

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА

Б. Кабанов

Решение вопроса о природе химического процесса, определяющего э. д. с. аккумулятора, имеет первостепенное значение для развития исследовательских работ по улучшению технических показателей аккумулятора. Многие исследователи принимают теорию „двойной сульфатации“<sup>1</sup>, однако некоторые ограничивают ее применение<sup>2</sup>, другие же вовсе ее отвергают<sup>3</sup>.

Согласно теории двойной сульфатации э. д. с. аккумулятора однозначно определяется активностями серной кислоты и воды:

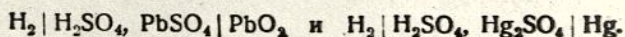
$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$E_0$  (э. д. с. при стандартных условиях, т. е. в идеальном молярном растворе с  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ) можно вычислить из изменения свободной энергии  $\Delta F^\circ$ , происходящего при протекании реакции при стандартных условиях. Вычисление  $\Delta F^\circ$  из новых, критически рассмотренных данных о свободной энергии компонентов [Льюис и Рендалл, Шмит и Майер, Рендалл и Спенсер, Камеяма, Ушигава (пересчитано)] приводит к следующему значению:

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= F_{2\text{PbSO}_4}^\circ + F_{2\text{H}_2\text{O}}^\circ - F_{\text{PbO}_2}^\circ - F_{2\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ = -2 \cdot 192,9 - 2 \cdot 56,5 + 52,07 + 2 \cdot 176,5 = \\ &= 93,8 \pm 0,3 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Отсюда  $E_0 = 0,02166$ ;  $\Delta F^\circ = 2,036 \pm 0,006 \text{ В}$ .

Значения активности серной кислоты и воды, необходимые для вычисления  $E$  из  $E_0$ , наиболее точно определены Гарнедом и Гамером<sup>4</sup> из измерения э. д. с. двух цепей:



Эти значения довольно значительно расходятся с данными Бренстеда<sup>5</sup>, так как последний экстраполировал при недостаточно большом разбавлении. Концентрация, при которой  $\frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1$ , т. е. при которой э. д. с. аккумулятора численно равна  $E_0$ , по данным Гарнеда и Гамера равняется 3,65 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  (6,42 N).

Многие авторы<sup>2, 3, 6, 7</sup> вычисляли э. д. с. аккумулятора, исходя из теплот образования реагирующих веществ, однако во всех этих вычислениях были допущены те или иные неточности, особенно при учете теплот разбавления серной кислоты. Хотя измерение тепловых эффектов менее точно, чем свободной энергии, однако для устранения имеющихся в литературе недоразумений считаем нужным привести расчет и по тепловым эффектам.

Тепловой эффект реакции  $Q$  равен:

$$Q = 2Q_{\text{PbSO}_4} + 2Q_{\text{H}_2\text{O}} + 2Q'' - 2Q' - 2Q_{\text{H}_2\text{SO}_4} - Q_{\text{PbO}_2},$$

где  $Q'$  — дифференциальная теплота разбавления на 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $Q''$  — дифференциальная теплота разбавления на 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ,

Используя наиболее точные современные данные, получаем для кислоты 3,65 моль при 20° значение:

$$Q = 2 \cdot 218,2 + 2 \cdot 68,35 + 2 \cdot 0,1 - 2 \cdot 15,3 - 2 \cdot 194,1 - 64,4 = 90,1.$$

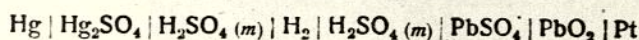
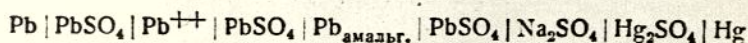
Отсюда

$$E = Q + T \frac{\partial E}{\partial T} = 1,952 + 298 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} = 2,014 \pm 0,04 \text{ V}$$

или при 25°

$$E = 2,015 \pm 0,04 \text{ V}.$$

Сравним эти вычисленные значения с экспериментальными определениями э. д. с. аккумулятора. Наиболее точные, хотя и косвенные определения, произвели Гарнел и Гамер<sup>1</sup>. Они измерили э. д. с. следующего ряда цепей:



Этот ряд цепей эквивалентен аккумулятору, вполне свободному от саморазряда или газирования. Для концентрации 3,65 моль они получили  $E = 2,041 \text{ V}$ .

