a_{HA} = c_{HA}$$

$$a_{A^-} = f_{A^-} \cdot c_{A^-} = f_{A^-} \cdot c_{MA}$$

где c_{HA} и c_{MA} — соответственно концентрации кислоты и соли;
f_{A^-} — коэффициент активности аниона.

Подставив эти выражения в уравнение (32), получим:

$$K_к = \frac{a_{H^+} f_{A^-} \cdot c_{MA}}{c_{HA}} \tag{33}$$

Отсюда

$$a_{H^+} = \frac{K_к c_{HA}}{c_{MA}} \cdot \frac{1}{f_{A^-}} \tag{34}$$

и

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg \frac{K_к c_{HA}}{c_{MA}} + \lg f_{A^-} \tag{35}$$

Примером буферной смеси может служить раствор, содержащий уксусную кислоту и уксуснокислый натрий.

Пусть концентрации обоих компонентов данной буферной смеси будут 0,1 *моль/л*. Константа диссоциации уксусной кислоты $K_к = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$ (при 25°), а коэффициент активности аниона уксусной кислоты в 0,1 *М* растворе можно приближенно принять равным коэффициенту активности CH_3COONa в растворе. Определив величину коэффициента активности CH_3COONa из уравнения (9) и подставив его значение в уравнение (35), получим $pH = 4{,}63$. Если же рассматриваемую буферную смесь разбавить в 10 раз, то pH раствора, как показывают вычисления, будет равен 4,67. Таким образом, pH с разбавлением изменился незначительно. Это первое важное свойство буферных смесей.

Уравнение (35) дает также возможность проследить и второе свойство буферных смесей, а именно, что pH буферных смесей

изменяется незначительно при прибавлении к ним небольших количеств какой-либо сильной кислоты или щелочи.

Проследим это свойство на буферной смеси уксусная кислота + уксуснокислый натрий, причем концентрация того и другого компонентов 0,1 *М*. Такая смесь имеет pH, равный 4,63.

Прибавим к 1 *л* буферной смеси 0,01 моля соляной кислоты; тогда в результате реакции

$$CH_3COONa + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

концентрация уксусной кислоты станет равной $0{,}1 + 0{,}01 = 0{,}11$ *моль/л*, а уксуснокислого натрия $0{,}1 - 0{,}01 = 0{,}09$ *моль/л*. pH такой смеси, согласно уравнению (35), будет равен 4,49. Таким образом, величина pH изменилась в результате прибавления HCl также незначительно.

Методы определения pH. Активность ионов водорода, а следовательно и pH, могут быть определены различными методами (колориметрическим, кинетическим и электрометрическим); из них наиболее разработанным и точным является электрометрический. Электрометрический метод определения pH основан на определении величины электродного потенциала. В качестве электродов могут быть выбраны такие, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода и может быть вычислен по уравнению

$$\pi = a + b \lg a_{H^+}$$

где a и b — постоянные величины.

К таким электродам в первую очередь относятся *водородный* и *хингидронный электроды.*

За последние годы широкое распространение получил метод измерения pH при помощи стеклянного электрода.

Водородный электрод. Водородным электродом может служить пластинка платинированной платины, частично погруженная в раствор, содержащий ионы водорода, через который пропускают газообразный водород. Платиновая пластинка играет роль растворителя водорода и проводника электронов.

Растворенный в платине молекулярный водород по всей вероятности частично диссоциирует на атомы

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

которые переходят в ионное состояние:

$$2H \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

Суммарный обратимый электродный процесс, протекающий на платине, можно выразить схемой

$$H_2 \rightleftarrows 2H + 2e$$

За счет этого на платиновой пластинке возникает электродный потенциал. Потенциал водородного электрода определяют в общем случае уравнением

$$\pi_{H_2} = \pi^0_{H_2} + 0{,}058 \lg \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}} \qquad (36)$$

где p_{H_2} — равновесное давление водорода над платиной;

$\pi^0_{H_2}$ — нормальный потенциал при давлении в 1 *атм*, который условно принят за нуль.

Обычно измерения с водородным электродом производятся при $p_{H_2} = 1$ *атм*; тогда

$$\pi_{H_2} = 0{,}058 \lg a_{H^+} = -0{,}058\ \mathrm{pH} \qquad (37)$$

Измерив потенциал водородного электрода, можно при помощи уравнения (37) определить pH раствора.

Для измерения pH раствора обычно собирают цепь:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ KCl\ (\text{насыщ.}) \| c_{H^+} \mid H_2(Pt)$$

в которой положительным полюсом служит каломельный электрод. Электродвижущая сила этой цепи измеряется компенсационным методом.

Обозначив э. д. с. этой цепи через E_1, получим:

$$E_1 = \pi_{к.э.} - \pi_{H_2} = \pi_{к.э.} + 0{,}058 \cdot \mathrm{pH}$$

откуда

$$\mathrm{pH} = \frac{E_1 - \pi_{к.э.}}{0{,}058} \qquad (38)$$

Хингидронный электрод. Хингидронный электрод изготовляется следующим образом. Раствор, pH которого определяют, насыщают хингидроном и в него погружают гладкую платиновую пластинку.

Хингидрон представляет собой эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона и в водных растворах частично распадается по уравнению

$$\underset{\text{хингидрон}}{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{хинон}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{гидрохинон}}{C_6H_4(OH)_2}$$

Гидрохинон — слабая кислота; он в незначительной степени диссоциирует на ионы:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2^{--} + 2H^+$$

В свою очередь ион гидрохинона может окисляться в хинон:

$$C_6H_4O_2^{--} \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2e$$

если образующиеся при реакции электроны будут отводиться. В частности, этот процесс может быть осуществлен в гальваническом элементе, в котором хингидронный электрод будет играть роль катода.

Суммарная реакция, протекающая на катоде, выражается уравнением

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e$$

Если же в гальваническом элементе хингидронный электрод будет анодом, то на электроде потечет обратная реакция, т. е. хинон будет превращаться в гидрохинон. Платиновая пластинка в хингидронном электроде в первом случае служит для отвода, а во втором случае для подвода электронов.

Хингидронный электрод относится к группе окислительно-восстановительных электродов, и потенциал его при 18° может быть выражен уравнением

$$\pi_{х.г.} = \pi^0_{х.г.} + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{a_{хин.} \cdot a^2_{H^+}}{a_{гид.\ х.}} \quad (39)$$

В кислых растворах степень диссоциации гидрохинона ничтожно мала, и поэтому активности хинона и гидрохинона можно считать равными друг другу. Тогда выражение для электродного потенциала хингидронного электрода принимает вид:

$$\pi_{х.г.} = \pi^0_{х.г.} + 0{,}058 \lg a_{H^+} \quad (40)$$

Нормальный электродный потенциал хингидронного электрода, при 18° равный 0,704 вольта в водородной шкале, имеет довольно большой температурный коэффициент. Формула для зависимости его от температуры между 0° и 37° имеет вид:

$$\pi^0_{х.г.} = 0{,}7175 - 0{,}00074t$$

Для определения pH раствора собирают цепь:

$$Pt \mid \underset{\text{хингидрон}}{c_{H^+}} \parallel KCl \text{ (насыщ.)}, Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

Обозначив э. д. с. этой цепи через E_2, найдем:

$$E_2 = \pi_{х.г.} - \pi_{к.э.} = \pi^0_{х.г.} - 0{,}058\ pH - \pi_{к.э.}$$

откуда

$$pH = \frac{\pi^0_{х.г.} - \pi_{к.э.} - E_2}{0{,}058} \quad (41)$$

* х. г. — хингидрон; хин. — хинон; гид. х. — гидрохинон.

Хингидронный электрод в сравнении с водородным имеет ряд существенных преимуществ:

а) его потенциал почти мгновенно достигает равновесного значения;

б) он более прост в обращении;

в) соединения серы и мышьяка, в присутствии которых водородным электродом пользоваться нельзя, практически не изменяют потенциала хингидронного электрода;

г) при работе с ним не требуется никакой добавочной аппаратуры, как это имеет место в случае водородного электрода, когда необходима еще специальная установка для получения водорода.

К недостаткам хингидронного электрода следует отнести то, что он применим только в кислой и *слабо* щелочной среде.

Хингидронный электрод, как и водородный, дает ошибки в присутствии окислителей и восстановителей.

Стеклянный электрод. Стеклянный электрод состоит из тонкостенного стеклянного шарика, заполненного ртутью или электролитом и погруженного в исследуемый раствор.

Потенциал стеклянного электрода в значительном интервале концентрации ионов водорода линейно зависит от pH раствора, т. е.

$$\pi_{\text{ст. эл.}} = \pi^0_{\text{ст. эл.}} + m \lg a_{H^+} = \pi^0_{\text{ст. эл.}} - m\,\text{pH}^* \qquad (42)$$

Здесь $\pi^0_{\text{ст. эл.}}$ — нормальный потенциал стеклянного электрода и m — константа.

Величина $\pi^0_{\text{ст. эл.}}$ зависит от сорта стекла, состава раствора, наполняющего шарик, и температуры.

Постоянная величина m теоретически должна быть равна $\frac{2{,}3RT}{F}$. На практике часто получают значение m несколько меньше теоретического. Причинами такого отклонения, как указывает большинство исследователей, являются недостаточное сопротивление потенциометра и наличие утечек тока в цепи.

В связи с тем, что $\pi^0_{\text{ст. эл}}$ и m в уравнении (42) являются неизвестными, стеклянный электрод перед определением pH исследуемого раствора должен быть предварительно прокалиброван. С этой целью собирают цепь:

$$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2,\ \text{KCl (насыщ.)} \Big\| \begin{matrix}\text{буферная} \\ \text{смесь}\end{matrix} \Big| \text{ст. эл.}$$

и определяют ее электродвижущую силу.

Для калибрирования стеклянного электрода необходимо иметь минимум три буферные смеси с различными pH.

* ст. эл. — стеклянный электрод.

Результаты калибрирования стеклянного электрода изображают графически. На оси абсцисс откладывают величины pH, а на оси ординат — значения электродвижущей силы в милливольтах или показания на реохорде (рис. 62). Если все три точки ложатся на одну прямую, то электрод считается пригодным для измерений *.

После того как стеклянный электрод будет прокалибрирован, определяют э. д. с. цепи, но уже с исследуемым раствором. Далее, по величине э. д. с. определяют из графика (рис. 62) pH исследуемого раствора.

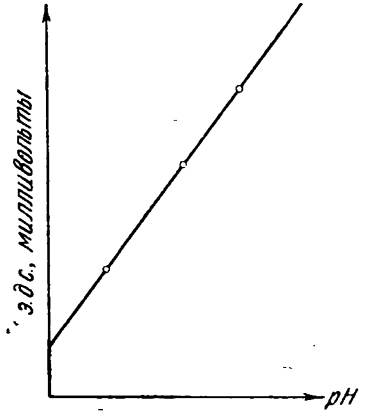


Рис. 62. Кривая калибрирования стеклянного электрода.

Преимущество стеклянного электрода перед водородным и хингидронным электродами заключается в том, что он позволяет определять pH раствора любого химического соединения в достаточно большом интервале pH.

К недостаткам стеклянного электрода следует прежде всего отнести его хрупкость и большое сопротивление. Для работы с ним требуется специальная аппаратура.

Изготовление водородного электрода и определение pH раствора. Устройство водородного электрода схематически изображено на рис. 63. Главной его составной частью является платиновая пластинка *1*, впаянная в стеклянную трубку *2*, заполненную ртутью *3*. Платиновую пластинку перед работой покрывают платиновой чернью. Для этого поверхность пластинки сначала обрабатывают горячей хромовой смесью для удаления возможных следов жира и затем тщательно промывают дестиллированной водой. После очистки поверхности платинового электрода от жира его погружают в 2%-ный раствор хлорной платины, содержащей следы уксуснокислого свинца (0,02 *г* на 100 *мл* раствора), и соединяют с отрицательным полюсом 4-вольтового аккумулятора; второй платиновый электрод соединяют с положительным полюсом батареи. Электрический ток пропускают в течение 2—3 мин. Следы свинца в растворе для платинирования способствуют более равномерному и плотному покрытию электрода платиновой чернью.

* Отклонение от прямолинейности наблюдается в сильнощелочных и кислых растворах.

Платиновый электрод, покрытый платиновой чернью, тщательно промывают водой и затем восстанавливают остатки хлорной платины на нем электролитическим путем. С этой целью помещают электрод в раствор 10%-ной серной кислоты и в течение 2—3 мин. пропускают через раствор ток от 4-вольтового аккумулятора таким же путем, как и при платинировании. После промывки водой электрод помещают в сосуд *4*. Перед опытом сосуд наполняют исследуемым раствором с таким расчетом, чтобы приблизительно половина платинового электрода находилась в газовой фазе. При этом сифон *5*, служащий для соединения раствора с промежуточным сосудом в цепи, полностью заполняется исследуемым раствором, а жидкостные затворы *6* и *7* — частично. Через раствор в сосуде *4* в течение 20—25 мин. пропускают ток водорода *, а затем уже определяют э. д. с. цепи:

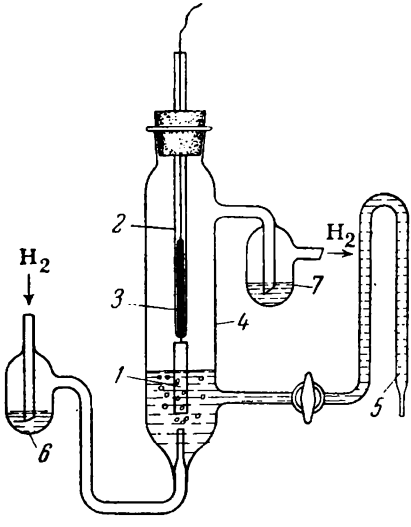


Рис. 63. Водородный электрод:

1 — платиновая пластинка; *2* — стеклянная трубка; *3* — ртуть; *4* — стеклянный сосуд; *5* — сифон; *6*, *7* — жидкостные затворы.

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,$$
$$KCl(\text{насыщ.}) \parallel c_{H^+} \mid H_2(Pt)$$

Прежде чем воспользоваться полученным значением э. д. с. для расчета pH раствора, необходимо убедиться, что потенциал водородного электрода достиг своего равновесного значения. Для этого, после первого измерения э. д. с. цепи, через раствор в течение 5—10 мин. пропускают ток водорода и снова измеряют э. д. с. Если э. д. с. при этом не изменилась, то это означает, что потенциал водородного электрода достиг своего равновесного значения. Водородный показатель рассчитывают по уравнению (38).

Изготовление хингидронного электрода и определение pH раствора. В испытуемый раствор прибавляют при перемешивании насыщенный спиртовый раствор хингидрона до тех пор, пока

* Перед пропусканием водорода через раствор необходимо очистить водород от возможных примесей: сероводорода, мышьяка, брома, углеводородов и др. Эти примеси, попадая на платиновый электрод, отравляют его и тем самым делают показания водородного электрода неверными. Очистку водорода от указанных примесей производят, пропуская его через ряд склянок, наполненных подкисленным раствором $KMnO_4$ и щелочным раствором пирогаллола.

последний не выпадает в осадок * (незначительное помутнение раствора).

Если раствора было взято примерно 10 *мл*, то для проведения указанной операции достаточно прибавить 5—6 капель спиртового раствора хингидрона. Насыщенный раствор можно также приготовить путем непосредственного растворения кристаллического хингидрона. В этом случае, после внесения к указанному выше количеству раствора небольшого количества хингидрона (на кончике шпателя), энергично перемешивают или взбалтывают раствор в течение нескольких минут.

Электродом служит гладкая платиновая пластинка, впаянная в стеклянную трубку, заполненную ртутью.

Платиновый электрод помещают в испытуемый раствор, насыщенный хингидроном, и затем составляют цепь:

$$\mathrm{Pt}\,|\,\underset{\text{хингидрон}}{c_{H+}}\,\|\,\mathrm{KCl}\ (\text{насыщ.}),\ \mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\mathrm{Hg}$$

Потенциал хингидронного электрода устанавливается почти моментально. Поэтому э. д. с. может быть измерена сразу же после составления электрода.

Расчет водородного показателя производят по уравнению (41).

Изготовление стеклянного электрода и определение pH раствора. Стеклянные электроды изготовляют из специального легкоплавкого стекла. Наибольшее распространение получило стекло состава: SiO_2 — 72%, Na_2O — 22%, CaO — 6%. Диаметр шарика электрода должен составлять 15—20 *мм* и толщина стенок — несколько сотых миллиметра.

Изготовленные электроды заполняют 0,1 н. (примерно) раствором HCl и помещают для «вымачивания» на 3—5 суток в стакан с раствором HCl той же нормальности. После «вымачивания» в кислоте все остальное время электроды сохраняют в дестиллированной воде.

Так как стеклянный электрод имеет очень большое внутреннее сопротивление, то сила тока, протекающая через элемент со стеклянным электродом, настолько мала, что обычные гальванометры (стрелочный или зеркальный) не могут быть использованы в компенсационной установке в качестве нуль-инструментов. Электромагнитный гальванометр имеет небольшое сопротивление по сравнению с элементом со стеклянным электродом. Включение гальванометра в цепь вызвало бы поляризацию стеклянного электрода.

Для измерения э. д. с. элементов с большим внутренним сопротивлением могут быть применены потенциометры, которые

* Хингидрон трудно растворим в воде (примерно 1,1 *г* в литре) и очень хорошо в спирте.

практически не потребляют тока от измеряемого элемента. Широкое применение при измерении э. д. с. нашли *ламповые потенциометры*. Принципиальная схема одного из ламповых потенциометров и его устройство приведены на стр. 282.

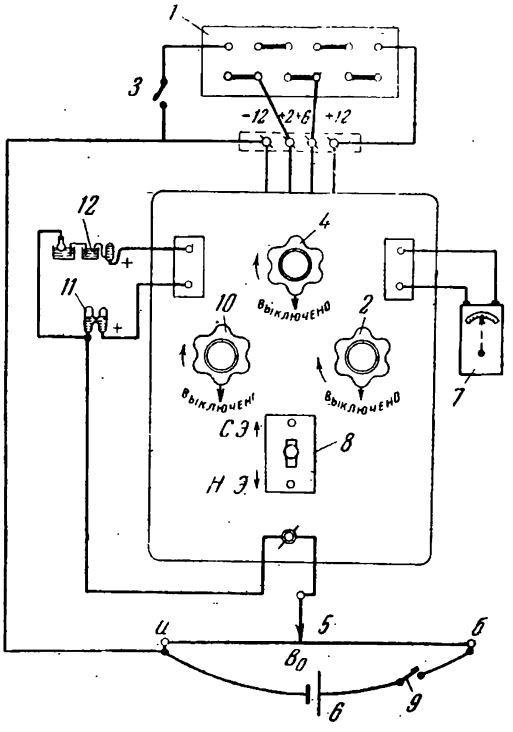


Рис. 64. Схема включения в цепь лампового потенциометра, реохорда, испытуемого и нормального элементов:

1—аккумуляторы, *2*, *4*, *10*—сопротивления; *3*, *9*—выключатели; *5*—реохорд; *6*—аккумулятор на 2 вольта; *7*—гальванометр; *8*—тройной переключатель; *11*—нормальный элемент; *12*—испытуемый элемент; *с. э.*—стеклянный электрод; *н. э.*—нормальный элемент.

Схема включения в цепь лампового потенциометра, реохорда, испытуемого и нормального элементов показана на рис. 64.

При измерении э. д. с. элемента необходимо соблюдать следующую последовательность операций.

Присоединяют к потенциометру батарею питания (аккумуляторы) *1*.

Чтобы обезопасить гальванометр при работе от перегрузки электрическим током, вводят компенсационное сопротивление.

Ручку *2* переводят на 180° от указателя «выключено».

Выключателем *3* включают накал лампы и общий нулевой провод питания потенциометра.

Ручку *4* поворачивают по направлению стрелки примерно на 270° от указателя «выключено» (вводится шунт к гальванометру).

Присоединяют для питания реохорда *5* двухвольтовый аккумулятор *6*.

Не менее как через 5 мин. после включения накала лампы к специальным гнездам присоединяют гальванометр *7*.

Тройной переключатель *8* ставят в среднее положение и вращением ручек *2* и *10* (тонкая настройка) стрелку гальванометра устанавливают на нуль; затем ручку *4* плавно переводят в положение «выключено».

Переключатель *8* ставят в положение «н. э.» и тем самым соединяют сетку лампы с положительным полюсом нормального элемента *11* (стрелка гальванометра отклоняется).

Передвигая подвижной контакт реохорда, находят отрезок $ав_0$, на котором падение напряжения аккумулятора будет равно э. д. с. нормального элемента (стрелка гальванометра должна возвратиться к нулю).

Переставляют переключатель *8* в положение «с. э.», тем самым соединяют анод исследуемого элемента *12* и определяют точку компенсации на реохорде (отрезок *ав*).

По окончании измерений прежде всего выключают гальванометр *7*, отсоединяют измеряемые элементы и ключом *3* выключают питание.

Электродвижущую силу элемента рассчитывают по уравнению (26).

Перед тем как производить измерение pH со стеклянным электродом, последний должен быть прокалибрирован по буферным смесям.

В качестве буферных смесей могут быть взяты следующие:

pH=2,00	pH=4,62	pH=7
250 *мл* 0,2 н. раствора KCl смешивают с 53,0 *мл* 0,2 н. раствора HCl и разбавляют водой до 1000 *мл*	Смешивают в равных объемах (500 *мл*) 0,2 н. растворы ацетата натрия и уксусной кислоты	940 *мл* 0,2 н. раствора борной кислоты смешивают с 60 *мл* раствора 0,05 н. раствора буры

Для калибрирования стеклянного электрода собирают цепь (рис. 65):

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ KCl\ (насыщ.) \mid \begin{matrix}буферный\\раствор\end{matrix} \mid ст.\ эл.$$

Построив кривую калибрирования стеклянного электрода (см. рис. 62) и убедившись, что результаты измерений ложатся на

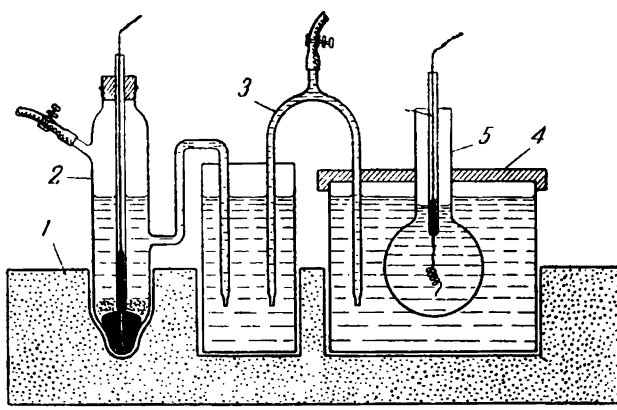


Рис. 65. Простейшая схема элемента со стеклянным электродом:

1—парафиновый блок; *2*—каломельный электрод; *3*—соляной мостик; *4*—крышка (канифоль с парафином); *5*—стеклянный электрод.

одну прямую, приступают к определению pH исследуемого раствора. Стеклянный электрод помещают в исследуемый раствор, составляют цепь, как указано выше, и определяют э. д. с. элемента.

Далее, по значению электродвижущей силы, пользуясь графиком, определяют pH раствора.

Результаты измерений pH раствора при помощи водородного и хингидронного и стеклянного электродов сводят в таблицу.

Цепь	a_{H_0}	a_{H_x}	$E_x = E_0 \frac{a_{H_x}}{a_{H_0}}$	pH
$Hg \mid Hg_2Cl, KCl_{(насыщ.)} \mid \mid c_{H^+} \mid H_2 (Pt)$				
$Pt \mid {}_{хингидрон}^{c_{H^+}} \parallel KCl_{(насыщ.)} Hg_2Cl_2 \mid Hg$				
$Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl_{(насыщ).} \mid \mid c_{H^+} \mid$ ст. эл.				

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 716—718; 749—758; 770—772.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 514—515; 523—525.

3. Потенциометрическое титрование

Сущность потенциометрического титрования. Одним из физико-химических методов анализа, получившим широкое распространение в аналитической химии, является потенциометрическое титрование. Сущность метода состоит в том, что эквивалентную точку определяют не по изменению цвета индикатора, как это делается при обыкновенном объемном методе титрования, а по изменению потенциала электрода.

Электрод, которым пользуются при потенциометрическом титровании для определения эквивалентной точки, носит название *индикаторного*. Индикаторный электрод, как правило, должен быть обратимым по отношению к ионам титруемого вещества или к ионам прибавляемого реагента * (в дальнейшем — просто реагента).

В зависимости от того, является ли электрод обратимым по отношению к ионам титруемого вещества или по отношению к ионам реагента, потенциал его по мере титрования, согласно уравнению (6), будет соответственно уменьшаться или увеличиваться. В начале титрования потенциал индикаторного электрода изменяется медленно, но вблизи эквивалентной точки, уже при прибавлении незначительного количества реагента (1—2 капли), его потенциал изменяется скачком. Этот скачок потенциала индикаторного электрода и дает возможность определить эквивалентную точку.

* Речь идет о тех ионах, которые при титровании выводятся из сферы реакции.

При потенциометрическом титровании практически удобнее (иногда и необходимо) бывает следить не за величиной потенциала π, а за отношением изменения потенциала $\Delta\pi$ к соответствующему изменению объема прибавленного реагента ΔV. Это объясняется тем, что отношение $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$ изменяется вблизи эквивалентной точки более резко, чем потенциал π, что позволяет точнее найти конечный момент титрования.

Проследим изменение потенциала водородного электрода при

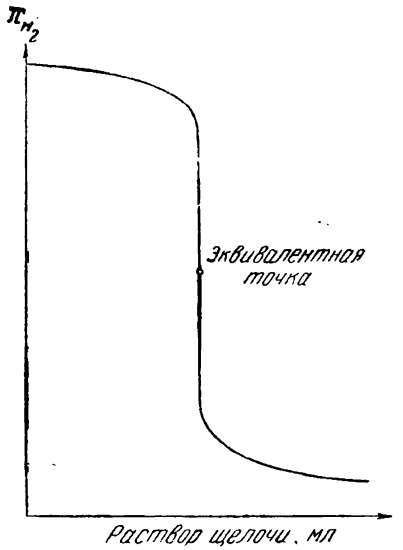


Рис. 66. Кривая титрования соляной кислоты едким натром.

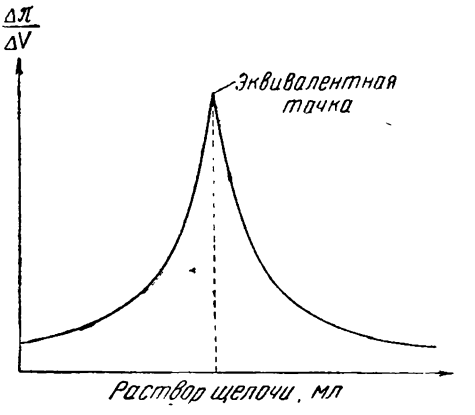


Рис. 67. Кривая титрования соляной кислоты едким натром.

