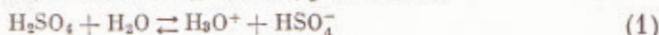


Н. Б. ЛИБРОВИЧ, В. Д. МАЙОРОВ

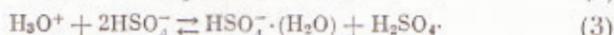
РАВНОВЕСИЕ $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 XII 1970)

В работе (1) Брандом было предположено, что в водных растворах серной кислоты, содержащих более 90% H_2SO_4 , равновесие



полностью сдвинуто вправо, т. е. в таких растворах концентрации ионов H_3O^+ и HSO_4^- соответствуют количеству воды, добавленной к чистой серной кислоте, если можно пренебречь автопротолизом. Эта гипотеза позволила Бранду рассчитать функцию кислотности H_0 от 87 до 99,8% H_2SO_4 , как отношение концентраций недиссоциированных молекул серной кислоты и ионов HSO_4^- . Авторы работ (2, 3) пытались рассчитать H_0 в более широком интервале концентраций H_2SO_4 . Приняв константу равновесия (1) равной 50, H_0 была рассчитана от 98 до 83% H_2SO_4 (2). В работе (3) предполагается, что константа равновесия (1) при разбавлении серной кислоты водой от 83 до 70% возрастает от 50 до 2000. Кроме того, авторы предполагают, на основании данных (4), существование дополнительных равновесий



В основу расчета равновесного состава системы серная кислота — вода (5) также положена гипотеза Бранда, но в более общем виде. Оказалось, что при разбавлении серной кислоты водой, помимо ионов H_3O^+ и HSO_4^- , в системе в значительных количествах присутствуют частицы состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гидраты или ионные пары) (2). Концентрация недиссоциированных молекул H_2SO_4 была рассчитана из предположения, что одна молекула воды в диапазоне от 100 до 84% H_2SO_4 (где соотношение мольных концентраций кислоты и воды 1:1) связывает одну молекулу серной кислоты, образуя ионы или ионные пары. Целью настоящей работы являлась экспериментальная проверка гипотезы Бранда.

Экспериментальная часть

Очистка и приготовление водных растворов серной кислоты определенной концентрации описаны ранее (6). И.-к. спектры снимались при комнатной температуре (20°) в диапазоне концентраций от 99,7 до 41,8% H_2SO_4 (рис. 1). Капля водного раствора серной кислоты раздавливалась между германиевыми окнами до толщины, необходимой для получения контрастного спектра. Запись спектров производилась на приборе UR-20 в двухлучевом варианте. В качестве кюветы сравнения служила германиевая пластинка. Наблюдения велись за полосами поглощения с частотами 905 и 965 см^{-1} , в области от 99,7 до 83,4% H_2SO_4 замерялась их оптическая плотность. Для корректного проведения фона спектры записывались одновременно на два самописца — в шкале процентов пропускания и в шкале оптической плотности. Критерием правильного проведения

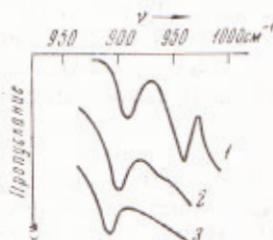


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения водных растворов серной кислоты с 99,7% (1), 80,1% (2), 45,7% H_2SO_4 (3)

Таблица 1

H ₂ SO ₄ , %	[H ₂ O], M	$\frac{([H_2SO_4] - [H_2O])}{[H_2O]}$, M	D ₉₀₅	D ₉₆₅	I ₉₁₀	D ₉₆₅ ^{нр}
99,7	0,30	18,32	0,448	0,802	203	365
98,3	1,73	16,67	0,434	0,797	183	336
97,0	3,06	15,10	0,361	0,652	165	299
95,1	4,98	12,79	0,213	0,376	144	253
93,8	6,35	11,14	0,164	0,266	133	215
93,0	7,10	10,22	0,346	0,472	125	170
91,1	8,99	7,91	0,302	0,362	111	133
89,0	11,0	5,36	0,321	0,339	98	104
87,0	12,9	2,96	0,309	0,263	86	73
85,1	14,7	0,72	0,195	0,136	77	54
83,4	16,2	—	0,282	0,170	70	42

Фона служило совпадение оптических плотностей, измеренных в обеих шкалах. Поскольку толщина поглощающего слоя не воспроизводилась от опыта к опыту, вычислить молярные коэффициенты поглощения мы не можем. В табл. 1 приведены значения оптических плотностей полос с частотами 905 и 965 см⁻¹. Так как оказалось, что максимум поглощения полосы 965 см⁻¹ не смещается при разбавлении кислоты водой, а как полоса 905 см⁻¹ заметно сползает, во всей исследованной области концентраций были измерены частоты максимумов поглощения этих полос (рис. 2).

Обсуждение результатов

Из данных работы (7) и из полученных нами (рис. 1) видно, что полоса с частотой 965 см⁻¹ не наблюдается в растворах, содержащих менее 80% H₂SO₄, тогда как полоса с частотой 905 см⁻¹ существует вплоть до самых разбавленных растворов. Мы предположили, что полоса 965 см⁻¹ характеризует колебания только недиссоциированных молекул серной кислоты, а полоса 905 см⁻¹ составная, так как максимум ее смещается при разбавлении кислоты. Это подтверждается данными по спектрам комбинационного рассеяния водных растворов H₂SO₄ (5). В спектрах к.р. имеются линии с частотами 910 и 973 см⁻¹, аналогичные полосам поглощения, которые мы наблюдали. Линия 910 см⁻¹ интенсивна в спектрах к.р. и зависимость ее интегральной интенсивности от концентрации H₂SO₄ измерен (5). Колебания с частотой 973 см⁻¹ не активны в раман-спектрах.

Для проверки гипотезы Бранда необходимо знать зависимость концентрации недиссоциированных молекул серной кислоты от состава раствора, или, что то же самое, зависимость оптической плотности полосы 965 см⁻¹ от аналитической концентрации серной кислоты. Чтобы вычислить эту оптическую плотность при разных концентрациях H₂SO₄ в одних и тех же относительных единицах, мы воспользовались полосой 905 см⁻¹ как внутренним эталоном, зная зависимость соответствующей линии 910 см⁻¹ из спектров к.р. (5). Вычисления приведенной оптической плотности полосы 965 см⁻¹ D₉₆₅^{нр}, пропорциональной концентрации недиссоциированной формы серной кислоты, проводились по формуле:

$$D_{965}^{нр} = \frac{D_{965}}{D_{905}} I_{910} \quad (4)$$

Здесь D₉₀₅ и D₉₆₅ — оптические плотности полос 905 и 965 см⁻¹, I₉₁₀ — интенсивность линии 910 см⁻¹ по данным (5). Полученные значения D^{нр} приведены в табл. 1.

Уравнение (4) справедливо при следующих предположениях.

1. Полоса 905 см⁻¹ в и.к. спектрах и линия 910 см⁻¹ одинаковым образом зависят от концентрации H₂SO₄. Поскольку полоса 905 см⁻¹ составная, как и линия 910 см⁻¹, это заранее не очевидно. Однако одинаковая зависимость частот их максимумов поглощения от концентрации серной кислоты (рис. 2) оправдывает такое предположение.