Другие авторы измеряли непосредственно э. д. с. аккумуляторов, более или менее чисто приготовленных (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

$E_{25^\circ}$  при 3,65 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$

| $E_0$<br>вычисл. по<br>свободной<br>энергии | $E_0$<br>вычисл. по<br>теплов. эффект. | Гарнел и Гамер,<br>цепь из хим.<br>чист. веществ,<br>1935 | Вайнель<br>аккумуля.<br>1922 | Тибо<br>аккумуля-<br>торы,<br>1913 | Доле-<br>цалек,<br>1904 | Жюмо,<br>1907 |
|---------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---------------|
| $2,036 \pm 0,006$                           | $2,015 \pm 0,040$                      | 2,041                                                     | 2,038                        | 2,033                              | 2,044                   | 1,997         |

Также хорошо совпадает расчет с опытом и для других концентраций.

Таким образом термодинамический подсчет э. д. с. говорит за то, что в аккумуляторе, сделанном из чистых веществ, процесс протекает в согласии с теорией двойной сульфатации. Присутствие посторонних веществ может вызывать отклонения от основного процесса. Особое значение в этом отношении имеют примеси, понижающие перенапряжение водорода, так как система  $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4$  электрохимически неравновесна и только высокое перенапряжение водорода на свинце, задерживая разряд водородных ионов, дает преобладающее значение основной реакции:  $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++}$ , в результате чего устанавливается потенциал, отличающийся от равновесного лишь на несколько милливольт. Повышенная э. д. с. аккумулятора возникает в результате образования на положительном электроде высших окислов при зарядке аккумулятора. Ориентировочные опыты<sup>1)</sup> показали, что эти окислы не образуют отдельной фазы, а растворяются в  $\text{PbO}_2$ . В настоящее время эта работа продолжается.

Еще одним источником ошибок при измерении равновесной э. д. с. аккумулятора может являться то, что, вследствие затрудненности диффузии, в момент измерения еще не успевает уравниваться концентрация кислоты в порах пластины и снаружи.

Вычисление температурного коэффициента э. д. с. аккумулятора из энтропии для стандартного состояния<sup>2)</sup> дает следующее значение

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2S_{\text{PbSO}_4} + 2S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{PbO}_2} - 2S_{\text{H}_2\text{SO}_4} - S_{\text{Pb}} = \\ &= -2 \cdot 38,8 - 2 \cdot 16,3 + 18,3 + 2 \cdot 3,5 + 15,6 = -69,3 \pm 5,0 \\ \frac{\partial E_0}{\partial T} &= 1,5 \pm 0,11 \text{ mV}, \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Выполнены совместно с Ладыгиным.

<sup>2)</sup> Для расчета приняты значения энтропий, полученные следующими авторами: Льюис, Ишикава, Гордон, Латимер и Гринфельд, Келлей, Латимер, Crit. Tabl. и др.

тогда как Гарнед и Гамер экспериментально нашли (с помощью экстраполяции) несколько отличающуюся величину;  $1,36 \pm 0,03$  mV.

Для любых реальных концентраций температуры коэффициент может быть вычислен по уравнению:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E_0}{\partial T} + \frac{R}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} + \frac{\bar{L}_{H_2SO_4} - \bar{L}_{H_2O}}{FT},$$

где  $\bar{L}$  — относительное молярное теплосодержание.

Например, для кислоты 3,65 моль/1000 г  $H_2O$  вычислено  $\frac{\partial E}{\partial T} = 0,33 \pm 0,11$  mV/1° значение близкое к экспериментальным данным Вайнеля и отчасти Долеалека. Однако, повидимому, значения, вычисленные из экспериментальных данных Гарнедом и Гамером (0,21), ближе к истинным. Некоторое расхождение с результатами расчета объясняется, повидимому, неточностью имеющихся в настоящее время значений энтропии. Однако ввиду малой абсолютной величины температурного коэффициента можно считать согласие расчета с опытом удовлетворительным.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию  
19 ноября 1937 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Harned a. Hamer, J. Am. Chem. Soc., 57, 33, 1935.
2. Кособрухов, Сборник научно-исслед. работ по хим. источн. тока, вып. 2, стр. 28, 1935.
3. Riesenfeld u. Sass. Z. Elektrochem., 39, 219, 1933; см. также работы Féry.
4. Harned a. Hamer, J. Am. Chem. Soc., 57, 27, 1935.
5. Brönsted, Z. physik. Chem, 68, 693, 1910.
6. Dolezalek, Theorie des Plelakкумуляtores, 1904.
7. Вайнель, Аккумуляторные батареи, стр. 160, 1937.

#### О ПОЛОЖЕНИИ МАКСИМУМА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ФОТОПЛАСТИНОК

С. В. Натансон

Уже в одной из первых работ<sup>1</sup>, посвященных открытию явления сенсibilизации фотографических пластинок красителем к лучам длинноволновой части спектра, Фогелем было замечено, что максимум сенсibilизации смещен часто на несколько сот ангстрем в красную часть, по отношению к максимуму поглощения красителя в растворе.

