

541.1

С 914

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР ПО ХИМИИ
Государственный Ордена Трудового Красного Знамени
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

А. М. СУХОТИН

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
В СРЕДАХ
С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

342639



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД • 1959

4866

Александр Михайлович
СУХОТИН

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
В СРЕДАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Редактор Н. К. Лобина

Техн. редактор Т. А. Фомкина

Корректор К. А. Ланская

Формат бумаги 60×921/16

М 25168

Уч. изд. л. 6,77

Подписано к печати 17/III 1959 г.

Печ. л. 6

Тираж 1500

Цена 3 руб.

ГОСХИМИЗДАТ, Ленинградское отделение
Ленинград, Невский пр., 28

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угренская

ПРЕДИСЛОВИЕ

История физической химии растворов электролитов развивалась, главным образом, на материале изучения водных растворов, имеющих большое практическое значение. Однако трудно переоценить пользу, которую принесло учению о растворах исследование неводных систем, неизменно способствовавшее обобщению и углублению знаний в этой области.

Расширение круга растворителей привело к созданию обобщенной концепции кислот и оснований и к теории сольвосистем.¹

На примере растворов в малополярных жидкостях было впервые доказано, что ионная ассоциация является общим для всех электролитов свойством, зависящим от диэлектрических характеристик растворителя.

Перспектива обобщения свойств растворов и расплавов солей в рамках единой теории² возникла в результате исследования поведения ряда водных и неводных растворов в области непрерывного перехода от растворов к соответствующим расплавам³.

Такие факты, как специфическая растворимость соли в бинарном растворителе, компоненты которого порознь соль не растворяют,⁴ и резкое возрастание электропроводности соли в смешанном растворителе по сравнению с растворами в каждом из компонентов,⁵ отчетливо выявляют особую роль сольватации ионов среди факторов, определяющих растворимость и электролитическую диссоциацию солей.

Совершенно необычные свойства, которые приобретает раствор в результате присоединения свободных электронов к молекулам

¹ А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, 1949; В. Людер, С. Цуффанти, Электронная теория кислот и оснований, ИЛ, 1950.

² М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТТЛ, 1956.

³ А. И. Рабинович, Z. phys. Chem., 99, 338, 417, 434 (1921); Ch. Kraus, D. Burgess, J. Am. Chem. Soc., 49, 1226 (1927); R. Seward, J. Am. Chem. Soc., 77, 905 (1955); Ch. Kraus, J. Phys. Chem., 58, 673 (1954).

⁴ А. А. Гринберг, В. М. Шультман, Изв. института платины, вып. 11, 111 (1933); А. А. Гринберг, Е. П. Землякова, ЖОХ, 18, 1416 (1948).

⁵ H. Sadek, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 72, 301 (1950); R. Muller, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 75, 3076 (1953); F. Sacks, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 75, 5172 (1953).

растворителя, были открыты и изучены на примере растворов щелочных металлов в жидком аммиаке¹ и в ненасыщенных углеводородах.²

Изучение инфракрасных спектров воды в небольшом количестве введенной в неводный раствор соли позволяет получить четкую раздельную спектральную характеристику молекул H_2O , входящих и не входящих в сольватную оболочку ионов. Для растворов в воде такого эффекта добиться не удастся³.

Приведенные примеры, число которых можно было бы умножить, показывают плодотворность исследования неводных систем для самых разнообразных областей физической химии растворов.

В предлагаемой книге речь пойдет лишь об одной из этих областей, связанной с теорией электростатического взаимодействия ионов в растворах, включающей и ассоциацию ионов. В последнем случае привлечение данных о свойствах растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью становится совершенно необходимым.

В приложении к такого рода системам теория находится в начале своего развития. Поэтому в задачу автора входило не столько обстоятельное обобщение накопленного материала, сколько обоснование направлений дальнейшей работы.

Если у читателя возникнет впечатление, что в этой книге вопросов содержится значительно больше, чем ответов, то это будет именно тот результат, к которому стремился автор.

При составлении книги частично использован материал экспериментальных исследований, проведенных автором совместно с Е. М. Рыжковым и З. Н. Тимофеевой, результаты которых будут в дальнейшем опубликованы.

Автор выражает искреннюю признательность профессору К. П. Мищенко за просмотр рукописи и ценные советы и Е. М. Рыжкову за помощь при подготовке рукописи к печати.

¹ Л. Одрит, Я. Клейнберг, *Неводные растворители*, ИЛ, 1955.

² D. Paul, D. Lipkin, S. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 116 (1956); N. Hush, J. Rowlands, *J. Chem. Phys.*, 25, 1076 (1956); P. Balk, G. Hoijsink, J. Schreurs, *Rec. trav. chim.*, 76, 813 (1957); P. Balk, S. Bruijn, G. Hoijsink, *Rec. trav. chim.*, 76, 860, 907 (1957); G. Hoijsink, *Rec. trav. chim.* 76, 869, 885 (1957).

³ Л. Д. Щербачев, А. М. Сухотин, *Труды Совещания по термодинамике и строению растворов*, Москва, 1957 г.

ВВЕДЕНИЕ

Сущность учения о растворах сводится к познанию законов взаимодействия частиц растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя. Характер этого взаимодействия может быть самым различным, что предопределяет огромное многообразие растворов. Ниже речь пойдет только о растворах электролитов и главным образом о таких, в которых взаимодействие частиц не сопровождается разрывом или возникновением ковалентных связей. Именно для таких систем оказалась плодотворной физическая теория, основанная на простейших электростатических представлениях. В применении к проблеме сольватации подобная теория не дала пока практически ценных результатов. Она, правда, привела к выяснению основных типов сил, действующих между частицами, и наметила наиболее перспективные пути их количественной оценки. Но вопрос о динамической модели сольватного комплекса все еще остается слабым местом теории. Причины этого лежат прежде всего в отсутствии достаточно убедительных опытных данных, которые могли бы составить основы построения геометрии и механики сольватной группировки.

Большой успех выпал на долю электростатической теории меж-ионного взаимодействия. Эта хорошо известная теория, основы которой были заложены Дебаем и Хюккелем, количественно описывает ряд свойств разбавленных растворов электролитов в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (д. п.)*. Границы применимости приближенных вариантов этой теории сейчас выяснены достаточно хорошо. Теория Дебая—Хюккеля, не учитывающая изменений сольватации под влиянием меж-ионных взаимодействий, рассматривающая растворитель как сплошной диэлектрик с неизменной д. п., не может даже приблизительно объяснить свойства растворов в области средних и высоких концентраций. Более того, допущения, сделанные при выводе основных уравнений, не позволяют использовать эту теорию даже как составную часть будущей теории концентрированных растворов. Гораздо больше надежд в этом смысле связано со статистическими теориями последних лет, опирающимися на работу Н. Н. Боголюбова [1], и с теорией, предложенной Г. И. Микულიным [2].

* Здесь и далее в книге часто встречающееся выражение «диэлектрическая проницаемость» будем обозначать сокращенно д. п.

Статистическая теория термодинамических свойств растворов, развитая А. Е. Глауберманом и И. Р. Юхновским [3], в применении к водным растворам имеет ряд преимуществ по сравнению с теорией Дебая—Хюккеля. Однако и она существует пока в форме приближенных вариантов, приложимых лишь к системам с высокой д. п.

