

Л.В. Писаржевский

**Свободная энергия
химической реакции и
растворитель**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Л11

Л11 **Л.В. Писаржевский**
Свободная энергия химической реакции и растворитель / Л.В. Писаржевский –
М.: Книга по Требованию, 2022. – 198 с.

ISBN 978-5-458-58639-9

ISBN 978-5-458-58639-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2022

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2022

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

Свободная энергія химической реакціи и растворитель.

(Изъ области измѣренія силъ химическаго средства.)

ВВЕДЕНІЕ.

Мѣрой соотношенія силъ средства является, какъ извѣстно, измѣненіе свободной энергіи.

Поэтому одна изъ важнѣйшихъ задачъ современной термохиміи, говоритъ В. Пернэтъ, состоитъ въ возможно точныхъ опредѣленіяхъ величины измѣненія свободной энергіи, связанной съ химическимъ процессомъ, въ томъ же объемѣ, въ какомъ произведено было изслѣдованіе измѣненій общей энергіи путемъ измѣренія тепловыхъ эффектовъ.

Не менѣе важно, какъ мнѣ кажется, также и опредѣленіе измѣненій свободной энергіи для одной и той же химической реакціи въ различныхъ растворителяхъ.

Если замѣна одного растворителя другимъ вліяетъ на величину измѣненія свободной энергіи химическаго процесса, то, слѣдовательно, и соотношеніе силъ средства, направляющее процессъ въ опредѣленную сторону, измѣняется въ зависимости отъ растворителя.

Если, далѣе, такое измѣненіе есть общее явленіе, то вопросъ о свободной энергіи (а слѣдовательно, и о величинѣ соотношенія силъ средства) химическаго процесса значительно усложняется.

Плывается необходимость либо опредѣлять величину измѣненія свободной энергіи какой-либо химической реакціи во всѣхъ тѣхъ растворителяхъ, въ какихъ она можетъ протекать, либо же отыскать общую зависимость между измѣненіемъ свободной энергіи и опредѣленными свойствами растворителя,—зависимость, дающую возможность вычислить въ каждомъ данномъ случаѣ не зависящее отъ растворителя измѣненіе свободной энергіи любого химического процесса.

Для отысканія такой общей зависимости необходимо прежде всего имѣть подъ руками по возможности большое количество опытныхъ данныхъ. Затѣмъ, нужно выяснитъ причины вліянія растворителя на величину измѣненія свободной энергіи.

Накопленію опытаго матеріала и выясненію причинъ этого вліянія и посвящено настоящее изслѣдованіе. Начато оно мною еще въ 1903 году.

Первая моя работа, посвященная этому вопросу, была напечатана въ 1904 г. на страницахъ Ж. Р. Ф. Х. Общ.

До настоящаго времени мною изучены девять реакцій въ сорока семи простыхъ и смѣшанныхъ растворителяхъ.

Часть этихъ изслѣдованій была опубликована въ Ж. Р. Ф. Х. Общ. и въ Z. f. ph. Ch., часть же впервые появится въ печати.

Въ то время, когда мною было начато опытное изученіе измѣненія силъ сродства въ зависимости отъ растворителя, область эта была очень мало затронута. Существовало, насколько мнѣ извѣстно, лишь четыре экспериментальныхъ работы, имѣющихъ отношеніе къ интересующему насъ вопросу.

Затѣмъ, въ теченіе послѣднихъ семи лѣтъ появилось въ этой области еще нѣсколько работъ.

Изложеніе и разборъ этихъ работъ читатель найдетъ въ первой „литературной части“ настоящаго изслѣдованія.

Литературная часть.

Насколько мнѣ извѣстно, первыя указанія относительно вліянія растворителя на предѣлъ (а слѣдовательно, и на величину измѣненія свободной энергіи) реакціи, встрѣчаются у П. А. Меншуткина ¹⁾.

Изслѣдуя скорость взаимодѣйствія между анилиномъ и уксусной кислотою, онъ нашелъ, что избытокъ одного изъ компонентовъ вліяетъ на предѣлъ.

При избыткѣ одного изъ реагирующихъ жидкихъ веществъ, это послѣднее будетъ растворителемъ.

