

ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ ГАЗОВ В ВОДЕ

Н. П. Курин и С. А. Сигов

Современная химическая промышленность весьма насыщена процессами взаимодействия газовой и жидкой фаз. В частности, обработка газов водой в настоящее время производится в больших промышленных масштабах и поэтому всестороннее изучение этого случая взаимодействия газовой и жидкой фаз является весьма желательным не только с теоретической, но и практической точки зрения.

По вопросам растворимости газов в воде в литературе имеется значительное количество экспериментального материала, что же касается исследования тепловых эффектов растворения, то эта сторона вопроса до настоящего времени не получила достаточно полного освещения. Однако, знание тепловых эффектов растворения газов в воде интересно как с точки зрения восполнения существующего в этой области пробела, так и с точки зрения использования этих величин для выявления некоторых энергетических вопросов, связанных с механизмом процесса абсорбции газов водой.

В настоящей работе делается попытка расчетным путем получить тепловые эффекты, которые сопровождают процесс растворения газов в воде на основании температурной зависимости растворимости газов при атмосферном давлении.

Большая часть газов, обсуждающихся в настоящей работе, имеют малую растворимость и поэтому при таком невысоком их парциальном давлении как 1 атм. и температурном интервале 0—100°C они дают лишь весьма разбавленные водные растворы, которые можно рассматривать как идеальные растворы.

Как известно¹⁾, для идеальных растворов термодинамика дает следующую зависимость молярной доли растворенного вещества от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T} \right)_P = \frac{Q}{RT^2}, \quad (1)$$

где N_2 — молярная доля растворенного газа,

Q — дифференциальная теплота растворения одного моля газа при постоянном давлении в кал/моль,

T — абсолютная температура,

R — газовая постоянная, равная 1,987 кал/градус.

В свою очередь

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_2 — количество молей газа, растворенного при данных условиях в n_1 молях воды.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным, а также несколько видоизменив уравнение (1), получив уравнение (2)

$$\left[\frac{\partial \log N_2}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = - \frac{Q}{2,303 R}. \quad (2)$$

Уравнение (2) указывает, что дифференциальная теплота растворения газа в жидкости при постоянном давлении и данной температуре будет равна первой производной от $\log N_2$ по $\left(\frac{1}{T} \right)$, умноженной на 2,303 R.

Если отложить по оси абсцисс $\left(\frac{1}{T} \right)$, а по оси ординат $\log N_2$, то при независимости теплоты растворения газа в воде от температуры, следует получить прямую линию, тангенс угла наклона которой (определяемый, например, графическим путем), умноженный на 2,303 R, должен равняться теплоте растворения.

Однако подобные произведенные нами построения (рис. 1, 2, 3, 4 и 5) для 23 газов в широком пределе температур не дали прямых линий. Это обстоятельство указало на наличие изменения теплоты растворения от температуры и, таким образом, отпала возможность использовать вышеизложенный способ для нахождения искомых величин.

Данные по растворимости газов в воде необходимые для построения кривых $\log N_2 = f \left(\frac{1}{T} \right)$ мы заимствовали

для CO из работ Winkler ²⁾

N₂ — Winkler ³⁾

NO — Winkler ⁴⁾

O₂ — Fox ⁵⁾ данные по растворимости использованы от 0 до 15°C) и Winkler ⁵⁾.

воздух — Winkler ⁶⁾.

Ar — Estreicher ⁷⁾.

Kr — Antropov ⁸⁾.

Xe — Walentiner ⁹⁾.

H₂S — Winkler ¹⁰⁾.

CH₄ — Winkler ¹¹⁾.

C₂H₂ — Winkler ¹²⁾.

C₂H₄ — Winkler ¹³⁾.

C₂H₆ — Winkler ¹⁴⁾.

CO₂ — Bohr ¹⁵⁾.

SO₂ — Hudson ¹⁶⁾.

Rn — Meyer ¹⁷⁾.

COS — Winkler ¹⁸⁾.

Br₂ — Winkler ¹⁹⁾.

H₂ — Winkler ²⁰⁾.

He — Antropov ²¹⁾, Lannung ²¹⁾.

Ne — Antropov ²²⁾.

N₂O — Kunerth ²³⁾.

O₃ — Mailfert ²⁴⁾.

Определение тангенса угла наклона касательной или первой производной от $\log N_2$ по $\left(\frac{1}{T} \right)$ для данного газа можно произвести либо с помощью

дифференцирования эмпирически найденного уравнения $\log N_2 = f \left(\frac{1}{T} \right)$ или

использовать для этой цели графические методы. Установление эмпирических уравнений во-первых, связано с большой затратой времени, и, во-вторых, те уравнения, в основе которых лежит закон параболы, давая хорошие результаты при интегрировании, могут привести к совершенно неправильным результатам, отличающимся не только по абсолютной величине, но даже и по знаку.

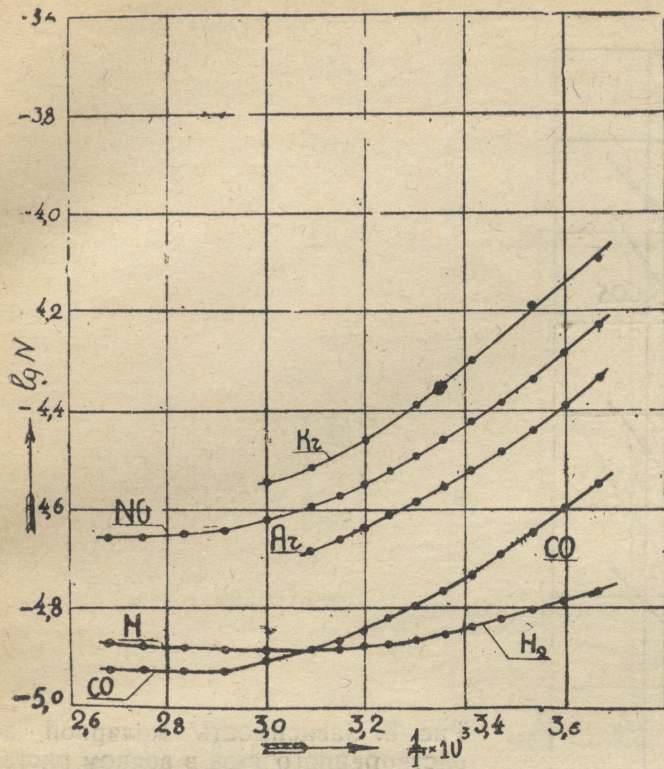


Рис. 1. Зависимость молярной доли растворенного газа в водном растворе от температуры для CO; H₂; Ar; Kr; NO. P_{газа} = 1 атм.