Большой интерес представляет работа Г. И. Микулина, которому недавно удалось остроумным приемом получить общее решение исходного дифференциального уравнения Дебая—Хюккеля, в значительной степени свободное от математических несовершенств прежних вариантов теории [2]. Учет Г. И. Микулиным зависимости д. п. растворителя от напряженности ионных полей делает теорию еще более перспективной.

Однако и эта теория не дает полного описания межионных взаимодействий в растворах. Она не предусматривает ассоциации ионов.

В последние годы появилось большое число работ, показывающих, что даже в водных растворах заметная доля ионов находится в виде ионных пар, в которых ионы связаны электростатическими силами. Во многих неводных растворах электролитов ассоциация становится доминирующим фактором. Изучение электропроводности, температуры замерзания и других свойств таких систем показывает, что электростатической ассоциацией ионов управляют весьма сложные законы. Особенно выпукло и многообразно проявляется влияние ассоциации на свойства растворов электролитов в средах с низкой д. п.

Изучение растворов, имеющих низкую д. п., сулит не только выяснение закономерностей ассоциации ионов. В таких системах чрезвычайный интерес представляет исследование взаимодействия свободных, неассоциированных ионов. Благодаря низкой д. п. взаимодействия эти очень сильны даже в растворах с ничтожной ионной концентрацией. Поэтому появляется возможность развивать теорию сильного взаимодействия в применении к системам, для которых в первом приближении можно не считаться с влиянием электрических полей на д. п. и ионную сольватацию. Успех такой теории безусловно способствовал бы созданию и более сложных ее вариантов, включающих эти факторы.

Развитие теории растворов с очень низкой д. п. было сковано полным отсутствием опытных данных по ионным коэффициентам активности. Для расчета этой важнейшей энергетической характеристики из экспериментальных данных необходимо знать ионные концентрации, которые для таких систем могут быть оценены по электропроводности. Расчеты эти не производились главным образом из-за существующих до сих пор представлений, что в растворах с низкой д. п., наряду с простыми ионами, образуются ионные тройники и другие, более сложные, заряженные ионные группировки. В этом случае определить ионный состав раствора было бы, конечно, чрезвычайно затруднительно. Однако, как будет показано ниже, можно, по-видимому, утверждать, что продуктом электролитической диссоциации 1—1-валентных электролитов являются только простые ионы.

Явления, для истолкования которых Фуосс и Краус в 1933 г. выдвинули гипотезу ионных тройников [4], могут быть объяснены на основании общих свойств ионных растворов без привлечения представлений о заряженных ионных группировках. При этом открывается возможность вычисления средних ионных коэффициентов активности с помощью выражения для термодинамической константы диссоциации электролита. В области больших разбавлений этот метод опирается только на результаты измерений электропроводности, а в случае значительных концентраций нуждается дополнением в данных по вязкости и д. п. растворов. Этот способ проще, удобнее и универсальнее методов, обычно применяемых для определения коэффициентов активности ионов в водных растворах. Точность вычисленных таким образом коэффициентов активности тем меньше, чем выше д. п. среды. Практически применимость метода ограничена растворами, д. п. которых не превышает 10.

Располагая зависимостями коэффициентов активности ионов от их концентрации, можно проверить приложимость различных вариантов электростатической теории к системам с низкой д. п. Результаты такой проверки приводятся ниже, вместе с данными, относящимися к проблеме ассоциации ионов и к структуре ионных пар.

ГЛАВА I

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТЕРМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

В 1891 г. И. А. Каблуков, изучая растворы HCl в изоамиловом спирте, впервые обнаружил, что эквивалентная электропроводность электролита может возрасть при увеличении его концентрации [5]. На рис. 1 приведена изотерма проводимости этой системы. Кривая построена по нашим экспериментальным данным, так как результаты измерений И. А. Каблукова носят полуколичественный

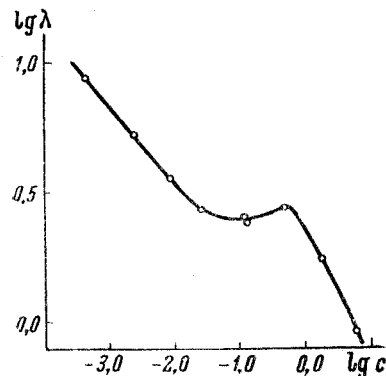


Рис. 1. Изотерма эквивалентной электропроводности растворов HCl в изоамиловом спирте при 25°.

характер. Вслед за плоским минимумом на кривой появляется небольшой максимум, после которого электропроводность снова начинает быстро уменьшаться с ростом концентрации.

А. Н. Саханов [6, 7], Вальден [8], Свифт [9] и другие исследователи, работавшие с неводными растворами, время от времени сталкивались с той же картиной. Появление экстремумов на кривой $\lg \lambda - \lg c$ считалось редким явлением и получило название «аномальной» электропроводности.

Аномальную электропроводность обнаруживали во многих системах, в которых заряженные частицы образуются в результате химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем или другим растворенным веществом. Особенно много подобных систем изучено школой В. А. Плотникова.

Однако явление это присуще и растворам, в которых химическое взаимодействие не имеет места. Ниже мы будем рассматривать только системы второго типа.

Когда были накоплены сведения о проводимости солей в средах с очень низкой д. п., стала очевидной ошибочность термина «аномальная» электропроводность, так как явление это в подобных системах наблюдалось постоянно.

Растворимость минеральных солей в чистых неполярных жидкостях ничтожна. Поэтому вначале такие сведения касались исключительно растворов солей замещенных аммониевых оснований.* Этими данными мы обязаны главным образом работам Крауса, Фуосса и их сотрудников, которые с 1933 г. по настоящее время проводят широкие исследования физико-химических свойств неводных растворов.

Изучение электропроводности солей в бензоле, диоксане и некоторых других растворителях с низкой д. п., проведенное этой школой [10—19], показало, что минимум на кривых $\lg \lambda - \lg c$ в подобных системах появляется всегда.

Большое влияние на положение и форму кривой оказывают размеры и строение катиона и аниона. В качестве примера на рис. 2 приведены изотермы электропроводности нескольких солей в бензоле, заимствованные из упомянутых работ.

Сравнение трех- и четырехзамещенных аммониевых солей показывает, что при уменьшении расстояния между зарядами соприкасающихся катиона и аниона эквивалентная проводимость соли уменьшается, и минимум сдвигается в сторону больших концентраций.

Одним из наиболее важных вопросов для понимания природы неводных растворов является выяснение влияния д. п. среды на электропроводность. Этот вопрос нельзя решить сравнением кривых $\lg \lambda - \lg c$ для растворов какой-либо соли в разных растворителях. При переходе от одного растворителя к другому меняется не только д. п., но и энергия сольватации ионов и ионных пар. Константа диссоциации, а следовательно, и проводимость зависят от обоих этих связанных друг с другом факторов. Поэтому нередко случаи, когда соль в различной степени диссоциирована в раство-

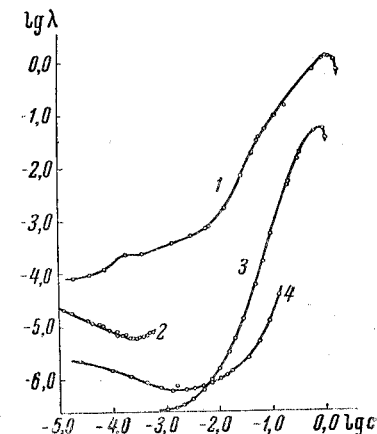


Рис. 2. Изотермы эквивалентной электропроводности растворов солей в бензоле при 25° [12, 13]:
1— Bu_4NCNS ; 2— $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{COO}$;
3— $\text{iso-Am}_3\text{NHPI}$; 4— AgClO_4 .

