

И. Д. ЮДИН

**ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, КАК ИДЕАЛЬНО  
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 15 III 1939)

Исследованию идеально концентрированных растворов посвящены работы (1-5).

Различными авторами даются разного рода уравнения, выражающие свойства идеально концентрированных растворов, так например Нернст дает уравнение:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = A, \quad (I)$$

где  $Q$ —тепловой эффект разведения при прибавлении одного грамма воды к бесконечно большому количеству раствора с концентрацией  $N$  молей воды на один моль растворенного вещества,  $P_1$  и  $P_2$ —соответственно упругость пара 1-го и 2-го раствора.

Броншted предлагает уравнение вида:

$$\frac{dU}{dN} = \frac{dA}{dN}, \quad (II)$$

где  $U$  Броншted называет дифференциальной теплотой разведения. Этим уравнением Броншted подчеркивает, что существует равенство между  $U$  и  $A$  только в одной точке.

Вревский и Никольский предлагают неравенство

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_1} > A'_2 - A'_1, \quad (III)$$

где  $A'_2 = RT \ln \frac{P_0}{P_2}$ ,  $A'_1 = RT \ln \frac{P_0}{P_1}$ ,  $P_0$ —упругость пара чистой воды.

В работах вышеназванных авторов были подвергнуты исследованию растворы  $H_2SO_4$ ; хотя Румелин и Катц исследовали и растворы фосфорной кислоты, но их данные являются противоречивыми.

Это обстоятельство побудило нас заняться дополнительным исследованием растворов  $H_3PO_4$ . Кроме того постановка такой работы была интересна еще и потому, что она, по нашему мнению, показывает один из возможных путей, как практически можно проверить 3-й закон термодинамики (Бартло-Нернста), одну из общих формулировок которого дал акад. В. А. Кистяковский (6).

В качестве величины, по которой можно было бы полностью характеризовать изменение общей энергии системы, была выбрана дифференциаль-

ная теплота разведения, т. е. тепловой эффект, получающийся при прибавлении одного грам-моля воды к бесконечно большому количеству раствора. В своей работе мы придерживались принципа Нернста и Ормана (7), Рот и Грау (8) и Румелина (9).

Прибором служил дифференциальный компенсационный калориметр, состоящий из двух одинаковых калориметрических сосудов\*. В термостат с двойными стенками вставлялись калориметрическая камера, имеющая внутри себя калориметрические сосуды, термоэлемент, нагреватели и мешалка. Взаимное расположение частей прибора видно из фиг. 1.

Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью до  $0.01^\circ$  с помощью ртутно-толуолового регулятора, сделанного по схеме Магнуса.

Перед опытом фосфорная кислота выдерживалась 2 часа в термостате при  $t^\circ 25^\circ$  и затем переносилась при помощи сифона в калориметры. Водное значение системы определялось электрическим способом (10). Нагревателем служила константановая проволока  $d=0.1$  мм, впаянная в стеклянный капилляр и согнутая в виде спирали по Ланге. Длина капилляра равна 40 см, сопротивление нагревателя равно 28 ом. Источником тока служила аккумуляторная батарея в 12 В. Нормальное сопротивление фирмы Сименс-Гальске равно 10 ом. В качестве нуль-инструмента служил зеркальный гальванометр фирмы Гартман-Браун. Время прохождения тока определялось контактным хронометром. Компенсатор питался током 0.01 А. Параллельно сопротивлению нагревателя включалось два мультипликатора, от части которых отбиралось нужное напряжение к компенсатору. Принимая во внимание плечи мультипликаторов и исходя из уравнения

$$Q = 0.2389 \frac{E^2}{R_1} t, \quad (IV)$$

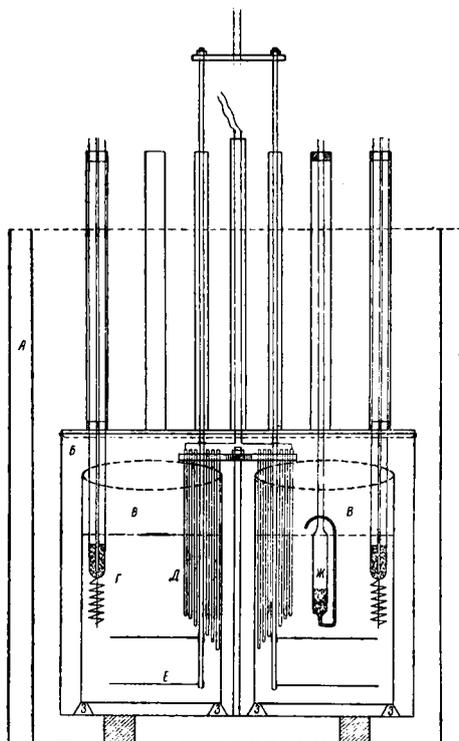
можно вывести уравнение:

$$Q = (e_1 e_2 A - e_1^2 B) t, \quad (V)$$

где  $e_1$  и  $e_2$ —напряжение на концах нагревателя и эталонного сопротивления,  $t$ —время в секундах,  $A$  и  $B$ —константы, зависящие от плеч мультипликаторов.