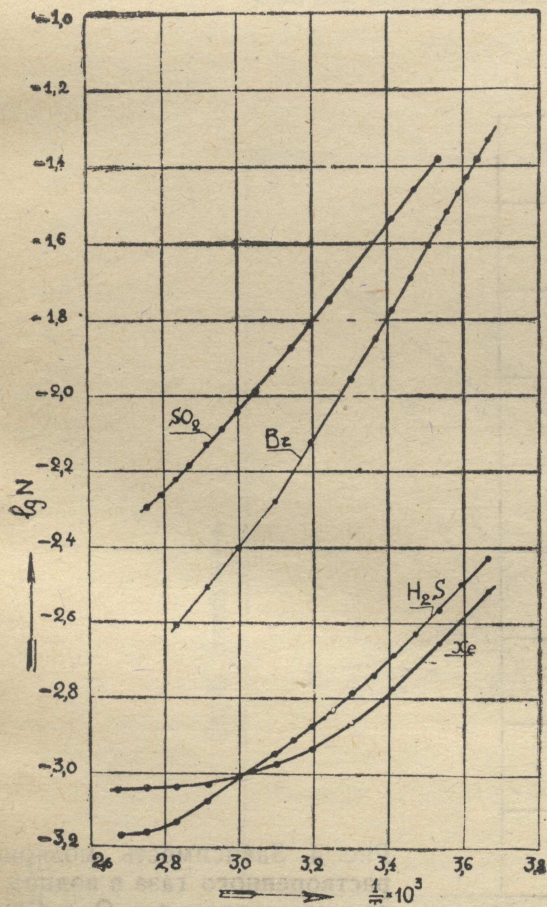


Рис. 2. Зависимость молярной доли растворенного газа в водном растворе от температуры для SO₂; Br₂; H₂S; Xe; P_{газа} = 1 атм.

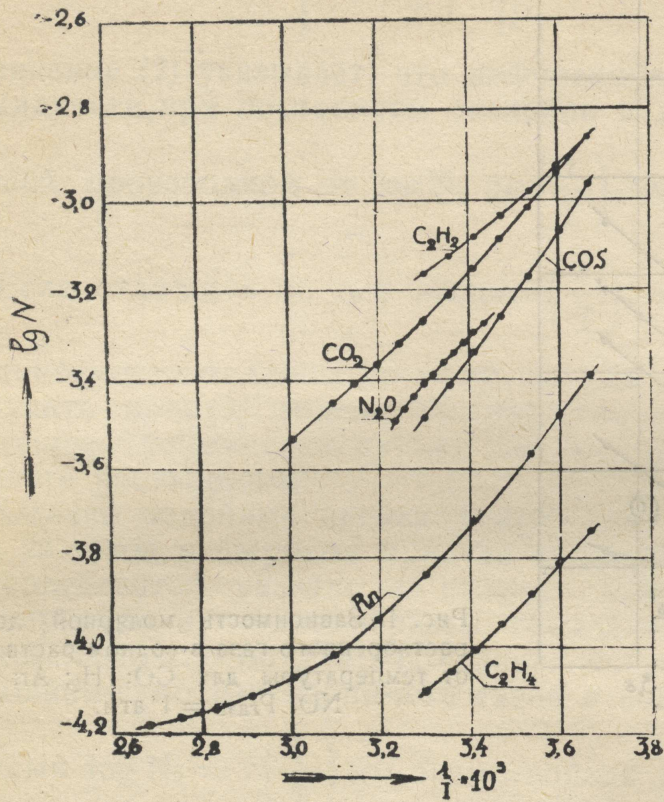


Рис. 3. Зависимость молярной доли растворенного газа в водном растворе от температуры для C_2H_2 ; CO_2 ; N_2O COS ; Ru ; C_2H_4 $P_{газа} = 1$ атм.

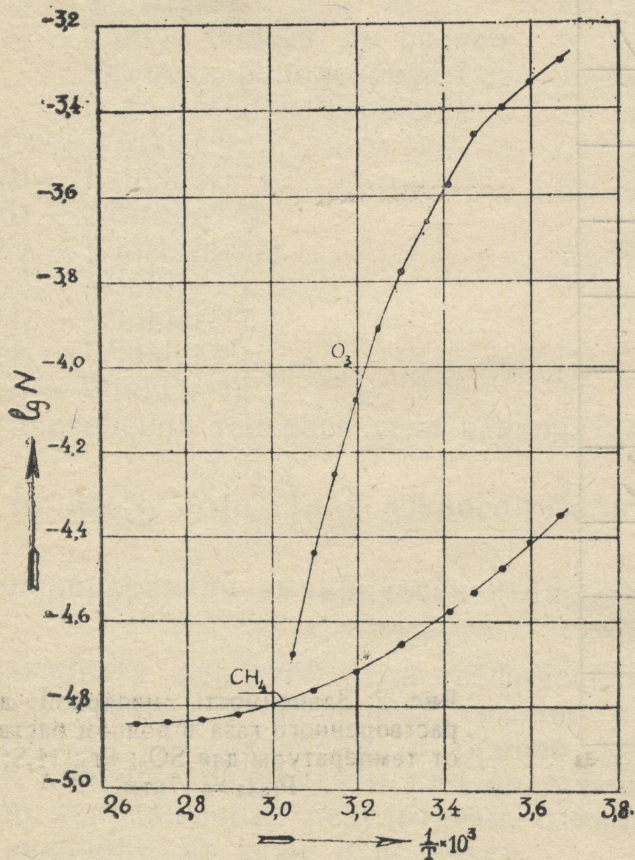


Рис. 4. Зависимость молярной доли растворенного газа в водном растворе от температуры для O_2 и CH_4 . $P_{газа} = 1$ атм.

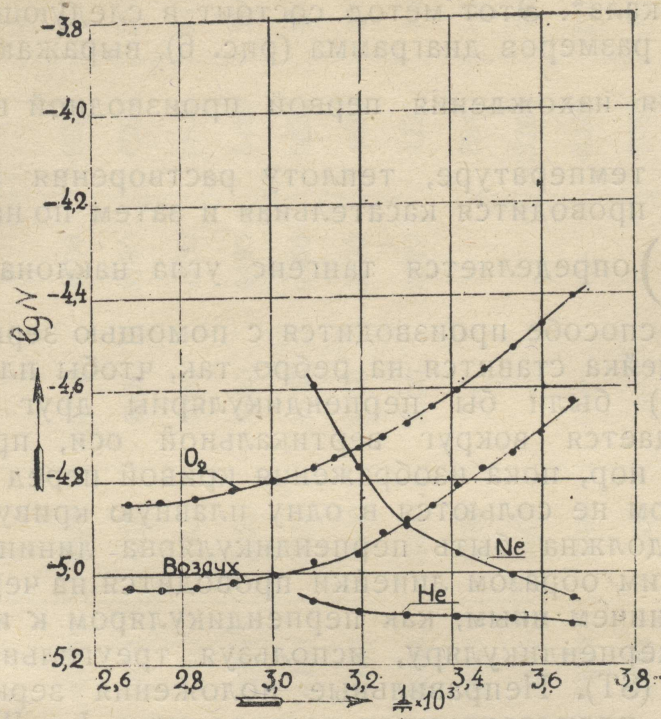


Рис. 5. Зависимость молярной доли растворенного газа в водном растворе от температуры для O₂, воздуха, Ne и He. P_{газа} = 1 атм.