Поэтому здѣсь, по справедливому заключенію П. А. Меншуткина, предѣлъ измѣняется вслѣдствіе измѣненія растворителя.

Наблюдавшееся измѣненіе предѣла было сравнительно небольшимъ, какъ это видно изъ слѣд. таблицы:

Число частицъ прибавлен. въ избыткѣ компонента на 1 часть другого.	Величина предѣла въ ‰ при избыткѣ анилина.	Величина предѣла въ ‰ при избыткѣ уксусн. к.	Теоретич. предѣлъ (1 частица анилина на 1 часть уксусн. к.
1	79.7	79.7	79.7
2	91.3	86.9	95
3	94.6	—	97.3
4	—	99.3	98.3
8	96.9	—	99.3

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. Общ. 1890 г. 402 стр.

Затѣмъ въ 1891 г. Гундаль указаль на измѣненіе степени диссоціаціи жидкой N_2O_4 въ зависимости отъ растворителя. Имъ была изучена ¹⁾ диссоціація въ слѣдующихъ растворителяхъ: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CCl_4 , CH_3Cl , CH_2Cl , CH_3CHCl_2 , C_6H_6 , C_6H_5Cl , C_6H_5Br , CH_2Br , C_2H_5Br , CH_2BrCH_2Br , $SiCl_4$, CS_2 , $C_2H_5O.OH$.

Онѣ наблюдалъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ очень большое измѣненіе степени диссоціаціи при замѣнѣ одного растворителя другимъ. При 10° степенъ диссоціаціи мѣнялась отъ 2·3—15·7, при 20° —отъ 4·6—26 и при 30° —отъ 8·5—52.

Въ 1896 г. Р. Лютеръ въ своей статьѣ, посвященной равновѣсію между металломъ и его іонами, приходитъ къ выводу, что упругость растворенія должна зависѣть отъ растворителя ²⁾.

Разсужденіе, путемъ котораго онъ пришелъ къ такому выводу, заключается въ слѣдующемъ.

Назовемъ $F_{мет.}$ — свободную энергію молекулы металла, находящагося въ соприкосновеніи съ растворомъ его іоновъ.

Тогда:

$$F_{мет.} = F^+ + RT \ln C + E_{\pi}.$$

Перенесемъ всю систему въ пространство, въ которомъ господствовать потенциалъ болѣе на α ; тогда свободная энергія одной молекулы катіона, а слѣдовательно и одной молекулы металла увеличится на E_{α} .

Мы видимъ отсюда, что свободная энергія молекулы металла (если послѣдняя находится въ соприкосновеніи со своими іонами) есть линейная функція потенциала окружающей среды и изображается формулой:

$$F_{мет.} = E_{\pi}.$$

Назовемъ свободную энергію молекулы металла, заряженнаго до потенциала 0, черезъ $F_{мет.}$; та же самая молекула, при потенциалѣ $\pi_{мет.}$ будетъ обладать свободной энергіей:

$$F_{мет.} = E_{\pi_{мет.}}$$

¹⁾ Gundall, Journ. Chem. Soc. (1891 г.) 59. 1076 и (1895 г.) 67. 794.

²⁾ R. Luther, Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht. Z. f. phys. Ch. 10 (1896 г.) 540.

Такъ какъ металлъ находится въ равновѣсїи съ растворомъ своихъ іоновъ, то

$$F_{\text{мет.}} + E\pi_{\text{мет.}} = RT \ln C^+ + F^+ + E\pi_{\text{раств.}}$$

Здѣсь C^+ — концентрація катиона и $F^+ + E\pi_{\text{раств.}}$ — свободная энергія одной молекулы катиона въ растворителѣ, заряженномъ до потенциала π , и F^+ — свободная энергія катиона одной молекулы металла съ пространственной концентраціей = 1 въ растворителѣ; потенциала 0.

Изъ приведеннаго уравненія слѣдуетъ, что

$$\pi_{\text{раств.}} - \pi_{\text{мет.}} = \frac{1}{E} (F_{\text{мет.}} - F^+ - RT \ln C^+).$$

$F_{\text{мет.}} - F^+$ имѣетъ простое значеніе и стоитъ въ близкомъ отношеніи къ такъ называемымъ электролитическимъ упругостямъ растворенія. Именно, если мы подставимъ въ предыдущее уравненіе $C = 1$, то

$$F_{\text{мет.}} - F^+ = E (\pi_{\text{раств.}} - \pi_{\text{мет.}}).$$

Слѣдовательно $\frac{F_{\text{мет.}} - F^+}{E}$ равно разности потенциаловъ между металломъ и растворомъ его іоновъ, имѣющихъ концентрацію, равную единицѣ.