* Единственной минеральной солью, изученной в подобных условиях, был перхлорат серебра AgClO_4 [12].

рителях, имеющих одинаковую д. п. [20, 106], или даже когда константа диссоциации больше в среде с меньшей д. п. [112].

Единственный путь, дающий надежду свести к минимуму влияние изменений энергии сольватации,—это изучение проводимости в смешанном растворителе. Если компоненты растворителя сильно различаются по «сольватационной способности», то в широком диапазоне составов растворителя, как показывает опыт, константа диссоциации определяется д. п.

Среди работ по смешанным растворителям особое место занимает работа Фуосса и Крауса, посвященная измерению электропроводности растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях воды с диоксаном [10]. Она является единственным систематическим исследованием влияния д. п. на электропроводность растворов в смешанном растворителе в интервале от высоких до весьма низких значений д. п. Полученные Фуоссом и Краусом результаты приведены на рис. 3.

Чтобы создать надежный фундамент для теоретических

обобщений, необходимо было значительно увеличить число изученных таким образом систем, включив в него растворы электролитов других типов. В частности, оказалось возможным подобрать такие смешанные растворители, в которых галогениды щелочных и щелочноземельных металлов обладают значительной растворимостью даже при очень низкой д. п. растворов.

В работе, выполненной нами совместно с З. Н. Тимофеевой, была изучена электропроводность растворов NaJ в смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом и в диоксано-водных смесях.

Аналогичное исследование растворов NaJ, LiJ, LiBr, LiCl, *изо*-Am₄NJ, * CaCl₂ и HCl в смесях бутанола с гексаном было проведено совместно с Е. М. Рыжковым.

На рис. 4—11 изображена зависимость эквивалентной электропроводности этих растворов от концентрации. Каждая кривая отвечает определенному составу растворителя. Цифрами на кривых

* Символом *изо*-Am₄N⁺ обозначен ион тетраизоамиламмония. В дальнейшем для обозначения некоторых органических соединений или их частей будут использованы следующие символы: Bu—бутил, Am—амил, *изо*-Am—изоамил, Ph—фенил, Pi—анион пикриновой кислоты.

обозначены величины д. п. Максимальные концентрации во всех случаях близки к насыщению.

В области малых концентраций изотермы проводимости (в координатах $\lg \lambda$ — $\lg c$) представляют собой прямые линии. Когда д. п. становится меньше ~ 13 , на кривых появляется минимум. Отвечающая ему концентрация падает с уменьшением д. п. и зависит от природы растворенного вещества. Крутизна подъема кривой после минимума для разных электролитов различна. В тех случаях, когда растворимость достаточно велика, на кривых можно наблюдать появление максимумов.

Перечисленные особенности присущи растворам всех изученных 1—1-валентных минеральных и органических солей, 2—1-валентной соли и хлористого водорода. Это еще раз свидетельствует, что подобный вид изотерм проводимости не аномален, а является нормальным общим свойством растворов электролитов в средах с низкой д. п.

РАССМОТРЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ ИЗОТЕРМ

Равновесие между ионами и ионными парами в области очень малых концентраций подчиняется закону разбавления Фоствальда

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (1)$$

где K —константа диссоциации, α —степень диссоциации, c —концентрация.

При $\alpha \ll 1$ уравнение (1) превращается в выражение:

$$K = \alpha^2 c \quad (2)$$

Заменяя α отношением электропроводностей при данном и бесконечном разведении $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ и логарифмируя выражение (2), получим

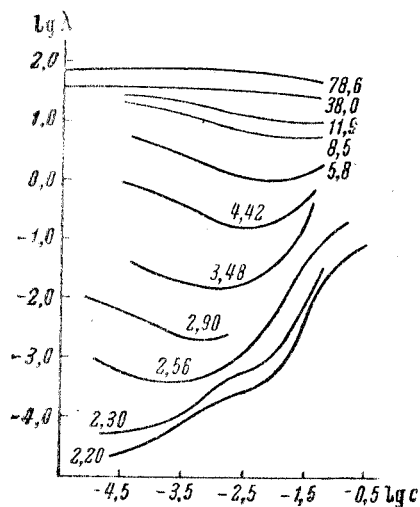


Рис. 3. Зависимость электропроводности растворов *изо*-Am₄NNO₃ в смесях воды с диоксаном [от концентрации при 25° [10].

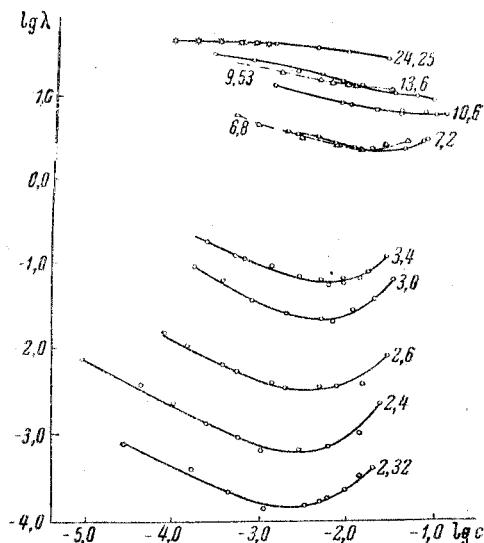


Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов NaJ в смешанных растворителях от концентрации при 25°:
— C₂H₅OH + CCl₄; - - - H₂O + диоксан.

уравнение прямой с угловым коэффициентом $-\frac{1}{2}$:

$$\lg \lambda = \lg \lambda_0 \sqrt{K} - \frac{1}{2} \lg c \quad (3)$$

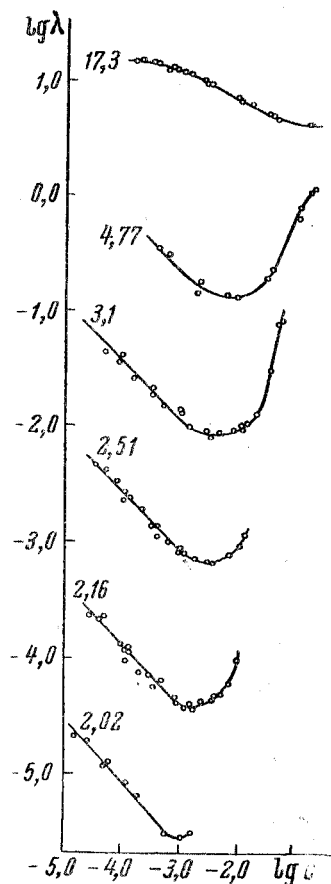


Рис. 5. Зависимость электропроводности растворов NaI в смесях бутанола с гексаном от концентрации при 25°.