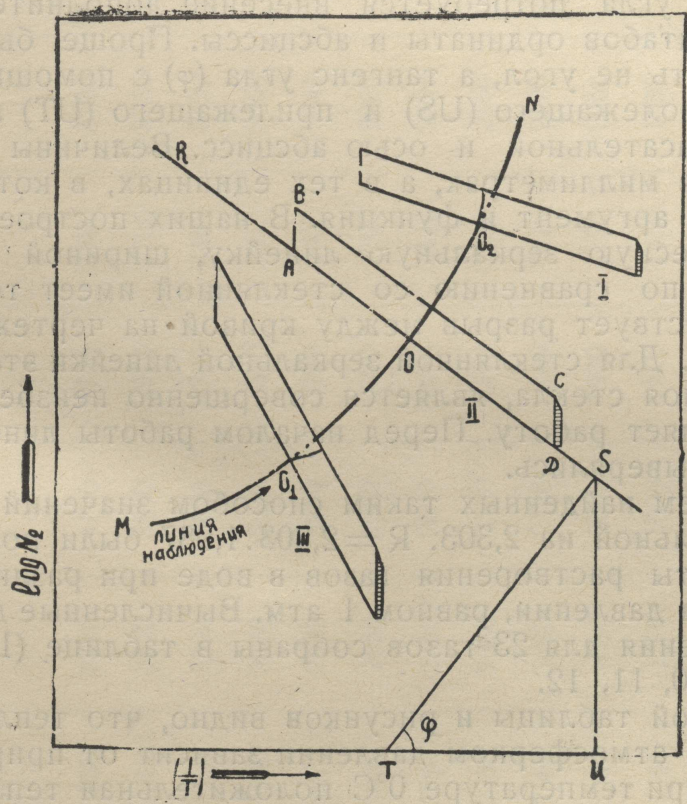


Рис 6.

В силу означенного для решения поставленной задачи мы использовали весьма изящный, сравнительно быстрый и довольно точный графический метод „зеркала“. Этот метод состоит в следующем: строится достаточно больших размеров диаграмма (рис. 6), выражающая зависимость $\log N_2$ от $\left(\frac{1}{T}\right)$. Для нахождения первой производной в точке (0), соответствующей той температуре, теплоту растворения при которой желательно найти, проводится касательная и затем по наклону последней к оси абсцисс $\left(\frac{1}{T}\right)$ определяется тангенс угла наклона. Построение касательной в этом способе производится с помощью зеркальной линейки. С этой целью линейка ставится на ребро так, чтобы плоскости чертежа и линейки (ABCD) были бы перпендикулярны друг к другу, и затем она перемещается вокруг вертикальной оси, проходящей через точку (0) до тех пор, пока изображения кривой перед зеркалом, в зеркале и за зеркалом не сольются в одну плавную кривую. При этом линия наблюдения должна быть перпендикулярна линии AD. С помощью установленной таким образом линейки проводится на чертеже прямая RS, которая является ничем иным, как перпендикуляром к искомой касательной. По этому перпендикуляру, используя треугольник, проводится и сама касательная (ST). Неправильные положения зеркальной линейки для точек O_1 и O_2 иллюстрируются построениями I и III, и в том и другом случае наблюдается разрыв изображения кривой в зеркале и за зеркалом.

При определении тангенса угла наклона касательной не рекомендуется пользоваться транспортиром, так как угол (φ), отсчитываемый по этому прибору, а следовательно и тангенс, будут зависеть от масштабов, в которых нанесены аргумент и функция, поэтому для нахождения действительного угла потребуется внесение дополнительных поправок на отличие масштабов ординаты и абсциссы. Проще, быстрее и гораздо точнее определять не угол, а тангенс угла (φ) с помощью деления друг на друга противолежащего (US) и прилежащего (UT) катетов угла (φ), образованного касательной и осью абсцисс. Величины катетов следует отсчитывать не в миллиметрах, а в тех единицах, в которых на координатах отложены аргумент и функция. В наших построениях мы использовали металлическую зеркальную линейку, шириной 15 мм. Металлическая линейка по сравнению со стеклянной имеет то преимущество, что в ней отсутствует разрыв между кривой на чертеже и его изображение в линейке. Для стеклянной зеркальной линейки этот разрыв, вследствие наличия слоя стекла, является совершенно неизбежным и это значительно затрудняет работу. Перед началом работы линейка и треугольник тщательно выверялись.

Перемножением найденных таким способом значений тангенсов углов наклонов касательной на 2,303. $R = 2,303 \cdot 1,987$ были получены дифференциальные теплоты растворения газов в воде при различных температурах и постоянном давлении, равном 1 атм. Вычисленные дифференциальные теплоты растворения для 23 газов собраны в таблице (1) и представлены на рис. 7, 8, 9, 10, 11, 12.

Из приведенной таблицы и рисунков видно, что теплота растворения газов в воде при атмосферном давлении зависит от природы абсорбируемого газа. Так, при температуре 0°C положительная теплота растворения имеет минимальное значения для водорода 1530 и максимальное значение для $Br_2 = 8080$ кал/моль, кроме этого, такие газы, как гелий и неон при этой температуре имеют отрицательную теплоту растворения, т. е. при их растворении тепло не выделяется, а поглощается.

Таблица 1.
Дифференциальные полярные теплоты растворения газов в воде при различных температурах и парциальном давлении, равном 1 атм.

Температура в °С	Дифференциальные молярные теплоты растворения в кал на моль для газов													
	CO	N ₂	NO	O ₂	Воздух	Ar	Kr	Xe	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂
0	3850	3750	4120	4220	3880	4120	—	4810	4970	4800	4710	5300	6620	5700
5	3640	3620	3890	3970	3750	3750	—	4750	4870	4520	4500	5180	6290	5520
10	3410	3390	3650	3720	3460	3420	4390	4620	4710	4200	4090	4950	5820	5320
15	3190	3030	3410	3510	3210	3060	4220	4380	4560	3850	3800	4490	5480	5140
20	3010	2820	3110	3260	3000	2840	4010	4070	4410	3610	3530	4160	5030	4960
25	2800	2560	2960	3020	2700	2650	3760	3600	4230	3300	3290	3820	4680	4750
30	2600	2350	2640	2680	2440	2500	3430	3250	3990	3080	3100	3620	4290	4580
35	2360	2080	2380	2390	2220	2360	3140	2920	3820	2780	—	—	3940	4390
40	2180	1860	2140	2130	2010	2220	2860	2580	3670	2490	—	—	3700	4160
45	1940	1610	2000	1930	1770	2060	2360	2270	3570	2300	—	—	3390	3860
50	1760	1270	1690	1670	1470	1880	1940	2000	3440	2030	—	—	3020	3690
60	1280	—	1220	1350	1140	—	1230	1410	3390	1620	—	—	2430	—
70	280	—	750,8	998	775	—	—	750	3280	1180	—	—	1760	—
80	—	—	376	641	468	—	—	190	2540	724	—	—	1300	—
90	—	—	154	339	158	—	—	—	980	447	—	—	664	—
100	—	—	131	—	—	—	—	—	321	411	—	—	281	—