Положимъ, что

$$F_{\text{мет.}} = RT \ln A$$

и

$$F^+ = RT \ln B,$$

тогда:

$$\pi_{\text{раств.}} - \pi_{\text{мет.}} = \pi = \frac{RT}{E} \ln \frac{A}{B/C}.$$

Величина $\frac{A}{B}$ родственная давленію растворенія, именно такая концентрація іоновъ, при которой между металломъ и электролитомъ не было бы никакой разности потенциаловъ.

Такъ какъ A есть свойственная металлу константа (независимо отъ растворителя), B же зависитъ отъ природы среды, то изъ этой формулы ясно, что упругость растворенія необходимымъ образомъ также должна зависеть отъ среды.

Из другой своей работы, вышедшей в 1898 г., Р. Лютеръ пришелъ къ заключенію, что при образованіи и разложеніи гидратовъ свободная энергія системы различна въ различныхъ растворителяхъ ¹⁾.

Изъ томъ же 1898 г. Лютеръ приводитъ вычисленіе константъ равновѣсія реакціи $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ въ различныхъ спиртоводныхъ растворахъ ²⁾.

Вычисленіе основано на извѣстномъ правилѣ В. Нернста, по которому отношеніе концентрацій веществъ (принимающихъ участіе въ длинной равновѣсной реакціи), растворенныхъ въ двухъ различныхъ растворителяхъ, можетъ быть замѣнено отношеніемъ ихъ растворимостей въ этихъ растворителяхъ ³⁾.

Вычисленія Р. Лютера приводятъ къ интересному выводу, что величина константы приведенной реакціи не должна быть одной и той же въ различныхъ спиртоводныхъ растворахъ, и что измѣненіе этой величины иногда очень велико.

Вопросомъ о вліяніи растворителя занимался также В. Куриловъ ⁴⁾ въ своей большой работѣ „Опытное изученіе химическихъ равновѣсій“.

Онъ провѣрилъ развитую В. Нернстомъ въ 1891—93 году теорію ⁵⁾, „состоящую существенно въ томъ, что, по величинѣ постоянной равновѣсія и по величинѣ коэффициентовъ распредѣленія реагирующихъ родовъ молекулъ по отношенію ко второму растворителю, возможно вычислить постоянную равновѣсія въ этомъ второмъ растворителѣ“.

Провѣрилъ онъ эту теорію на случаѣ реакціи между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой.

На работѣ В. Курилова намъ придется остановиться довольно подробно, чтобы дать себѣ отчетъ въ точности вычисленій по методу Нернста.

Разсмотримъ въ общемъ видѣ равновѣсіе



¹⁾ R. Luther. Z. ph. Ch. 26 (1898), 170.

²⁾ R. Luther. Z. ph. Ch. 26 (1898), 317.

³⁾ W. Nernst, Z. ph. Ch. 8 (1891), 110.

⁴⁾ В. Куриловъ. Записки Академіи Наукъ. Томъ VIII, № 4 (1899 г.)

⁵⁾ W. Nernst. Z. ph. Ch. 8 (1891), 188 и 9 (1892), 345.

Пусть въ яѣкоторомъ растворителѣ концентраціи AB , A и B въ состояніи равновѣсія будутъ соотвѣтственно равны: c , c_1 и c_2 ; тогда:

$$K = \frac{c_1 \times c_2}{c} \dots \dots \dots (I)$$

Въ другомъ растворителѣ концентраціи равновѣсія, положимъ, равны b , b_1 и b_2 ; тогда для этого растворителя:

$$K_1 = \frac{b_1 \times b_2}{b} \dots \dots \dots (II)$$

По закону распредѣленія между этими концентраціями въ первомъ и второмъ растворителѣ будетъ существовать соотношеніе:

$$\frac{c}{b} = k, \quad \frac{c_1}{b_1} = k_1 \quad \text{и} \quad \frac{c_2}{b_2} = k_2.$$