титровании 0,1 н. раствора соляной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра. Для упрощения расчетов примем, что активность ионов равна их концентрации. Потенциал водородного электрода может быть вычислен из уравнения

$$\pi_{H_2} = 0{,}058 \lg c_{H^+}$$

В момент полного оттитровывания соляной кислоты едким натром, т. е. в эквивалентной точке [см. уравнение (31)]

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_в}$$

При комнатной температуре $K_в$ можно принять приблизительно равным 10^{-14}. Тогда в эквивалентной точке

$$c_{H^+} = 10^{-7}\ г\text{-}экв/л$$

а потенциал водородного электрода

$$\pi_{H_2} = 0{,}058 \lg 10^{-7} = -0{,}058 \cdot 7 = -0{,}406 \text{ вольта}$$

Теоретические результаты титрования 50 *мл* 0,1 н. раствора соляной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра приведены в следующей таблице:

Количество щелочи (в *мл*) V_{NaOH}	Суммарный объем (в *мл*) $V_{NaOH}+V_{HCl}$	Процент нейтрализованной кислоты	$\lg c^{*}_{H+}$	Потенциал водородного электрода (в милливольтах) π	$-\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$ (милливольт) *мл*
0	50	0	—1,0	— 58	
					1,67
45	95	90	—2,3	—133	
					10
49	99	98	—3,0	—174	
					34
49,5	99,5	99	—3,3	—191	
					102
49,9	99,9	99,8	—4,0	—232	
					340
49,95	99,95	99,9	—4,3	—249	
					3180
50,0	100	100	—7,03	—408	
	Избыток щелочи				3180
50,05	100,05	0,1	— 9,76	—566	
					340
50,1	100,1	0,2	—10,06	—583	
					102
50,5	100,5	1	—10,76	—624	
					34
51	101	2	—11,06	—641	
					10
55	105	10	—11,76	—682	

* Концентрация ионов водорода в кислой среде вычислялась из уравнения

$$c_{H+} = \frac{0{,}1 \cdot V_{HCl} - 0{,}1 \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}\ г\text{-}экв/л,$$

а в щелочной среде сначала вычислялась концентрация OH^-, а затем из уравнения

$$c_{H+} = \frac{K_в}{c_{OH^-}}\ г\text{-}экв/л$$

концентрация ионов водорода.

Из таблицы видно, что вблизи эквивалентной точки концентрация ионов водорода и потенциал электрода изменяются очень резко, причем наибольшее изменение потенциала точно соответствует конечной точке титрования. Ход титрования становится более наглядным, если полученные результаты титрования изобразить графически. Нанося величины потенциала индикаторного электрода на оси ординат, а число миллилитров реагента на оси абсцисс, получим *кривую титрования*; эквивалентную точку определяют по точке перегиба кривой. Характерные кривые титрования изображены на рис. 66 и 67.

При титровании кислот необходимо различать два случая:

1) титрование раствора *сильной кислоты раствором сильного основания;*

2) титрование раствора *слабой кислоты раствором сильного основания.*

В первом случае изменение концентрации ионов водорода происходит исключительно за счет реакции

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

В эквивалентной точке концентрация ионов водорода определяется по уравнению (30а):

$$c_{H+} = \sqrt{K_в}$$

При титровании сильной кислоты сильной щелочью конечную точку определяют по точке перегиба кривой (рис. 66).

При титровании слабых кислот скачок потенциала в эквивалентной точке выражен менее резко, чем в первом случае, что иногда затрудняет точное определение точки перегиба, а следовательно, и конечного момента титрования.

На рис. 68 изображены кривые титрования растворов уксусной и соляной кислот раствором сильного основания. Кривая титрования раствора уксусной кислоты вначале поднимается сравнительно круто (отрезок *аб*), отрезок *бв* — более пологий, наконец отрезок *вг*, отвечающий изменению скачка потенциала в эквивалентной точке, значительно короче, чем в случае соляной кислоты. При очень слабых кислотах отрезок *вг* на кривой титрования может исчезнуть совершенно, т. е. фактически не будет наблюдаться в эквивалентной точке заметного изменения потенциала.

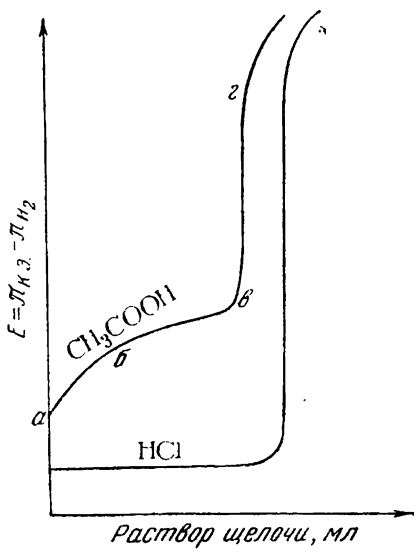


Рис. 68. Кривые титрования соляной и уксусной кислот едким натром.

Относительно быстрое изменение потенциала водородного электрода на участке *аб* объясняется тем, что концентрация ионов водорода, вследствие слабой диссоциации уксусной кислоты быстро уменьшается при прибавлении небольших количеств щелочи. Замедленное же изменение потенциала на участке *бв* обусловливается главным образом буферным действием (стр. 199, сл.) соли, образующейся при реакции нейтрализации. Потенциал на участке *вг* определяется концентрацией ионов

водорода в эквивалентной точке. Концентрация ионов водорода в этом случае может быть вычислена из уравнения

$$c_{H+} = \sqrt{\frac{K_к \cdot K_в}{c}} \qquad (43)$$

где $K_к$ — константа диссоциации кислоты;
$K_в$ — ионное произведение воды;
c — концентрация соли в эквивалентной точке.

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием в эквивалентной точке раствор будет уже не нейтральным, а щелочным вследствие гидролиза образовавшейся соли. При титровании слабой кислоты сильной щелочью можно значительно точнее определить конечную точку титрования, если построить график, на оси ординат которого отложить $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$, а на оси абсцисс — объем прибавляемой щелочи V в миллилитрах.

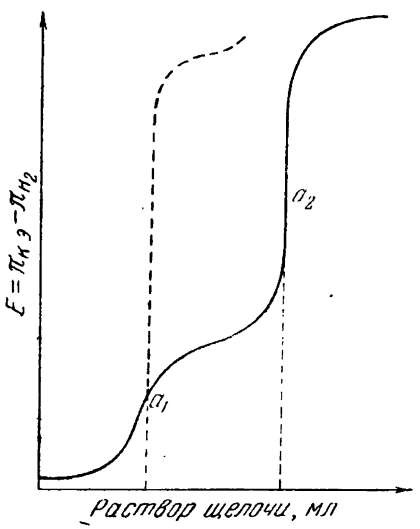


Рис. 69. Кривая титрования раствора смеси соляной и уксусной кислот раствором едкого натра.

Титрование смеси кислот. До сих пор рассматривались случаи титрования, когда в растворе присутствовала одна кислота. Теоретический и практический интерес представляет титрование смеси сильной и слабой кислот. В этом случае удается потенциометрически определить содержание каждой из кислот в отдельности, не производя предварительного разделения их.

При титровании смеси растворов сильной и слабой кислот в первую очередь будет нейтрализоваться первая. Оттитровать количественно каждую из кислот в смеси можно только в том случае, если отношение их констант диссоциации будет не меньше 10^4. В результате потенциометрического титрования смеси таких кислот получают два скачка потенциала индикаторного электрода, а, следовательно, и две точки перегиба на кривой титрования.

На рис. 69 изображена кривая титрования раствора смеси соляной и уксусной кислот.

Точки a_1 и a_2 на кривой являются точками перегиба. Первая соответствует полному оттитровыванию соляной кислоты в смеси,

а вторая — полному оттитровыванию уксусной кислоты. Пунктирная линия показывает изменение потенциала в эквивалентной точке, которое наблюдалось бы при нейтрализации раствора одной соляной кислоты, имеющей такую же концентрацию, как и в смеси.

В ряде случаев при титровании многоосновных кислот сильной щелочью на кривой титрования получается тоже несколько точек перегиба. Наличие нескольких точек перегиба на кривой титрования объясняется тем, что многоосновные кислоты фактически диссоциируют в несколько стадий, причем продукты диссоциации ведут себя подобно смеси равных количеств кислот.

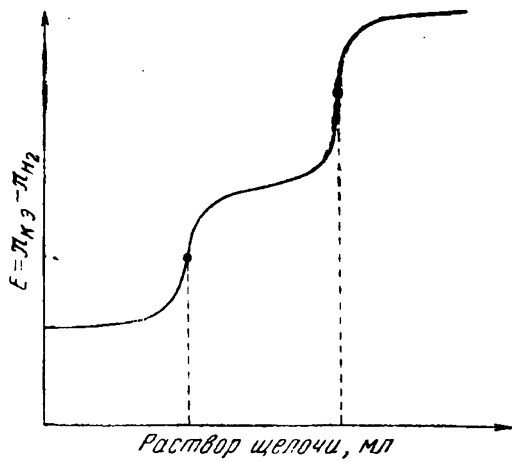


Рис. 70. Кривая титрования раствора хромовой кислоты раствором едкого натра.

Как и в случае раствора смеси двух кислот, при титровании многоосновных кислот появления нескольких конечных точек можно ожидать тогда, когда отношение между константами диссоциации отдельных стадий диссоциации будет порядка 10^4. Примером многоосновной кислоты с двумя точками перегиба на кривой титрования может служить хромовая кислота. Хромовая кислота в растворе диссоциирует согласно уравнениям:

$$H_2CrO_4 \rightleftarrows H^+ + HCrO_4^- \text{ (первая стадия)}$$
$$HCrO_4^- \rightleftarrows H^+ + CrO_4^{--} \text{ (вторая стадия)}$$

Отношение констант диссоциации первой и второй стадий распада хромовой кислоты на ионы приблизительно равно 10^7, т. е. хромовая кислота может быть оттитрована как одноосновная и как двухосновная.

Кривая титрования раствора хромовой кислоты раствором едкого натра показана на рис. 70.

Титрование галогенов азотнокислым серебром (метод осаждения). При титровании галогенов азотнокислым серебром в растворе протекает реакция

$$Ag^+ + X^- \rightleftarrows AgX$$

где X^- — ион галогена (Cl^-, Br^- или J^-);

AgX — трудно растворимая соль серебра.

Так как после прибавления к анализируемому раствору очень небольшого количества $AgNO_3$ (вполне достаточно одной капли) соль AgX выпадает в осадок, то концентрация ионов серебра на всем протяжении титрования будет определяться произведением растворимости:

$$c_{Ag+} \cdot c_{X-} = ПР \quad \text{или} \quad c_{Ag+} = \frac{ПР}{c_{X-}}$$

Из последнего соотношения видно, что с уменьшением концентрации ионов галогена концентрация ионов серебра будет увеличиваться и в эквивалентной точке:

$$c_{Ag+} = c_{X-} \qquad c_{Ag+} = \sqrt{ПР}$$

Для выполнения потенциометрического титрования необходим серебряный индикаторный электрод, потенциал которого может быть вычислен по уравнению (19):

$$\pi_{Ag+} = \pi^0_{Ag+} + 0{,}058 \lg c_{Ag+}$$

Кривые титрования галогенов азотнокислым серебром имеют резкий излом в эквивалентной точке.

Если титрованию подлежит раствор, содержащий ионы трех галогенов, то вследствие различной растворимости иодистого, бромистого и хлористого серебра ($S_{AgJ} < S_{AgBr} < S_{AgCl}$) удается определить содержание J^-, Br^- и Cl^- в растворе одним титрованием. В этом случае кривая титрования будет иметь три точки перегиба.

В первую очередь при титровании смеси галогенов будет образовываться только менее растворимый осадок AgJ. Осаждение иодистого серебра будет продолжаться до тех пор, пока

$$c_{Ag+} \cdot (c_{Br-})_0 < ПР_{AgBr} \qquad (44)$$

где $(c_{Br-})_0$ — концентрация Br^- во взятой смеси до титрования. Бромистое серебро начнет выделяться только тогда, когда концентрация ионов серебра настолько возрастет в растворе, что будет соблюдаться уравнение

$$c_{Ag+} \cdot (c_{Br-}) = ПР_{AgBr} \qquad (45)$$

Бромистое серебро выделится раньше, чем J^- будет полностью оттитрован. Концентрация непрореагировавшего J^- к моменту выделения бромистого серебра может быть определена из уравнения *

$$c_{J-} = (c_{Br-})_0 \frac{ПР_{AgJ}}{ПР_{AgBr}} = (c_{Br-})_0 \frac{10^{-16}}{5 \cdot 10^{-13}} = (c_{Br-})_0 2 \cdot 10^{-4} \qquad (46)$$

* Уравнение (46) получается в результате деления выражения $c_{Ag+} \cdot c_{J-} = ПР_{AgJ}$ на выражение $c_{Ag+} \cdot (c_{Br-})_0 = ПР_{AgBr}$.

и зависит от начальной концентрации Br^- в смеси. Таким образом, при титровании смеси галогенов первый скачок потенциала будет наблюдаться до эквивалентной точки, т. е. несколько преждевременно. Аналогично рассуждая, можно показать, что хлористое серебро начнет выделяться прежде, чем Br^- будет полностью оттитрован.

Преимущества и недостатки метода потенциометрического титрования. К положительным сторонам потенциометрического метода следует отнести:

а) возможность производить количественные измерения в окрашенных растворах и в растворах, содержащих осадок;

б) возможность определять непосредственно и количественно один или несколько из совместно присутствующих компонентов раствора;

в) возможность успешного применения потенциометрического метода при многих реакциях нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления;

г) чувствительность потенциометрического метода не уступает, а иногда превосходит чувствительность обычного объемного метода титрования.

Из недостатков следует указать на:

а) применение сравнительно сложной аппаратуры;

б) необходимость прибегать к большому числу отсчетов на бюретке и на измерительном приборе;

в) неустойчивость в некоторых случаях потенциала индикаторного электрода или же слишком медленное установление его предельного значения.

Методика потенциометрического титрования. Для выполнения потенциометрического титрования составляют гальваническую цепь из индикаторного полуэлемента и каломельного электрода.

При приготовлении индикаторного полуэлемента поступают следующим образом. Индикаторный электрод помещают в сосуд * для титрования, в который помещают также анализируемый раствор и мешалку, приводимую в движение мотором.

Анализируемый раствор, чтобы избежать разбрызгивания при его перемешивании, разбавляют дестиллированной водой до такого объема, чтобы лопасти мешалки полностью находились в жидкости. Приливание раствора реагента к титруемому раствору производят из бюретки. Собрав таким образом индикаторный полуэлемент, соединяют его с раствором каломельного электрода. Соединение растворов производят посредством солевого мостика, или же в тех случаях, когда ионы хлора не вступают в реакцию ни с ионами титруемого вещества, ни с ионами реагента, можно сифон каломельного электрода непосредственно

* Наиболее простая и удобная форма сосуда для титрования — это кристаллизатор емкостью ~ 150 *мл*.

опустить в титруемый раствор.

При потенциометрическом титровании кислот основаниями в качестве индикаторного электрода может быть взят водородный электрод. Устройство водородного электрода видно из рис. 71. Во время работы следят за тем, чтобы платиновая проволока или пластинка примерно наполовину была погружена в раствор и чтобы через систему непрерывно пропускался водород.

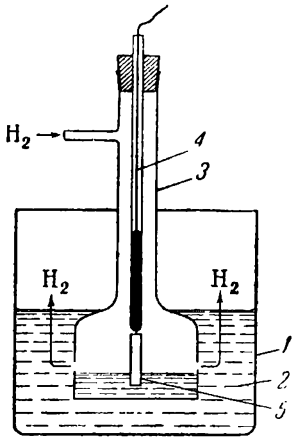


Рис. 71. Водородный электрод для потенциометрического титрования:

1 — сосуд; *2* — раствор кислоты; *3* — стеклянный колокол; *4* — внешний провод; *5* — платиновая пластинка.

При потенциометрическом титровании галогенов азотнокислым серебром необходимо пользоваться серебряным индикаторным электродом.

Устройство серебряного электрода и способ его приготовления описаны выше (стр. 197).

Перед титрованием к раствору, содержащему галогены, целесообразно добавить небольшое количество азотнокислого бария (~ 2 *г*). Прибавка азотнокислого бария, как показывает опыт, благоприятствует быстрому установлению потенциала, что в свою очередь приводит к более резко выраженному изменению потенциала в эквивалентной точке.

На рис. 72 показана схема гальванической цепи для титрования раствора кислоты раствором щелочи. Электродвижущая сила гальванической цепи в процессе титрования определяется методом компенсации (стр. 187).

Вычисление э. д. с. гальванической цепи производят по уравнению (26) (стр. 189)

$$E_x = E_0 \frac{ав_x}{ав_0}$$

где $ав_x$ и $ав_0$ — соответственно означают показания реохорда в момент компенсации исследуемого элемента и нормального элемента;

E_0 — электродвижущая сила последнего.

Если э. д. с. аккумулятора в процессе работы не изменяется *, то не будет изменяться и величина $ав_0$. В связи с последним, можно считать, что параллельно изменению э. д. с. цепи будет изменяться все время и величина $ав_x$.

* Для работы лучше брать аккумулятор большой емкости ($\approx$ 80 ампер-часов).

Так как потенциал электрода сравнения в процессе работы остается постоянным, то э. д. с. цепи и величина $ав_x$ будут изменяться при титровании исключительно за счет потенциала индикаторного электрода. Это обстоятельство позволяет пользоваться вместо потенциала непосредственно показанием реохорда как в процессе титрования, так и при графическом изображении результатов опыта.

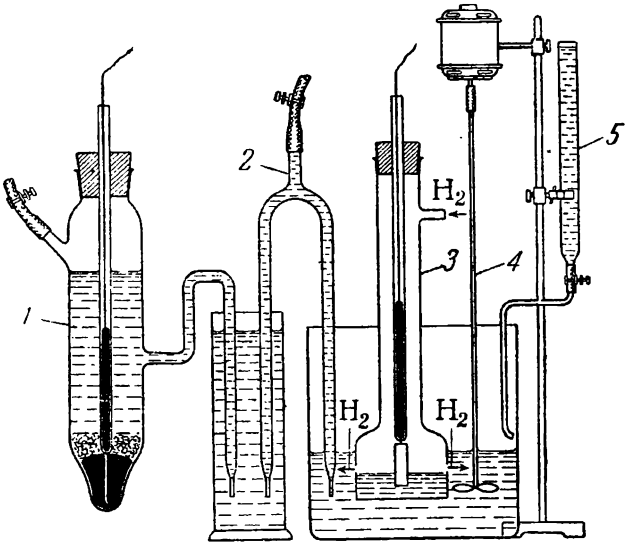


Рис. 72. Схема гальванической цепи при потенциометрическом титровании:

1—каломельный электрод; *2*—соляной мостик; *3*—водородный электрод; *4*—мешалка; *5*—бюретка.

Определение конечной точки титрования производят следующим образом.

В начале титрования реагент приливают большими порциями (0,5—1 *мл*). После каждого приливания реагента находят точку компенсации на реохорде и вычисляют отношение $\frac{\Delta ав_x}{\Delta V}$. Отношение $\frac{\Delta ав_x}{\Delta V}$, согласно уже сказанному, будет пропорционально величине $\frac{\Delta \pi}{\Delta V}$. Вблизи эквивалентной точки, т. е. когда величина $\frac{\Delta ав_x}{\Delta V}$ начнет сравнительно быстро увеличиваться, реагент начинают приливать небольшими порциями (от 0,1 до 0,05 *мл*). После каждого прибавления реагента, прежде чем произвести отсчет на реохорде, выжидают некоторый промежуток времени

(2—3 мин.), чтобы потенциал индикаторного электрода достиг своего равновесного значения. После того как опыт покажет, что дальнейшее прибавление реагента приводит уже к уменьшению величины $\frac{\Delta ав_x}{\Delta V}$, производят еще 3—4 измерения (приливая каждый раз реагента по 0,5 *мл*) и на этом титрование заканчивают.

Результаты измерений при потенциометрическом титровании заносят в таблицу.

V мл реагента	$ав_x$	$\frac{\Delta ав_x}{\Delta V}$

Для точного определения эквивалентной точки вычерчивают график (см. рис. 66 или 67). Для упрощения расчетов на оси ординат откладывают вместо π и $\frac{\Delta \pi}{\Delta V}$ соответственно $ав_x$ и $\frac{\Delta ав_x}{\Delta V}$.

4. Определение коэффициентов активности измерением электродвижущих сил гальванических элементов

Цель работы — определить коэффициент активности соляной кислоты при заданных ее концентрациях.

Введение. Электролиты могут быть разделены на две группы — слабые и сильные. К слабым электролитам относятся растворы большинства органических кислот и оснований и некоторых неорганических соединений, как-то: NH_4OH, H_2SO_3 и др. К сильным же электролитам могут быть отнесены растворы всех нейтральных солей и большинства неорганических кислот и оснований.

В растворах слабых электролитов не все молекулы диссоциированы на ионы. Доля молекул, распавшихся на ионы, называется *степенью диссоциации*. При любой температуре между нераспавшимися молекулами и ионами существует определенное равновесие, которое в случае разбавленного раствора электролита, распадающегося на однозарядные ионы, будет определяться уравнением

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

где K — константа электролитической диссоциации электролита;
α — степень диссоциации его;
c — концентрация в *мол/л*;
V — объем в литрах.

Для растворов типичных сильных электролитов принимается, что даже в концентрированных растворах все молекулы диссо-

циированы полностью (или практически полностью). Это подтверждается рядом опытных данных и, в частности, тем, что при оптических исследованиях растворов сильных электролитов не были обнаружены в спектрах поглощения индивидуальные полосы, характерные для недиссоциированных молекул. Полная диссоциация сильных электролитов подтверждается также и рентгеновскими исследованиями кристаллических решеток; эти исследования показали, что кристаллические решетки большинства солей построены из ионов.

Из сказанного вытекает, что, при одинаковых концентрациях слабого и сильного электролитов, в последнем случае концентрация ионов будет значительно больше, чем в первом; расстояния между ионами становятся настолько малыми, что электростатическими силами взаимодействия между ионами (кулоновские силы) пренебрегать нельзя.

Электростатические силы, действующие между ионами, зависят от концентрации ионов в растворе. По мере разбавления раствора расстояние между ионами увеличивается, силы электростатического взаимодействия ослабевают и при очень малых концентрациях они становятся ничтожно малыми.

В результате действия электростатических сил растворы сильных электролитов перестают подчиняться законам идеальных растворов *.

Отклонение растворов от идеального состояния учитывается в термодинамических уравнениях заменой *концентрации активностью (действующей концентрацией)*.

Связь между активностью a в растворе и концентрацией c выражена уравнением (7) (стр. 180)

$$a = fc$$

где a — активность;

f — коэффициент активности.

Значение коэффициента активности зависит от того, в каких единицах выражается концентрация.

Коэффициент активности f в бесконечно разбавленных растворах равен единице ($a = c$); с увеличением концентрации раствора величина его сначала уменьшается, а затем снова начинает возрастать и может стать больше единицы, т. е. в очень концентрированных растворах величина активности ионов может быть больше их концентрации.

Таким образом, коэффициент активности можно рассматривать как меру, определяющую, насколько состояние иона или молекулы отклоняется от идеального.

* Для слабых электролитов действие электростатических сил приходится учитывать при средних концентрациях раствора.

Связь между активностями ионов и концентрацией раствора сильного электролита, распадающегося на два иона, дается уравнениями:

$$a_+ = f_+ \cdot c \quad \text{и} \quad a_- = f_- \cdot c \tag{47}$$

где a_+ и a_- — активности катиона и аниона;

f_+ и f_- — коэффициенты активности ионов.

Из уравнения (47) вытекает, что

$$a_+ \cdot a_- = f_+ \cdot f_- \cdot c^2 \tag{47а}$$

Учитывая, что мы не располагаем способами, которые позволили бы определить активность отдельных ионов, приходится пользоваться средней величиной их активности.

Для вычисления средней активности двух ионов $a_\pm$ берут среднее геометрическое из их активностей:

$$a_\pm = \sqrt{a_+ \cdot a_-} \tag{48}$$

и соответственно для среднего коэффициента активности:

$$f_\pm = \sqrt{f_+ \cdot f_-} \tag{49}$$

Тогда

$$a_\pm = f_\pm \cdot c \tag{49а}$$

Вычисление коэффициента активности на основании измерения электродвижущих сил. Коэффициенты активности в растворах электролитов могут быть определены разными методами, но наиболее употребительным из них является измерение э. д. с. соответствующих гальванических элементов. С этой целью составляют элемент без жидкостных границ, чтобы диффузионный потевциал отсутствовал. В таком элементе один из электродов обратим по отношению к катиону, а другой — по отношению к аниону.

Пусть, например, необходимо определить коэффициенты активности соляной кислоты при различных концентрациях.

Составляют цепь:

$$\mathrm{Ag\,|^{+}AgCl,\quad HCl^{-}\,|\,H_2(Pt)}$$

в которой анод будет обратим по отношению к Cl^- (электрод второго рода), а катод по отношению H^+. Электродвижущая сила цепи будет равна:

$$E = \left(\pi^0_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}\right) - \left(\pi^0_{H_2} + RT \lg a_{H^+}\right) =$$

$$= E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \cdot a_{H^+} = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln a_\pm =$$

$$= E_0 - \frac{2RT}{F} \ln cf_\pm$$

и при 25°

$$E = E_0 - 0{,}1183 \lg a_\pm = E_0 - 0{,}1183 \lg cf_\pm \tag{50}$$

где

$a_{\pm} = \sqrt{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}$; $f_{\pm} = \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{Cl^-}}$ — соответственно средняя активность и средний коэффициент активности соляной кислоты;

$E_0 = \pi^0_{AgCl} - \pi^0_{H_2}$ — электродвижущая сила элемента при $a_{\pm} = 1$.

Из уравнения (50) находим:

$$\lg f_{\pm} = \frac{E_0 - (E + 0{,}1183 \lg c)}{0{,}1183} \qquad (51)$$

При c, стремящемся к нулю, $f_{\pm}$ будет стремиться к единице и

$$E_0 = (E + 0{,}1183 \lg c)_{c \to 0} \qquad (52)$$

Для определения величины E_0 строят график (рис. 73). На оси ординат откладывают экспериментально определенные значения $E + 0{,}1183 \lg c$, а на оси абсцисс — соответствующие концентрации или $\sqrt{c}$. Экстраполируя кривую до $c = 0$, получим отрезок $OA = E_0$. Зная величину E_0, можно по уравнению (51) вычислить средний коэффициент активности соляной кислоты при любой концентрации.