SO ₂	Rn	COS	Br ₂	H ₂	He по данным Antropov	He по данным Lopping	Ne по данным Antropov	Ne по данным Lopping	O ₃	N ₂ O
—	6410	7630	8080	1530	—533	—	—1760	—	3460	—
—	6230	7360	8080	1440	—355	—	—1800	—	3830	—
—	6050	7070	8080	1350	—236	—	—1890	—	4350	18°C + 4170
—	5780	6490	7940	1260	—140	—	—2200	1470	4960	20 + 4290
5900	5470	5900	7770	1170	—85	—	—2550	1100	6370	22 + 4450
—	5080	5390	7650	1000	—150	382	—3100	705	7860	24 + 4680
—	4620	5280	7500	848	—251	—	—3830	717	10900	26 + 4880
5790	4350	—	7370	647	—400	—	—5050	1060	13600	28 + 5140
5680	4070	—	7240	468	—610	—	—6360	—	15600	30 + 5320
5560	3600	—	7080	336	—1100	—	—7700	—	16500	32 + 5530
5400	3310	—	6770	131	—1550	—	—9030	—	20440	34 + 5780
5150	2490	—	5430	—54	—	—	—	—	24400	36 + 5990
4880	1940	—	4410	—90	—	—	—	—	—	—
4550	1470	—	3320	—130	—	—	—	—	—	—
4140	1300	—	—	—174	—	—	—	—	—	—
—	1110	—	—	—198	—	—	—	—	—	—

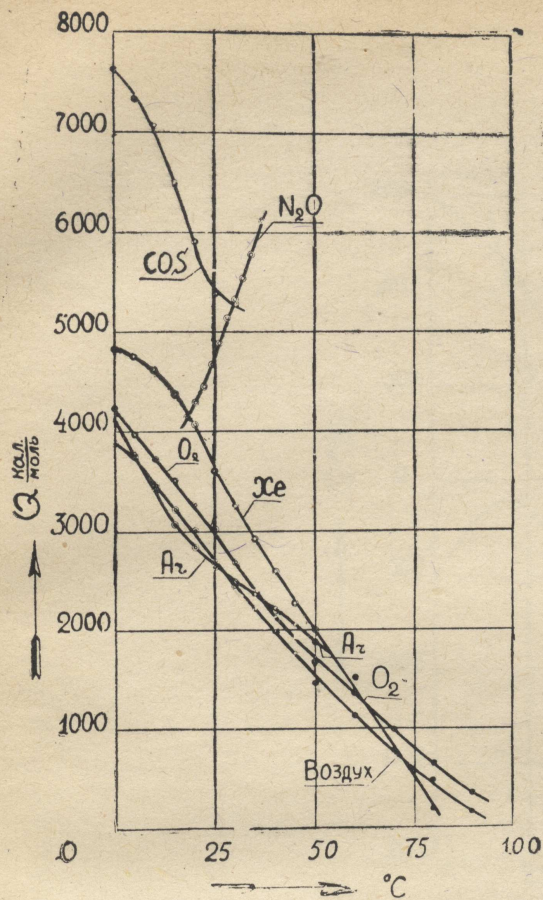


Рис. 7. Зависимость дифференциальной теплоты растворения газов в воде от температуры для (O_2 ; N_2O); COS ; Xe ; Ar ; и воздуха в кал/моль.

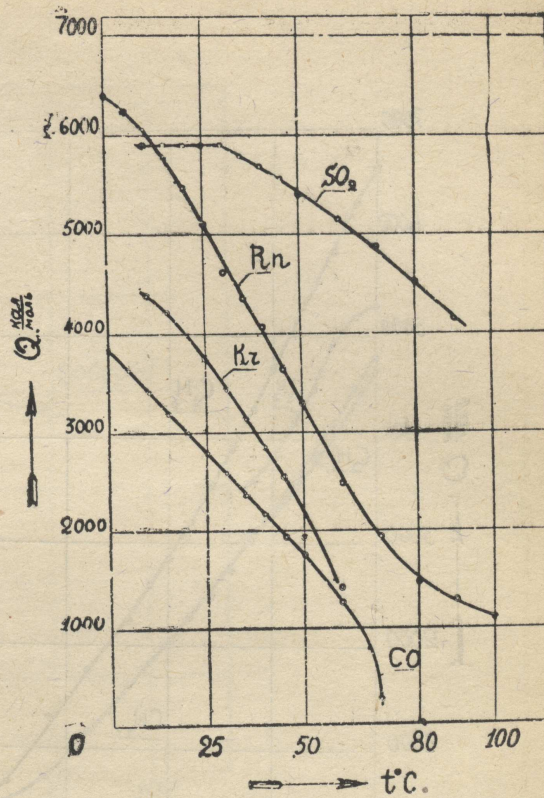


Рис. 8. Зависимость дифференциальной теплоты растворения газов в воде от температуры для (SO_2); Rn ; Kr ; CO .

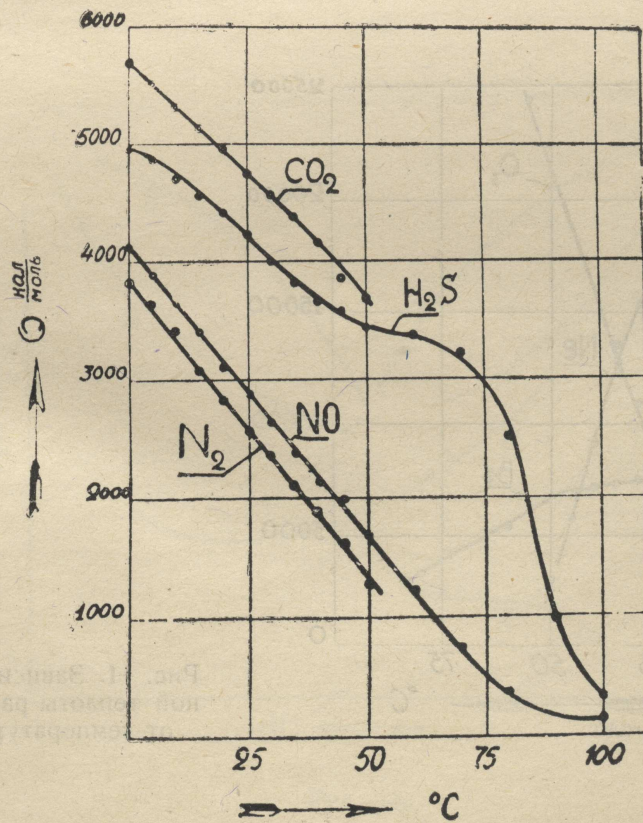


Рис. 9. Зависимость дифференциальной теплоты растворения газов в воде от температуры для (CO_2); (H_2S); NO и (N_2).