Проверка чувствительности системы термоэлементов показала, что 1 мм шкалы зеркального гальванометра в наших условиях соответствовал разности температур, равной  $0.00008^\circ$ . Для введения воды в калориметры мы пользовались методом Штейнвера (11).

\* Схема калориметра заимствована у Румелина.



Фиг. 1.—А—термостат, В—калориметрическая камера, В—калориметрические сосуды, Г—нагреватели, Д—термоэлемент, Е—мешалка, Ж—пипетка Штейнвера, З—эбонитовые подставки.

Определение теплового эффекта разведения делалось обычным термехимическим методом. Поправка на радиацию рассчитывалась по формуле Реньо-Пфаундлера (12). Проверка правильности показаний прибора производилась по серной кислоте. Работа рассчитывалась по формуле:

$$A = RT \ln \frac{P_0}{P_1} \quad (\text{VI})$$

Упругость пара раствора ( $P_1$ ) рассчитывалась по формуле параболы четвертого порядка (13):

$$P_1 = P_0 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4, \quad (\text{VII})$$

где  $x$  означает концентрацию раствора в процентах,  $a, b, c, d$ —константы. Средний процент ошибок при определении дифференциальных теплот разведения растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равен 1.06%,

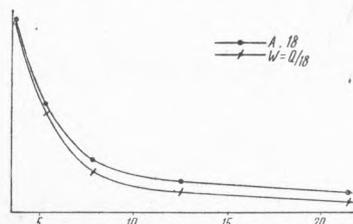
что не могло сказаться на кривой  $\frac{dQ}{dN} = f'(N)$

(фиг. 2).

Для сравнения дифференциальной теплоты разведения и максимальной работы, рассчитанных на моль воды, привожу таблицу и кривую (фиг. 2).

На кривой (фиг. 2) изображена зависимость теплоты разведения и максимальной работы растворов фосфорной кислоты от  $N$  при 25°, где  $N$ —число молей воды на один моль кислоты,  $P$ —упругость пара воды над раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  данной концентрации.

Кривые  $\frac{A}{18} = f^1(N)$  и  $\frac{Q}{18} = f'(N)$ , построенные на основании полученных нами данных, ложатся весьма близко друг от друга на протяжении всего исследованного нами интервала разведений.



Фиг. 2.—Теплота разведения и максимальная работа растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 25° (по данным автора).

| Концентр.<br>в % | $N$    | $P$    | $\frac{Q}{18}$ | $\frac{A}{18}$ | $\frac{Q}{18} - \frac{A}{18}$ |
|------------------|--------|--------|----------------|----------------|-------------------------------|
| 60               | 3.561  | 12.671 | 20.385         | 20.423         | 0.038                         |
| 50               | 5.273  | 16.730 | 10.474         | 11.503         | 1.029                         |
| 40               | 7.760  | 20.486 | 4.375          | 5.462          | 1.087                         |
| 30               | 12.530 | 21.464 | 2.217          | 3.297          | 1.080                         |
| 20               | 21.490 | 22.212 | 1.078          | 2.201          | 1.123                         |

Однако ни строгого параллелизма, ни слияния кривых не наблюдается. Для более слабых растворов, начиная от  $N=21.44$  до  $N=7.76$ , кривая  $\frac{A}{18} = f(N)$  находится выше кривой  $\frac{Q}{18} = f'(N)$  и постепенно приближается к кривой  $\frac{Q}{18} = f'(N)$ , переходя в область, где  $N=7.76$  уменьшается до  $N=3.56$ , — кривая  $\frac{A}{18} = f(N)$  быстрее приближается к кривой  $\frac{Q}{18} = f'(N)$  и наконец в точке, где  $N=3.56$ , обе кривые практически сливаются.

Аналогичная зависимость для  $H_2SO_4$  дана в работе Вревского и Никольского как по их данным, так и по данным Румелина и Бронштеда.

Поступило  
17 IV 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Nernst, Wied. Ann., **53**, 57 (1894); Theoret. Chem., 169 (1926); Nernst, ZS. f. Elektrochem., **20**, 153 (1914). <sup>2</sup> J. Brønsted, ZS. f. phys. Chem., **68**, 693 (1910); ZS. f. Elektrochem., **20**, 151 (1914). <sup>3</sup> G. Rümelin, ZS. f. Phys. Chem., **58**, 449 (1907). <sup>4</sup> J. R. Katz, ZS. f. Elektrochem., **17**, 800 (1911). <sup>5</sup> Вревский и Никольский, ЖРФХО, **59**, 77 (1927). <sup>6</sup> В. А. Кистяковский, ЖРФХО, **53**, 248 (1921). <sup>7</sup> Nernst u. Orthman, ZS. f. Phys. Chem., **135**, 199 (1928). <sup>8</sup> Roth u. Grau, ZS. f. anorganische Chem., **188**, 186 (1930). <sup>9</sup> G. Rümelin, *ibid.* <sup>10</sup> М. М. Попов и др., Методика определения теплоемкостей водяных растворов и теплот растворения солей. <sup>11</sup> Rümelin, ZS. f. phys. Chem., **58**, 450 (1907). <sup>12</sup> М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, 254 (1934). <sup>13</sup> И. А. Каблуков и К. И. Загвоздкин, Труды НИУ, вып. 110 (1933).