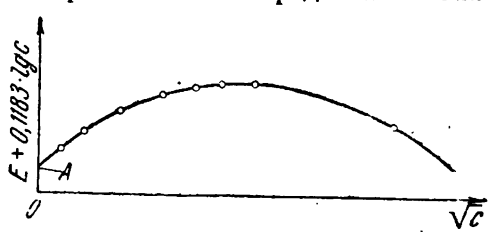


Рис. 73. Определение коэффициента активности хлористого водорода в воде.

Методика определения коэффициента активности. Приготовляют 0,1 н.; 0,05 н.; 0,01 н.; 0,005 н.; 0,001 н. и 0,0005 н. растворы соляной кислоты.

Концентрации растворов должны быть проверены титрованием их раствором едкого натра в присутствии индикатора метилоранжевого. Насыщают растворы соляной кислоты свежеприготовленным хлористым серебром, после чего составляют цепь:

$$Ag\,|\,AgCl,\ HCl\,|\,H_2(Pt)$$

Для получения устойчивого потенциала серебряного электрода целесообразно электролитически нанести на серебряную пластинку слой Ag; после этого электрод погружают в сосуд с исследуемым раствором соляной кислоты. В тот же сосуд погружают сифон водородного электрода. Измерения э. д. с. производят компенсационным методом (стр. 187). Определение э. д. с. элемента должно быть проведено с точностью до четвертого знака, поэтому целесообразно пользоваться реохордом барабанного типа с длиной проволоки порядка 5 *м* и в качестве нуль-

инструмента — зеркальным гальванометром *; еще лучше пользоваться при определении э. д. с. элемента потенциометром типа, выпускаемого заводом «Эталон». Измерения э. д. с. элемента производят последовательно с каждым из перечисленных выше растворов соляной кислоты и на основании полученных результатов вычисляют величины $E + 0{,}1183 \lg c$, строят график (рис. 73), находят величину E_0 и вычисляют по уравнениям (51) и (7) коэффициент активности и активность растворов соляной кислоты. Результаты измерений и вычислений сводят в таблицу.

c_{HCl}	Показания реохорда	E	$E+0{,}1183 \lg c$	E_0	$f_\pm$ [из уравнения (51)]	$a_\pm$ [из уравнения (49а)]

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 625—645; 733—738.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 501—544.

* При работе с зеркальным гальванометром необходимо последовательно с ним включить большое сопротивление (10 000—20 000 омов), которое выводят при окончательном нахождении точки компенсации.

ГЛАВА XI

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общие сведения. При пропускании постоянного тока через раствор электролита последний претерпевает химическое разложение; на аноде происходит отдача анионами электронов (окисление), а на катоде — приобретение катионами электронов (восстановление).

Процесс разрядки ионов, или изменения величины их заряда, носит название *первичного процесса,* а все остальные процессы, протекающие на электродах, называются *вторичными.* Вторичные процессы, протекающие на аноде, в большинстве случаев бывают значительно сложнее, чем на катоде.

В качестве примера рассмотрим прохождение постоянного электрического тока через раствор HCl.

При электролизе раствора HCl протекают следующие процессы:

на катоде

$$2H^+ + 2e \longrightarrow 2H \text{ (первичный процесс)}$$

$$H + H \longrightarrow H_2 \text{ (вторичный процесс)}$$

на аноде

$$2Cl^- - 2e \longrightarrow 2Cl \text{ (первичный процесс)}$$

Вторичные процессы на аноде зависят от материала, из которого изготовлен анод. Если электрод химически инертный, например платиновый, то атомы хлора реагируют только взаимно с образованием молекул газообразного хлора:

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2 \text{ (вторичный процесс)}$$

В случае медного анода вторичный процесс приводит к образованию хлорной меди по схеме

$$Cu + 2Cl \longrightarrow CuCl_2$$

В результате прохождения постоянного тока через раствор электролита изменяется концентрация раствора *, его химический состав и состояние поверхности электродов.

* Концентрация становится неодинаковой в отдельных частях раствора.

В результате перечисленных изменений возникает гальваническая цепь, э. д. с. которой имеет знак, противоположный э. д. с. внешнего источника тока.

Возникновение гальванической цепи с обратным знаком носит название *электрической поляризации*. Величина э. д. с. поляризации $E^{п}$ зависит главным образом от изменения при электролизе состояния поверхности электродов. Например, в случае электролиза раствора HCl с платиновыми электродами (первоначально совершенно одинаковыми) образуется хлорно-водородная цепь (рис. 74), э. д. с. поляризации которой равна разность потенциалов хлорного и водородного электродов.

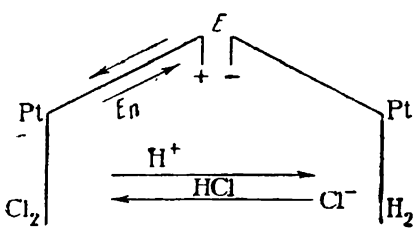


Рис. 74. Схема электролиза соляной кислоты.

Таким образом, при поляризации электродов приложенное извне напряжение должно преодолеть не только внутреннее сопротивление электролита, но и э. д. с. поляризации.

Если обозначить через E приложенное напряжение на зажимах электролизера, через R — сопротивление электролита и через I — силу проходящего через раствор электрического тока, то:

$$I = \frac{E - E_{п}}{R} \qquad (1)$$

Представим себе, что к зажимам электродов электролизера приложена небольшая разность потенциалов. В первый момент включения тока стрелка гальванометра резко отклонится, а затем начнет быстро падать и вскоре почти достигнет нулевого положения. Объясняется это тем, что в результате прохождения электрического тока через раствор электролита (HCl) ионы (H^+ и Cl^-) будут разряжаться, а продукты электролиза будут выделяться на электродах. По мере пропускания тока через раствор концентрация продуктов электролиза (H_2 и Cl_2) на поверхности электродов будет расти, а следовательно, будет расти и э. д. с. поляризации, что приведет к быстрому падению силы тока [уравнение (1)].

Если увеличить приложенное к электродам напряжение, то стрелка гальванометра снова отклонится, но затем в связи с увеличением E опять будет быстро возвращаться почти в нулевое положение. Так будет продолжаться до тех пор, пока при определенном напряжении концентрация продуктов электролиза на электродах, т. е. H_2 и Cl_2, достигнет такой величины, при которой они начнут выделяться в виде пузырьков газа в атмосферу.

Начиная с этого момента, концентрация газообразных продуктов электролиза на поверхности электродов увеличиваться больше не будет и э. д. с. поляризации достигнет своей максимальной величины $(E_п)_{макс.}$.

Дальнейшее увеличение внешнего напряжения приведет к резкому увеличению силы тока, причем она будет расти линейно с увеличением E согласно уравнению

$$RI = E - (E_п)_{макс.} \qquad (2)$$

Минимальная величина напряжения $E_р$ (рис. 75), которое должно быть приложено к электродам для нормального прохождения тока через раствор электролита, носит название *напряжения разложения.*

Так как до момента выделения на электродах газообразных продуктов электролиза в виде пузырьков протекает ток очень малой величины $(I \to 0)$, то из уравнения (2) следует:

$$E_р \approx (E_п)_{макс.} \qquad (3)$$

Напряжение разложения может быть представлено также, как разность потенциалов разряда (выделения) ионов на аноде и катоде, т. е.

$$E_р = П_а - П_к \qquad (4)$$

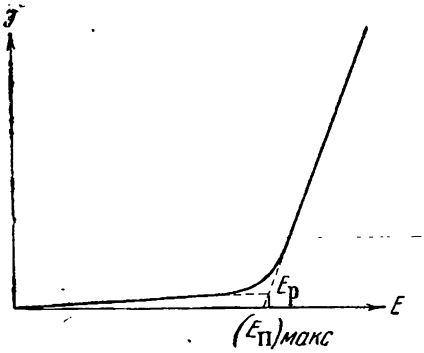


Рис. 75. Кривая напряжения разложения.

Перенапряжение водорода. Величина напряжения разложения зависит не только от природы электролита, но и от многих других факторов, например от материала электродов, способа их обработки и пр.

Эта зависимость объясняется тем, что процесс электролиза есть процесс необратимый, и напряжение разложения, например в случае электролиза HCl, не равно э. д. с. обратимой хлороводородной цепи.

Разность между напряжением разложения и э. д. с. обратимой цепи E_0 называется *перенапряжением цепи* η:

$$\eta = E_р - E_0 \qquad (5)$$

Аналогично понятию «перенапряжение цепи» в электрохимии введено понятие *перенапряжение электрода.* Под последним понимают разность между потенциалом разряда иона и его равновесным потенциалом, причем из уравнений (4) и (5) непосред-

ственно следует:

$$\eta = \eta_a - \eta_к \qquad (6)$$

где η_a и $\eta_к$ — соответственно анодное и катодное перенапряжения.

Величина перенапряжения в значительной степени зависит от условий электролиза, при этом особенное влияние оказывают природа и характер поверхности материала электрода, плотность тока и температура.

Зависимость перенапряжения водорода, кислорода и галогенов от плотности тока может быть представлена формулой

$$\eta = a + b \lg i \qquad (7)$$

где i — плотность тока в амперах на 1 $см^2$;
a и b — постоянные величины.

Что касается влияния температуры, то опыт показывает, что почти во всех случаях перенапряжение понижается в прямой зависимости от повышения температуры.

Явление перенапряжения сильно влияет на характер и течение электрохимических процессов. Например, такие металлы, как цинк, никель и железо, можно осаждать электролизом из нейтральных и слабокислых растворов только из-за того, что водород на них имеет большое перенапряжение. При больших плотностях тока перенапряжение водорода достигает такой величины, что потенциал его выделения становится близким к потенциалу выделения металла (цинка, железа, никеля), и металл начинает выделяться на катоде одновременно с водородом.

В практическом отношении перенапряжение может оказаться серьезной помехой. Оно вызывает непроизводительный расход энергии. Поэтому, например, при электролитическом производстве водорода и кислорода стремятся снизить перенапряжение путем подбора и соответствующей обработки электродов.

Изучение явления перенапряжения имеет большое значение при решении разнообразных вопросов теоретической и прикладной электрохимии. В этой области было проведено много экспериментальных и теоретических исследований. Среди них в первую очередь необходимо отметить работы А. Н. Фрумкина и его учеников и работы Н. И. Кобозева, сыгравшие большую роль в развитии теории перенапряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Напряжение разложения

Цель работы — определить напряжение разложения раствора электролита и вычислить перенапряжение цепи.

Описание установки. Определение величины напряжения разложения производят при помощи установки, схема которой показана на рис. 76.

Здесь *1* — четырехвольтовый аккумулятор, *2* — реостат примерно на 100 омов, *4* — вольтметр на 3—4 вольта с зеркальным отсчетом и со шкалой, позволяющей производить отсчеты (на глаз) до 0,01 вольта; *5* — сосуд для электролита; *6* — гальванометр с зеркальным отсчетом и чувствительностью около 5 микроампер на каждое деление шкалы и *8* — шунт.

Если мы обозначим через I_5, I_6 и I_8 величины силы тока, проходящего соответственно через сосуд *5*, гальванометр *6* и шунт *8*, то согласно схеме включения:

$$I_5 = I_6 + I_8$$

В этой части схемы ток I_5 проходит под действием разности приложенного напряжения $E_{вм}$ (показания вольтметра) и э. д. с. поляризации $E_п$

$$E_{вм} - E_п = I_5 R$$

где R — полное сопротивление всей ветви, в которую включены сосуд *5*, гальванометр *6* и шунт *8*.

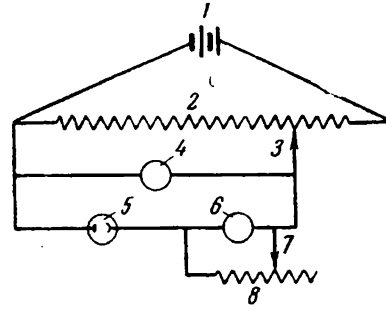


Рис. 76. Схема установки для определения напряжения разложения:

1 — аккумулятор; *2* — реостат; *3* — движок реостата; *4* — вольтметр; *5* — сосуд для электролита; *6* — гальванометр; *7* — движок шунта; *8* — шунт.

Обозначив сопротивление гальванометра через R_6 и шунта через R_8, будем иметь:

$$\frac{I_6}{I_8} = \frac{R_8}{R_6} \quad \text{или} \quad I_8 = I_6 \frac{R_6}{R_8}$$

Сила тока, проходящего через электролизер *5*, будет равна:

$$I_5 = I_6 + I_8 = I_6\left(1 + \frac{R_6}{R_8}\right)$$

Следовательно

$$E_{вм} - E_п = I_5 R = I_6 R\left(1 + \frac{R_6}{R_8}\right)$$

где R — общее сопротивление цепи, состоящей из гальванометра и шунта.

Отсюда

$$I_6 = \frac{E_{вм} - E_п}{R\left(1 + \frac{R_6}{R_8}\right)}$$

Нанося на график на оси абсцисс $E_{вм}$ и на оси ординат I_6, получим для значений $E_{вм} > (E_п)_{макс.} \approx E_р$ прямую, отсекающую на оси абсцисс $E_{вм} = (E_п)_{макс.}$ при $I_5 = 0 = I_6$.

Прибор, применяемый для измерения напряжения разложения, изображен на рис. 77. Он представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд *1* с двумя жидкостными затворами *2* и *3*. Катодом служит гладкая платиновая пластинка *4* с общей поверхностью порядка 2 *см*^{2}, а анодом — платиновая проволока *5*. Анод расположен перпендикулярно к поверхности катода. Оба электрода впаяны в стеклянные трубки *6* и *7*, укрепленные в резиновой пробке *8*, плотно закрывающей сосуд *1*.

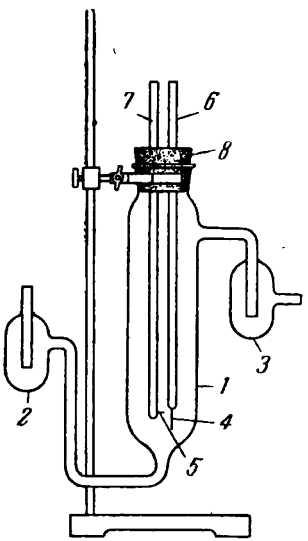


Рис. 77. Прибор для определения напряжения разложения:

1—стеклянный сосуд; *2*, *3*—жидкостные затворы; *4*—платиновая пластинка (катод); *5*—платиновая проволока (анод); *6*, *7*—стеклянные трубки; *8*—пробка.

Измерение напряжения разложения. Перед тем как производить непосредственные измерения, необходимо приблизительно определить величину напряжения разложения и подобрать шунт к гальванометру, что проделывают следующим образом.

Наполняют сосуд *1* раствором электролита с таким расчетом, чтобы электроды были полностью в него погружены; передвигают движок шунта в крайнее левое положение. Этим самым исключается возможность сжечь обмотку гальванометра при включении в цепь тока, так как последний теперь практически весь пойдет через шунт, а не через гальванометр. Включают ток и затем постепенно передвигают движок реостата вправо из крайнего левого положения до тех пор, пока на электродах не начнут выделяться пузырьки газа. Соответственную разность потенциалов можно рассматривать как приближенное значение напряжения разложения $E_р$. Зная теперь ориентировочно величину напряжения разложения, необходимо подобрать шунт к гальванометру. Для этого при помощи движка реостата подбирают такую разность потенциалов, которая была бы больше ориентировочной величины $E_р$ примерно на 0,5 вольта.

Затем постепенно увеличивают сопротивление шунта передвижением его движка вправо так, чтобы стрелка гальванометра отклонилась до крайних делений шкалы. Последней операцией обеспечивают возможность следить в дальнейшем за изменением силы тока при разности потенциалов от 0 до величины, несколько большей (на 0,5 вольта) чем $E_р$. Подобрав шунт к гальванометру, движок реостата передвигают в первоначальное по-

ложение и тем самым прекращают прохождение тока через боковую цепь. В первый момент после прекращения тока в боковой цепи стрелка гальванометра отклонится влево от ее нулевого положения. Такое движение стрелки объясняется тем, что в результате пропускания постоянного электрического тока через сосуд *1* образовалась гальваническая цепь, э. д. с. которой имеет обратное направление э. д. с. внешнего источника тока. Выждав, когда стрелка гальванометра возвратится в нулевое положение (для ускорения можно электроды сосуда *1* замкнуть накоротко), приступают к непосредственным измерениям *. Для этого при помощи движка реостата производят отбор напряжения сначала интервалами в 0,2 вольта, а затем вблизи точки разложения и за ней интервалами в 0,05 вольта. После каждого отбора напряжения выжидают 2—3 мин., а затем записывают в таблицу показания вольтметра и гальванометра.

Полученные результаты изображают в виде кривой в осях координат $I - E$ и из графика определяют величину напряжения разложения.

2. Измерение потенциала выделения металла и перенапряжения водорода

Описание установки. Схема установки для измерения потенциала выделения металла или перенапряжения водорода показана на рис. 78. Левая часть рис. 78 относится к цепи для проведения электролиза в сосуде *1*, а правая часть к компенсационной установке для измерения э. д. с. элемента, составленной из каломельного электрода *2* и исследуемого электрода *3*.

В цепь включают 4—8-вольтовый аккумулятор *4* **, ползунковый реостат *5* на 50—100 омов, вольтметр *6*, гальванометр *7* чувствительностью около 5 микроампер на каждое деление шкалы с зеркальным отсчетом, шунт *8*. Сосуд, применяемый в практикуме при определении потенциала разложения или перенапряжения водорода, изображен на рис. 79. Он состоит из трех стеклянных пробирок *1*, *2*, *3*, соединенных в своей нижней части горизонтальными стеклянными трубками *4* и *5*. В качестве анодов *6* и *7* служат платиновые пластинки с поверхностью около 1 $см^2$ каждая. Оба анода впаяны в стеклянные трубки *8* и *9*, которые в свою очередь укреплены в резиновых пробках *10* и *11*,

* В тех случаях, когда в результате электролиза на катоде будет выделяться водород, необходимо пропускать через раствор в течение 8—10 мин. ток водорода. Это делается для того, чтобы платиновая пластинка в течение всего опыта оставалась насыщенной водородом при атмосферном давлении.

** При определении потенциала выделения ряда металлов источник постоянного тока *4* должен иметь значительно бо́льшую разность потенциалов для преодоления большого внутреннего сопротивления электролита в электролизе.

закрывающих пробирки *1* и *3*. Катод *12* при определении потенциала выделения делают из платиновой пластинки, а при определении перенапряжения водорода — из того металла, на котором изучают перенапряжение водорода. Общая поверхность катода должна быть около 2—3 *см*². Катод впаян в стеклянную трубку *13*, укрепленную в резиновой пробке *14*, которой закрывают пробирку *2*. Катод *12* вставляют в пробирку *2* так, чтобы он был параллелен анодам и тесно примыкал к капиллярному концу трубки *15*. Трубка *15* играет здесь роль сифона, соеди-

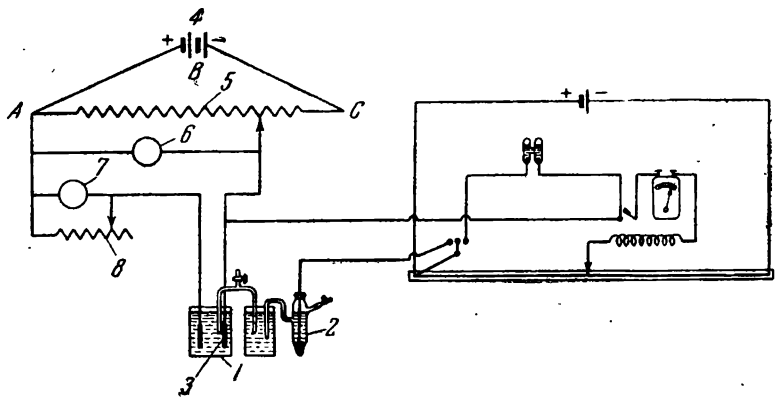


Рис. 78. Схема установки для измерения потенциала выделения металла и перенапряжения водорода:

1—стеклянный сосуд; *2*—каломельный электрод; *3*—исследуемый электрод; *4*—аккумулятор; *5*—ползунковый реостат; *6*—вольтметр; *7*—гальванометр; *8*—шунт.

няющего раствор электролита в катодном пространстве с раствором того же электролита в пробирке *16*. В эту пробирку погружают непосредственно сифонную трубку каломельного электрода. При определении потенциала выделения, в условиях лаборатории, в качестве электролитов целесообразно брать соли кадмия, никеля или меди. При определении же перенапряжения водорода берут сильные кислоты (HCl или H_2SO_4).

Проведение опыта. Перед тем как производить непосредственные измерения, необходимо грубо определить величину напряжения разложения и подобрать шунт к гальванометру, как это указано в предыдущей задаче.

После этого приступают к непосредственным измерениям. Опыт заключается в том, что к электродам сосуда *1* (рис. 78) прикладывают возрастающее скачками напряжение. При определении потенциала выделения производят отбор напряжения при помощи движка реостата *5*, сначала с интервалами в 0,2 вольта, 0,1 вольта, а затем вблизи точки разложения и за ней с интервалами в 0,05 вольта. При определении же перенапряже-

ния водорода исследования производят при напряжениях выше значения напряжения разложения. После каждого отбора напряжения выжидают 2—3 мин. и затем методом компенсации определяют потенциал катода.

Величина перенапряжения равна разности между наблюдаемым потенциалом выделения при электролизе и обратимым его

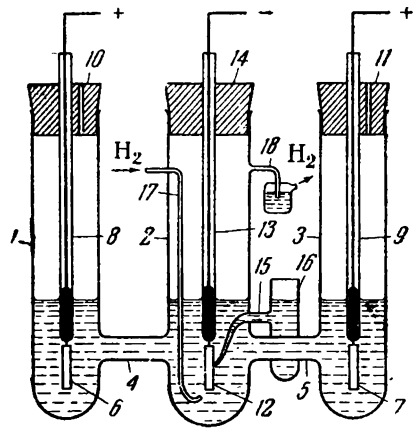


Рис. 79. Сосуд для измерения потенциала выделения металлов или перенапряжения водорода:

1, 2, 3— стеклянные пробирки; *4, 5*— соединительные стеклянные трубки; *6, 7*— платиновые пластинки (аноды); *8, 9, 13*— стеклянные трубки; *10, 11, 14*— пробки; *12*— платиновая пластинка (катод); *15*— сифон; *16* — стеклянная пробирка; *17*— стеклянная трубка для подвода водорода; *18* — стеклянная трубка для выпуска водорода.

значением в исследуемом растворе кислоты. Поэтому при изучении перенапряжения необходимо также определить величину потенциала обратимого водородного электрода.

С этой целью составляют цепь:

$$Hg \left| Hg_2Cl_2,\ KCl\ (\text{насыщ.}) \right\| \begin{matrix}\text{исследуемая} \\ \text{кислота}\end{matrix} \left| H_2(Pt) \right.$$

определяют ее электродвижущую силу и затем вычисляют потенциал водородного электрода $\pi_{обр.}$:

$$\pi_{обр.} = \pi_{к.э.} - E$$

Результаты работы по определению потенциала электрода вносят в таблицу.

Показания вольтметра через 2—3 мин. после отбора напряжения E_v	Показания гальванометра через 2—3 мин. после отбора напряжения I	Положение движка на реохорде в момент компенсации э. д. с. исследуемого элемента ab_x	Э. д. с. исследуемого элемента E_x	Вычисленное значение потенциала электрода $\pi_к$

На основании полученных результатов строят кривую: сила тока I — потенциал электрода $\pi_к$. Из кривой определяют потенциал выделения металла $\pi_{выд}$.

Результаты работы по измерению перенапряжения водорода вносят в таблицу.

Показания вольтметра через 2—3 мин. после отбора напряжения E_v	Показания гальванометра через 2—3 мин. после отбора напряжения I	$\lg i$	Положение движка на реохорде в момент компенсации э. д. с. исследуемого элемента ab_x	Э. д. с. исследуемого элемента E_x	Потенциал водородного электрода π_x	Перенапряжение водорода $\eta = \pi_x - \pi_{обр.}$
Цепь	$Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl_{насыщ.} \parallel$ исследуемая кислота $\mid Pt(H_2)$					
			ab_0	E		$\pi_{обр.}$

Величина плотности тока i (графа 3) вычисляется из уравнения

$$i = \frac{I_7}{S}\left(1 + \frac{R_7}{R_8}\right)$$

Здесь I_7 — показания гальванометра, пересчитанные в амперы;
S — рабочая площадь катода в $см^2$, на котором определяется перенапряжение водорода;
R_7 и R_8 — соответственно сопротивления в омах гальванометра и шунта.

На основании полученных результатов строят график в координатах: логарифм силы тока $\lg I$ — перенапряжение η_k. Из графика определяют постоянные a и b в уравнении (7).

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая химия, т. II, Госхимиздат, 1948, стр. 774—791.

Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 529—537.

ГЛАВА XII

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Уравнение теплопроводности идеального газа. Теплопроводность является одним из видов теплообмена; она заключается в переносе некоторого количества тепла Q от более горячего слоя к более холодному.

Представим себе цилиндрическую трубку, заполненную газом. Примем за ось x прямую, параллельную оси трубки. Пусть изменение температуры газа происходит только в направлении x, тогда через сечение S, перпендикулярное к оси x, за время τ будет перенесено количество тепла, пропорциональное S, τ и градиенту температуры:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1}$$

Чтобы тепло переносилось в положительном направлении оси x, необходимо, чтобы меньшим значениям x соответствовали бо́льшие значения T, поэтому:

$$Q = l \frac{T_1 - T_2}{x_2 - x_1} S\tau = -l \frac{\Delta T}{\Delta x} S\tau \qquad (1)$$

где l — коэффициент теплопроводности.

Числовое значение l совпадает с числом калорий, проходящих в 1 сек. через площадь в 1 $см^2$, при значении градиента 1° на 1 *см*.

Выражение для Q можно получить, воспользовавшись молекулярно-кинетической теорией идеального газа.

Представим себе, что через некоторое сечение со значением координаты, равным x_0, проходят молекулы в обоих направлениях оси x. Берем два сечения:

$$x_1 = x_0 - \delta \quad \text{и} \quad x_2 = x_0 + \delta$$

Однако δ не может быть совершенно произвольной величиной. Чтобы молекулы, идущие из слоев x_1 и x_2, пронесли через сечение x_0 те количества энергии, которые они имели в соответствующих слоях, необходимо, чтобы δ была равной среднему свободному пробегу λ, следовательно:

$$x_1 = x_0 - \lambda; \quad x_2 = x_0 + \lambda$$

Для дальнейших выкладок упростим картину теплового движения молекул, допустив, что движение происходит лишь по шести направлениям:

$$+x;\quad -x;\quad +y;\quad -y;\quad +z;\quad -z$$

При таком допущении для числа молекул n, проходящих за время τ через площадь S, получим выражение

$$n = \frac{\nu\bar{u}}{6} S\tau$$

где ν — число молекул в 1 $см^3$;

$\bar{u}$ — средняя квадратичная скорость движения.