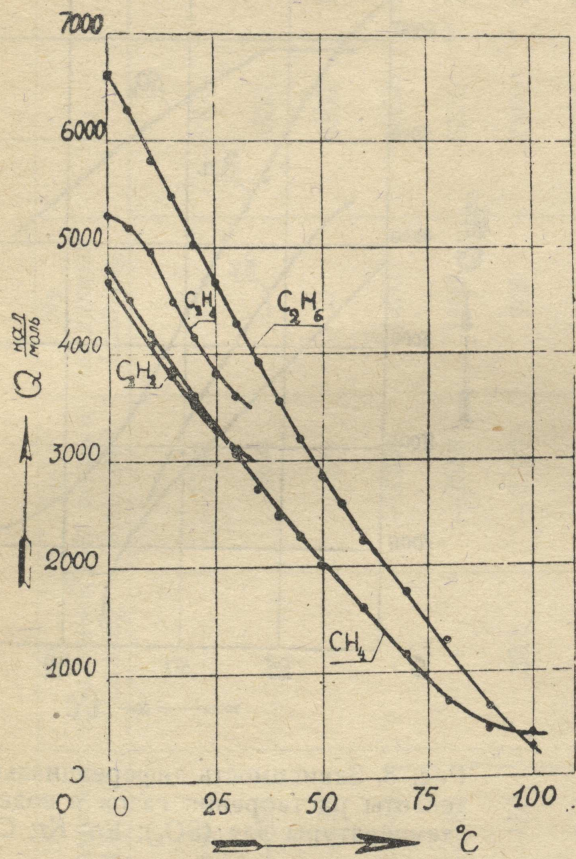


Рис. 10. Зависимость дифференциальной теплоты растворения газов в воде от температуры для C_2H_6 ; C_2H_4 ; C_2H_2 и CH_4 .

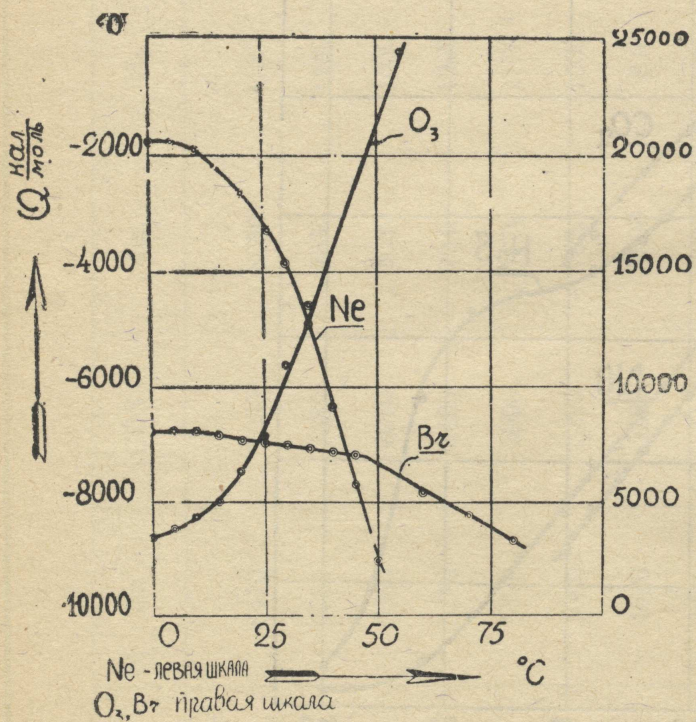


Рис. 11. Зависимость дифференциальной теплоты растворения газов в воде от температуры для O_3 ; Ne и Br_2 .

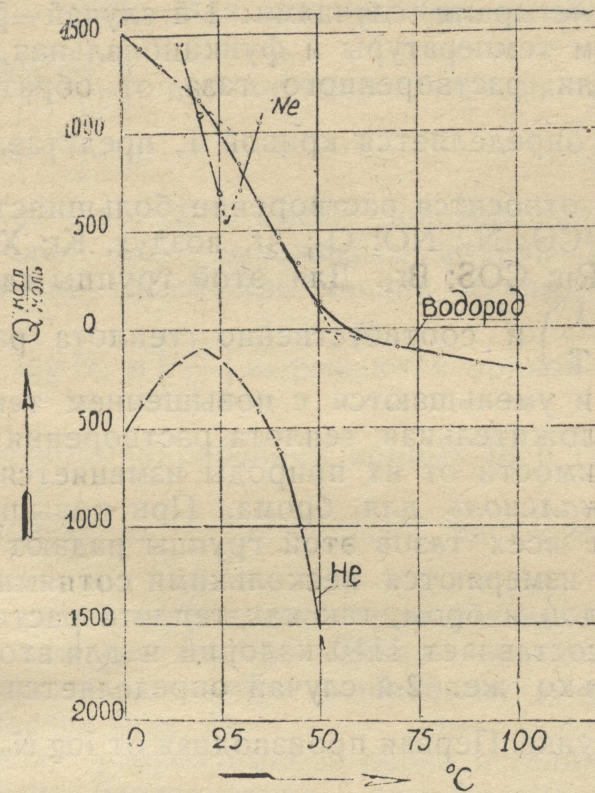


Рис. 12. Зависимость дифференциальной теплоты растворения газов в воде от температуры для H_2 ; He и Ne.

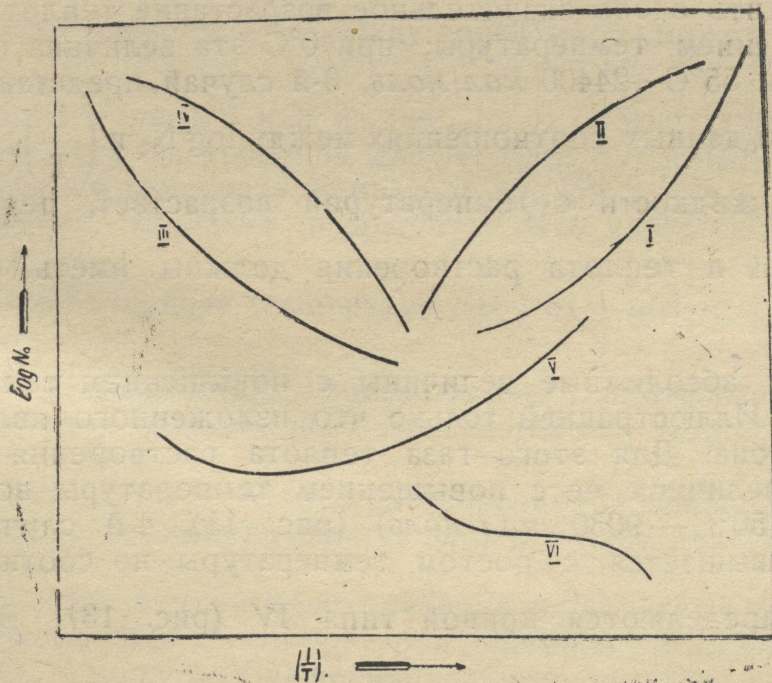


Рис. 13.

Кроме природы газа, теплота растворения зависит также от температуры. Характер этого изменения формально определяется температурным ходом растворимости. Для газов, теплота растворения которых обсуждается в настоящей работе, температурный ход растворимости, а следовательно и температурная зависимость теплоты растворения охватывается следующими четырьмя случаями: 1-й случай—растворимость газа уменьшается с ростом температуры и функциональная зависимость логарифма молярной доли растворенного газа от обратной температуры, [т. е. $\log N_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$] определяется кривой I, представленной на рис. 13.