Раздѣливъ уравненіе I на II, получимъ:

$$\frac{K}{K_1} = \frac{k_1 \times k_2}{k}.$$

Переходя къ своей реакціи между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой В. Куриловъ обозначаетъ концентрацію реагирующихъ родовъ молекулъ β -нафтолпикрата черезъ NP , пикриновой кислоты—черезъ P и β -нафтола—черезъ N , съ соотвѣтствующими значками для бензольнаго раствора B , и для воднаго— W . Тогда, по предыдущему, получимъ для этого частнаго случая:

$$\frac{K_B}{K_W} \cdot \frac{[NP]_B}{[NP]_W} = \frac{[P]_B}{[P]_W} \cdot \frac{[N]_B}{[N]_W}.$$

Затѣмъ авторъ вычисляетъ величину $[NP]_W$, зная изъ опыта всѣ остальные величины уравненія, и провѣряетъ вычисленное такимъ путемъ значеніе для $[NP]_W$ опытнымъ путемъ.

Вычисленіе даетъ, что $[NP]_W = 4.7 \times 10^{-6}$ грамммолекулъ въ 100 куб. с. воднаго раствора.

Провѣрка этой вычисленной величины была произведена тремя способами.

1) Определеніе растворимости β -нафтолпикрата изъ разности въ содержаніи пикриновой кислоты въ насыщенномъ водномъ растворѣ въ равновѣсіи съ лежащими на днѣ пикриновой кислотой и β -нафтолпикратомъ и растворимостью чистой пикриновой кислоты.

Опыты показали, что „величина растворимости β -нафтолпикрата лежитъ въ предѣлахъ ошибки наблюденія“. Тѣмъ не менѣе авторъ находитъ, что „если здѣсь и нѣтъ количественнаго подтвержденія нашей теоріи, то все же полученный результатъ стоитъ въ полномъ соотвѣтствіи съ нею“.

2) Определеніе изъ разности между растворимостями, когда на днѣ лежатъ вѣсъ β -нафтолпикрата и β -нафтоль и когда на днѣ находится одинъ только β -нафтоль.

По этому методу получены числа: 7.9×10^{-6} и 8.6×10^{-6} .

„Эти числа, говоритъ авторъ, вычислены далеко не точно, но, очевидно, онѣ того же порядка, какъ и полученное нами теоретическое значеніе растворимости β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ“.

3) Определеніе на основаніи данныхъ для общей растворимости β -нафтолпикрата, при переменныхъ количествахъ составныхъ частей въ растворѣ.

По этому методу получено число: 8.25×10^{-6} , „что еще разъ,—говоритъ авторъ,—подтверждаетъ основное уравненіе теоріи“.

Сопоставляя вычисленное по методу Пернста значеніе для растворимости, т.-е. 4.7×10^{-6} съ числами, полученными авторомъ, т.-е. 7.9×10^{-6} и 8.6×10^{-6} (обѣ величины, по словамъ автора, вычислены далеко не точно) и 8.25×10^{-6} , мы можемъ сказать, что здѣсь получается лишь весьма приблизительное подтвержденіе основного уравненія теоріи.

Такими же, довольно приблизительно подтверждающими теорію, намъ кажутся и вычисления В. Пернста ¹⁾ (основанныя на опытахъ автора) степени распада пикрата, съ одной стороны, изъ растворимости пикрата въ бензолѣ, съ другой—изъ изслѣдованія равновѣсія при помощи определеній растворимости при избыткѣ одного или другого изъ компонентовъ. По первому методу получено число 0.83, по второму отъ 0.64—0.85.

¹⁾ Theoret. Chemie, 2. Auflage, 1898.