Пусть средняя энергия молекулы газа в слое x_1 будет ε_1 и в слое x_2 соответственно ε_2. Тогда общее количество энергии, переносимое молекулами через слой x_0, будет равно:

$$Q = \varepsilon_1 n - \varepsilon_2 n = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\frac{\nu\bar{u}}{6} S\tau$$

Для идеального газа энергия является линейной функцией от температуры, а поскольку последняя в рассматриваемой нами системе может быть представлена как функция от x_1, то можно принять:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 - \frac{d\varepsilon}{dx}(x_0 - x_1) = \varepsilon_0 - \frac{d\varepsilon}{dx}\lambda$$

так как

$$x_0 - x_1 = \lambda \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \frac{d\varepsilon}{dx}\lambda$$

Откуда

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -2\lambda\frac{d\varepsilon}{dx}$$

Следовательно

$$Q = -\frac{2\nu\bar{u}\lambda}{6}\cdot\frac{d\varepsilon}{dx} S\tau = -\frac{\nu\bar{u}\lambda}{3} S\tau \qquad (2)$$

В случае идеального газа с f степенями свободы энергия молекулы равна:

$$\varepsilon = f\frac{kT}{2} = \frac{C_V}{N} T$$

где $k = \frac{R}{N}$ — постоянная Больцмана;

N — число Авогадро;

C_V — молекулярная теплоемкость газа при постоянном объеме.

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{C_V}{N}\cdot\frac{dT}{dx}$$

Подставив последнее выражение в уравнение (2), получим уравнение

$$Q = -\frac{\nu\bar{u}\lambda}{3} \cdot \frac{C_V}{N} \cdot \frac{dT}{dx} \tag{3}$$

Из уравнений (1) и (3) следует:

$$l = \frac{\nu\bar{u}\lambda}{3} \cdot \frac{C_V}{N} \tag{4}$$

Согласно молекулярно-кинетической теории для среднего свободного пробега и средней квадратичной скорости идеального газа справедливы выражения:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2\nu} \tag{5}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{6}$$

где σ — диаметр молекулы;

M — молекулярный вес газа.

Путем подстановки выражений $\bar{u}$ и λ из уравнений (6) и (5) в уравнение (4) получим:

$$l = \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{C_V}{\pi\sigma^2 N} \tag{7}$$

Таким образом, коэффициент теплопроводности зависит от природы газа и температуры.

Для двух газов при одинаковой температуре:

$$\frac{l_1}{l_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2 \frac{C_{V_1}}{C_{V_2}} \tag{8}$$

Для реальных газов уравнения (7) и (8) необходимо рассматривать как приближенные.

В приведенной ниже таблице сведены экспериментальные значения коэффициентов теплопроводности для некоторых газов (в $кал \cdot см^{-1} \cdot сек^{-1} \cdot град^{-1}$ при 0°).

Газ	$l \cdot 10^5$	Газ	$l \cdot 10^5$	Газ	$l \cdot 10^5$
H_2	39,60	Воздух	5,75	CO_2	3,39
He	33,60	O_2	5,70	NO	5,55
Ar	3,88	NH_3	5,14	SO_2	1,95
N_2	5,68	CO	5,43		

Из приведенных данных видно, что коэффициенты теплопроводности различных газов в ряде случаев значительно отличаются друг от друга. Это свойство позволяет осуществить анализ некоторых газовых смесей методом теплопроводности.

Теплопроводность смеси газов не является аддитивной величиной. Поэтому при анализе газовой смеси приходится предварительно калибрировать прибор по смесям известного состава.

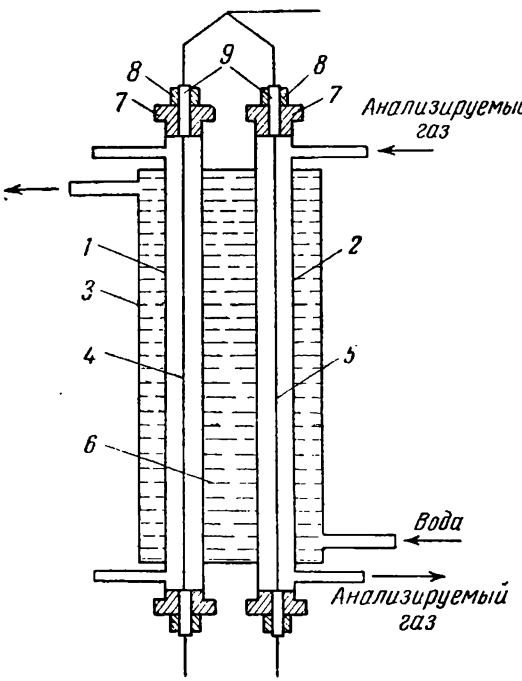


Рис. 80. Прибор для анализа газов методом теплопроводности:

1, 2—металлические камеры; *3*—металлический кожух; *4, 5*—платиновые проволоки; *6*—межкамерное пространство с протекающей водой; *7*—эбонитовая пробка; *8*—кольцевые контакты; *9*—латунные стержни.

Анализ газов методом теплопроводности по точности не уступает химическим методам анализа. Преимуществами метода являются: возможность производить непрерывное измерение, быстрота анализа, возможность полной автоматизации измерений. Благодаря этим достоинствам метод теплопроводности широко применяется в промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы — откалибровать газоанализатор для анализа двухкомпонентной газовой системы по смесям известного состава и провести анализ смеси неизвестного состава.

Описание установки. Прибор для анализа газов методом теплопроводности изображен на рис. 80. Основные его части — измерительная и контрольная камеры *1* и *2*. Первая наполняется исследуемой смесью, вторая — газом, выбранным для сравнения. Таким газом может служить сухой воздух. Камеры делаются из латунных трубок с внутренним диаметром 4 *мм*. В верхней и нижней части трубок имеются отводы для ввода и вывода газов. Камеры укрепляются в металлическом полом цилиндре *3*, в который подается из термостата вода для поддержа-

ния постоянной температуры. Внутри каждой камеры натянуты тонкие платиновые проволоки *4* и *5*. Их сопротивление может быть от 4 до 15 омов. Длина проволоки 20 *см*.

Прибор включается в обычную схему моста, предназначенного для измерения сопротивлений (рис. 81).

Напряжение, подаваемое на мост от батареи аккумуляторов *8*, измеряется вольтметром *4* со шкалой на 15 вольт с зеркальным отсчетом. Оно должно быть порядка четырех вольт и поддерживается при всех измерениях постоянным. Для этой цели в цепь батареи аккумуляторов включен реостат *7*. В одну ветвь

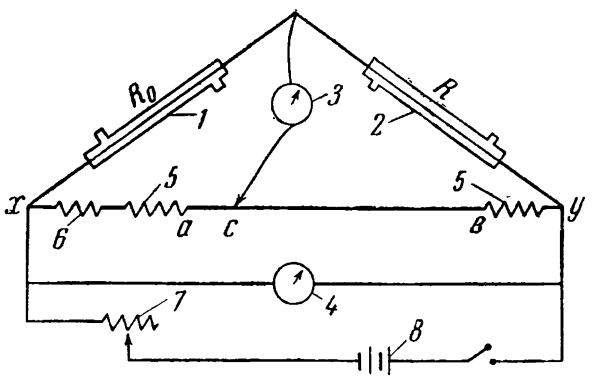


Рис. 81. Установка для сравнения сопротивления проволок в камерах, наполненных разными газами:

1—камера с воздухом; *2*—камера с исследуемым газом; *3*—гальванометр; *4*—вольтметр; *5*—дополнительные сопротивления *r*; *6*—сопротивление *r'*; *7*—реостат; *8*—аккумулятор.

моста включается платиновая проволока измерительной камеры *2*, в другую — проволока контрольной камеры *1*. Две другие ветви моста образуют дополнительные сопротивления *5* и плечи реохорда *ac* и *cb*. Проволока реохорда должна иметь сопротивление 1—1,5 ома.

Дополнительные сопротивления подбирают опытным путем. Они примерно равны сопротивлению платиновых проволок. Включение дополнительных сопротивлений равносильно увеличению длины реохорда, что снижает относительную ошибку измерения. В качестве нуль-инструмента служит чувствительный гальванометр *3*.

Принцип работы прибора заключается в следующем. При пропускании электрического тока платиновые проволоки в камерах нагреваются, сопротивление их возрастает. Если камеры заполнены различными по своей теплопроводности газами, то повышение температуры, а вместе с тем и увеличение сопротивления проволок, будет больше в той камере, которая заполнена

газом с меньшей теплопроводностью. Так, например, если контрольная камера наполнена воздухом, а измерительная камера — водородом, то, вследствие значительно меньшей теплопроводности воздуха сравнительно с водородом, сопротивление проволоки в первой камере будет больше, чем во второй. Если в измерительную камеру вводить не чистый водород, а смесь его с азотом, то сопротивление проволоки будет возрастать с ростом концентрации азота в смеси.

Если анализу подлежит смесь H_2 и N_2, то поступают следующим образом. Контрольную камеру наполняют сухим воздухом. Подбирают добавочное сопротивление *6* так, чтобы при заполнении измерительной камеры азотом равновесие моста достигалось при длине плеча реохорда 10 *см*, а при заполнении водородом — при длине плеча 80—90 *см*.

Таким образом, будут найдены показания прибора для чистых газов. Дальше готовят смеси с увеличивающимся примерно на 5% содержанием одного газа и, следовательно, уменьшающимся содержанием другого. Приготовленную смесь вводят в измерительную камеру. Для каждой смеси измеряют длину плеча реохорда *ac* и строят график, откладывая на оси абсцисс процентное содержание водорода, а на оси ординат — длину плеча *ac*. После того как график построен, заполняют камеру *2* смесью газов с неизвестным процентным содержанием; измерив *ac*, находят по графику состав смеси.

Калибрирование газоанализатора и определение состава газа. Для приготовления смесей с известным содержанием обоих компонентов пользуются установкой, показанной на рис. 82. Колбу *1* заполняют 10%-ным раствором NaCl так, чтобы под трехходовым краном *2* не оставалось пузырьков воздуха.

После этого продувают измерительную камеру *3* водородом. Продувание производят при закрытых кранах *5*, *6* и *7* и открытых *8*, *9* и *10*. Кран *2* должен быть поставлен в такое положение, чтобы водород мог проходить через кран *8* и измерительную камеру.

По окончании продувания открывают кран *6* и ставят кран *2* в такое положение, чтобы водород проходил в колбу *1*; при этом раствор из колбы вытекает через кран *6* в мензурку. Скорость вытекания регулируется краном так, чтобы давление в колбе было выше атмосферного на 15—20 *мм* столба раствора (высота *h* на рис. 82). После того как в мензурку будет отобрано желаемое количество раствора, закрывают краны *6* и *2*. Затем, открывая кран *6*, отбирают раствор по каплям до выравнивания уровней раствора в колбе *1* и трубке *11*. Объем газа в колбе будет равен объему жидкости, вытекшей в мензурку.

После заполнения колбы водородом продувают измерительную камеру азотом, при закрытых кранах *8* и *6* и открытом

кране *5*. Кран *2* ставят в такое же положение, как и при продувании водородом. Введение в колбу азота проводят так же, как и водорода, с тем отличием, что теперь должен быть закрыт кран *8* и открыт кран *5*.

Требующийся для приготовления смесей водород можно по-

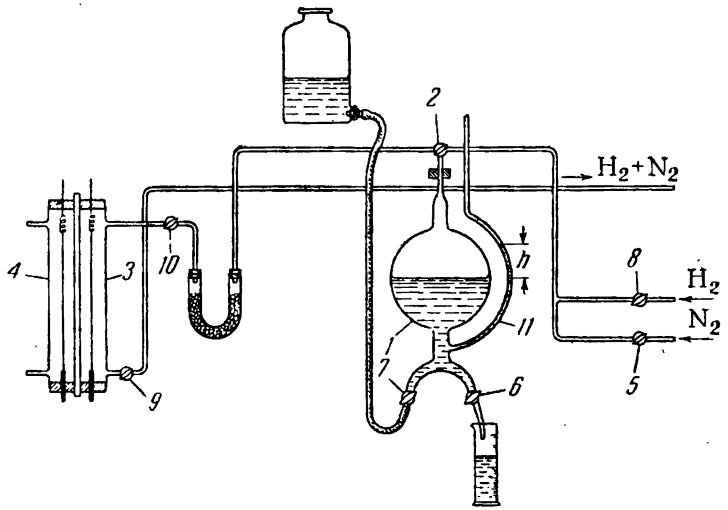


Рис. 82. Установка для приготовления смесей газов:

1—колба; *2*—трехходовый кран; *3, 4*—камеры для газов; *5, 6, 7, 8, 9, 10*—краны; *11*—манометрическая трубка.

лучить путем электролиза 30%-ного раствора NaOH действием постоянного тока. Полученный водород должен быть очищен от примесей — двуокиси углерода, кислорода и паров воды. С этой целью водород пропускают через склянку со щелочным раствором пирогаллола и трубки с твердым хлористым кальцием.

Азот берут из баллона и очищают от примесей — кислорода и двуокиси углерода пропусканием через склянку со щелочным раствором пирогаллола. После этого газ высушивают твердым хлористым кальцием.

Аналогичным образом могут проводиться измерения для других двухкомпонентных газовых систем, в которых теплопроводность одного газа значительно отличается от теплопроводности другого.

ЛИТЕРАТУРА

Эйкен А., Физико-химический анализ в производстве. Химтеорет, 1936.

Фастовский В. Г. и Ровинский А. Е., Анализ газовых смесей методом измерения теплопроводности. Заводская лаборатория 15, 1157 (1949).

ГЛАВА XIII

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Структурная характеристика молекул. Одной из важнейших проблем современной физической химии является вопрос о строении молекул. Методы изучения последних весьма разнообразны и изменяются в зависимости от того, какое из свойств подлежит изучению.

Среди ряда структурных характеристик молекул большую роль играют их дипольные моменты и поляризуемость. По этим величинам можно судить об объеме молекулы, о расстояниях между образующими их атомами (длины связей) и распределении последних в пространстве.

Дипольные моменты и поляризуемость молекул не всегда могут быть измерены непосредственно. Поэтому проще определять их путем измерения таких величин, как диэлектрическая постоянная и коэффициент преломления.

Дипольные моменты. Поляризуемость. Поляризация. Любая молекула представляет собой совокупность положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов. Если суммарный заряд всех ядер $+[e]$, то заряд всех электронов $-[e]$, где $[e]$ — арифметическое значение суммарного заряда.

В зависимости от распределения в пространстве ядер и электронов может оказаться, что электрические центры тяжести разноименных зарядов не будут совпадать.

Такая молекула имеет постоянный *дипольный момент*:

$$\mu = [e]\, r \qquad (1)$$

где r — расстояние между электрическими центрами тяжести *.

Симметрично построенные молекулы не имеют постоянного дипольного момента. В таких молекулах электрические центры тяжести совпадают, т. е. $r = 0$, следовательно, и $\mu = 0$.

Однако под влиянием электрического поля будет происходить смещение зарядов, в результате чего появляется *индуцированный (наведенный) дипольный момент*:

$$\mu_{\text{инд.}} = \alpha_{\text{эл.}} F \qquad (2)$$

---

* Знак [ ] показывает, что взято абсолютное значение заряда.

где $\alpha_{эл.}$ — *электронная поляризуемость*;
F — напряженность поля.

В общем случае $\mu_{инд.}$ является суммой двух величин:

$$\mu_{инд.} = (\alpha_{эл.} + \alpha_{ат.})F$$

Часть поляризуемости $\alpha_{эл.}$ зависит от смещения электронов, часть $\alpha_{ат.}$ — от смещения заряженных атомов и атомных групп.

Под действием электрического поля молекулы, имеющие постоянный дипольный момент, поворачиваются, стремясь принять положение, характеризуемое минимальной энергией, соответствующим образом ориентируясь в электрическом поле. Ориентировке препятствует беспорядочное тепловое движение молекул, увеличивающееся с температурой.

Таким образом, полная поляризуемость α является суммой трех величин:

$$\alpha = \alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} + \alpha_{ор.}$$

где $\alpha_{ор.}$ — *ориентационная поляризуемость*.

Следует отметить, что две первые величины в правой части от температуры не зависят: третья величина тем меньше, чем выше температура.

Теоретическим путем было получено уравнение, связывающее диэлектрическую постоянную ε с поляризуемостью α:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N(\alpha_{эл.} + \alpha_{ат.} + \alpha_{ор.}) = \frac{4}{3}\pi N\alpha \qquad (3)$$

где M — молекулярный вес;
d — плотность;
N — число Авогадро.

Величина $\frac{4}{3}\pi N\alpha = P$ называется *молярной поляризуемостью*.

На основании теоретических соображений для ориентационной поляризуемости $\alpha_{ор.}$ выведена формула

$$\alpha_{ор.} = \frac{\mu^2}{3kT} \qquad (4)$$

где k — постоянная Больцмана;
T — абсолютная температура.

Молярная рефракция. Все виды поляризации проявляются лишь в статическом поле. В переменном электромагнитном поле достаточно высокой частоты ориентационный эффект проявляться не будет, так как время, в течение которого поле изменит свое направление, слишком мало для того, чтобы диполи

успели изменить свое положение. Так, например, поле волн видимого света меняет свое направление в течение 10^{-15} сек. Этот срок оказывается недостаточным для ориентации дипольных молекул.

Согласно электромагнитной теории света, диэлектрическая постоянная ε и показатель преломления n связаны уравнением

$$\varepsilon = n_\infty^2$$

где n_∞ — показатель преломления прозрачного диэлектрика для бесконечно длинных волн.

Под действием видимых световых волн могут смещаться лишь электроны, поэтому, приняв в уравнении (3) $\alpha_{ат.}$ и $\alpha_{ор.}$ равными нулю и заменив ε на n_∞^2, получим:

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N \alpha_{эл.} = R_M \qquad (5)$$

Величина R_M называется *молярной рефракцией*; она составляет лишь часть *полной поляризации P — электронную поляризацию* $P_{эл.}$.

Взамен показателя n_∞ в уравнение (5) подставляют обычно показатель преломления для желтой линии D натрия.

Такая замена не вносит ошибки в случае изучения основных свойств молярной рефракции.

Физический смысл молярной рефракции R_M вытекает из следующих соображений. Согласно уравнению (5) размерность $\alpha_{эл.}$ совпадает с размерностью величины $\frac{M}{d}$ (объем). Кроме того, можно показать, что:

$$\alpha_{эл.} = r^3$$

После умножения этого равенства на $\frac{4}{3}\pi$, получим:

$$\frac{4}{3}\pi\alpha_{эл.} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Величину $\frac{4}{3}\pi r^3$ можно принять за собственный объем шарообразной молекулы. Молярная рефракция $R_M = \frac{4}{3}\pi r^3 N$ будет равна объему всех молекул, содержащихся в одном моле вещества. Отсюда становится понятной независимость R от температуры и агрегатного состояния.

Объем молекул в одном моле равен $\frac{b}{4}$, где b — постоянная в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

R — газовая постоянная.

В случае таких молекул, для которых $\varepsilon = n^2$, молярная рефракция и $\frac{b}{4}$ действительно близки друг к другу.

Для молекул, имеющих постоянный дипольный момент, $\varepsilon > n^2$, а R сильно отличается от $\frac{b}{4}$.

Смещение зарядов в молекуле связано со смещением зарядов в атомах, поэтому возникает понятие *атомной рефракции.* Подобно тому как на основании молярной рефракции можно судить о величине молекул, атомная рефракция может служить мерой объемов, занимаемых атомами. Естественным является допущение о том, что объем молекулы является величиной, близкой к сумме объемов тех атомов, из которых она построена. Иными словами, можно ожидать, что молекулярная рефракция будет близка к сумме атомных, т. е. будет обладать свойством аддитивности.

Аддитивность рефракции достаточно хорошо подтверждается опытными данными для молекулярных систем. При этом молярная рефракция равна сумме атомных рефракций и рефракций двойных, тройных и других связей.

Все эти слагаемые, необходимые для расчета молярной рефракции, приведены на стр. 256.

Аддитивность рефракции двух органических жидкостей. В случае смеси двух органических жидкостей рефракция смеси может быть рассчитана по рефракциям обоих компонентов и по их концентрациям. При этом вместо молярной рефракции удобнее воспользоваться так называемой *удельной рефракцией r*:

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

Приготовим раствор из g_1 граммов первого компонента и g_2 граммов второго. Если n_1, d_1 и n_2, d_2 будут соответственно показатели преломления и плотности обоих компонентов, то рефракции, отнесенные к соответственным весам, будут равны:

$$g_1 r_1 = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \cdot \frac{g_1}{d_1} \quad \text{и} \quad g_2 r_2 = \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \cdot \frac{g_2}{d_2}$$

Для раствора веса $g = g_1 + g_2$, с показателем преломления n и плотностью d, получим рефракцию:

$$gr = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{g}{d}$$

Допустив, что рефракция раствора равна сумме рефракций * обоих компонентов, получим:

$$gr = g_1 r_1 + g_2 r_2 \qquad (6)$$

* Такое допущение называется также «правилом аддитивности».

или

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{(g_1+g_2)}{d}=\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\cdot\frac{g_1}{d_1}+\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\cdot\frac{g_2}{d_2} \qquad (6a)$$

Полученное уравнение может быть использовано для проверки правила аддитивности; в этом случае правая часть уравнения (6а) рассчитывается по таблице, а левая определяется опытным путем. Это же уравнение применимо для расчета рефракции одного из компонентов по известной рефракции другого и опытному значению рефракции смеси. Этот случай может иметь место тогда, когда один из компонентов является твердым веществом, обычно неорганической солью. Следует, однако, отметить, что для сильных электролитов возможны значительные отклонения от правила аддитивности вследствие поляризуемости ионов.

Показатель преломления, знание которого необходимо для расчета рефракции, измеряется при помощи приборов, называемых *рефрактометрами.*

Дипольные моменты. При рефрактометрических измерениях, когда мы имеем дело с короткими волнами и соответственно высокими частотами, вся поляризация обусловлена лишь смещением электронов; эффекты смещения атомных групп * и ориентации постоянных диполей не проявляются.

При пользовании полем малой частоты мы можем найти полный эффект поляризации согласно уравнению (3):

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{4}{3}\pi N(\alpha_{эл.}+\alpha_{ат.}+\alpha_{ор.})$$

Обозначим сумму

$$\alpha_{эл.}+\alpha_{ат.}=\alpha_0$$

и, согласно уравнению (4)

$$\alpha_{ор.}=\frac{\mu^2}{3kT}$$

получим:

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{4}{3}\pi N\left(\alpha_0+\frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad (7)$$

Заметим, что в уравнении (7) α_0 не зависит от температуры, в то время как $\alpha_{ор.}$ изменяется с температурой.

Уравнение (7) можно привести к виду:

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d}=A+\frac{B}{T} \qquad (7a)$$

*Атомная поляризация может быть определена путем измерения показателя преломления в инфракрасной части спектра.

где

$$A = \frac{4}{3}\pi N\alpha_0; \quad B = \frac{4}{3}\pi\frac{N\mu^2}{3k}$$

Таким образом, если вычертить график, откладывая на оси абсцисс величины, обратные абсолютной температуре, а на оси ординат — полную поляризацию P, определенную по измерениям диэлектрической постоянной при различных температурах, то, согласно уравнению (7а), должна быть получена прямая линия. Для неполярных молекул прямая будет параллельна оси абсцисс, а для молекул с постоянным диполем получится наклонная прямая. По углу наклона можно определить при помощи уравнения (7а) величину B и рассчитать μ.

Описанным методом можно определять дипольный момент газообразных веществ и разбавленных растворов. Работа с растворами предпочтительнее, так как для многих веществ определение диэлектрической постоянной пара трудно выполнимо. Если измерить диэлектрическую постоянную полярного вещества в жидком состоянии, то мы не получим на графике прямой линии. Это несогласие с уравнением (7а) объясняется тем, что молекулы полярного вещества, находясь на небольших расстояниях друг от друга, образуют комплексы, наличие которых влияет на распределение молекул.

Так как уравнение (7) получается при допущении совершенно беспорядочного распределения молекул, то очевидно, что оно в случае полярных жидкостей неприменимо.

Если взять достаточно разбавленный раствор полярной жидкости в неполярной, то расстояние между полярными молекулами увеличится, а степень комплексообразования снизится. Вследствие этого поляризацию раствора можно принять равной сумме поляризации растворителя и растворенного вещества.

Связь между поляризацией раствора P и поляризациями растворителя P_1 и растворенного вещества P_2 выражается теоретически обоснованным уравнением:

$$P = P_1x_1 + P_2x_2$$

или

$$P_2 = \frac{P - P_1x_1}{x_2} \qquad (8)$$

где x_1 и x_2 соответственно равны концентрациям (в молярных долях) растворителя и растворенного вещества.

Опытным путем измеряют диэлектрические постоянные и плотности раствора и чистого растворителя. Тогда

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{(M_1x_1 + M_2x_2)}{d}, \quad P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1}$$

Найдя P и P_1, рассчитывают P_2:

$$P_2 = \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{(M_1 x_1 + M_2 x_2)}{d} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1}{d_1}\right] \frac{1}{x_2} \qquad (9)$$

Согласно уравнению (7а):

$$P_2 = A_2 + \frac{B_2}{T}, \quad B_2 = \frac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3k}.$$

Определив при нескольких температурах P_2, можно рассчитать B_2 и μ_2.

Можно выбрать другой путь определения μ_2. Определив P и P_1 лишь при одной температуре, величину A_2 можно получить из величины молярной рефракции полярной жидкости по уравнению

$$R_{2(M)} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_2} = P_{эл.} \sim A_2 \qquad (10)$$

При таком методе определения делается явная ошибка. Молярная рефракция, которая делает величину поляризации зависящей лишь от смещения электронов, принимается равной величине A_2, представляющей собой сумму поляризаций электронной и атомной. Однако, вследствие относительно малой величины $\alpha_{ат.}$ по сравнению с $\alpha_{эл.}$, внесенная ошибка может оказаться не очень значительной. Указанный метод вполне применим для ориентировочных расчетов.

Парахор. Существует еще один метод исследования структур молекул, основанный на измерении поверхностного натяжения.

В 1921 г. А. И. Бачинским была установлена связь между поверхностным натяжением жидкости σ, ее плотностью D и плотностью пара d:

$$\sigma = c(D - d)^4 \qquad (11)$$

или в другой форме

$$c^{\frac{1}{4}} = \frac{\sigma^{\frac{1}{4}}}{(D - d)} \qquad (12)$$

где c — постоянная, зависящая от рода вещества, но не зависящая от температуры.