К этому случаю относится растворение большинства рассмотренных нами газов, именно: CO; N₂; NO; O₂; Ar, воздух, Kr; Xe; H₂S; CH₄; C₂H₂; C₂H₄; C₂H₆; CO₂; SO₂; Rn; COS; Br₂. Для этой группы газов первая производная от $\log N_2$ по $\left(\frac{1}{T}\right)$ и соответственно теплота растворения имеют положительный знак и уменьшаются с повышением температуры.

Так, например, положительная теплота растворения при 0°C для этой группы газов в зависимости от их природы изменяется от 3750 кал/моль для азота до 8080 кал/моль для брома. При повышении температуры теплоты растворения всех газов этой группы падают и при температурах порядка 100° они измеряются несколькими сотнями калорий. Исключение составляет радон и бром, так как теплота растворения при 100°C для первого из них составляет 1110 калорий и для второго, повидимому, приблизительно столько же. 2-й случай определяется характером кривой II на том же рисунке. Первая производная от $\log N_2$ по $\left(\frac{1}{T}\right)$ и теплота

растворения имеют также положительный знак, но абсолютные значения их будут возрастать с повышением температуры. К этому случаю относятся два газа: закись азота (рис. 3) и озон (рис. 4), положительная теплота растворения которых возрастает с повышением температуры (рис. 7 и 11). Так, например, дифферен. теплоты растворения N₂O при температурах 18 и 36°C равняются соответственно 4170 и 5990 кал/моль. Следует отметить особо значительное возрастание теплоты растворения озона с повышением температуры; при 0°C эта величина оказалась равной 3460, а при 55°C—24400 кал/моль. 3-й случай представлен кривой III на рис. 13. При данных соотношениях между $\log N_2$ и $\left(\frac{1}{T}\right)$, когда раство-

римость газа в жидкости с температурой возрастает, первая производная и теплота растворения должны иметь отрицательные значения и их абсолютные величины с повышением температур будут увеличиваться. Иллюстрацией только что изложенного является процесс растворения неона. Для этого газа теплота растворения отрицательна и абсолютная величина ее с повышением температуры возрастает (при 0°C — 1760 и 50°C — 9030 кал/моль) (рис. 11). 4-й случай—растворимость газа повышается с ростом температуры, но соотношения между $\log N_2$ и $\left(\frac{1}{T}\right)$ определяются кривой типа IV (рис. 13). В этом случае

значения и их абсолютные величины с повышением температур будут увеличиваться. Иллюстрацией только что изложенного является процесс растворения неона. Для этого газа теплота растворения отрицательна и абсолютная величина ее с повышением температуры возрастает (при 0°C — 1760 и 50°C — 9030 кал/моль) (рис. 11). 4-й случай—растворимость газа повышается с ростом температуры, но соотношения между $\log N_2$ и $\left(\frac{1}{T}\right)$ определяются кривой типа IV (рис. 13). В этом случае

значения и их абсолютные величины с повышением температур будут увеличиваться. Иллюстрацией только что изложенного является процесс растворения неона. Для этого газа теплота растворения отрицательна и абсолютная величина ее с повышением температуры возрастает (при 0°C — 1760 и 50°C — 9030 кал/моль) (рис. 11). 4-й случай—растворимость газа повышается с ростом температуры, но соотношения между $\log N_2$ и $\left(\frac{1}{T}\right)$ определяются кривой типа IV (рис. 13). В этом случае

ное значение, но абсолютные величины их будут уменьшаться с повышением температуры.

Возможны и другие более сложные соотношения между логарифмом молярной доли растворенного вещества и обратной температурой, но все они могут быть получены путем комбинации этих 4-х случаев. Это в частности и имеет место для растворения водорода и гелия в воде

(рис. 1, и 5). $\left. \frac{\partial \log N_2}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_P$ и теплоты растворения для водорода (рис. 12)

при температурах от 0 до 50°C имеют положительный знак и их абсолютные величины падают. Это выражается кривой V (рис. 13), которая может быть получена путем комбинации кривых I и III. Для гелия со-

отношения между $\log N_2$ и $\left(\frac{1}{T}\right)$ выражаются кривой вида IV, которая может быть получена комбинированием кривых III и IV. В этом случае первая производная $\log N_2$ по $\left(\frac{1}{T}\right)$ и теплота растворения во всем исследо-

ванном интервале температур имеет отрицательные значения, но абсолютная величина теплоты растворения вначале при повышении температуры от 0 до 20°C падает, а затем, при дальнейшем возрастании температуры до 50°C, увеличивается (рис. 1).

Однако, обсуждая растворимость неона и гелия в воде, следует указать на более поздние исследования L o p p i n g²¹). Последний, применив более точную методику эксперимента, нашел, что данные A n t r o p o v²¹) по растворимости Ne и He в воде ошибочны. Используя данные L o p p i n g

мы построили кривые $\log N_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для Ne и He. При этом для Ne кривая, выражающая зависимость между $\log N_2$ и $\left(\frac{1}{T}\right)$ может быть получена

путем комбинации кривых I и II на рис. 13. В соответствии с этим дифференциальная теплота растворения для Ne (рис. 12) имеет положительный знак и с повышением температуры вначале падает, а затем, достигнув минимального значения, начинает возрастать. Что касается He, то для него

в исследованном интервале температур (15—37°) $\lg N_2$ с $\left(\frac{1}{T}\right)$ связывается

прямолинейной зависимостью и вычисленная теплота растворения оказалась положительной величиной, независящей от температуры и равной 382 кал/моль.

Следует отметить, что теплота растворения определяется не абсолютной величиной растворимости газа, а величиной ее изменения с температурой.

Для многих газов в некоторых пределах температур изменение теплоты растворения связывается с температурой линейной зависимостью $Q_t = Q_0 + \alpha t$, где Q_t и Q_0 — молярные дифференциальные теплоты растворения газа в воде соответственно при температурах 0° и t°C.

α — температурный коэффициент.

t — температура в °C.

Газ	Интервалы температур, в которых справедливо уравнение в °С	Уравнение, выражающее температурное изменение теплоты растворения газа в воде
CO	0— 50	$Q_t = 3850 - 42,06 \cdot t^{\circ}\text{C}$
N ₂	5— 50	$Q_t = 3620 + 50,70 (5-t)^{\circ}\text{C}$
NO	0— 70	$Q_t = 4120 - 48,00 \cdot t$
O ₂	{ 0— 50	$Q_t = 4230 - 51,33 \cdot t$
		$Q_t = 1650 + 32,91 (50-t)$
Воздух	{ 5— 50	$Q_t = 3960 + 49,29 (5-t)$
		$Q_t = 4120 - 70,34 \cdot t$
Ar	{ 0— 15	$Q_t = 2825 + 31,22 (20-t)$
		$Q_t = 2890 + 60,00 (35-t)$
He	35— 80	$Q_t = 2890 + 60,00 (35-t)$
CH ₄	0— 25	$Q_t = 4800 - 59,33 t$
C ₂ H ₆	0— 30	$Q_t = 6640 - 78,87 t$
CO ₂	0— 35	$Q_t = 5700 - 37,5 t$
SO ₂	10— 30	$Q_t = \text{Const} = 5900$
Br ₂	{ 0— 10	$Q_t = \text{Const} = 8080$
		$Q_t = 8080 + 28,7 (10-t)$
		$Q_t = 6640 + 111,0 (50-t)$
H ₂	{ 0— 20	$Q_t = 1530 - 18,00 t$
		$Q_t = 1170 + 34,49 (20-t)$
		$Q_t = 37,00 + 3,622 (55-t)$
N ₂ O	{ 20— 55	$Q_t = 37,00 + 3,622 (55-t)$
		$Q_t = 4450 - 11,12 (22-t)$
	{ 55— 100	
		$Q_t = 22— 36$

Как правило, прямолинейная зависимость теплоты растворения от температуры имеет место, во-первых, не для всех газов и, во-вторых, она заменяется более сложной зависимостью типа: $Q_t = Q_0 + \alpha t + \beta t^2 + \alpha t^3 +$ при расширении температурных рамок от 0 до 100°С.