Наиболее распространенное объяснение<sup>2</sup> этого явления заключается в смещении максимума поглощения красителя при его адсорбции на галлоидном серебре. Однако вследствие трудностей, связанных с измерением поглощения рассеивающих сред, это предположение до сих пор не было экспериментально подтверждено.

При помощи спектрофотометра Кениг-Мартенса нами получены кривые поглощения сенсibilизаторов эритрозина и флоксина, адсорбированных на прозрачных, возогнанных в вакууме слоях бромистого серебра, приготовленных методом, аналогичным примененному в ряде работ Де-Бура<sup>3</sup> по адсорбции на возогнанных слоях солей щелочно-земельных металлов.

На рис. 1 кривые 1 и 2 представляют собой кривые спектральной чувствительности сенсibilизированных эритрозином и флоксином пластинок, приведенные к одинаковому количеству падающих квантов. Кривые 3 и 4 представляют собой кривые поглощения этих красителей, адсорбированных на слоях бромистого серебра. Как видно из рисунка, положение максимумов сенсibilизации по спектру точно соответствует положению максимумов поглощения этих красителей, адсорбированных на слоях бромистого серебра (для эритрозина 559  $m\mu$ , для флоксина 563  $m\mu$ ), тогда как максимумы поглощения их в растворе соответствуют 523  $m\mu$  и 524  $m\mu$ .

Аналогичные результаты получены с красителем родамин В, адсорбированным на возогнанном слое бромистого серебра из газовой фазы путем возгонки красителя

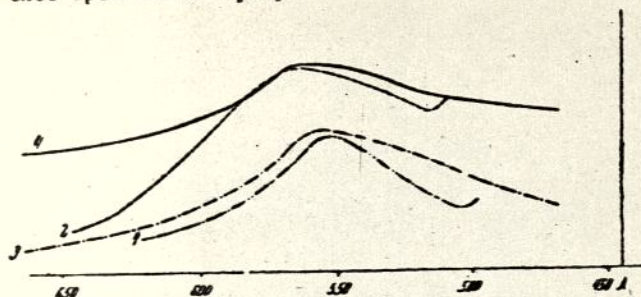


Рис. 1.

в вакууме. Максимум поглощения адсорбированного родамина и сенсibilизированных им пластинок лежит при 569  $m\mu$ .

Москва

Физико-химический институт  
им. Карпова

Научно-исследовательский кино-  
фото институт (НИКФИ)

Поступило в редакцию  
13 ноября 1937 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Vogel, Ber., 7, 976, 1874.
2. K. Bonhoeffer a. Hartack, Grundlagen der Photochemie, Th. Steinkopff, Dresden u. Leipz., 1933, S. 278.
3. I. H. de-Boer, Z. physik. Chem., B 15, 281, 1932.

#### ОРИЕНТИРОВКА МОЛЕКУЛ И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛА ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ

Д. Л. Талмуд

Строение кристалла высокомолекулярной одноосновной насыщенной жирной кислоты было детально выяснено, главным образом, в результате исследований Мюллера<sup>1</sup>, Мюллера и Шерера<sup>2</sup> и Трийа<sup>3</sup>.

В таком кристалле, полученном при остывании расплавленной кислоты или при испарении неводного раствора кислоты на твердой поверхности, молекулы расположены параллельно друг к другу и под острым углом к твердой поверхности. При этом карбоксильные группы обращены друг к другу, образуя бимолекулярные слои. Плоскости спайности всегда проходят между  $\text{CH}_3$ -группами на концах неполярных цепей.

Площадь сечения цепи равна  $18,3 \text{ \AA}^2$ .

Дево<sup>4</sup> показал, что расплавленная на воде жирная кислота после остывания обладает двумя различными поверхностями: поверхность, обращенная к воздуху, водой не смачивается, поверхность же, обращенная к воде, прекрасно смачивается водой. Объяснение этого замечательного опыта искали в предположении, что слой молекул жирной кислоты на границе с водой ориентирован так, как в мономолекулярной пленке кислоты на воде.

Сейчас нам удалось показать, что измененная ориентировка молекул имеет место не только в пограничном слое, а простирается вглубь на макроскопические размеры. Вероятнее всего, измененная ориентировка молекул связана с образованием новой кристаллической модификации жирной кислоты, а именно ее кристаллогидрата.

Опыт, доказывающий это положение, заключается в следующем. Расплавленная на поверхности нагретой воды пальмитиновая кислота: (в виде большой линзы) медленно охлаждается. На поверхности линзы, обращенной к воздуху, образуются хорошо выраженные крупные кристаллы. Поверхность, обращенная к воде, кажется гладкой и состоящей из микрокристалликов. Если остывшую линзу пальмитиновой кислоты осто-