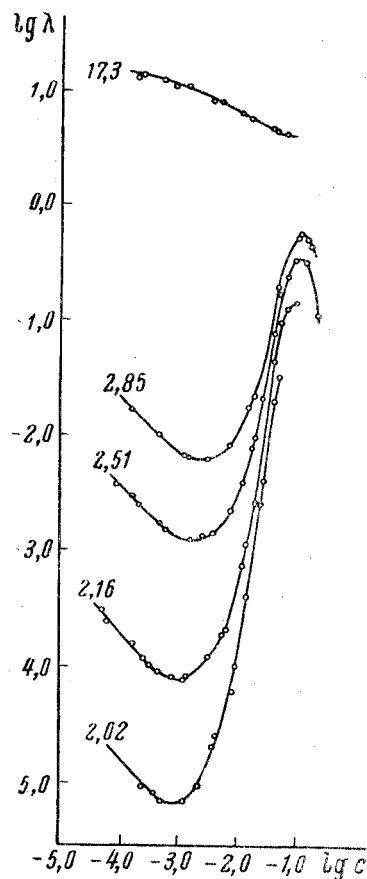


Рис. 6. Зависимость электропроводности растворов LiI в смесях бутанола с гексаном от концентрации при 25°.

Изотермы проводимости, как отмечалось выше, в области малых концентраций действительно представляют собой параллельные прямые, угловой коэффициент которых равен $-\frac{1}{2}$. Это дает возможность использовать уравнение (2) для вычисления констант диссоциации ионных пар.

Рис. 11 показывает, что уравнение (3) применимо и в случае растворов CaCl_2 . Отсюда следует, что эта 2—1-валентная соль

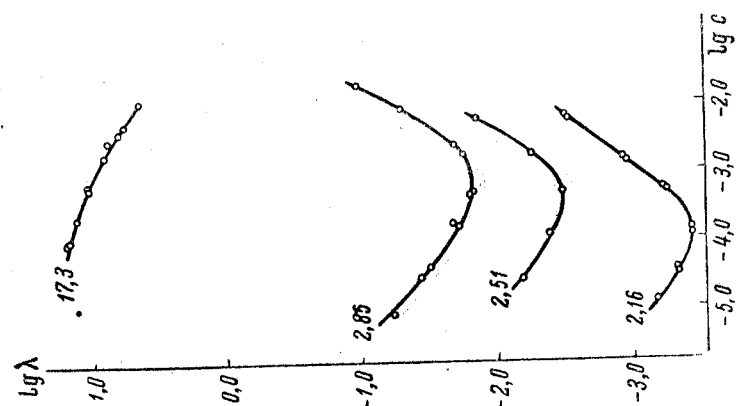


Рис. 9. Зависимость электропроводности растворов $\text{iso-Am}_4\text{NI}$ в смесях бутанола с гексаном от концентрации при 25°.

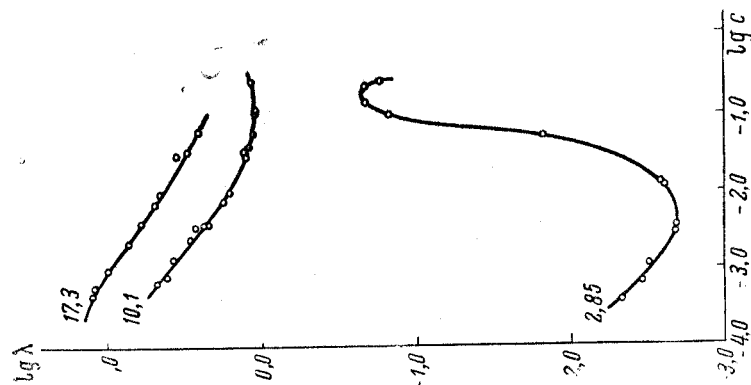


Рис. 8. Зависимость электропроводности растворов LiCl в смесях бутанола с гексаном от концентрации при 25°.

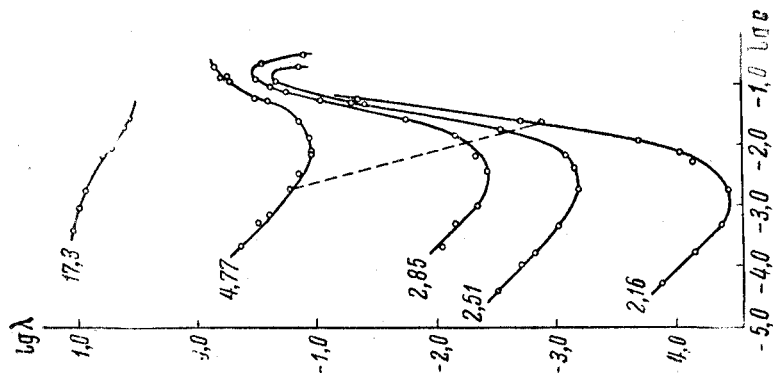


Рис. 7. Зависимость электропроводности растворов LiBr в смесях бутанола с гексаном от концентрации при 25°.

В растворителях с низкой д. п. взаимодействия между частицами растворенного электролита очень сильны. Поэтому уравнение (1), справедливое только для идеальных растворов, становится неприменимым уже при концентрации $c > \sim 10^{-3}$ моль/л. Равновесия в более концентрированных растворах описываются термодинамическим уравнением

$$K = \frac{\alpha^2 c f_{\pm}^2}{(1 - \alpha) f} \quad (4)$$

где f_{\pm} и f —коэффициенты активности ионной и недиссоциированной частей электролита.

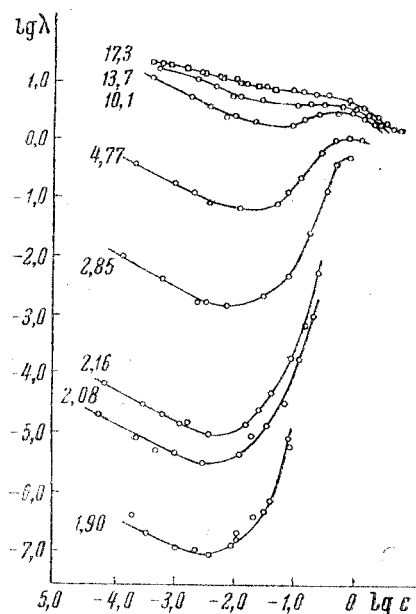


Рис. 10. Зависимость электропроводности растворов HCl в смесях бутанола с гексаном от концентрации при 25°.

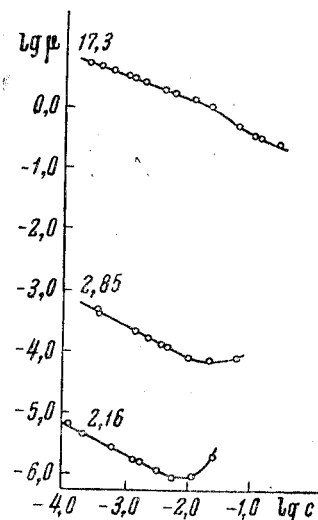


Рис. 11. Зависимость молярной электропроводности растворов CaCl_2 в смесях бутанола с гексаном от концентрации при 25° .