Любопытно отметить, что теплоты растворения (табл. 3) воздуха, вычисленные по правилу аддитивности из теплот растворения азота и кислорода, находятся в хорошем согласии с теплотами, найденными непосредственно из данных по растворимости воздуха.

Таблица 3

Вычисления теплоты растворения воздуха по правилу аддитивности из теплот растворения азота и кислорода

Температура в °С	Теплота растворения		Концентрация O ₂ в растворенном в воде воздухе в % (объем)	$Q_t^{\text{возд.}} = Q_t^{\text{N}_2} N_{\text{N}_2} + Q_t^{\text{O}_2} N_{\text{O}_2}$	$Q_t^{\text{возд.}}$ в кал/моль	$Q_t^{\text{возд.}}$ вычисленная по данным растворимости воздуха
	Азота в кал/моль	Кислорода в кал/моль				
0	3750	4230	34,91	$3750 \cdot 0,6509 + 4230 \cdot 0,3491$	3910	3880
5	3620	3970	34,69	$3620 \cdot 0,6531 + 3970 \cdot 0,3469$	3740	3750
10	3390	3720	34,47	$3390 \cdot 0,6553 + 3720 \cdot 0,3447$	3500	3460
15	3030	3510	34,25	$3030 \cdot 0,6575 + 3510 \cdot 0,3425$	3190	3210
20	2820	3260	34,03	$2820 \cdot 0,6597 + 3260 \cdot 0,3403$	2970	3000
25	2560	3020	33,82	$2560 \cdot 0,6618 + 3020 \cdot 0,3382$	2710	2700
30	2330	2680	33,60	$2360 \cdot 0,664 + 2680 \cdot 0,3360$	2460	2440

Необходимые для этих вычислений данные по соотношению между кислородом и азотом, растворенных в воде, при давлении воздуха равном 1 атм. заимствованы из работы Winkler²⁴).

Можно ожидать, что и в других случаях совместного растворения нескольких газов молярная теплота растворения смеси будет аддитивно

складываться из теплот растворения ее компонентов, однако отсутствие данных по совместной растворимости не позволяет сделать более определенные выводы по данному вопросу.

Появление теплового эффекта растворения газов в воде, его абсолютная величина и ее изменение с температурой определяются теми силами, которые проявляют себя в процессе взаимодействия газа с водой. Эти силы могут носить химический и физический характер.

В пользу возможности химической связи говорят те факты, что многие газы, растворяясь в воде, образуют гидраты, которые в некоторых случаях, при достаточно высоком давлении газа и низкой температуре, выпадают из раствора в твердом состоянии.

Так по исследованиям Врублевского²⁵⁾ CO_2 , растворяясь в воде при 0°C и $P_{\text{CO}_2} = 12,4$ атм, образует соединение $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, упругость диссоциации которого с повышением температуры сильно возрастает, достигая при $6,8^\circ\text{C} - 26,1$ атм.

Немпел и Seidel²⁶⁾ подтвердили правильность результатов Врублевского, а также дополнительно нашли, что CO_2 , растворяясь в воде, может давать девятиводный гидрат, т. е. $\text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. К этому выводу пришел также Зельвенский²⁷⁾, который изучал растворимость CO_2 в воде. По данным Villard²⁸⁾ при взаимодействии CO_2 с H_2O может образоваться и 6-водный гидрат ($\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Известно образование одноводного гидрата, именуемого угольной кислотой $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2CO_3 .

Все это показывает, что при растворении газа в воде принципиально возможно возникновение химического взаимодействия между растворяемым газом и жидким растворителем, в результате которого в растворе могут получиться в зависимости от конкретных условий растворения (температура, давление), весьма различающиеся по своему составу, мало устойчивые при обычных условиях (так как упругость их диссоциации велика) определенные химические соединения. Кроме уголекислоты, образование гидратов имеет место при растворении в воде таких малопостоянных газов, как H_2S ($\text{H}_2\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) Cl_2 ($\text{Cl}_2 \cdot 5$ или $8\text{H}_2\text{O}$); N_2O ($\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); C_2H_2 ($\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); C_2H_4 ($\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)²⁹⁾ и др.

Далее, Forcrand³⁰⁾ показал, что даже инертные газы Ar, Kr, Xe, растворяясь в воде при высоких давлениях и низких температурах образуют кристаллические гидраты, правда, упругости диссоциации их оказались весьма большими за исключением ксенона, который дает наиболее устойчивый гидрат с упругостью диссоциации 1,4 атм. при $1,4^\circ\text{C}$. Количества воды, соединяющиеся с 1 атомом инертного газа для Ar, Kr и Xe соответственно равны 5,6 и 6—7 молекул.

Все изложенное здесь находится в известном согласии с предложенной Менделеевым гидратной теорией³¹⁾, по которой растворы можно рассматривать как жидкие, непрочные, определенные химические соединения в состоянии диссоциации.

В связи с этим тепловой эффект растворения газа в воде будет в значительной части определяться тепловым эффектом образования гидратов, причем изменения Q_t с температурой будут обуславливаться взаимными переходами одних форм гидратов в другие.

Переходами одних форм гидратов в другие, повидимому, можно объяснить резкие изменения температурного хода $Q_t = f(t)$ для ряда газов. Так для Ar (рис. 7) этот перелом совершается в интервале температур $15-20^\circ\text{C}$, для SO_2 (рис. 8) — 30°C , O_2 (рис. 7) — 50°C , H_2S (рис. 9) — $50-60^\circ\text{C}$, He — 20°C . Кривые $Q = f(t)$ для H_2 и Br_2 рис. 12 и 11 имеют по два перелома соответственно при 20 и 30°C и при 11 и 47°C . Совершенно понятно, что составы гидратов, образующиеся в конкретных условиях растворения газа в воде и их взаимные пропорции могут быть определены только специальными исследованиями.

Кроме гидратной теории, появление теплового эффекта растворения может быть, по нашему мнению, освещено и с другой точки зрения. За последнее время, в связи с рентгенографическими исследованиями жидкостей, последним приписывается квазикристаллическое строение и, таким образом, структура жидкости уподобляется скорее твердому телу, нежели газу.