Опытное изучение этого уравнения привело к характерной для различных веществ величине, так называемому *парахору* $[P]$:

$$[P] = Mc^{\frac{1}{4}} = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{(D - d)} \qquad (13)$$

Парахор, как и постоянная c, не зависит от температуры.

Обычно парахор определяют при таких температурах, когда плотность пара d составляет очень малую долю плотности

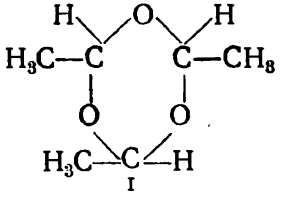
жидкости D. При этом условии расчет парахора можно производить по уравнению

$$[P] = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{D} \qquad (14)$$

Наиболее интересной особенностью парахора является то, что парахор молекулы можно представить суммой парахоров атомов и связей. Иными словами, парахор обладает тем же свойством аддитивности, как и молярная рефракция.

Значения атомных парахоров, а также парахоров связей и колец приведены на стр. 259.

Иллюстрируем применение парахора для выяснения строения молекулы на следующем примере. Для паральдегида $(CH_3CHO)_3$ можно допустить две структурные формулы:



I

и $CH_3CH(OH)\underset{\text{II}}{CH_2}CHOHCH_2CHO$

Опытная величина парахора 298,7. Величины, вычисленные по таблице для структур I и II, соответственно равны 300,1 и 317,2. Очевидно, структура II невозможна, следовательно, молекула паральдегида должна иметь циклическое строение I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Рефрактометрия

Цель работы — опытное изучение закона аддитивности рефракции.

Введение. Для расчета молекулярной рефракции требуется измерить показатель преломления, что производят при помощи рефрактометров.

Для исследования жидкостей пользуются приборами, действие которых основано на принципе полного внутреннего отражения.

Согласно закону преломления, каждая среда B характеризуется *относительным показателем преломления* n_B:

$$\frac{\sin i}{\sin B} = n_B \qquad (15)$$

здесь i и B — углы между направлениями лучей и перпендикулярами к поверхности раздела обеих сред стандартной i и данной B.

В качестве стандартной среды берут вакуум или воздух. Для какой-либо другой среды x существует зависимость:

$$\frac{\sin i}{\sin x} = n_x \qquad (15а)$$

Среда с бо́льшим показателем преломления называется оптически более плотной.

Общее уравнение имеет вид:

$$n_x \sin x = n_B \sin B \qquad (16)$$

или

$$\frac{\sin x}{\sin B} = \frac{n_B}{n_x}$$

Допустим, что среда B оптически более плотная, чем среда x, т. е. $n_B > n_x$; тогда

$$\frac{\sin x}{\sin B} = \frac{n_B}{n_x} > 1 \qquad (16а)$$

Если луч будет итти из среды B по направлению к среде x, то при некотором угле $B = \beta_0$ угол x примет максимальное значение $x = 90°$. При этом луч, дойдя до поверхности раздела, далее пойдет вдоль этой поверхности:

$$\frac{\sin 90°}{\sin \beta_0} = \frac{1}{\sin \beta_0} = \frac{n_B}{n_x} \qquad (17)$$

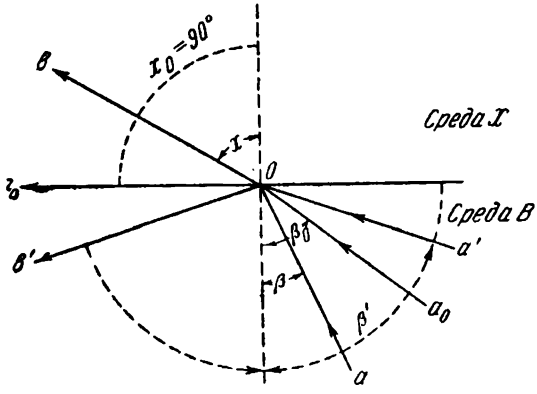


Рис. 83. Схема направления лучей при полном внутреннем отражении.

Очевидно, если направить луч в среде B под углом β, бо́льшим β_0, то он вообще не попадет в среду x, отразившись от поверхности раздела (рис. 83). Это явление называется *полным внутренним отражением*. Угол β_0 носит название *предельного угла*.

Рефрактометр Аббе. Определение показателя преломления при помощи рефрактометра Аббе (рис. 84) основано на наблюдении полного внутреннего отражения.

Главной частью этого прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями так, что между ними может быть помещена капля жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и капля растекается между ними

тонким слоем. Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала. Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу.

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытает полное внутреннее отражение на границе раздела призма — слой жидкости и вследствие этого не попадет ни во вторую призму, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма — стекло под углами, меньшими предельного, в зрительную трубу попадет, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, другая часть — освещенной.

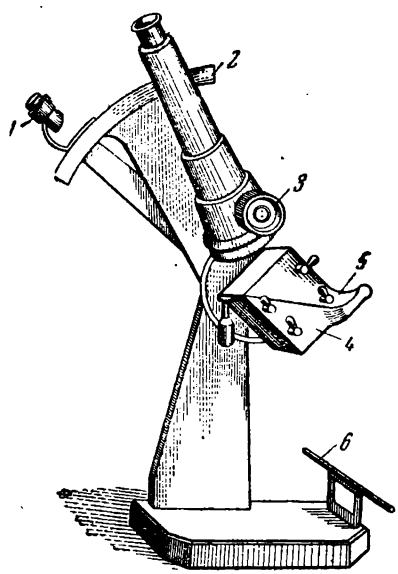


Рис. 84. Рефрактометр Аббе:
1 — лупа; *2* — лимб; *3* — компенсатор; *4*, *5* — призмы; *6* — зеркало.

В окуляре зрительной трубы расположен крест нитей. В случае освещения монохроматическим светом, призмы поворачивают до тех пор, пока граница раздела между светлой и темной частями поля не совпадет с крестом нитей. Связанный с призмами указатель при этом покажет на неподвижной шкале рефрактометра показатель преломления, вычисленный из постоянных прибора и угла падения.

Ход лучей в призмах показан на рис. 85.

Падающий на грань призмы *I* луч, идущий из воздуха, составляет с перпендикуляром к грани угол i, а в призме (луч преломленный) — угол γ. В треугольнике *abc* сумма всех углов $(90 - \beta_0) + (90 - \gamma) + \varphi = 180°$, что приводит к результату:

$$\beta_0 = \varphi - \gamma \qquad (18)$$

Величина угла φ является постоянной прибора, угол γ находят по уравнению

$$\frac{\sin i}{\sin \gamma} = n_B \quad \text{или} \quad \sin \gamma = \frac{\sin i}{n_B}$$

Угол i измеряется непосредственно; показатель преломления стекла призм n_B равен 1,6477.

Вычислив γ и зная φ, найдем по уравнению (18) угол β_0. Согласно уравнению (17):

$$\frac{1}{\sin \beta_0} = \frac{n_B}{n_x}$$

т. е.

$$n_x = n_B \sin \beta_0$$

Таким образом, показатель преломления жидкости n_x будет определен. Практически не приходится производить измерения

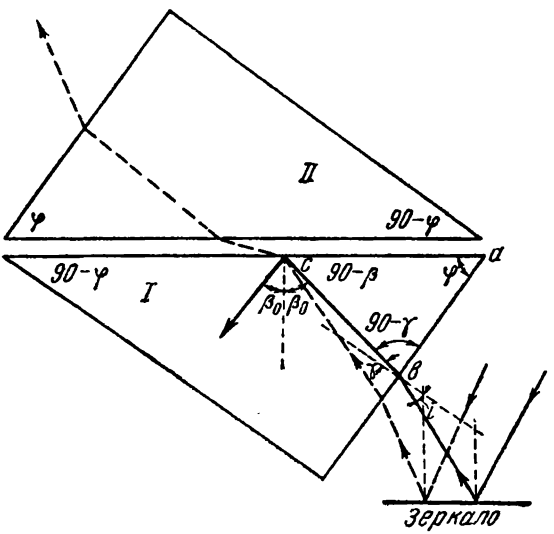


Рис. 85. Схема хода лучей в призмах рефрактометра Аббе.

углов t и расчетов n_x, так как на шкале рефрактометра нанесены значения n_x.

Весь расчет был основан на допущении, что мы пользовались монохроматическим светом, т. е. лучами определенной длины волны.

При использовании дневного света для измерения показателя преломления резкой границы раздела освещенности поля в зрительной трубе наблюдаться не будет, так как появится ряд границ различных цветов (спектр). Для устранения этого явления пользуются компенсатором, который помещен в нижней части зрительной трубы.

Компенсатор представляет собой систему из двух призм, которые могут вращаться вокруг общей оси в противоположных направлениях (рис. 86).

Дневной свет, пройдя через компенсатор при положении призм *I*, разложится в спектр, а при положении призм *II* останется неразложенным. Когда на компенсатор попадает разложенный на составные части свет, можно подобрать такое относительное положение призм компенсатора, при котором появится резкая граница в поле зрения, соответствующая лучу определенной длины волны—линии D_1 натрия.

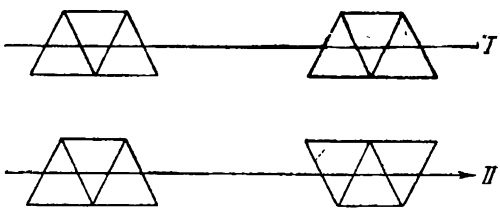


Рис. 86. Схема положений призм компенсатора.

Для определения показателя преломления может быть использован также рефрактометр, предназначенный для определения концентрации сахара, снабженный шкалой показателей преломления и процентного содержания сахара (сахариметр, рис. 87).

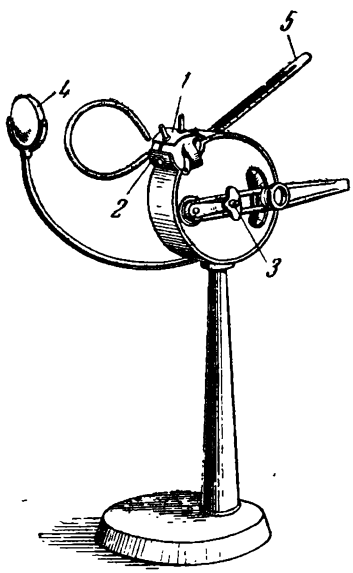


Рис. 87. Сахариметр:

1—верхняя призма; *2*—нижняя призма; *3*—компенсатор; *4*—зеркало; *5*—термометр.

Главное отличие рефрактометра Аббе от сахариметра заключается в том, что призмы последнего неподвижны. Прошедший через призмы свет отбрасывается зеркалом на шкалу, нанесенную на стекле, вдоль которой перемещается зрительная трубка.

Положение границы раздела освещенности на шкале зависит от показателя преломления жидкости.

Отсчет по шкале показателей преломления производится при условии совпадения границы раздела освещенности с тремя черточками, нанесенными на окуляре.

Рефрактометр Пульфриха. Схема этого рефрактометра изображена на рис. 88. Главной частью прибора является прямоугольная стеклянная призма *1*, одна из граней которой расположена горизонтально, другая, составляющая с первой прямой угол, — вертикально. К горизонтальной грани приклеен цилиндрический сосуд *3*, заполняемый испытуемой жидкостью.

Свет падает на сосуд с жидкостью через собирающую линзу *2*, наблюдение ведут в зрительную трубу *4*. Угол между перпенди-

куляром к вертикальной грани и направлением выходящего луча измеряют при помощи шкалы *5*.

Схема хода лучей в рефрактометре Пульфриха показана на рис. 89.

Луч *a* монохроматического света направляется в призму параллельно горизонтальной поверхности раздела жидкость — стекло. Пройдя через жидкость и призму, луч выходит, образуя

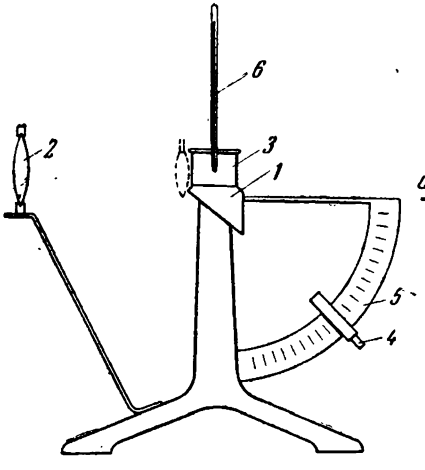


Рис. 88. Рефрактометр Пульфриха: *1*—призма; *2*—линза; *3*—сосуд с жидкостью; *4*—зрительная труба; *5*—шкала; *6*—термометр.

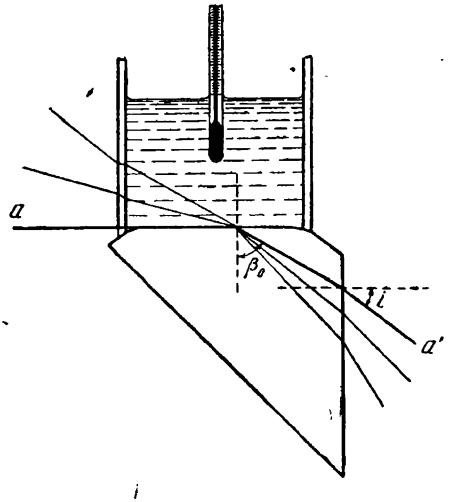


Рис. 89. Схема хода лучей в рефрактометре Пульфриха.

со своим первоначальным направлением угол *i*. В призме угол между перпендикуляром к поверхности раздела и направлением луча составляет β_0 градусов. Направление лучей было бы таким же, если бы луч входил в призму со стороны ее вертикальной грани (справа) и, покидая призму, попадал последовательно в жидкость и в воздух.

Отсюда ясно, что угол β_0 является предельным углом, следовательно, по уравнению (17):

$$\frac{1}{\sin \beta_0} = \frac{n_B}{n_x} \quad \text{или} \quad \sin \beta_0 = \frac{n_x}{n_B}$$

Наряду с этим уравнением имеем:

$$\frac{\sin i}{\sin \gamma} = n_B \quad \text{или} \quad \sin \gamma = \frac{\sin i}{n_B}$$

Так как призма прямоугольная, то $\varphi = 90°$ и

$$\sin \beta_0 = \sin (90 - \gamma) = \cos \gamma = \frac{n_x}{n_B}$$

Взяв сумму квадратов синуса и косинуса угла γ, получим:

$$\sin^2 \gamma + \cos^2 \gamma = 1 = \frac{n_x^2 + \sin^2 i}{n_B^2}$$

отсюда неизвестная величина n_x будет определена по уравнению:

$$n_x = \sqrt{n_B^2 - \sin^2 i}$$

Определение плотности жидкости. Для расчета молярной рефракции требуется произвести измерение не только показателя преломления, но и плотности жидкости, как это следует из уравнения (5).

Для определения плотности можно воспользоваться капиллярным пикнометром. Промытый хромовой смесью, водой и высушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах. Рекомендуется перед взвешиванием выдержать пустой пикнометр в течение 15—20 мин. в термостате, вытереть досуха чистой тряпкой и оставить около весов на 10 мин. После этого пикнометр заполняют водой и закрывают пробкой. Излишек воды выливается через капилляр. Пикнометр ставят в термостат, в специальное гнездо, и выдерживают 15—20 мин. при той температуре, при которой будет определяться показатель преломления. Затем пикнометр взвешивают на тех же весах. Взвешивание пикнометра с испытуемой жидкостью производят при соблюдении тех же условий.

Плотность жидкости рассчитывают по уравнению

$$d = \frac{(g_2 - g_0)}{(g_1 - g_0)} d_{\text{Н}_2\text{O}} \qquad (19)$$

где g_0 — вес пустого пикнометра;
g_1 — вес пикнометра с водой;
g_2 — вес пикнометра с исследуемой жидкостью;
$d_{\text{Н}_2\text{O}}$ — плотность воды.

Изучение закона аддитивности рефракции. Измеряют показатель преломления и плотность органического вещества (получить у руководителя).

По уравнению (5) вычисляют молярную рефракцию и сравнивают с данными таблицы.

Атомные рефракции

	$R^*_{H_\gamma}$	$R^*_{D_1}$		R_{H_γ}	R_{D_1}
C	2,466	2,418	N (первичные амины)	2,398	2,322
H	1,122	1,110	N (вторичные амины)	2,603	2,499
O (карбонил) . .	2,267	2,221	N (третичные амины)	3,000	2,840
O (эфиры)	1,662	1,643	S (меркаптаны)	7,98	7,69
O (гидроксил) . .	1,541	1,525	CN	—	5,459
Cl	6,101	5,967	(двойная связь) C = C	1,8931	1,733
Br	9,152	8,865	(тройная связь) C≡C	2,538	2,398
J	14,521	13,900			

Допустим, что опытным путем найдена рефракция толуола, молекула которого состоит из 7 атомов углерода, 8 атомов водорода и имеет три двойные связи. Тогда, согласно таблице:

$$R_M = 7 \cdot 2{,}418 + 8 \cdot 1{,}110 + 3 \cdot 1{,}733 = 31{,}005$$

С целью достижения наибольшей точности результатов необходимо произвести несколько измерений как плотности жидкости, так и ее показателя преломления.

Данные измерений сводятся в таблицу.

№ измерения	Вес пустого пикнометра	Вес пикнометра с водой	Вес пикнометра с жидкостью	Плотность	n	$R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$
1						
2						
3						

Целесообразно вычислить относительную и абсолютную ошибки в определении $r = \frac{R}{M}$ и сравнить найденное из опытных измерений среднее значение $r_{оп.}$ с вычисленным по справочной таблице. Разность между $r_{оп.}$ и $r_{вычисл.}$ должна быть меньше средней ошибки. Большее расхождение будет указывать на неправильность измерений и наличие некоторой систематической ошибки.

* H_γ — синяя линия спектра водорода с длиной волны 4341 Å, R_{D_1} — желтая линия спектра натрия с длиной волны 5896 Å .

Определение рефракции растворенного вещества. В этой задаче известными величинами будут p — процентное содержание вещества в растворе, определенное опытным путем, r — удельная рефракция раствора и r_1 — удельная рефракция растворителя. Вычисляется рефракция вещества r_2.

В соответствии с уравнением (6):

$$rg = r_1 g_1 + r_2 g_2$$

после подстановки $g_1 = 100 - p$, $g_2 = p$, получаем:

$$r_2 = \frac{100r - (100 - p)r_1}{p}$$

Так как

$$r_1 = \frac{n_t^2 - 1}{n_t^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_t}$$

то для r_2 будем иметь:

$$r_2 = \left[\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{100}{d} - \frac{(n_1^2 - 1)}{(n_1^2 + 2)} \cdot \frac{100 - p}{d_1} \right] \frac{1}{p}$$

Здесь n и d относятся к раствору, а n_1 и d_1 — к растворителю.

Рефракция растворенного вещества r_2, при условии применимости правила аддитивности, не зависит от концентрации, поэтому при различных значениях p значения r_2 могут изменяться.

После приготовления раствора определяют его плотность, показатель преломления и рассчитывают рефракцию. Далее вычисляют r_2 по известным r и r_1.

Результаты работы сводят в таблицу.

№ опыта	Вес пикнометра	Вес пикнометра с водой	Вес пикнометра с раствором	Плотность раствора	Показатель преломления	r раствора	r_1 растворителя	r_2 или R
1								
2								
3								

2. Парахор

Цель работы — опытное изучение правила аддитивности парахора и его независимости от температуры.

Определение поверхностного натяжения жидкости. Для определения парахора на основании зависимости:

$$[P] = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{D} \qquad (14)^*$$

необходимо провести измерения плотности жидкости и ее поверхностного натяжения. Обе величины должны быть найдены при одной и той же температуре.

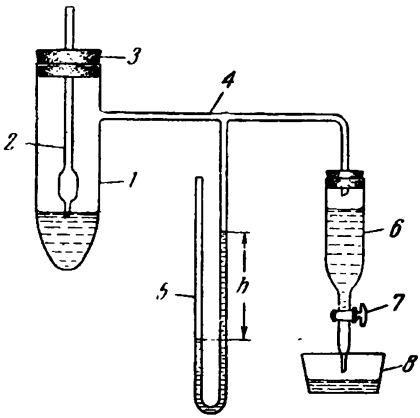


Рис. 90. Прибор для определения поверхностного натяжения:

1—сосуд; *2*—трубка с капиллярным концом; *3*—пробка; *4*—трубка; *5*—манометр; *6*—аспиратор; *7*—кран; *8*—чашка для собирания воды.

Плотность определяется при помощи капиллярного пикнометра.

Для измерения поверхностного натяжения разработаны различные методы.

Мы ограничимся описанием метода наибольшего давления газовых пузырьков.

Погрузим капиллярную трубку вертикально в жидкость на очень небольшую глубину. Если установить давление в трубке больше, чем давление на поверхности жидкости в сосуде на величину p, то на конце трубки образуется пузырек воздуха. Пузырек сможет оторваться от конца трубки только при условии, что избыточное давление p достигнет определенной величины. Теоретическое рассмотрение вопроса о величине давления приводит к выводу о пропорциональности давления поверхностному натяжению σ:

$$\sigma = Arp \qquad (20)$$

где A — коэффициент пропорциональности;

r — радиус капиллярной трубки.

Для двух жидкостей с различными поверхностными натяжениями σ и σ_0, в случае одной и той же трубки, будем иметь:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0} \qquad (21)$$

Если поверхностное натяжение одной из жидкостей, например σ_0, известно, то, измерив опытным путем p и p_0, можно вы-

* Стр. 249.

числить σ:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{p}{p_0} \qquad (22)$$

Измерение давлений удобно производить при помощи видоизмененного прибора Ребиндера (рис. 90).

В сосуд *1* через пробку *3* вставляют трубку *2* с капиллярным концом. Сосуд соединен с манометром *5* и аспиратором *6*, наполненным водой. При открывании крана *7* вода каплями вытекает из аспиратора. В сосуде *1* постепенно создается разрежение. Атмосферное давление P_a будет выше давления P' в сосуде *1* на величину $P = P_a - P'$, пропорциональную разности h высот жидкости в обоих коленах манометра *5*:

$$P = P_a - P' = kh$$

Налив в сосуд *1* жидкость, поверхностное натяжение которой σ_0 принимается за стандартное, постепенно уменьшают давление P' и отмечают момент отрыва первого пузырька от конца капилляра *2*.

Записав показание манометра, повторяют опыт несколько раз. Затем из показаний манометра вычисляют среднее арифметическое h_0. Таким же образом находят и величину h для жидкости с неизвестным поверхностным натяжением σ. Согласно уравнению (22):

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0} \qquad (23)$$

После нахождения опытного значения парахора следует рассчитать величину парахора по таблице:

Атом	Парахор [P]	Связь	Парахор [P]
Углерод	4,8	Тройная	46,6
Водород	17,1	Двойная	23,2
Азот	12,5	Трехчленное кольцо	16,7
Кислород	20,0	Четырехчленное „	11,6
Сера	48,2	Пятичленное „	8,5
Хлор	54,3	Шестичленное „	6,1
Бром	68,0		
Иод	91,0		

В случае удовлетворительно произведенных измерений расхождение между опытной величиной парахора и вычисленной по таблице не должно превышать 2%. Для достижения хороших результатов необходимо, чтобы температура жидкости при определении плотности и поверхностного натяжения была по возмож-

ности постоянной. Кроме того требуется достаточная чистота жидкости, парахор которой определяется. Поэтому жидкость должна быть проверена на чистоту и, если нужно, очищена согласно указанию руководителя.

К отчету о работе должна быть приложена таблица плотностей, вычисленных по формуле (19) (стр. 255).

Данные по определению h целесообразно свести в таблицу.

№ отсчета	h_0	$h_{0\text{ср.}}$	№ отсчета	h	$h_{\text{ср.}}$
1			1		
2			2		
3			3		

3. Диэлектрическая постоянная и дипольный момент

Цель работы — определение состава раствора из двух компонентов и расчет дипольных моментов различных жидкостей по величине диэлектрической постоянной.

Принцип измерения диэлектрической постоянной по методу биений. Для определения диэлектрических постоянных применяются приборы, называемые диэлькометрами. В большинстве случаев определение сводится к нахождению отношения емкости конденсатора, заполненного испытуемым веществом, к емкости пустого конденсатора или же конденсатора, заполненного веществом с известной диэлектрической постоянной.

Емкость конденсатора, имеющего плоско-параллельные электроды, определяется по формуле

$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d}$$

где C — емкость конденсатора в сантиметрах;
ε — диэлектрическая постоянная;
S — площадь электрода в кв. сантиметрах;
d — расстояние между электродами конденсатора в сантиметрах.

Так как емкость конденсатора пропорциональна диэлектрической постоянной, то отношение емкостей, при заполнении его веществами с различными диэлектрическими постоянными, будет равно отношению последних, т. е.

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} \qquad (24)$$

Уравнение (24) лежит в основе способа определения диэлектрических постоянных из отношения емкостей.

Существует несколько методов определения емкостей конденсаторов; наиболее распространенным из них является метод биений.

Описание диэлькометра. На рис. 91 дана принципиальная схема прибора, построенного по методу биений. На схеме выделены четыре основные части диэлькометра: выпрямитель, два генератора $Г_1$ и $Г_2$ и усилитель колебаний звуковой частоты с оптическим индикатором.

Генераторы $Г_1$ и $Г_2$ возбуждают колебания высокой частоты. При сложении колебаний наблюдается явление интерференции, в результате которой возникают новые колебания, так называемые биения. Частота этих колебаний равна разности частот генераторов. Частота колебаний генератора $Г_1$, вследствие постоянства величин: емкости C_3 колебательного контура и индуктивности L_1, во время работы остается неизменной. Генератор $Г_2$ имеет ту же величину индуктивности ($L_2 = L_1$), что и генератор $Г_1$, емкость же C_2 колебательного контура является переменной. Это позволяет менять частоту колебаний генератора $Г_2$ в довольно широких пределах. Конструкция конденсатора C_2 выбрана такой, что изменение его емкости прямо пропорционально углу поворота оси.

Изменяя частоту генератора $Г_2$, можно сблизить частоты обоих генераторов настолько, что частота биений станет малой и будет соответствовать области звуковых колебаний. Тон биений может быть обнаружен при помощи телефона или репродуктора при включении их в анодную цепь лампы *6Е5*. При плавном сближении частоты генератора $Г_2$ с частотой генератора $Г_1$ в телефоне появится сначала звук высокого тона, с частотой колебания 10—12 килогерц в секунду, соответствующих верхнему пределу частот, воспринимаемому ухом. По мере сближения частот обоих генераторов высота тона будет понижаться и подходить к низшему пределу слышимости 20—18 герц в секунду.