В тех случаях, когда выполняются условия $\alpha \ll 1$ и $f \approx 1$, уравнение (4) упрощается:

$$K = a^2 c f_+^2 \quad (5)$$

В области разбавленных растворов, где величина f_{\pm} близка к 1, изменение степени диссоциации

$$\alpha = \frac{\sqrt{K}}{f_+ \sqrt{c}} \quad (6)$$

практически полностью определяется стоящим в знаменателе множителем \sqrt{c} . Это приводит с ростом c к падению α , а следовательно, и λ . При увеличении концентрации ионный коэффициент активности быстро уменьшается, в результате чего начинает уменьшаться произведение $f_{\pm}\sqrt{c}$. С этого момента степень диссоциации начинает возрастать с ростом концентрации.

Таким образом, уравнение (5) предусматривает возможность появления минимума на кривой $\alpha - c$, а следовательно, и на изотерме проводимости. Рассмотрению причин быстрого уменьшения коэффициентов активности и анализу других объяснений появления минимумов будут посвящены отдельные главы.

В области крутого подъема кривых $\lg \lambda - \lg c$ после минимума начинает сказываться новый фактор—влияние электролита на д. п. раствора. Измерения зависимости д. п. растворов от концентрации, произведенные Е. М. Рыжковым и автором, в ряде случаев показали, что в этой области д. п. быстро растет с концентрацией. Результаты измерений приведены в табл. 1, куда включены также полученные автором значения д. п. растворов *изо*-Am₄NCNS в бензоле.

Диэлектрическая проницаемость растворов при 25°

| $c \cdot 10^3$ | D | $c \cdot 10^3$ | D | $c \cdot 10^3$ | D | $c \cdot 10^3$ | D | $c \cdot 10^3$ | D |
|---------------------------------------|------|---------------------------------------|------|--|------|------------------------------|------|--------------------------------------|------|
| 40% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | | 7,75 | 2,93 | LiBr | | 21,7 | 2,30 | 7% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | |
| 60% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | | 5,26 | 2,90 | 18,0 | 2,72 | 15,4 | 2,24 | 93% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | |
| LiBr | | 3,12 | 2,88 | 12,7 | 2,63 | 13,2 | 2,22 | LiJ | |
| | | 1,37 | 2,87 | 6,41 | 2,59 | 6,09 | 2,18 | | |
| 58,5 | 6,85 | LiBr | | 4,17 | 2,55 | 3,43 | 2,17 | 62,5 | 2,85 |
| 40,0 | 6,75 | 26,8 | 3,27 | 1,85 | 2,53 | 1,21 | 2,16 | 49,1 | 2,48 |
| 32,0 | 6,35 | 14,2 | 3,10 | NaJ | | LiBr | | 31,8 | 2,18 |
| 24,8 | 5,90 | 3,55 | 2,89 | 12,8 | 2,55 | 24,8 | 2,32 | 28,0 | 2,14 |
| 12,3 | 5,15 | $u30\text{-Am}_3\text{NJ}$ | | 10,9 | 2,53 | 11,3 | 2,23 | 15,7 | 2,08 |
| 7,75 | 4,97 | 8,32 | 3,12 | 6,77 | 2,52 | 7,28 | 2,21 | 9,80 | 2,06 |
| 6,82 | 4,93 | 2,48 | 2,95 | 1,14 | 2,51 | 4,85 | 2,19 | 4,65 | 2,03 |
| 4,00 | 4,85 | 1,77 | 2,92 | $u30\text{-Am}_3\text{NJ}$ | | 1,69 | 2,18 | 2,08 | 2,02 |
| NaJ | | 0,473 | 2,89 | 5,90 | 2,58 | NaJ | | C_6H_6 | |
| 26,4 | 5,30 | 0,166 | 2,86 | 1,76 | 2,53 | $u30\text{-Am}_5\text{NCNS}$ | | | |
| 18,8 | 4,92 | 20% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | | 0,116 | 2,51 | 10,0 | 2,20 | 453,5 | 4,75 |
| 8,54 | 4,85 | 80% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | | 12,65% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | | 6,60 | 2,18 | 247,1 | 4,17 |
| 4,00 | 4,80 | LiJ | | 87,35% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | | 4,33 | 2,17 | 96,0 | 3,60 |
| 2,00 | 4,78 | 84,1 | 5,45 | LiJ | | 1,43 | 2,16 | 30,7 | 2,77 |
| 25% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | | 49,0 | 3,75 | 109 | 6,20 | $u30\text{-Am}_4\text{NJ}$ | | 15,7 | 2,52 |
| 75% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | | 40,7 | 3,35 | 81,8 | 4,70 | 6,00 | 2,20 | 6,67 | 2,38 |
| LiJ | | 36,5 | 3,20 | 65,6 | 3,95 | 1,48 | 2,18 | 3,05 | 2,32 |
| 58,8 | 4,30 | 31,1 | 3,04 | 48,6 | 3,15 | 0,519 | 2,17 | 1,18 | 2,29 |
| 46,0 | 3,70 | 21,7 | 2,81 | 41,0 | 2,85 | 0,131 | 2,16 | 0,50 | 2,28 |
| 35,0 | 3,40 | 13,4 | 2,64 | 32,4 | 2,50 | | | 0,10 | 2,27 |
| 22,4 | 3,13 | | | | | | | | |
| 17,3 | 3,04 | | | | | | | | |

Формально влияние изменений д. п. можно было бы включить в изменения f и f_{\pm} . Однако мы предпочитаем этого не делать и будем считать д. п. стандартного раствора равной соответствующей величине для реального раствора, а не для чистого растворителя. В этом случае величины f_{\pm} будут непосредственно характеризовать энергию межионного взаимодействия в растворе, что значительно облегчит их теоретическую трактовку.

Увеличение д. п. так же, как и уменьшение ионных коэффициентов активности, приводит к быстрому возрастанию степени диссоциации и электропроводности электролита. Это ясно, например, из сравнения изотерм электропроводности литиевых солей с изотермами для NaJ. Диэлектрическая проницаемость растворов NaJ медленно возрастает с концентрацией, что приводит к плавному, нерезкому подъему кривой $\lg \lambda - \lg c$ после минимума.

Максимумы при высокой концентрации обусловлены уменьшением подвижности ионов в результате возрастания вязкости и усиления межионного взаимодействия. На изотермах электропроводности, исправленных с учетом изменений вязкости, еще остается небольшой максимум (рис. 12). Если же учесть изменение подвижности за счет межионного взаимодействия, максимумы исчезают совсем. Степень диссоциации электролита неизменно

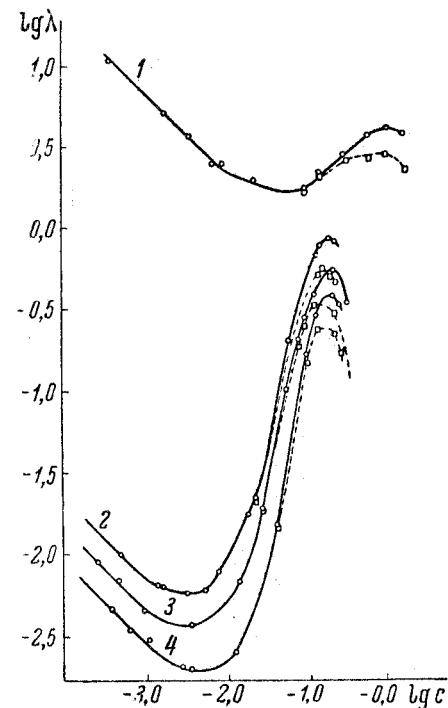


Рис. 12. Изотермы электропроводности электролитов в смесях бутанола с гексаном, исправленные на изменения вязкости:

1—HCl, $D=10$; 2—LiI, $D=2,85$; 3—LiBr, $D=2,85$; 4—LiCl, $D=2,85$. Пунктир. м. обозначены неисправленные кривые.