По представлениям Stewart³²⁾, жидкость состоит из большого числа областей, внутри которых относительная ориентация молекул приближается к равномерному распределению в твердом состоянии. Эти упорядоченные области и названы „сиротактическими группами“. По Stewart в одну сиротактическую группу входят от 100 по 1000 молекул. Резкие границы между областями с большей и меньшей упорядоченностью отсутствуют.

В 1936 г. появилась работа Штуцера³³⁾, в которой автор приписывает жидкостям глиссантное строение. Согласно этому представлению твердое тело при плавлении распадается по наименее прочным плоскостям спайности на отдельные тонкие пластинки „глиссанты“, способные скользить друг по другу, чем и определяется подвижность жидкостей. Не предвещая вопроса, какая модель строения жидкости (сиротактическая или глиссантная) имеет большую правдоподобность, укажем, что по Bernal³⁴⁾ и Fowler³⁴⁾ жидкая вода имеет квазикристаллическую структуру кварцеобразной формы. Признание квазикристаллической структуры жидкостей позволяет предположить, что при растворении газа в жидкости, в частности в воде, газ адсорбируется на поверхности квазикристалликов и в этом случае тепловой эффект растворения можно свести к тепловому эффекту адсорбции; при этом величина и знак теплового эффекта адсорбции, а следовательно и растворения, будет зависеть от того, участвуют ли в этом процессе, кроме ван-дер-ваальсовых сил притяжения, понимаемых в широком смысле этого слова (как силы, возникающие вследствие действия постоянных диполей, квадрупольных, индуцированных диполей и др.), также силы химического средства. В связи с этим, весьма целесообразно произвести сопоставление полученных нами тепловых эффектов растворения газов в воде с тепловыми эффектами адсорбции этих газов на поверхностях твердых тел. Однако, это сопоставление, так же как и выявление степени участия физических ван-дер-ваальсовых и химических сил в появлении теплового эффекта растворения, выходит из рамок настоящего сообщения.

ВЫВОДЫ.

1. По данным растворимости были вычислены дифференциальные теплоты растворения для 23 газов в воде (CO, N₂, NO, O₂ воздух, Ar, Kr, Xe, H₂S, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CO₂, SO₂, Rn, COS, Br₂, H₂He, Ne, N₂O, O₃) при давлении 1 атм и температурах от 0 до 100°C. Описана методика вычисления дифференциальных теплот растворения, основывающаяся на законах идеальных растворов и графическом методе „зеркала“.

2. При давлении 1 атм. дифференциальные теплоты растворения газов в воде зависят как от природы растворяемого газа, так и от температуры.

3. Дается формальная классификация возможных случаев изменения растворимостей и теплот растворения от температуры.

4. Для группы газов в некоторых пределах температур наблюдается линейная зависимость между дифференциальной теплотой растворения и температурой. Наличие резких переломов на кривых $Q_t = f(t)$ становится в связь с образованием определенных химических соединений (гидратов) при растворении газа в воде.

5. Теплоты растворения воздуха, вычисление по правилу аддитивности из теплот растворения азота и кислорода, находятся в хорошем согласии с теплотами растворения, найденными непосредственно из данных по растворимости воздуха.

6. Наличие тепловых эффектов при растворении газов в жидкостях обуславливается действием физических ван-дер-ваальсовых и химических сил средства. В связи с квазикристаллическим строением жидкостей указывается на возможность сведения теплоты растворения к тепловому эффекту адсорбции растворяемого газа на поверхности квазикристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис и Рендалл.—Химическая термодинамика; Кричевский и Казарновский.—Химическая термодинамика.
2. Winkler.—Zt. Phys. Chem., 9, 171, 1892.
Berichte deutsch Chem. Ges., 34, 1408, 1901.
3. Winkler.—Berichte deutsch Chem. Ges., 24, 3602 1891.
Zt. Phys. Chem., 9, 171, 1892.
Math. Naturw. Ber. aus Ugrn., 9, 195, 1892.
4. Winkler.—Z. Phys. Chem., 9, 171, 1892.
Ber. deutsch. Chem., Ges. 1408, 1901.
5. Fox.—Transaction of the Faraday Society, 5, 68, 1909.
Winkler.—Ber. deutsch. Chem., Ges. 24 3602 1891.
Zt. Phys. Chem., 55; 344, 1906.
6. Winkler.—Ber. deutsch., Chem. Ges. 34, 1408, 1901.
7. Estreicher.—Zt. Phys. Chem, 31, 176, 1899.
8. Антропов.—Zt. Elektrochem. u. angew phys. Chem., 25, 269, 1919.
9. Valentiner.—Zt. Phys. 42, 253, 1927.
10. Winkler.—Mathematikai es Természettudományi Eztesito Budapest 25, 86, 1907.
11. Winkler.—Berichte deutsch. Chem., Ges. 34, 1408, 1901.
12. Winkler.—Landolt—Börstein, Phys. Chem. Tab., 5. Aufl. Berlin, 1923.
13. Winkler. Landolt—Börstein, Phys. Chem. Tab., 5. Aufl. Berlin 1923.
14. Winkler.—Berichte deutsch chem. Ges., 34, 1408, 1901.
15. Bohr.—Annalen der Physik, 68, 500 1899.
16. Hudson.—J. Chem Soc., 127, 1332, 1925.
17. Meyer.—Sitzungsberichte des Akademik der Wissensch. in Wien, matemat. naturwiss. klasse, 122. II A 1281, 1913.
18. Winkler. Matematikai es Természettudományi Ertesito Budapest 25, 86, 1907.
19. Winkler.—Magyar chem. Folyozat, 4, 33, 1898. Chemiker—Zeitung, 23, 687, 1899.
20. Winkler.—Berichte deutsch. Chem. Ges., 24, 89, 1892.
Mathem. Natur. w. Ber. a. Ungarn. 9, 125, 1892.
Zt. Phys. Chem. 9, 171, 1892.
21. Антропов.—Zt. Elektrochem. u. angeu phys. Chem., 25, 269 1919.
Lannung.—J. Am. Chem. Soc., 52, 68 1930.
22. Kunerth.—Physical Review, 19, 512, 1922.
23. Mailfert.—Compt. rend. France, 119, 951, 1894.
24. Winkler—Lunge-Chem.—technischen untersuchen mezoden; Berlin, I, 573, 1921.
25. Врублевский.—Ber., 15, 726, 1882.
26. Hempel u. Seidel.—Ber., 31, 2997, 1898.
27. Зельвенский.—Журн. Хим. Пром., XIV, 1250, 1927.
28. Villard.—Compt. rend., 119, 368, 1894; 123, 377, 1896.
29. Сборник физических констант, ОНТИ, 1937.
30. Forstrand.—Compt. rend., 135, 959, 1902; 176, 355, 1923; 181, 15, 1925.
31. Менделеев.—Основы Химии, ОНТИ, Том 1, 81, издание 12, 1934
32. Stewart.—Rev. Mod. Phys., 2, 116, 1930.
33. Штуцер.—Жур. физ. химии, IX, 3, 359, 1937.