Так как наше ухо не воспринимает звуковые колебания, частота которых ниже 20—16 герц в секунду, то для определения нулевых биений в приборе применяется, помимо телефона, еще оптический индикатор. В описываемом диэлькометре лампа *6Е5* выполняет роль оптического индикатора и одновременно используется для усиления колебаний биений, создаваемых генераторами в анодной цепи лампы *6Ж7*.

На рис. 92 изображена упрощенная схема этого прибора, в которой указаны лишь основные цепи, а вспомогательные не указываются.

Левая лампа вместе с индуктивностью L_1 и конденсаторами C_3 и C_4 представляет собой генератор электромагнитных колебаний высокой частоты f_1.

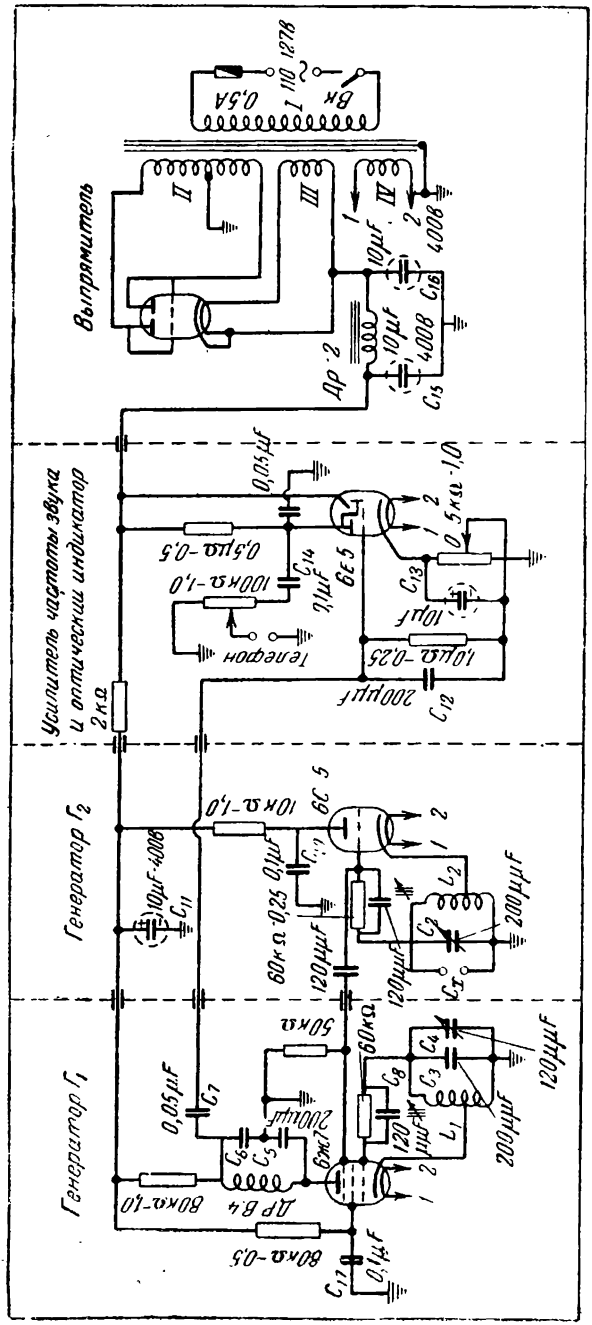


Рис. 91. Принципиальная схема диэлькометра:

Трансформатор силовой — $W_I = 1080$ витков, ПЭ—0,28 *мм*; $W_{II} = 1840 \times 2$, ПЭ—0,12 *мм*; $W_{III} = 56$ витков, $W_{IV} = 56$ витков, ПЭ—0,8 *мм*; площадь сечения сердечника 6 *см*². *Др 2*—площадь сечения сердечника 4 *см*².

Вторая лампа также вместе с колебательным контуром, состоящим из индуктивности L_2 и конденсатора C_2, образует второй генератор с частотой колебаний f_2.

Допустим, что первый генератор при включенном питании создает электромагнитные колебания с частотой f_1=100 000 периодов в секунду, а второй — f_2 = 101 000 периодов в секунду.

Если теперь напряжение высокой частоты второго генератора включить ко второй, верхней, сетке лампы первого генератора, то ее анодный ток будет претерпевать двойные изменения под воздействием напряжений высокой частоты обоих генераторов, одинаковых по величине, но различных по частоте. Вследствие такого изменения, проходящего через лампу анодного тока, в репродукторе появится третий, так называемый комбинационный, тон — F_3, связанный с f_1 и f_2 уравнением

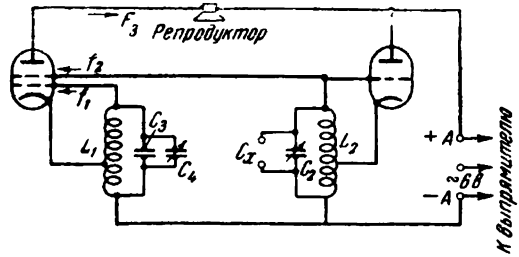


Рис. 92. Упрощенная схема диэлькометра.

$$F_3 = f_2 - f_1; \quad f_2 = f_1 + F_3$$

В приведенном примере частота комбинационного тона F_3 будет 1000 периодов в секунду.

Действие описываемого прибора для измерения диэлектрических постоянных основано на изменении частоты комбинационного тона — колебаний биений.

Собственная — резонансная — частота обоих контуров одинакова при условии, если переменный конденсатор C_2 установлен на максимум емкости.

Когда переменный конденсатор C_2 установлен на максимум емкости, собственная — резонансная — частота обоих генераторов одинакова, т. е. колебания биений в репродукторе отсутствуют; при этом звука не слышно. Достаточно хотя бы незначительно изменить величину емкости одного из конденсаторов, чтобы в репродукторе появился звук, означающий наличие биений. Чем ниже тон, тем меньше требуется изменение емкости, и наоборот.

Практически в процессе работы с прибором перед началом измерений конденсатор C_2 устанавливают на максимум емкости, что соответствует нулевому положению шкалы отсчета C_m. Плавным поворотом вправо или влево ручки конденсатора C_4 добиваются полного исчезновения звука в репродукторе.

Работа по определению емкостей производится в следующем порядке:

1) Включают питание от сети переменного тока (через ферромагнитный стабилизатор напряжения).

2) Спустя 10—15 мин. после включения тока при помощи ручки верньера устанавливают емкость C_2 колебательного контура генератора $Г_2$ на максимальную величину, что соответствует нулевому положению на шкале отсчета C_n (шкала отсчета помещена непосредственно на оси переменного конденсатора C_7). В гнезда акустического контроля включается телефон или репродуктор.

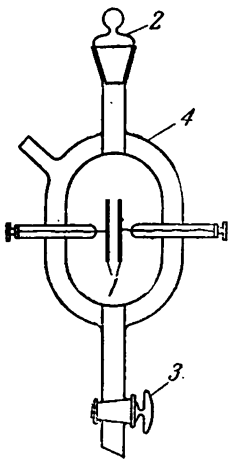


Рис. 93. Измерительный конденсатор к диэлькометру:
1—электроды; *2*—пробка; *3*—кран для спуска жидкости; *4*—водяная рубашка.

3) Переменным (подстроечным) конденсатором C_4 добиваются равенства частот колебаний обоих генераторов (что обнаруживается по исчезновению звука в телефоне) и полного закрытия оптического индикатора лампы *6E5*.

4) В гнезда C_m включают измерительный конденсатор, заполненный стандартной жидкостью, с известной диэлектрической постоянной *. Плавно вращают ручку верньера конденсатора, пока в телефоне не исчезнет звук и не закроется сектор экрана оптического индикатора. Записывают показание l_1 на шкале отсчета.

5) Освободив конденсатор от стандартной жидкости, высушив его, наливают исследуемую жидкость до того же уровня, как при определении l_1, и вновь определяют показание l_2 на шкале отсчета. Так как емкость конденсатора C_2 изменяется прямо пропорционально углу поворота его оси, то показания на шкале отсчета будут связаны с емкостью уравнениями:

$$l_1 = kC_1$$

и

$$l_2 = kC_2 \qquad (25)$$

Из уравнений (24) и (25) вытекает:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{l}{l_1} \qquad (26)$$

где ε_1 — диэлектрическая постоянная стандартной жидкости.

Шкала прибора, с учетом применения нониуса, разделена на 1800 делений. Это дает возможность определять диэлектриче-

* При параллельном соединении конденсаторов их емкости складываются.

скую постоянную, при соответствующем подборе измерительных конденсаторов, с точностью 0,1—0,5%.

Определение диэлектрической постоянной. Для измерения диэлектрических постоянных в широком интервале необходимо иметь набор конденсаторов, отличающихся друг от друга площадями сечений электродов.

Так как измерения диэлектрических постоянных должны проводиться при определенных температурах, то конденсатор прибора (рис. 93) снабжен водяной рубашкой *4*, через которую протекает вода из термостата. Отсчеты следует производить при температуре, соответствующей известному значению диэлектрической постоянной стандартной жидкости.

Значения диэлектрической постоянной вычисляют по уравнению (26) и сличают с данными (при 25°) приведенной ниже таблицы.

Жидкость	Диэлектрическая постоянная	Жидкость	Диэлектрическая постоянная
Гексан	1,904	Этиловый эфир . . .	4,265
Четыреххлористый углерод	2,230	Хлорбензол	5,61
Бензол	2,271	Ацетон	21,3
Сероуглерод	2,633	Этиловый спирт . .	25,2
Толуол	2,378	Нитробензол	36,1

В качестве стандартной можно взять любую чистую жидкость. Рекомендуется произвести определение диэлектрической постоянной с тремя стандартными жидкостями, вычислить среднее значение $(\bar{\varepsilon})$ и среднюю предельную относительную ошибку. Результаты измерений сводят в таблицу.

Стандартная жидкость	l_1	l	ε_1	ε	$\Delta\varepsilon$
Бензол	l'_1	l'	2,271	$\varepsilon' = 2{,}271\,\frac{l'}{l'_1}$	$\Delta\varepsilon' = \varepsilon' - \bar{\varepsilon}$
Толуол	l''_1	l''	2,378	$\varepsilon'' = 2{,}378\,\frac{l''}{l''_1}$	$\Delta\varepsilon'' = \varepsilon'' - \bar{\varepsilon}$
Хлорбензол . . .	l'''_1	l'''	5,61	$\varepsilon = 5{,}61\,\frac{l'''}{l'''_1}$	$\Delta\varepsilon''' = \varepsilon''' - \bar{\varepsilon}$

Определение состава раствора из двух компонентов. По указанию руководителя готовят ряд растворов из двух компонентов с различным процентным составом. Затем наполняют конденсатор одним из растворов и записывают показание шкалы диэлькометра. Таким же образом поступают со всеми остальными приготовленными растворами.

Полученные данные служат для построения кривой. На оси абсцисс откладывают состав раствора, на оси ординат — показание диэлькометра (или обратно). Процентное содержание второго компонента a вычисляют по формуле

$$a = \frac{100 g_2}{g_1 + g_2},$$

где g_1 и g_2 — весовые количества компонентов.

Получив от руководителя неизвестную смесь из тех же двух компонентов, заливают ее в конденсатор, отмечают показание диэлькометра и по кривой находят ее состав.

Определение дипольного момента. Выше (стр. 246—248) были изложены принципы расчета дипольного момента полярной жидкости по измерению поляризации раствора этой жидкости в неполярном растворителе.

Для расчета необходимо знать поляризацию P раствора и поляризацию P_1 чистого растворителя. Из этих величин рассчитывают по уравнению (9) поляризацию растворенного вещества *:

$$P_2 = \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1}{d_1}\right] \frac{1}{x_2}$$

где x_1 — молярная доля растворителя;

x_2 — молярная доля растворенного вещества;

M_1 и M_2 — соответственно молекулярные веса растворителя и растворенного вещества;

d и d_1 — плотности раствора и растворителя;

ε и ε_1 — диэлектрические постоянные раствора и чистого растворителя.

Методику измерения плотности жидкостей см. на стр. 255.

Согласно уравнению (7) (стр. 246) для полярной жидкости имеем:

$$P_2 = \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_2} = \frac{4}{3}\pi N \alpha_0 + \frac{4}{9}\frac{\pi N}{kT}\mu_2^2$$

откуда

$$\mu_2 = \sqrt{\frac{9k}{4\pi N}}\sqrt{(P_2 - P_д)T} = 0{,}012710^{-18}\sqrt{(P_2 - P_д)T} \quad (27)$$

* Индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к растворенному веществу.

Здесь $P_д$ так называемая *деформационная поляризация*, представляющая собой сумму поляризаций электронной и атомной

$$P_д = P_{эл.} + P_{ат.} = \frac{4}{3}\pi N\alpha_0 = \frac{4}{3}\pi N(\alpha_{эл.} + \alpha_{ат.})$$

Заменив, ввиду относительной малой величины $\alpha_{ат.}$ сравнительно с $\alpha_{эл.}$, величину $P_д$ на $P_{эл.} = \frac{4}{3}\pi N\alpha_{эл.} = R_2$, получим:

$$\mu_2 = 0{,}012710^{-18}\sqrt{P_2 - R_2} \qquad (28)$$

Величина R_2 — молярная рефракция [уравнение (5)] рассчитывается по уравнению

$$R_2 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_2}$$

Вследствие ассоциации молекул полярной жидкости, значение P_2 будет функцией от концентрации растворенной полярной жидкости x_2. По мере уменьшения концентрации степень ассоциации будет падать, P_2 будет стремиться к некоторому предельному значению, соответствующему поляризации неассоциированных молекул $P_{2;x_2=0}$. Необходимо поэтому вычислить несколько значений P_2 при различных концентрациях x_2 и путем экстраполяции найти предельное значение $P_{2;x_2=0}$.

Рекомендуется приготовить четыре раствора с концентрациями, лежащими в пределах от $x_2 = 0{,}05$ до $x_2 = 0{,}2$. Затем измеряют для каждого раствора диэлектрическую постоянную и плотность; по уравнению (9) вычисляют P_2. При определении диэлектрической постоянной целесообразно взять в качестве стандартной жидкости растворитель. Экстраполяцию можно провести по уравнению

$$P_{2;x_2=0} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{d_1} + \frac{3M_1\varepsilon_1\alpha}{d_1(\varepsilon_1 + 2)^2} \qquad (29)$$

Это уравнение получается из уравнения (9), если допустить, что диэлектрическая постоянная раствора ε и плотность его d являются линейными функциями от концентрации:

$$\varepsilon = \varepsilon_1(1 + \alpha x_2); \quad d = d_1(1 + \beta x_2)$$

После подстановки этих выражений в уравнение (9) и вычисления предельного значения P_2 при $x_2 = 0$ получаем уравнение (29).

Другим методом экстраполяции является графический. При этом способе значения P раствора, рассчитанные по уравнению

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1x_1 + M_2x_2}{d}$$

наносят на ось ординат, а значения x_2 — на ось абсцисс. Получают график, показанный на рис. 94 для случая растворов бензол — нитробензол.

Доля общей поляризации 1 *г-мол* смеси, приходящаяся на неполярный компонент бензол P_1x_1, уменьшается по линейному закону по мере увеличения x_2 (на рисунке показано пунктирной линией). Вычитая из длины ординаты P длину P_1x_1, получают значение P_2x_2 при заданном x_2. Вычислив серию значений P_2x_2,

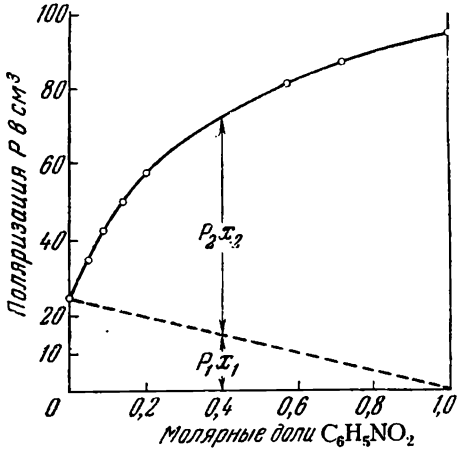


Рис. 94. Поляризация смеси бензол + нитробензол.

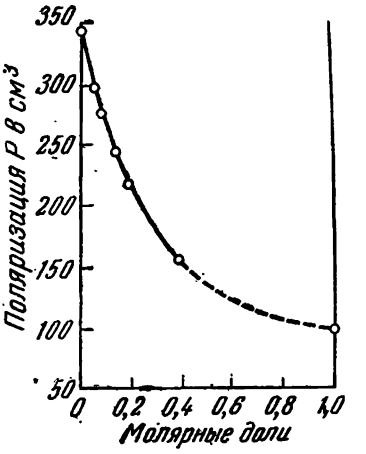


Рис. 95. Поляризация нитробензола в бензольном растворе.

строят второй график, показанный на рис. 95. Найдя путем экстраполяции точку пересечения кривой с осью ординат при $x_2 = 0$, получают значение $P_{2;\,x_2=0}$. Подобным же образом находят и предельное значение молярной рефракции. Последнюю вычисляют по уравнению, аналогичному уравнению (9):

$$R_2 = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M_1x_1+M_2x_2}{d} + \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\cdot\frac{M_1x_1}{d_1}\right]\frac{1}{x_2}$$

Измерив показатели преломлений и плотности растворов, для которых определялись диэлектрические постоянные, вычисляют отдельные значения R и, построив график R_2 как функции x_2, находят P_2 при $x_2 = 0$.

Полученные путем экстраполяции значения P_2 и R_2 подставляют в уравнение (28) и вычисляют μ_2.

Результаты измерений рекомендуется представить в следующей форме:

Молекулярный вес полярной жидкости M_2 . . . .
Молекуляриый вес растворителя M_1 . . . . . .
Диэлектрическая постояиная растворителя ε_1 . . .
Плотиость растворителя d_1 . . . . . .
Температура опытов T . . . . . .

Молярные доли компонентов		ε	d	P	P_2	h	R	R_2
0,95	0,05							
0,90	0,10							
0,85	0,15							
0,80	0,20							

Значения P_2 и R_2 при $x_2 = 0$, полученные графическим методом:

$$P_2 \ldots; \; R_2 \ldots$$

$$\mu_2 \cdot 10^{18} = 0{,}0127 \sqrt{(P_2 - R_2)\, T}$$

ЛИТЕРАТУРА

Бродский А. И., Физическая хнмия, т. I, Госхимиздат, 1948, стр. 200—206, 215—225.
Кнреев В. А., Курс физической хнмии, Госхимиздат, 1951, стр. 81—90.

I. УСТРОЙСТВО И УСТАНОВКА ТЕРМОСТАТА

При выполнении многих работ по физической химии (в частности, всех работ по кинетике и ряда работ по электрохимии) необходимо вести опыт при постоянной температуре. Это осуществляется при помощи термостата, в котором автоматически поддерживается нужная температура. Существует много

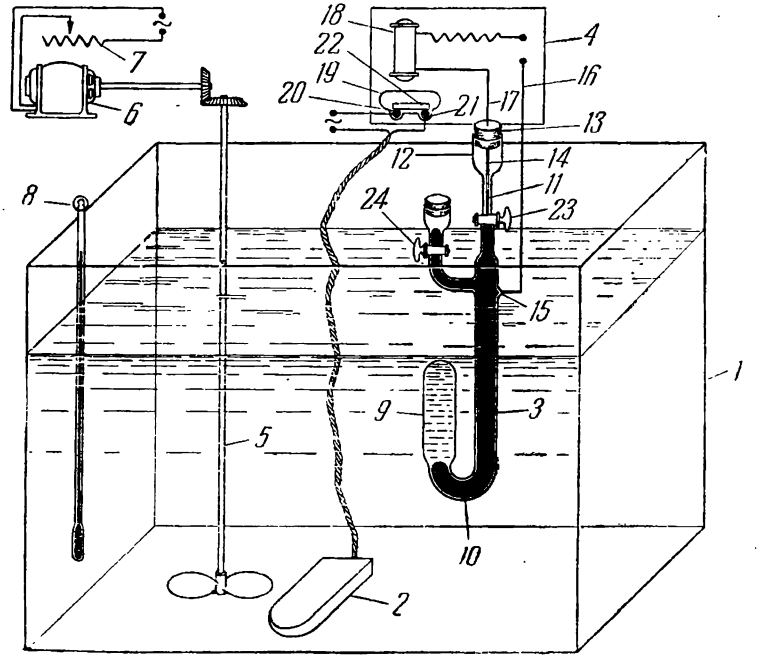


Рис. 96. Схема термостата:

1—сосуд; *2*—электрический нагреватель; *3*—терморегулятор; *4*—реле; *5*—мешалка; *6*—электромотор; *7*—реостат; *8*—термометр; *9*—баллон терморегулятора; *10*—трубка; *11*—капилляр; *12*—воронка; *13*—пробка; *14*—платиновая проволока; *15*—платиновый стержень; *16, 17*—электрические провода; *18*—электромагнит; *19*—трубка реле; *20, 21*—углубления для ртути; *22*—железная проволока; *23, 24*—краны.

конструкций термостатов, применяемых в зависимости от требуемого температурного интервала, степени постоянства температуры и длительности термостатирования. Опишем один из простейших типов (рис. 96).

Сосуд *1* емкостью от 3 до 10 *л* наполняется водой, которая нагревается электрическим нагревателем *2*. Постоянная температура в термостате поддерживается при помощи терморегулятора *3* и реле *4*. Для большей равномерности нагрева применяется мешалка *5*, приводимая в действие электромотором *6*, число оборотов которого можно регулировать реостатом *7*. (В случае невозможности установки мотора можно ограничиться пропусканием в воду пузырьков воздуха из трубки, конец которой погружен в термостат.)

Терморегулятор обычно изготовляется из стекла. Он состоит из баллона *9*, трубки *10*, переходящей в капилляр *11*, и воронки *12*. Баллон наполнен толуолом *, остальное пространство заполнено ртутью. Через пробку *13*, закрывающую воронку, вставлена тонкая платиновая проволока *14*, конец которой во время нагревания термостата расположен несколько выше уровня ртути в капилляре. От проволоки *14* и платинового стержня *15*, впаянного в верхнюю часть трубки, идут электрические провода *16* и *17*.

Для наполнения терморегулятора толуолом баллон *9* слегка нагревают на коптящем пламени горелки, после чего горелку отнимают и терморегулятор опускают верхней трубкой в стакан с толуолом (кран *23* закрыт). Этим удается ввести в баллон терморегулятора некоторое количество толуола. Затем баллон нагревают до 120—125° (например, в стакане с глицерином), доводят толуол до кипения и снова опускают в толуол, который при охлаждении заполняет весь баллон. Наконец, через кран *24* терморегулятор заполняют ртутью и кран закрывают.

Реле *4* состоит из электромагнита *18* и трубки *19*, которые монтируются на щите, изготовленном из изоляционного материала; щит укрепляется на стене или на специальной подставке. В углублениях *20* и *21* трубки *19* налита ртуть, которая через платиновый контакт последовательно соединена с нагревателем термостата и с источником тока. Обе капли ртути в углублениях соединены по току проволокой из мягкого железа *22*. Один провод электромагнита через сопротивление соединен с источником тока (осветительной сетью), другой подведен к контактам терморегулятора и также соединен с источником тока.

В качестве электрического нагревателя применяется намотанная на каркас проволока из нихрома или же пользуются спиралью от электрической плитки. Электронагреватель работает на токе осветительной сети.

Действие термостата основано на следующем. Повышение температуры в термостате сверх принятой вызывает расширение толуола и повышение уровня ртути в капилляре. При соприкосновении ртути с проволокой *14* включается в цепь электромагнит, притягивающий проволоку *22*. Это приводит к размыканию цепи, в которую включен нагреватель; поэтому нагревание термостата прекращается. При остывании термостата ниже установленной температуры уровень ртути в капилляре опускается, электромагнит выключается, проволока *22* снова падает на ртуть, и цепь нагревателя замыкается.

Установка термостата на заданную температуру (которая фиксируется при помощи термометра с ценой деления 0,1—0,2°) осуществляется поднимáнием или опусканием проволоки *14*, создающей контакт с ртутью. Точность регулирования температуры в термостате определяется диаметром капилляра *11*.

В описанной конструкции водяного термостата можно поддерживать неизмéиную температуру в пределах от комнатной до 50—60°.

---

* Толуол, обладая большим коэффициентом теплового расширения, малой плотностью и малой теплоемкостью, очень чувствителен к небольшим колебаниям температуры.

II. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЛАМПЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Принцип действия и устройство электронных ламп

Электронная лампа состоит из стеклянного или металлического баллона, внутри которого помещаются на специальных держателях электроды. Воздух из баллона лампы выкачан до давления 10^{-6}—10^{-7} *мм* рт. ст. В электронной лампе используется процесс термоэлектронной эмиссии — испускания электронов накаленным катодом. По мере повышения температуры катода растет кинетическая энергия свободных электронов в металле, что способствует их отрыву от поверхности катода. Например, скорость движения свободных электронов в вольфрамовом катоде обычной электронной лампы при температуре накала, равной 2000°, достигает 1200 *км/сек*. Такие быстродвижущиеся электроны могут как бы «испаряться» с поверхности металла. При «переходе» через поверхностный слой металла электроны теряют бо́льшую часть своей энергии движения и выходят в окружающее пространство с малыми скоростями, образуя около катода пространственный заряд — электронное облачко.

Часть оторвавшихся электронов будет возвращаться обратно («конденсироваться») на поверхность катода. В момент равновесия число тех и других в единицу времени будет одинаковым.

Если на некотором расстоянии от катода внутри лампы поместить положительно заряженный по отношению к катоду металлический цилиндр — анод, то возникает движение электронов в направлении к последнему. Увеличивая или уменьшая величину положительного потенциала на аноде лампы, можно в известных пределах изменять число электронов, поступающих в единицу времени на анод лампы. Управление потоком электронов может быть достигнуто также путем изменения силы тока в цепи накала, при этом в зависимости от температуры катода интенсивность выделения электронов будет меняться, возрастая при повышении температуры и убывая при снижении температуры катода.

В зависимости от способа нагрева нити накала, электронные лампы разделяются на лампы с прямым и косвенным нагревом катода. В первом случае нить накала одновременно является катодом. Во втором случае катод имеет косвенный подогрев; лампы такого типа применяются, главным образом, при питании цепи накала переменным током.

В настоящее время электровакуумная промышленность выпускает большое число различных электронных ламп. В лабораторной практике находят применение следующие лампы:

а) диод — двухэлектродная лампа (катод, один или два анода);
б) триод — трехэлектродная лампа (катод, анод, сетка);
в) тетрод — четырехэлектродная лампа (катод, анод, две сетки);
г) пентод — пятиэлектродная лампа (катод, анод и три сетки);
д) лампы более сложной конструкции.

Электродные лампы применяются в учебных и исследовательских лабораториях для выпрямления переменных токов, усиления слабых токов, генерации электромагнитных колебаний, в электронных реле и многих других приборах.