возрастает с ростом концентрации, стремясь к 1. Электропроводность высококонцентрированных растворов стремится при этом к значению, характерному для расплавленной соли (разумеется, если соль достаточно низкоплавка) [21].

Учет изменения подвижности приводит к исчезновению максимумов, но резкий перегиб в области высоких концентраций наблюдается всегда. Он является, по-видимому, такой же характерной особенностью кривых $\lg \lambda - \lg c$, как и минимум.

Причина появления этого перегиба также, по всей вероятности, связана с изменением д. п. раствора и влиянием ее на межионное

взаимодействие. Увеличение д. п. приводит к ослаблению межионного взаимодействия и, следовательно, к замедлению падения f_{\pm} с ростом c . В некоторых случаях величина f_{\pm} может даже пройти через минимум. Кроме того, как можно видеть из табл. 1, в концентрированных растворах д. п. увеличивается с повышением концентрации гораздо медленнее, чем в разбавленных.

Ослабление действия обоих этих факторов, ответственных за увеличение степени диссоциации, приводит к появлению точки перегиба и уменьшению крутизны подъема изотермы.

До сих пор рассуждения проводились при допущении, что коэффициент активности недиссоциированной части электролита равен 1. Во многих случаях, в частности для всех изученных растворов минеральных солей и для ряда солей в бензоле, это предположение, по-видимому, приблизительно оправдывается вплоть до значительных концентраций. Однако имеются системы, где величина f не остается постоянной. Таковы, например, бензольные растворы многих четырехзамещенных аммониевых солей. Криоскопические исследования Крауса с сотрудниками [20—30] показали, что ионные пары в растворах этих солей объединяются в более крупные агрегаты. Подобная ассоциация сопровождается выигрышем свободной энергии, что находит свое отражение в уменьшении f с ростом концентрации. В этом случае зависимость α от c выражается уравнением:

$$\alpha = \frac{\sqrt{f} \cdot \sqrt{K}}{f_{\pm} \sqrt{c}} \quad (7)$$

Падение коэффициента f часто происходит в области разбавленных растворов, вскоре после начала изменения f_{\pm} . Влиянием этого фактора, по-видимому, объясняется появление на изотермах проводимости таких солей еще одного перегиба, лежащего при малых концентрациях вблизи минимума (рис. 2, 28).

Объяснение основных особенностей изотерм электропроводности растворов электролитов в средах с низкой д. п., приведенное в этой главе, будет расширено, дополнено и обосновано при дальнейшем изложении.

ГЛАВА II

АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В ИОННЫЕ ПАРЫ. СТРОЕНИЕ ИОННЫХ ПАР

ТЕОРИЯ АССОЦИАЦИИ

Первую количественную теорию образования ионных пар из свободных ионов предложил В. К. Семенченко [31, 32]. Он исходил из предположения, что ионную пару образуют два противоположно заряженных иона, сблизившихся на расстояние, меньшее некоторого критического расстояния r_0 , отвечающего величине электростатической энергии ионов $\frac{z_1 z_2 e^2}{Dr_0}$ и их относительной кинетической энергии $\frac{3}{2}kT$:

$$r_0 = \frac{2z_1 z_2 e^2}{3DkT} \quad (8)$$

Здесь e —заряд электрона, z_1 и z_2 —валентность ионов, D —диэлектрическая проницаемость.

Степень ассоциации ионов В. К. Семенченко находит как отношение суммы объемов сфер, описанных вокруг каждого иона и имеющих радиус r_0 , к объему раствора. Такой подход приводит к следующему выражению для константы диссоциации:

$$K = \frac{27}{32} \left(\frac{DkT}{z_1 z_2 e^2} \right)^3 \quad (9)$$

В таком виде теория была весьма несовершенной. Она не учитывала влияния ионных полей на функции распределения ионов в растворе, пренебрегала собственным объемом ионов. Согласно уравнению (9), константы диссоциации всех однопипных электролитов должны были бы быть одинаковыми, что, конечно, неверно. В. К. Семенченко сам указывал на сугубо приближенный характер своих выводов. К сожалению, он не пошел дальше первых набросков теории, считая более совершенной [32, стр. 261] появившуюся примерно в то же время теорию ассоциации ионов Бьеррума [33].

Бьеррум построил свой вывод на анализе выражения для вероятности нахождения иона на расстоянии r от данного противоположно

заряженного иона. Мерой вероятности $P(r)$ он считал выражение

$$P(r) = 4\pi n r^2 e^{\frac{z_1 z_2 e^2}{DrkT}} \quad (10)$$

где n —среднее число ионов в 1 см³.

Функция $P(r)$ проходит через минимум при некотором значении r , равном

$$r_{\min} = \frac{z_1 z_2 e^2}{2DkT} \quad (11)$$

Установив это, Бьеррум предлагает [33]: «В виде опыта допустим, что ионные пары с межиионным расстоянием, меньшим r_{\min} , являются ассоциированными, а все остальные представляют собой свободные ионы. При этом, конечно, не нужно забывать, что эта граница между свободными и ассоциированными ионами является весьма произвольной».

Опираясь на сделанное допущение, Бьеррум находит долю ассоциированных ионов θ интегрированием $P(r)dr$ от расстояния максимального сближения ионов a до r_{\min} :

$$\theta = \frac{4\pi N_0 c}{1000} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^3 Q(b) \quad (12)$$

Здесь N_0 —число Авогадро, $Q(b)$ —интегральная функция от $b = \frac{e^2}{Da kT}$. Значения $Q(b)$ были рассчитаны и сведены в таблицы Бьеррумом [33], а также Фуоссом и Краусом [34].

Учитывая, что $\theta = 1 - \alpha$, можно записать уравнение (1) в форме:

$$K^{-1} = \frac{\theta}{(1 - \theta)^2 c} \quad (13)$$

В случае, когда $\theta \ll 1$ (т. е. когда значение α близко к 1), имеем:

$$K^{-1} = \frac{\theta}{c} \quad (14)$$

Подставляя в уравнение (14) значение θ , Бьеррум получил следующее выражение:

$$K^{-1} = \frac{4\pi N_0}{1000} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^3 Q(b) \quad (15)$$

Приведенная цитата из работы Бьеррума показывает, что он ясно представлял себе произвольность основного допущения, положенного в основу теории. Граница между свободными и связанными ионами, определенная уравнением (11), физически ничем не обоснована. С равным правом можно было бы выбрать любую большую или меньшую величину.

Несмотря на это теория Бьеррума пользуется большой популярностью, она излагается во всех монографиях по теории растворов и часто используется для трактовки опытных данных.