Сказанное станетъ еще яснѣе, если мы подставимъ въ выше-приведенное уравненіе найденную авторомъ величину для растворимости β —нафтолпикрата, т.-е. 8.25×10^{-6} и вычислимъ константу равновѣсія для бензольнаго раствора по этому уравненію:

$$K_B = \frac{[P]_B \cdot [N]_B \cdot [NP]_W}{[P]_W \cdot [N]_W \cdot [NP]_B} = K_W.$$

Сдѣлавъ соответствующія подстановки, мы получимъ:

$$K_B = 39 \times 67 \times \frac{8.25 \times 10^{-6}}{3030 \times 10^{-6}} \cdot 4466 = 31774,$$

между тѣмъ константа въ бензольномъ растворѣ равна 18220 (смотри стр. 74 и 82 изслѣдованія В. Курилова); другими словами, при вычисленіи получается въ 1.75 раза большая константа, что совершенно не согласуется съ выводомъ автора изъ его опытовъ, гласящимъ, „что четыре различныхъ способа обработки фактическаго матеріала показываютъ, что есть возможность предвычислить теченіе химической реакціи въ данномъ растворителѣ, если оно извѣстно для другого растворителя“, и утвержденіемъ, что его опыты подтверждаютъ теорію Нернста, по которой, „если мы знаемъ постоянную равновѣсія въ одной средѣ и коэффициенты распредѣленія реагирующихъ родовъ молекулъ между этою средою и нѣкоторою другою, то можемъ вычислить постоянную равновѣсія для этой второй среды“.

Впрочемъ и самъ авторъ заключаетъ эту часть изслѣдованій, озаглавленную „Теорія участія растворителя въ химической реакціи и опытное ея доказательство“, словами:

„Такимъ образомъ, намъ удалось хотя и приблизительно, но все же опытнымъ путемъ выяснить вліяніе растворителя на измѣненіе постоянной равновѣсія“.

Въ слѣдующей части, озаглавленной „Совмѣстное приложеніе закона дѣйствія массъ и правила фазъ къ изученію вліянія растворителя на ходъ химическаго превращенія“, авторъ рассматриваетъ полученные имъ результаты одновременно какъ съ точки зрѣнія закона дѣйствія массъ, такъ и съ точки зрѣнія правила фазъ.

Разсмотрѣніе это приводитъ его къ заключенію, что „вліяніе растворителя очень глубоко: равновѣсія въ бензолѣ принадлежатъ къ одному типу равновѣсій, а реакція между тѣми же веществами въ водѣ характеризуется уже другимъ типомъ равновѣсія“.

Для выясненія причинъ этого различія авторъ разбираетъ равновѣсія въ водѣ, принимая во вниманіе концентрации составныхъ частей, „освобожденные отъ вліянія электролитической диссоціаціи“, и приходитъ къ выводу, что, „когда мы пользуемся концентраціями, освобожденными отъ вліянія электролитической диссоціаціи, мы имѣемъ дѣло съ тѣми же самымъ случаемъ равновѣсія второго типа, который былъ установленъ для бензолнаго раствора“.

Общій выводъ изъ всего сказаннаго таковъ: „Вліяніе растворителя на теченіе химической реакціи опредѣляется двумя факторами: во-первыхъ, электролитическою диссоціаціей реагирующихъ составныхъ частей и, во-вторыхъ, обыкновенною диссоціаціею образующагося соединенія. Но есть еще третій факторъ, извѣстный намъ уже изъ предыдущаго, — именно величина растворимости реагирующихъ родовъ молекулъ въ данномъ растворителѣ; развѣ не эти три фактора извѣстны, явится опредѣленнымъ также и теченіе химической реакціи въ этомъ растворителѣ“. Это послѣднее положеніе, по нашему мнѣнію, не оправдывается опытами автора.

По поводу проверки теоріи Нернста, приведенной въ этой работѣ, надо еще сказать слѣдующее.

Растворимость β -нафтолпикрата въ водѣ будетъ иная, чѣмъ его растворимость въ присутствіи β -нафтола или пикриновой кислоты (подобный фактъ мнѣ пришлось наблюдать при моихъ изслѣдованіяхъ); поэтому опредѣленіе изъ разности дасть лишь растворимость β -нафтолпикрата либо въ водномъ растворѣ пикриновой кислоты, либо же въ водномъ растворѣ β -нафтола, но не въ водѣ. Вотъ почему, быть можетъ, числа автора лишь очень приблизительно согласуются съ числомъ, полученнымъ по теоріи Нернста.

Во всякомъ случаѣ, съ нашей точки зрѣнія, является очень интереснымъ выводъ автора, что *растворитель измѣняетъ типъ равновѣсія*.

У Пантэ-Гоффа мы находимъ слѣдующія строки, имѣющія от-