Наиболее простая по конструкции электронная лампа, именуемая *кенотроном* (диод), применяется обычно в качестве выпрямителя.

Электронная лампа как выпрямитель

Схематическое изображение выпрямительной лампы и конструкции электродов показаны на рис. 97. Для лучшего уяснения принципа работы кенотрон-

ного выпрямителя разберем упрощенную схему однополупериодного выпрямителя. Схема такого выпрямителя приведена на рис. 98.

Выпрямитель имеет четыре составные части: *1* — двухэлектродную лампу — одноанодный кенотрон; *2* — силовой трансформатор, имеющий три раздельные обмотки: первичную, включаемую в сеть переменного тока; вторичиую — анодную — повышающую напряжение; вспомогательную обмотку для накала нити кенотрона; *3* — кондеисатор постоянной емкости — *C*; *4* — потребитель выпрямленного тока, условно принимаемый в виде сопротивления *R*.

Сопротивление *R* и вторичная обмотка трансформатора, как видно из схемы, последовательно включены в цепи анода.

Допустим, что питание трансформатора выпрямителя осуществляется переменным током от городской электросети с частотой 50 периодов в секунду. Тогда «полярность» индуктированного во вторичную аиодную обмотку напряжения между точками *H* и *K* будет изменяться в течение 1 сек. 100 раз. Иными словамн, анод лампы на протяжении 1 сек. окажетси заряженным по отношению к катоду 50 раз положительно и 50 раз отрицательно. Двнжение электронов в лампе возможно только тогда, когда анод относительно катода зарижен положительно. Когда же к аноду кенотрона будет приложено отрицательное напряжение, то перемещенне электронов в лампе от катода к аноду прекратится. Таким образом, через лампу и нагрузку *R* будет проходить пульсирующий ток одного направления.

Назначение конденсатора *C* в схеме заключается в сглаживанин пульсаций выпрямленного напряжения на зажимах нагрузки *R*.

Во время прохождения тока через кенотрон конденсатор заряжаетси и отдает в цепь нагрузки в момент спадения тока в анодной обмотке трансформатора запасенную электрическую энергию.

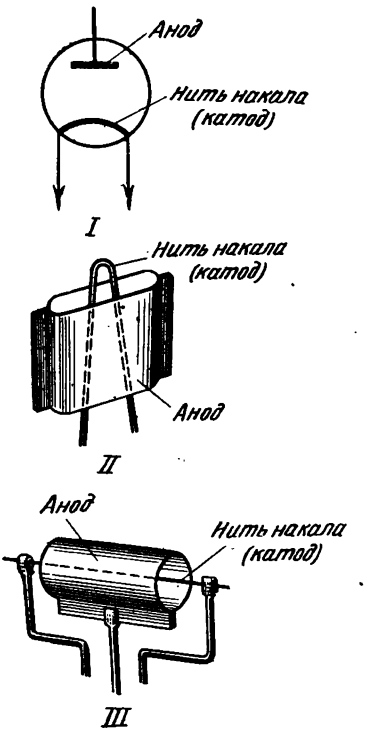


Рис. 97. *I* — схема двухэлектродной лампы; *II* — электроды плоской формы; *III* — электроды цилиндрической формы.

Более совершенным является выпрямитель, собранный по схеме двухполупериодного выпрямителя переменного тока (рнс. 99). Основное ее отличие от только что рассмотренной нами схемы состоит в том, что одновременно вместо одиого кенотрона прнменяется два. Вместо двух отдельных кенотронов изготовляют двухаиодные кенотроиы, имеющие в одном баллоне общий катод. Например, ВО188 с нитью примого накала и 5Ц4С с косвенным подогревом катода.

К анодам кенотрона присоединены концы вторичной обмотки трансформатора. Вследствие этого каждый анод попеременно будет заряжаться положительно по отношению к общему катоду, и ток будет проходить через лампу в течение каждого полупериода.

Ток, выпрямленный таким выпрямителем, значительно более пригоден, чем ток, получаемый по однополупериодной схеме. Тем не менее, без применения сглаживающих фильтров, питание таким током анодных цепей генератора или усилителя нецелесообразно ввиду наличия в нем заметных пульсаций, ухудшающих работу приборов. Для устранения пульсаций применяется фильтр, состоящий из двух конденсаторов *3* и *4* постоянной емкости и дросселя *5*.

Принцип действия фильтра заключается в следующем.

В момент нарастания выпрямленного напряжения конденсаторы заряжаются, т. е. накапливают электрическую энергию, которую затем отдают нагрузке *R* при снижении напряжения. Дроссель во время импульсов тока, проходящего по его обмотке, накапливает электромагнитную энергию и, подобно конденсатору, расходует ее при снижении напряжения выпрямленного тока.

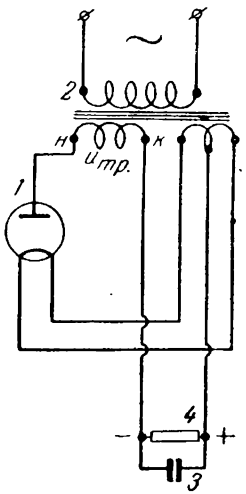


Рис. 98. Схема однополупернодного кенотронного выпрямителя:

1 — лампа (диод); *2* — трансформатор силовой; *3* — конденсатор фильтра; *4* – сопротивление нагрузки.

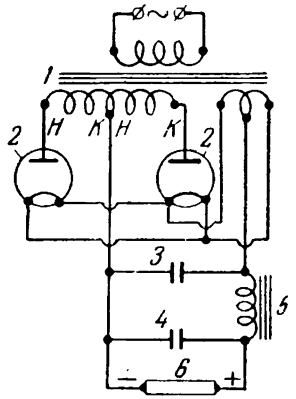


Рис. 99. Схема двухполупериодного кенотронного выпрямителя:

1 — трансформатор силовой; *2* — лампа (диод); *3, 4* — конденсаторы фильтра; *5* — дроссель фильтра; *6* — нагрузка выпрямителя.

Но между действием конденсаторов и дросселя имеется принципиальное различие. Если конденсатор не пропускает постоянного тока, но сравнительно легко пропускает переменный ток, то дроссель сравнительно полно пропускает постоянный ток, но является большим сопротивлением переменному току.

Включением конденсаторов *3* и *4* и индуктивности *5* добиваются уменьшения пульсаций выпрямленного напряжения в нагрузке *R*.

Электронная лампа как усилитель

Усилительными свойствами обладают электронные лампы, имеющие, кроме катода и анода, дополнительный третий электрод — сетку. Схематические изображения такой лампы и конструкции электродов приведены на рис. 100. Сетка лампы всегда помещается в пространстве между катодом и анодом. Она представляет собой металлическую спираль определенного диаметра с различным расстоянием между витками. Назначение сетки — управлять потоком движущихся от катода к аноду электронов. Вследствие того что сетка в лампе поме-

щается ближе к катоду, т. е. у места сосредоточения электронов, ее действие на изменение анодного тока очень велико.

Если сетка будет иметь относительно катода значительный отрицательный потенциал, то электроны в большинстве своем будут отталкиваться обратно к катоду. Наоборот, если сетка будет иметь положительный потенциал, то движение электронов к аноду будет усиленным, так как положительно заряженная сетка прежде всего сама притягивает и тем самым ускоряет движение электронов от катода. Последние, получив достаточный разгон, проскакивают с большей скоростью между витками сетки, устремляясь к положительно заряженному аноду. Силу анодного тока в лампе можно регулировать путем изменения потенциала анода и сетки относительно катода.

На рис. 101 приведена характеристика трехэлектродной лампы УО-186. В левой части рисунка дается зависимость силы анодного тока лампы от изменения потенциала на сетке. На оси ординат отложены значения анодного тока i_a в миллиамперах, на оси абсцисс — потенциал сетки U_g в вольтах. В правой части рисунка дана зависимость силы анодного тока от потенциала на аноде.

Допустим, что на сетке лампы имеется отрицательный потенциал, равный 20 вольтам, анодное напряжение 160 вольт. Из графика находим, что сила анодного тока равна 38 миллиамперам. Не меняя величину сеточного потенциала, увеличим анодное напряженне до 200 вольт. Сила анодного тока, как видно из графика, возрастает до 72 миллиампер. Приращение силы тока Δi_a составит 34 миллиампера. Снизим анодное напряженне до 160 вольт и на сетку лампы дадим отрицательный потенциал 10 вольт, при этом сила анодного тока также будет равна 72 миллиампера. Следовательно, увеличивая анодное напряжение лампы на 40 вольт и изменяя величину потенциала сетки на 10 вольт, получим одинаковое изменение анодного тока. Величина $\frac{\Delta U_a}{\Delta U_g}$ при постоянной силе анодного тока называется коэффициентом усиления лампы и обозначается буквой μ.

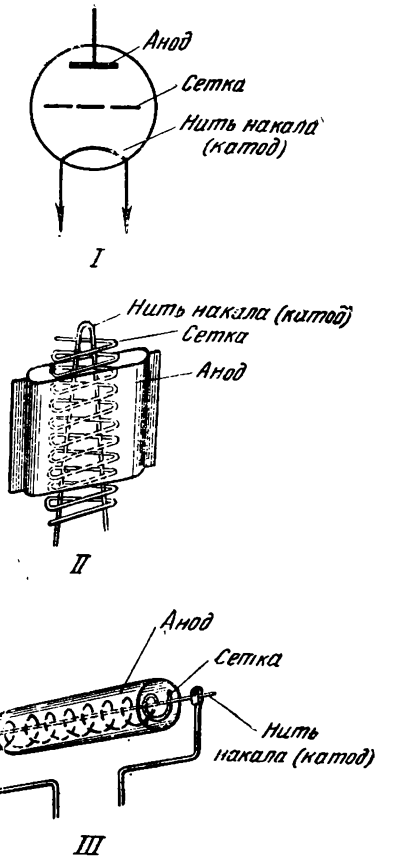


Рис. 100, *I* — схема трехэлектродной лампы; *II* — электроды плоской формы; *III* — электроды цилиндрической формы.

В рассмотренном случае:

$$\mu = \frac{\Delta U_a}{\Delta U_g} = \frac{40}{10} = 4$$

Коэффициент усиления μ показывает, во сколько раз изменение потенциала на сетке действует сильнее на величину анодного тока, чем изменение напряжения на аноде.

Изменение анодного тока при изменении сеточного потенциала на 1 вольт при постоянном потенциале анода называется крутизной характеристики S:

$$S = \frac{\Delta i_a}{\Delta U_g} = \frac{32}{10} = 3{,}2 \text{ миллиампер/вольт}$$

Третий основной параметр лампы характеризует ее внутреннее сопротивление переменному току при постоянном потенциале сетки и обозначается R_i:

$$R_i = \frac{\Delta U_a}{\Delta i_a}$$

Между указанными параметрами лампы существует простая зависимость:

$$\mu = S \cdot R_i$$

Основное свойство трехэлектродной лампы — изменять силу анодного тока при изменении потенциала на сетке — позволяет применять ее для усиления переменных токов.

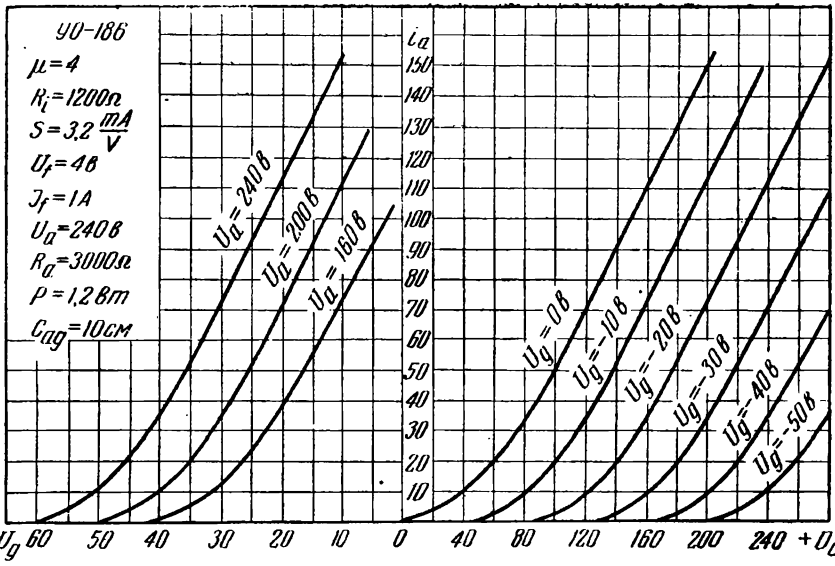


Рис. 101. Типовые характеристики лампы УО-186 (4с4).

К числу недостатков триода относится большая межэлектродная емкость, снижающая усиление, особенно при больших частотах переменного тока, и малый коэффициент усиления μ (в пределах 4—60). Для устранения этих недостатков в промежуток между управляющей сеткой и анодом вводится вторая — экранирующая — сетка, вследствие чего межэлектродная емкость сетка — анод уменьшается с 10—20 *см* до 0,015 *см*.

В пятиэлектродной лампе — пентоде — указанные выше недостатки устранены, поэтому она имеет наибольшее распространение в усилительной аппаратуре.

Электронная лампа как генератор электромагнитных колебаний

Для питания энергией звуковой частоты мостиковых схем при измерении электропроводности растворов применяются ламповые генераторы, преобразующие электрическую энергию постоянного тока в электромагнитные колебания звуковой частоты (200—10 000 герц).

Схема наиболее простого лампового генератора изображена на рис. 102. В этой схеме колебательный контур, состоящий из обмотки L и конденсатора C, включен в виде двух параллельных ветвей в цепь *сетка — катод* лампы. Последовательно с источником питания в анодную цепь лампы включена индукционная катушка L_a, называемая анодной, или катушкой обратной связи, имеющая назначение передавать колебания анодного тока в сеточный контур.

Практически в ламповом генераторе звуковой частоты катушки L и L_a в виде двух отдельных обмоток намотаны на общем сердечнике из трансформаторной стали или специального сплава с высокой магнитной проницаемостью. Для простоты изложения не будем принимать во внимание активное сопротивление обмоток L и L_a, вызывающее тепловые потери электрической энергии.

При соответствующем подборе соотношения числа витков обеих обмоток возникают электромагнитные колебания, частота которых будет равна собственной частоте контура, определяемой по формуле

$$f_{\text{гез.}} = \frac{159}{\sqrt{L \cdot C}}$$

где $f_{\text{гез.}}$ — частота колебаний в герцах;
L — индуктивность в генри;
C — емкость конденсатора в микрофарадах.

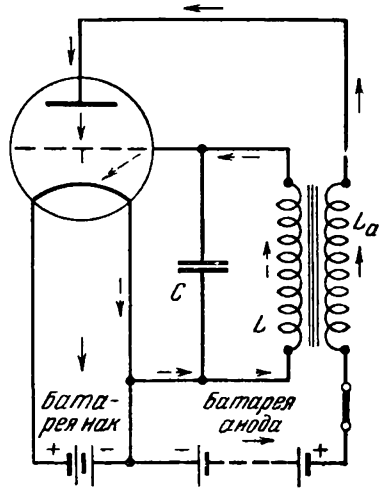


Рис. 102. Принципиальная схема простейшего лампового генератора звуковой частоты на триоде:
——→сеточная цепь; →анодная цепь.

Физический процесс возникновения электромагнитных колебаний в контуре кратко объясняется следующим. При разогреве катода до требуемой температуры и при сообщении аноду соответствующего потенциала в цепи анода лампы появится ток эмиссии, вызывающий возникновение электромагнитного поля вокруг обмотки L_a. Сила анодного тока будет зависеть от потенциала сетки. Нарастающий анодный ток, проходя по катушке L_a, наводит электродвижущую силу в катушке L, которая заряжает конденсатор C, присоединенный к ее концам. Полярность заряда конденсатора выбирается такой, чтобы при нарастании анодного тока обкладка конденсатора, соединенная с сеткой лампы, заряжалась отрицательно, а обкладка, присоединенная к катоду, — положительно.

Под воздействием отрицательного потенциала сетки, созданного конденсатором, сила анодного тока уменьшится. При этом меняет знак наведенная э. д. с. в катушке L, и конденсатор разрядится, отдав свою энергию обратно обмотке в виде колебательного затухающего разряда.

По мере разряда конденсатора уменьшается отрицательный потенциал сетки, вследствие чего анодный ток лампы снова будет увеличиваться. При этом вновь появится индуктивный ток в обмотке L_a, вновь зарядится конденсатор, сетка получит отрицательный потенциал и сила анодного тока резко упадет. Таковы начальные условия, обеспечивающие возникновение колебательного процесса в генераторе.

Потери энергии в контуре, вызывающие затухание колебаний, автоматически пополняются лампой дважды в течение каждого периода за счет энергии анодной батареи. В связи с этим колебания в контуре становятся незатухающими.

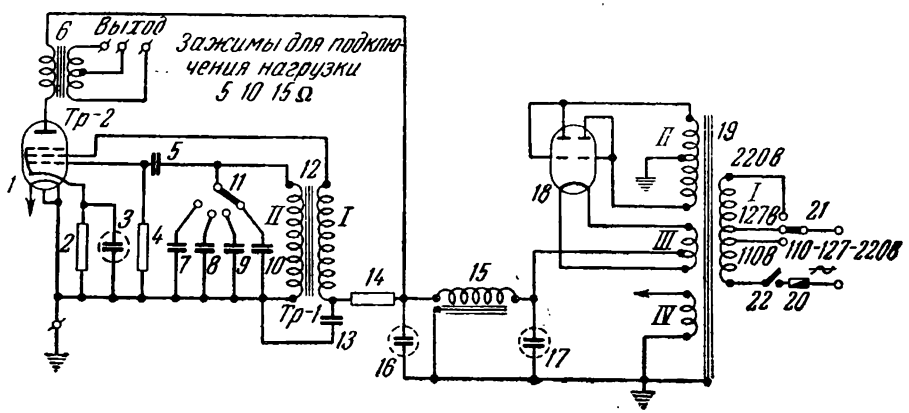


Рис. 103. Принципиальная схема генератора на пентоде 6ф6:

1—лампа 6ф6; *2*—сопротивление проволочное 180 Ω; *3*—конденсатор электролитический 10 *мкф*, 20 вольт; *4*—сопротивление мастичное 1 *мΩ*, 0,5 ватт; *5*—конденсатор 1000—3000 *мкмкф*; *6*—трансформатор выхода, $W_I = 2850$ витков, ПЭ—0,12 *мм*, $W_{II} = 90$ витков с отводом от 30 витков, ПЭ—0,5 *мм*; площадь сечения сердечника 4 *см*², железо Ш-16; *7*, *8*, *9*, *10*—конденсаторы постоянной емкости, подбираются опытным путем в пределах 300—10000 *мкмкф*; *11*—переключатель на четыре положения; *12*—трансформатор сеточного контура и обратной связи, $W_I = 6000$ витков, ПЭ—0,08 *мм*; W_{II}—9000 витков, ПЭ—0,07 *мм*; сердечник тот же (см. позиция *6*); *13*—конденсатор постоянной емкости 1 *мкф*; *14*—сопротивление мастичное 10 *kΩ*, 0,5 ватт; *15*—дроссель низкой частоты—8000 витков, ПЭ—0,11 *мм*; сердечник тот же (см. позиция *6*); *16*, *17*—конденсатор электролитический 10 *мкф*, 400 вольт; *18*—лампа СО-243 (2Н-1); *19*—трансформатор силовой, $W_I = 1980$ витков с отводом от 1080 и 990, ПЭ—0,2—0,25 *мм*; $W_{II} = 2340 \times 2$, ПЭ—0,12 *мм*; $W_{III} = 18$ витков, ПЭ—0,3 *мм*; $W_{IV} = 56$ витков, ПЭ—0,6 *мм*; сечение сердечника трансформатора 6 *см*²; железо Ш-19; 20—предохранитель плавкий, 0,5 ампера; *21*—переключатель сети на три положения; *22*—выключатель сети.

В настоящее время известно очень много схем ламповых генераторов. Нами описываются две схемы генераторов, которые могут быть рекомендованы для измерения электропроводности. На рис. 103 дана схема одноступенного лампового генератора с трехсеточной лампой 6ф6.

Колебательный контур, состоящий из вторичной обмотки трансформатора *Тр-1* и параллельно включаемых к ее концам конденсаторов, включен через разделительный конденсатор в цепь *сетка — катод*. Первичная обмотка трансформатора включена в цепь экранирующей сетки лампы, выполняющей в данном случае роль анода трехэлектродной лампы. На экранирующую сетку напряжение подается несколько меньшим, чем на анод, излишек его гасится сопротивлением *14*.

В анодную цепь пентода включен выходной трансформатор *Тр-2*, к вторичной обмотке которого присоединяется внешняя нагрузка, например измеритель-

ный мостик. Частоту колебаний можно регулировать путем изменения величины емкости конденсатора в колебательном контуре.

В последнее время в измерительной технике широкое распространение получил так называемый транзитронный генератор с применением пентагрида 6А8 (пятисеточной лампы). Эта схема относится к числу наиболее совершенных

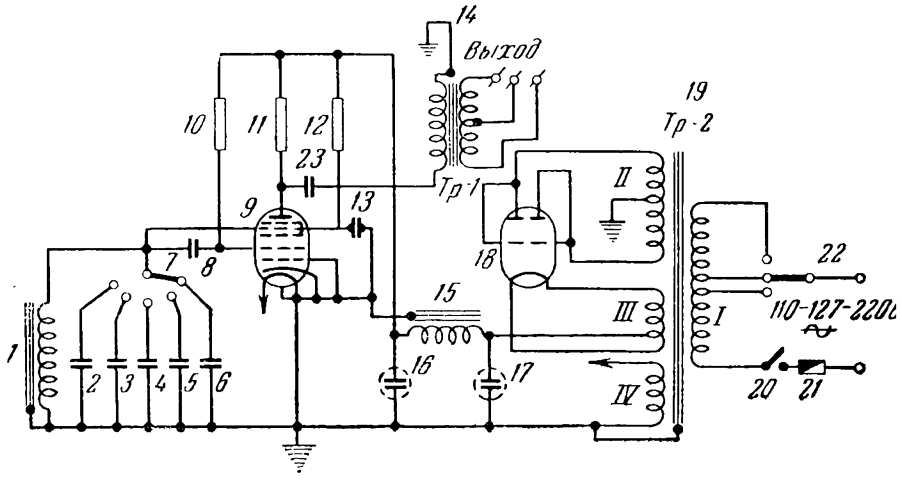


Рис. 104. Принципиальная схема транзитронного генератора:

1—дроссель низкой частоты 6000 витков, ПЭ—0,11 *мм*; сечение сердечника 4 *см*²; *2, 3, 4, 5, 6*—конденсаторы постоянной емкости, подбираются опытным путем в пределах 300—10 000 *мкмкф*; *7*—переключатель на пять положений; *8*—конденсатор постоянной емкости 0,01 *мкф*; *9*—лампа 6А8; *10*—сопротивление мастичное 60 kΩ, 0,05 ватт; *11*—то же, 10 kΩ; *12*—то же, 90 kΩ; *13—23*—конденсатор постоянной емкости 0,1 *мкф*; *14*—трансформатор выхода, W_I = 2850 витков, ПЭ—0,12 *мм*; W_{II} = 90 витков с отводом от 30 витков, ПЭ—0,6 *мм*; сечение сердечника 4 *см*²; *15*—дроссель фильтра, 8000 витков, ПЭ—0,11 *мм*; сечение сердечника 4 *см*²; *16, 17*—конденсаторы электролитические 10 *мкф* × 400 вольт; *18*—лампа СО-243 (2Н-1); *19*—трансформатор силовой, W_I = 1980 витков с отводами от 1080 и 990 витков, ПЭ—0,2—0,25 *мм*; W_{II} = 1 230 002 витков, ПЭ—0,12 *мм*; W_{III} = 18 витков, ПЭ—0,30 *мм*; W_{IV} = 56 витков, ПЭ—0,4 *мм*; сечение сердечника 6 *см*²; железо Ш-19; *20*—выключатель напряжения сети; *21*—предохранитель плавкий, 0,5 ампера; *22*—переключатель сети на три положения.

схем самовозбуждающихся генераторов. Транзитронный генератор прост в изготовлении и налаживании, отличается от всех других повышенной стабильностью в работе. Принципиальная схема и данные деталей транзитронного генератора приведены на рис. 104 В этой схеме для самовозбуждения генератора используются свойства многосеточных ламп, рассмотрение которых выходит за пределы настоящего руководства.

При одновременной работе группы студентов в одной лаборатории нецелесообразно иметь несколько отдельных генераторов, так как это увеличивает расходы на оборудование и загромождает рабочее место.

Можно рекомендовать применение установки (рис. 105), имеющей первичный генератор с рядом фиксированных частот, собранный на лампе 6а8, и несколько усилительных одноступенных блоков на лампах 6с5. Напряжение звуковой частоты от генератора, через разделительные конденсаторы, поступает одновременно на сетку лампы каждого усилительного каскада. В анодные цепи включены выходные понижающие трансформаторы. Вторичные обмотки транс-

форматоров секционированы и имеют отводы для включения сопротивлений порядка 5—10—15 омов. Напряжение звуковой частоты на зажимах мостика будет соответственно равиым 0,6—1,2 и 1,8 вольта.