Этим успехом она обязана главным образом работе Фуосса и Крауса [34], применивших ее для объяснения влияния д. п. на константу диссоциации $\text{изо-Ам}_4\text{NNO}_3$ в диоксано-водных смесях. Фуосс и Краус показали, что при $a=6,4 \text{ \AA}$ уравнение (15) удовлетворительно описывает зависимость K от д. п. в области значений D от 2,38 до 38,0. Для минимального межионного расстояния величина $a=6,4 \text{ \AA}$ кажется вполне правдоподобной. Ниже будет показано, что такие же результаты дает проверка приложимости уравнения (15) к изученным нами системам.

Эти факты свидетельствуют, что теория Бьеррума каким-то образом отражает объективную закономерность, управляющую процессом ассоциации ионов. Однако произвольность основ теории делает невозможным ее физический анализ, который привел бы к предсказанию границ приложимости теории и выяснил бы пути дальнейшего ее развития.

Попытка развития теории Бьеррума, предпринятая Фуоссом [35], не затронув принципиальных основ теории, показала, что уравнение (10) неверно описывает функцию $P(r)$ при больших значениях r . Фуосс предложил ввести в уравнение поправочный член. Полученное им выражение, как показал Рейсс [36], не выдерживает критики, однако в принципе мысль Фуосса верна. Мы не будем здесь останавливаться подробнее на этих работах Фуосса и Рейсса, так как вернемся к ним в гл. V.

Другой путь построения теории ассоциации ионов в ионные пары [37] основан на применении к процессу диссоциации



общего статистического выражения для констант равновесия

$$K = \frac{F_{\text{А}^-} F_{\text{М}^+}}{F_{\text{АМ}}} e^{\frac{-\Delta U_{\text{дисс}}^0}{kT}} \quad (17)$$

где $F_{\text{А}^-}$, $F_{\text{М}^+}$, $F_{\text{АМ}}$ —суммы состояний ионов и ионной пары, $\Delta U_{\text{дисс}}^0$ —энергия диссоциации ионной пары в бесконечно разбавленном растворе.

Каждая сумма состояний в уравнении (17) является произведением сумм состояний для каждой степени свободы каждого вида движения частицы. Ионы А^- и М^+ имеют только поступательные степени свободы,* поэтому

$$F_{\text{А}^-} = \frac{(2\pi m_{\text{А}^-} kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad F_{\text{М}^+} = \frac{(2\pi m_{\text{М}^+} kT)^{3/2}}{h^3}$$

где $m_{\text{А}^-}$ и $m_{\text{М}^+}$ —массы ионов, h —постоянная Планка.

* В случае, когда ионы А^- и М^+ имеют сложное строение, степеней свободы у них будет гораздо больше. Однако если при образовании АМ внутреннее строение ионов существенно не изменится, то принятые при выводе упрощения останутся допустимыми.

Ионная пара АМ имеет три поступательные, две вращательные и одну колебательную степени свободы, которым отвечают суммы состояний:

$$F_{\text{АМ, пост}} = \frac{[2\pi(m_{\text{А}^-} + m_{\text{М}^+})kT]^3}{h^3}; \quad F_{\text{АМ, вращ}} = \frac{8\pi^2 I_{\text{АМ}} kT}{h^2}$$

$$F_{\text{АМ, колеб}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

Здесь $I_{\text{АМ}}$ и ν —момент инерции и частота колебаний ионной пары. Величина $F_{\text{АМ}}$ определяется произведением этих трех составляющих.

Момент инерции $I = a^2 M$, где a —межионное расстояние в ионной паре и M —приведенная масса:

$$M = \frac{m_{\text{А}^-} m_{\text{М}^+}}{m_{\text{А}^-} + m_{\text{М}^+}}$$

В случае, когда $h\nu \ll kT$, выражение для $F_{\text{АМ, колеб}}$ упрощается:

$$F_{\text{АМ, колеб}} = \frac{kT}{h\nu}$$

Частота колебаний ν определяется соотношением

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{g}{M} \right)^{1/2}$$

где g —коэффициент упругой силы осциллятора АМ, равный $\left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=a}$ (U —потенциальная энергия ионов).

При расчете g необходимо учитывать не только силы притяжения, но и силы отталкивания, возникающие при сближении ионов. Энергетический эффект, связанный с отталкиванием, можно оценить по методу, примененному Борном в теории ионных кристаллических решеток [98]. Этот же метод с успехом применялся для учета отталкивания ионов в ионных парах в газовой фазе [44, 50]. Энергию U аппроксимируем выражением:

$$U = -\frac{e^2}{Dr} + \frac{B}{r^n} \quad (18)$$

Первый член правой части этого уравнения выражает энергию притяжения ионов, второй—энергию отталкивания; B и n —константы.

Условием минимума потенциальной энергии при равновесии является равенство $\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=a} = 0$, с помощью которого можно найти константу B :

$$B = \frac{e^2 a^{n-1}}{nD}$$

Теперь легко найти g и v

$$g = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=a} = \frac{\varepsilon^2}{Da^3} (n-1)$$

$$v = \frac{\varepsilon}{2\pi} \left(\frac{n-1}{MDa^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Оценим величину $\Delta U_{\text{дисс}}^0$. Энергия диссоциации представляет собой работу, которую нужно затратить для раздвигания ионной пары в растворе на бесконечное расстояние. Эта работа расходуется на преодоление сил кулоновского и поляризационного взаимодействия ионов. В нее входит также разность энергий сольватации ионов в свободном состоянии и в ионной паре. В растворах с низкой д. п. основной эффект безусловно принадлежит кулоновскому взаимодействию. В первом приближении будем считать его единственным. Тогда

$$\Delta U_{\text{дисс}}^0 = \frac{\varepsilon^2}{Da}$$

Имея выражения для $U_{\text{дисс}}^0$ и для всех величин, определяющих суммы состояний, можно придать уравнению (17) следующий окончательный вид:

$$K = \frac{10^3 \varepsilon}{N_0} \left(\frac{n-1}{3\pi^3 a^7 D k T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon^2}{Da k T}} \quad (19)$$

Величина n для ионных кристаллов колеблется в пределах от 9 до 13. Учитывая приближенный характер уравнения (19), можно принять $n-1 \approx 10$.

Вывод уравнения (19), проведенный на примере бесконечно разбавленного раствора, опирается лишь на два крайних состояния системы (свободные и соприкасающиеся ионы) и не рассматривает промежуточные состояния. Это устраняет главное затруднение теории Бьеррума—Фуосса, связанное с необходимостью отнесения этих промежуточных состояний к разряду «ассоциированных» или «неассоциированных» пар.

ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ИОННЫХ ПАР

В растворителях с достаточно низкой д. п. константы диссоциации электролитов могут быть вычислены по уравнению (2). В области концентраций, где применимо это уравнение, можно не считаться с влиянием концентрации на подвижность ионов и находить степень диссоциации как отношение:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (20)$$

Величина λ_0 не может быть, конечно, найдена путем экстраполяции, так как для этого понадобились бы данные по электропровод-

ности при недостижимо низких концентрациях. Единственный путь оценки значения λ_0 заключается в использовании правила Вальдена—Писаржевского, согласно которому

$$\lambda_0 \eta = \text{const} \quad (21)$$

где η —вязкость растворителя.