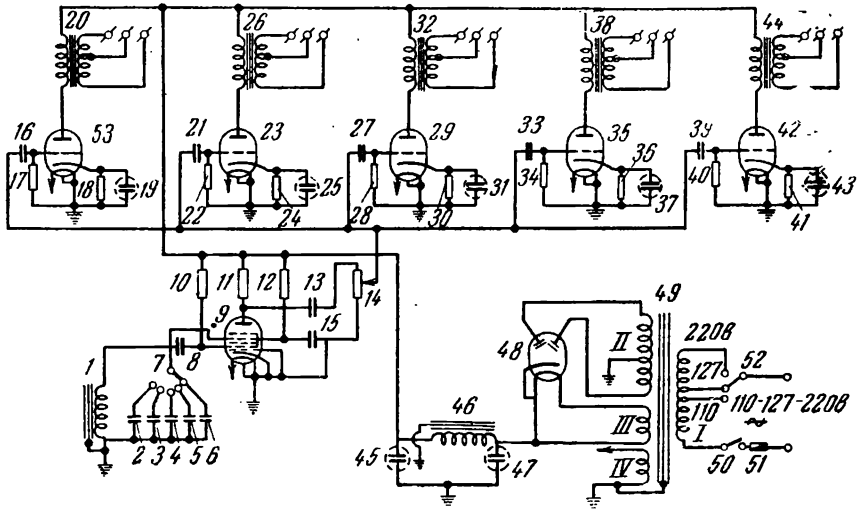


Рис. 105. Принципиальная схема установки для групповых измерений:

1—дроссель звуковой частоты 6000 витков, ПЭ—0,11 *мм*; сечение сердечника 4 *см*²; *2, 3, 4, 5, 6*—конденсаторы постоянной емкости 300—10 000 *мкмф* подбираются опытным путем при градуировке генератора; *7*—переключатель на пять положений; *8*—конденсатор постоянной емкости 0,01 *мкф*; *9*—лампа 6А8; *10*—сопротивление мастичное 60 *кΩ*, 0,5 ватта; *11*—то же, 10 *кΩ*, 1 ватт; *12*—то же, 90 *кΩ*, 0,5 ватта; *13*—конденсатор постоянной емкости 0,1 *мкф*; *15*—сопротивление переменное 0—100 кΩ, 1 ватт; *15*—конденсатор постоянной емкости 0,1 *мкф*; *16, 21, 27, 33, 39*—конденсаторы постоянной емкости 0,01 *мкф*; *17, 22, 28, 34, 40*—сопротивления мастичные 500 *кΩ*, 0,25 ватта; *18, 24, 30, 36, 41*—сопротивление проволочное 800 Ω; *19, 25, 31, 37, 43*—конденсаторы электролитнческие 10 *мкф*, 20 вольт; *20, 25, 32, 38, 44*—трансформаторы выхода W_I =2850 витков, ПЭ—0,12 *мм*; W_{II} =90 витков с отводом от 30 витков, ПЭ—0,6 *мм*: *23, 29, 35, 42, 53*—лампы 6С5; *45, 47*—конденсаторы электролитические 16 *мкф*; 400 вольт; *45*—дроссель низкой частоты 5000 витков, ПЭ—0,20 *мм*; сечение сердечника 6 *см*²; железо Ш-19; *48*—лампа 5Ц4С; *49*—трансформатор силовой W_I =1320 витков с отводом от 600 и 550 витков, ПЭ—0,4—0,5 *мм*; W_{II} =2×1620 витков, ПЭ—0,2 *мм*; W_{III}=30 витков, ПЭ—0,1 *мм*; W_{IV} =39 витков, ПЭ—1 *мм*; сечение сердечника 10 *см*², железо Ш-25; *50*—выключатель напряжения сети; *51*—предохранитель плавкий 0,5 ампера; *52*—переключатель на три положения.

В цепи накала каждого усилительного каскада имеются выключатели (на схеме не показаны), позволяющие включать или выключать тот или другой блок, в зависимости от потребности.

Ламповое реле

Для поддержания заданного температурного режима в термостате, снабженном электроподогревателем, широкое применение получило ламповое реле. Принципиальная схема наиболее простого и в то же время надежного в работе лампового реле изображена на рис. 106.

В установке принята трехэлектродная лампа УО-186. Между анодом и катодом лампы последовательно включены вторичная (анодная) обмотка трансформатора и катушка электромагнитного реле. Питание трансформатора осуществляется переменным током 127 вольт. Трансформатор рассчитан так, что

во вторичной (анодной) обмотке индуктируется переменный ток напряжением 140 вольт, а в обмотке для накала катода лампы — 4 вольта.

Принцип работы лампового реле следующий. При включении реле в сеть в лампе будет происходить выпрямление переменного тока, получаемого ею от анодной обмотки трансформатора. Выпрямленный пульсирующий ток будет

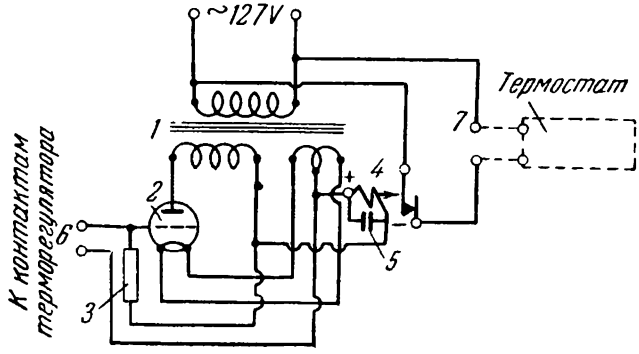


Рис. 106. Принципиальная схема лампового реле:

1—силовой трансформатор, W_I —2500 витков, ПЭ—0,25 *мм*; W_{II} =3000 витков, ПЭ—0,12 *мм*; W_{III} =80 витков с отводом от 40 витков, ПЭ—0,6 *мм* (сечение сердечника 3 *см*²; железо Ш-16); *2*—электронная лампа УО-186; *4*—сопротивление мастичное 0,2 Ω, 0,25 ватта; *4*—реле телефонное 3000 омов с двумя пружинами; *5*—конденсатор постоянной емкости 0,25—0,5 *мкф*; *6*—контакты для присоединения проводов от терморегулятора; *7*—контакты для присоединения проводов от термостата.

проходить через катушку электромагнитного реле, вторичную обмотку трансформатора и лампу. Сила анодного тока, проходящего через цепь, будет равна:

$$i_a = \frac{U_a}{R_i + r_1 + r_2}$$

где i_a — сила анодного тока в цепи;

U_a — напряжение источника питания анода;

R_i — внутреннее сопротивление лампы постоянному току;

r_1 — сопротивление катушки реле;

r_2 — сопротивление вторичной обмотки трансформатора.

Величина r_2 много меньше сопротивлений R_i и r_1, и ею можно пренебречь. Тогда уравнение примет вид:

$$i_a = \frac{U_a}{R_i + r_1}$$

Сопротивление лампы R зависит от потенциала сетки. При значительном отрицательном потенциале на сетке сопротивление лампы велико. В этом случае, согласно последнему уравнению, сила анодного тока мала. Наоборот, если потенциал сетки будет равен нулю, то сопротивление лампы уменьшится, а сила анодного тока резко возрастет.

Согласно схеме (рис. 106) при замкнутых контактах терморегулятора потенциал на сетке будет равен нулю по отношению к катоду. При этом, очевидно, в цепи анода пойдет ток значительной силы, электромагнитное реле сработает и выключит нагрев термостата. При разомкнутых контактах терморегулятора на сетку автоматически подается отрицательный потенциал по отношению к катоду порядка 30 *в*. Сопротивление лампы резко возрастает, сила

анодного тока падает и окажется недостаточной для создания необходимого усилия на якоре, чтобы удержать контакты электромагнитного реле в разомкнутом состоянии. Нагрев термостата прекратится.

Так как питание катушки электромагнитного реле осуществляется пульсирующим током без сглаживающих фильтров, то может появиться дребезжание якоря, что приводит к обгоранию контактов.

Для устранения этого недостатка рекомендуется следующее:

1) Параллельно обмотке катушки реле включить бумажный кондеисатор постоянной емкости 0,25—0,5 микрофарады.

2) Отрегулировать натяжение противодействующей пружины якоря электромагнитного реле так, чтобы незначительное изменение силы анодного тока не вызывало изменений в положении якоря.

3) Напряжение вторичной обмотки (анодной) трансформатора не должно превышать 140—150 вольт, в противном случае величина сопротивления катушки реле 4 000 омов окажется недостаточной, а сеточные токи лампы нежелательно возрастут.

4) Если в ламповом реле будет применено телефоиное электромагнитное реле, то рабочую площадь контактов, размыкающих цепь нагрузки, целесообразно увеличить до 3—4 *мм*^{2} путем прикрепления платиновых пластинок указанного размера.

Опыт показывает, что хорошо изготовленное и отрегулированное ламповое реле работает бесперебойно в течение многих лет.

Ламповый потенциометр

Принципиальная схема одного из ламповых потенциометров приведена на рис. 107. В потенциометре применена лампа металлической серии типа 6V6-С (6П2).

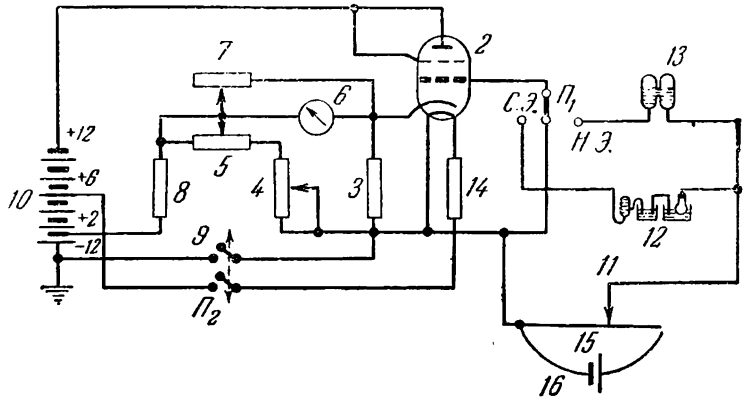


Рис. 107. Принципиальная схема лампового потенциометра:

1—переключатель $П_1$ на три положения (телефонный ключ типа И-6 пружин); *2*—лампа тетрод 6V6-С (6П2); *3*—сопротивление проволочное 1400 омов; *4*—сопротивление проволочное переменное 0,15 ома; *5*—сопротивление проволочное переменное 0—300 омов; *6*—гальванометр нулевой стрелочный; *7*—сопротивление шунт-гальванометра (0—100 омов); *8*—сопротивление проволочное 300 омов; *9*—выключатель питания прибора $П_2$; *10*—батарея питания прибора 12 вольт; *11*—контакт для подключения общего провода (нормального элемента и стеклянного электрода); *12*—стеклянный электрод; *13*—нормальный элемент; *14*—сопротивление проволочное 1,5 ома; *15*—мостик; *16*—двухвольтовый аккумулятор.

В схеме прибора анод лампы соединен вместе с экранирующей сеткой, т. е. лампа используется как триод. Источником тока для питания лампового потенциометра является 12-вольтовая батарея. Часть батареи, от которой питается

цепь накала лампы, должна быть составлена из аккумуляторов емкостью 40—80 ампер-часов. Вторая часть батареи (6 вольт) для питания анодной цепи может быть собрана из аккумуляторов меньшей емкости или отдельных сухих элементов типа БНС-100.

Принцип работы потенциометра кратко заключается в следующем. При замыкании контактов переключателя $П_2$ включается накал лампы от части общей батареи, при этом минус анодной батареи присоединяется через сопротивление *3* к катоду лампы. Если сетку лампы при помощи переключателя $П_1$ присоединить к минусу анодной батареи (—12 вольт), то после разогрева катода в лампе появляется анодный ток, называемый током покоя.

Нагрузкой лампы является сопротивление *3* (1400 омов). Ток покоя, равный 0,55 миллиампера, проходя через сопротивление *3*, создает на нем падение напряжения анодной батареи (0,77 вольта). Из схемы видно, что гальванометр в ламповом потенциометре включен одним концом к катоду — верхвему концу сопротивления *3* и через сопротивления *5* и *4* к нижнему концу.

Допустим, что сопротивление *8* в схеме отсутствует, тогда к гальванометру будет приложено напряжение 0,77 вольта, в силу чего стрелка гальванометра мгновеино отклонится (сетка лампы включеиа к минусу анодной батареи), и ее невозможно будет установить иа нуль.

Для устранения действия начального анодного тока лампы, от части общей батареи (2 вольта) через сопротивление *8* на гальванометр подается встречное компенсирующее напряжение. Изменяя величину переменных сопротивлений *4—5*, можно скомпенсировать начальный анодный ток и установить стрелку гальванометра на нуль. Сопротивление *7* является шунтом гальванометра.

Если движок переключателя $П_1$ перевести в положение *Н. Э.*, то потенциал сетки изменяется, анодный ток увеличится и стрелка гальванометра резко отклонится.

Перемещая движок, на реохорде *15* находят точку компенсации, при которой стрелка гальванометра снова установится на нуль. После этого ручку переключателя переводят на контакт *С. Э.* (стеклянный электрод), соединяющий сетку лампы с анодом в элементе со стеклянным электродом, и вновь находят точку компенсации. Из соотношения плеч на мостике вычисляют э. д. с. исследуемого элемента.

Режим работы лампы выбран таким, при котором сеточные токи практически отсутствуют и поляризация стеклянного электрода исключена.

Прибор требует высококачественного монтажа и хорошей изоляции контактов и проводов, поэтому приводим краткие сведения о конструктивной части потенциометра.

Монтаж вспомогательных цепей потенциометра выполняется проводом ПРВРМ в хлорвиниловой изоляции. Сеточный провод к ключу *1* и цепи от ключа к зажимам стеклянного электрода и нормального элемента выполнены проводом «Магнето» на 15 киловольт с панцырным заземленным экраном. Все зажимы смонтированы на панелях из пертинакса или текстолита толщиной 6—8 *мм*. Сопротивления должны быть проволочные, хорошего качества. Собирается прибор на алюминиевом шасси, что исключает воздействие внешних электростатических полей на электроды лампы и сеточную коммутацию.

Косвенный нагрев катода лампы 6V6-С позволяет батарею накала использовать одновременно как анодную. Чувствительность прибора может быть значительно повышена увеличением напряжения анодной батареи.

III. ТАБЛИЦЫ

1. Величины M_n

(Для вычисления константы равновесия по методу Темкина — Шварцмана)

$$M_0 = \ln \frac{T}{298{,}2} + \frac{298{,}2}{T} - 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298{,}2^{n+1}}{(n+1)\,T} - \frac{298{,}2^n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0)$$

$t°$ C	T	$10^3 \frac{1}{T}$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^{+5}$
0	273,2	3,6609	0,0040	0,0011	0,0003	0,0047
25	298,2	3,3539	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
50	323,2	3,0944	0,0032	0,0010	0,0003	0,0034
100	373,2	2,6798	0,0234	0,0075	0,0024	0,0227
150	423,2	2,3631	0,0547	0,0185	0,0063	0,0491
200	473,2	2,1134	0,0919	0,0324	0,0115	0,0769
250	523,2	1,9115	0,1322	0,0484	0,0180	0,1040
300	573,2	1,7447	0,1737	0,0660	0,0257	0,1295
350	623,2	1,6047	0,2156	0,0848	0,0344	0,1530
400	673,2	1,4855	0,2573	0,1044	0,0442	0,1745
450	723,2	1,3828	0,3006	0,1249	0,0549	0,1943
500	773,2	1,2934	0,3385	0,1459	0,0666	0,2123
550	823,2	1,2148	0,3777	0,1674	0,0792	0,2288
600	873,2	1,1453	0,4160	0,1893	0,0927	0,2439
650	923,2	1,0832	0,4532	0,2116	0,1072	0,2578
700	973,2	1,0275	0,4893	0,2341	0,1225	0,2706
750	1023,2	0,97736	0,5254	0,2569	0,1387	0,2824
800	1073,2	0,93183	0,5586	0,2798	0,1557	0,2933
850	1123,2	0,89034	0,5917	0,3030	0,1737	0,3035
900	1173,2	0,85240	0,6240	0,3263	0,1925	0,3129
950	1232,2	0,81756	0,6552	0,3498	0,2121	0,3216
1000	1273,2	0,78545	0,6858	0,3733	0,2326	0,3299
1050	1323,2	0,75577	0,7155	0,3970	0,2540	0,3375
1100	1373,2	0,72825	0,7444	0,4208	0,2762	0,3447
1150	1423,2	0,70266	0,7725	0,4446	0,2993	0,3514
1200	1473,2	0,67881	0,7999	0,4686	0,3232	0,3578
1250	1523,2	0,65653	0,8267	0,4926	0,3480	0,3638
1300	1573,2	0,63566	0,8527	0,5167	0,3736	0,3694
1350	1623,2	0,61608	0,8782	0,5408	0,4001	0,3748
1400	1673,2	0,59767	0,9031	0,5650	0,4274	0,3798
1450	1723,2	0,58033	0,9272	0,5892	0,4556	0,3846
1500	1773,2	0,56396	0,9510	0,6135	0,4845	0,3892
1550	1823,2	0,54850	0,9732	0,6378	0,5144	0,3935
1600	1873,2	0,53386	0,9968	0,6622	0,5450	0,3976
1650	1923,2	0,51998	1,0168	0,6865	0,5766	0,4016
1700	1973,2	0,50680	1,0408	0,7110	0,6089	0,4053
1750	2023,2	0,49428	1,0598	0,7354	0,6421	0,4089
1800	2073,2	0,48236	1,0830	0,7599	0,6761	0,4123
1850	2123,2	0,47100	1,1034	0,7844	0,7110	0,4156
1900	2173,2	0,46016	1,1235	0,8089	0,7467	0,4187
1950	2223,2	0,44981	1,1432	0,8334	0,7833	0,4217
2000	2273,2	0,43992	1,1616	0,8580	0,8206	0,4246

2. Коэффициенты в формуле для зависимости C_p газов от температуры (300—2000° К)

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \ (кал/моль \cdot град)$$

Газ	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
H_2	6,88	0,066	+ 0,279
N_2	6,30	1,819	— 0,345
O_2	6,26	2,746	— 0,770
Cl_2	8,28	0,56	—
Br_2	8,42	0,974	— 0,356
CO	6,25	2,091	— 0,459
NO	6,21	2,436	— 0,612
H_2O	6,89	3,283	— 0,343
H_2S	6,48	5,558	— 1,204
SO_2	8,12	6,828	— 2,103
CO_2	6,85	8,533	— 2,475
NH_3	5,92	8,965	— 1,764
CH_4	3,38	17,905	— 4,188
HCl	6,73	0,433	+ 0,37
HBr	6,58	0,955	+ 0,158
SO_3	6,08	23,54	— 9,69

3. Стандартные теплоты образования (теплосодержания) ΔH^0_{298}, работы образования ΔZ^0_{298} и абсолютные энтропии S^0_{298} в стандартном состоянии (при 25 °С и 1 *ат*)

Вещество	Агрегатное состояние	ΔH^0_{298}, ккал/моль	ΔZ^0_{298}, ккал/моль	S^0_{298}, кал/моль·град
А. Простые вещества				
H_2	г	0	0	31,23
O_2	»	0	0	49,02
C графит	тв.	0	0	1,36
N_2	г	0	0	45,79
Cl_2	»	0	0	53,31
Br_2	»	7,59	0,76	58,63
Br_2	ж	0	0	36,8
S ромбич.	тв.	0	0	7,64

Продолжение

Вещество	Агрегатное состояние	ΔH^0_{298}, ккал/моль	ΔZ^0_{298}, ккал/моль	S^0_{298}, кал/моль·град
Б. Неорганические соединения				
H_2O	г	−57,801	−54,629	45,10
H_2O	ж	−68,318	−56,681	16,71
HCl	г	−22,03	−22,74	44,66
HBr	»	− 8,31	−12,50	47,48
HJ	»	+ 6,50	+ 0,46	49,4
HCN	»	+30,90	+28,51	48,2
H_2S	»	− 4,80	− 7,83	49,2
NH_3	»	−11,04	− 3,94	45,95
N_2O	»	+19,47	+24,77	52,58
NO	»	+21,53	+20,10	50,3
NO_2	»	+ 7,96	+12,28	57,5
N_2O_4	»	+ 2,24	+23,44	72,7
CO	»	−26,393	−32,778	47,28
CO_2	»	−94,030	−94,242	51,09
SO_2	»	−70,94	−71,6	59,0
SO_3	»	−94,93	−88,48	61,24
В. Органические соединения				
CH_3OH	г	−48,10	−38,79	57,04
CH_3OH	ж	−57,02	−39,73	30,3
C_2H_5OH	г	−54,24	−39,93	66,45
C_2H_5OH	ж	−66,34	−41,75	38,4
CH_3COCH_3	г	−51,79	−36,4	70,72
CH_3COCH_3	ж	−56,2	−37,15	47,8
C_6H_6	г	+19,82	+30,85	64,34
C_6H_6	ж	+11,72	+29,68	41,11
C_5H_5N	г	+29,09	+40,72	68,6
C_5H_4N	ж	+18,85	+38,2	42,8
$C_6H_5CH_3$	г	+11,95	+29,23	76,42
$C_6H_5CH_3$	ж	+ 2,86	+27,3	52,4

4. Подвижность ионов при бесконечном разбавлении при 18°

Катион	$l_к$	Температурный коэффициент	Анион	$l_а$	Температурный коэффициент
H^+	318	0,0154	OH^-	174	0,0180
Na^+	43,6	0,0244	Cl^-	65,6	0,0216
K^+	64,6	0,0217	Br^-	67	0,0215
NH_4^+	64	0,0222	J^-	66,5	0,0213
Ag^+	54	0,0229	NO_3^-	61,8	0,0205
$^1/_2 Mg^{++}$	45	0,0256	CNS^-	56,6	0,0221
$^1/_2 Ca^{++}$	51	0,0247	CH_3COO^-	35	0,0238
$^1/_2 Ba^{++}$	55	0,0239	$HCOO^-$	47	—
$^1/_2 Zn^{++}$	46	0,0254	$^1/_2 SO_4^{--}$	68	0,0227
$^1/_2 Cd^{++}$	46	0,0245	$^1/_2 CrO_4^{--}$	72	—
$^1/_2 Cu^{++}$	46	—	$^1/_2 CO_3^{--}$	70	0,0270
$^1/_2 Pb^{++}$	61	0,0240			
$^1/_2 Co^{++}$	43	—			
$^1/_3 Fe^{+++}$	61	—			
$^1/_3 Al^{+++}$	40	—			

5. Удельная электропроводность водных растворов KCl (в $ом^{-1}$ $см^{-1}$)

Температура °C	Концентрация, *г-экв/л*			Температура °C	Концентрация, *г-экв/л*		
	1/10	1/50	1/100		1/10	1/50	1/100
15	0,01048	0,002243	0,001147	21	0,01191	0,002553	0,001305
16	0,01072	0,002294	0,001173	22	0,01215	0,002606	0,001332
17	0,01095	0,002345	0,001199	23	0,01239	0,002659	0,001359
18	0,01119	0,002397	0,001225	24	0,01264	0,002712	0,001386
19	0,01143	0,002449	0,001251	25	0,01288	0,002765	0,001413
20	0,01167	0,002501	0,001278				

6. Давление паров воды для различных температур (в *мм* рт. ст.)

Температура, °C	Десятые доли градуса									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	12,783	12,870	12,953	13,037	13,121	13,205	13,290	13,375	13,461	13,547
16	13,634	13,721	13,809	13,897	13,987	14,076	14,166	14,256	14,347	14,438
17	14,530	14,622	14,715	14,809	14,903	14,997	15,092	15,188	15,284	15,380
18	15,477	15,575	15,673	15,772	15,871	15,971	16,071	16,171	16,272	16,374
19	16,477	16,581	16,685	16,789	16,894	16,999	17,105	17,212	17,319	17,427
20	17,535	17,644	17,753	17,863	17,974	18,085	18,197	18,309	18,422	18,536
21	18,650	18,765	19,880	18,996	19,113	19,231	19,349	19,468	19,587	19,707
22	19,827	19,948	20,070	20,193	20,316	20,440	20,565	20,690	20,815	20,941
23	21,068	21,186	21,324	21,453	21,583	21,714	21,845	21,977	22,110	22,243
24	22,377	22,512	22,648	22,785	22,922	23,060	23,198	23,337	23,476	23,616

7. Нормальные электродные потенциалы при 25°

Электрод	Нормальный потенциал в вольтах	Электрод	Нормальный потенциал в вольтах	Электрод	Нормальный потенциал в вольтах
$Zn \mid Zn^{++}$ . .	— 0,762	$Sn \mid Sn^{++}$ . .	— 0,136	$Cu \mid Cu^{++}$ . .	+ 0,344
$Fe \mid Fe^{++}$ . .	— 0,441	$Pb \mid Pb^{++}$ . .	— 0,122	$Ag \mid Ag^{+}$ . .	+ 0,798
$Cd \mid Cd^{++}$ . .	— 0,401	$(Pt)\,H_2 \mid H^{+}$.	0,000	$Hg \mid Hg^{++}$ . .	+ 0,860

8. Плотность воды при различных температурах *

Температура °С	Десятые доли градуса									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	0,999126	111	096	081	065	050	034	018	002	*986
16	0,998970	953	937	920	904	887	870	853	836	819
17	801	784	766	749	731	713	695	677	659	640
18	622	603	585	566	547	528	509	490	471	451
19	432	412	392	372	352	332	312	292	271	251
20	230	210	189	168	147	126	105	083	062	040
21	019	*997	*975	*953	*931	*909	*887	*864	*842	*819
22	0,997797	774	751	728	705	682	659	635	612	588
23	565	541	517	493	469	445	421	396	372	347
24	323	298	273	248	223	198	173	147	122	096
25	071	045	019	*994	*968	*941	*915	*889	*863	*836
26	0,996810	783	756	730	703	676	648	621	594	567
27	539	512	484	456	428	400	372	344	316	288
28	259	231	202	184	145	116	087	058	029	000
29	0,995971	941	912	882	853	823	793	763	733	703
30	673	643	613	582	552	521	491	460	429	398

* Звездочка слева от цифры показывает, что третий третичный знак уменьшился на одну единицу.

IV. НОМОГРАММЫ *

ПОЯСНЕНИЯ К ПОЛЬЗОВАНИЮ НОМОГРАММАМИ

Во всех номограммах приведены схемы пользования.

Условные обозначения:

черный треугольник означает исходиую величину;

черный кружок означает засекаемую на вспомогательных шкалах промежуточную точку;

белый кружок означает искомую величину.

Расположение черных треугольников и белых кружков относительно шкал указывает, с какой стороны на шкалах номограммы следует засекать данные величины.

Стрелки вдоль линий, соединяющих засекаемые величины, указывают направление и последовательность перехода от одних шкал к другим.

Цифры, помещенные в кружках, указывают последовательность, в которой на шкалы номограммы следует накладывать линейку.

* Номограмма I заимствована из книги „Номограммы пересчета концентраций" Г. В. Виноградова (Госхимиздат, 1948) номограммы II, III, IV и V—из книги „Атлас номограмм по физической химии" Г. В. Виноградова и А. И. Красильщикова (ОНТИ, 1940).

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
21	8 сверху	Для температур замерзания	Для температур замерзания раствора
30	3 сверху	43,83	44,13
34	15 снизу	и миллиметрах	в миллиметрах
40	1 снизу	четвертого	третьего
72	3 снизу	$\frac{l_0}{l-l_0}$	$\frac{l_0}{1-l_0}$
100	22 сверху	t_1	t
108	4 снизу	безвариантной	одновариантной
109	5 сверху	одновариантный	безвариантный
128	9 снизу	температура последнего	температура кристаллизации последнего
154	11 сверху	$=\frac{E}{L}$	$I=\frac{E}{L}$
178	5 снизу	$\frac{\Delta H}{hF}$	$-\frac{\Delta H}{nF}$
223	7 снизу	Ag	AgCl
248	4 сверху	μ^2	μ_2^2
257	11 сверху	$\frac{n_i-1}{n_i^2+2}\cdot\frac{1}{d_i}$	$\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\cdot\frac{1}{d_1}$
288	Сноска под табл. 8	третичный	десятичный

Зак. 3648. Практикум по физической химии.