Справедливость этого соотношения была впервые установлена на примере четвертичных аммониевых солей. Для щелочных галогенидов оно справедливо только в том случае, когда переход от раствора к раствору не сопровождается изменением эффективных размеров сольватированных ионов. Смешанные растворители, состоящие из полярного и неполярного компонентов, представляют в этом отношении, пожалуй, самый благоприятный случай из всех возможных. Зная величину λ_0 для полярного компонента и вязкость смесей, можно по уравнению (21) определить значения λ_0 для этих смесей.

Найденные таким образом значения λ_0 и K для изученных нами систем, вместе с данными для растворов *изо*- Am_4NNO_3 , заимствованными из работ Фуосса и Крауса [34, 38], помещены в табл. 2.

Для растворов иодистого натрия в смесях этанола с четыреххлористым углеродом, содержащих 20, 30 и 40% спирта, и в диоксано-водных смесях не представлялось возможным вычислить величину K по уравнению (1) из-за отсутствия опытных данных в области очень малых концентраций.

Обычно в таких случаях для нахождения K используется экстраполяционный метод Фуосса [74, 107], позволяющий с помощью уравнения (1) путем последовательных приближений оценить K и λ_0 . Мы, однако, воздержимся от применения этого метода, так как он включает использование ионных коэффициентов активности, вычисленных по формуле предельного закона Дебая—Хюккеля. Последнее обстоятельство приводит к значительным ошибкам, величину которых трудно оценить.

Поэтому в случае перечисленных выше систем константа диссоциации вычислялась с помощью следующей формулы, эмпирически найденной З. Н. Тимофеевой и автором:

$$\lg \frac{a^2 c}{1-a} = \lg K + 2B \sqrt[3]{ac} \quad (22)$$

или, что то же самое [см. уравнение (4)],

$$\lg f_{\pm} = -B \sqrt[3]{ac} \quad (23)$$

где B —константа.

Экстраполируя $\lg \frac{a^2 c}{1-a}$ к $\sqrt[3]{ac} = 0$, можно получить величину $\lg K$. Уравнения (22) и (23) применимы ко многим электролитам. В случае растворов с очень низкой д.п. интервал концентраций, в котором справедливы эти уравнения, сужается и, кроме того, уравнение (22) становится непригодным для экстраполяции, так

ТАБЛИЦА 2

Проверка применимости уравнений (15) и (19) для растворов солей в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью при 25°

| Электролит | Полярный компонент, вес. % | D | λ_0 | K | a по уравнению (15), Å | a по уравнению (19), Å |
|------------|----------------------------|-----|-------------|-----|--------------------------|--------------------------|
|------------|----------------------------|-----|-------------|-----|--------------------------|--------------------------|

Смеси бутанола с гексаном

| | | | | | | |
|------------------------|-------|------|-------|-----------------------|------|------|
| LiJ | 100,0 | 17,3 | 15,0 | | | |
| | 25,0 | 2,85 | 100,2 | $4,80 \cdot 10^{-12}$ | 6,95 | 6,87 |
| | 20,0 | 2,51 | 110,8 | $1,17 \cdot 10^{-13}$ | 6,94 | 6,88 |
| | 12,65 | 2,16 | 118,0 | $2,70 \cdot 10^{-16}$ | 6,73 | 6,69 |
| | 7,0 | 2,02 | 125,7 | $1,44 \cdot 10^{-18}$ | 6,29 | 6,26 |
| LiBr | 100,0 | 17,3 | 14,0 | | | |
| | 40,0 | 4,77 | 68,0 | $9,35 \cdot 10^{-9}$ | 5,59 | 5,47 |
| | 25,0 | 2,85 | 98,5 | $2,25 \cdot 10^{-12}$ | 6,74 | 6,67 |
| | 20,0 | 2,51 | 100,7 | $3,58 \cdot 10^{-14}$ | 6,65 | 6,60 |
| | 12,65 | 2,16 | 110,8 | $6,90 \cdot 10^{-17}$ | 6,46 | 6,44 |
| LiCl | 100,0 | 17,3 | 15,8 | | | |
| | 70,0 | 10,1 | 37,1 | $4,45 \cdot 10^{-6}$ | 3,49 | 3,35 |
| | 25,0 | 2,85 | 105,5 | $8,50 \cdot 10^{-13}$ | 6,49 | 6,42 |
| NaJ | 100,0 | 17,3 | 15,8 | | | |
| | 40,0 | 4,77 | 76,8 | $7,60 \cdot 10^{-9}$ | 5,52 | 5,41 |
| | 20,0 | 2,51 | 114,0 | $5,20 \cdot 10^{-14}$ | 6,74 | 6,69 |
| | 12,65 | 2,16 | 126,0 | $1,03 \cdot 10^{-16}$ | 6,55 | 6,52 |
| | 7,0 | 2,02 | 133,5 | $4,50 \cdot 10^{-19}$ | 6,11 | 6,10 |
| изо-Am ₄ NJ | 100,0 | 17,3 | 17,0 | | | |
| | 25,0 | 2,85 | 113,5 | $2,75 \cdot 10^{-12}$ | 6,79 | 6,72 |
| | 20,0 | 2,51 | 122,2 | $7,35 \cdot 10^{-14}$ | 6,82 | 6,77 |
| | 12,65 | 2,16 | 134,7 | $2,90 \cdot 10^{-15}$ | 6,74 | 6,72 |

Смеси этанола с четыреххлористым углеродом

| | | | | | | |
|-----|------|------|------|-----------------------|------|------|
| NaJ | 40,0 | 13,6 | 50,2 | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | 3,80 | 3,35 |
| | 30,0 | 10,6 | 51,7 | $6,6 \cdot 10^{-5}$ | 4,39 | 4,02 |
| | 20,0 | 7,2 | 54,4 | $2,8 \cdot 10^{-6}$ | 5,16 | 4,91 |
| | 9,60 | 3,4 | 58,1 | $2,3 \cdot 10^{-9}$ | 7,66 | 7,51 |
| | 8,07 | 3,0 | 58,8 | $4,1 \cdot 10^{-10}$ | 8,07 | 7,93 |
| | 5,47 | 2,6 | 60,1 | $4,6 \cdot 10^{-12}$ | 7,70 | 7,59 |
| | 4,07 | 2,4 | 60,8 | $1,34 \cdot 10^{-13}$ | 7,33 | 7,26 |
| | 2,80 | 2,32 | 61,5 | $5,5 \cdot 10^{-15}$ | 6,81 | 6,78 |

Смеси бутанола с гексаном

| | | | | | | |
|-----|-------|------|------|----------------------|------|------|
| HCl | 100,0 | 17,3 | 26,0 | $5,4 \cdot 10^{-3}$ | 6,63 | 3,70 |
| | 70,0 | 10,1 | 61,0 | $1,41 \cdot 10^{-5}$ | 3,93 | 3,68 |
| | 40,0 | 4,77 | 126 | $1,72 \cdot 10^{-9}$ | 5,09 | 4,99 |
| | 25,0 | 2,85 | 174 | $3,0 \cdot 10^{-13}$ | 6,23 | 6,18 |
| | 12,65 | 2,16 | 206 | $5,9 \cdot 10^{-18}$ | 6,06 | 6,03 |
| | 10,0 | 2,08 | 212 | $4,0 \cdot 10^{-19}$ | 5,90 | 5,87 |

Смеси воды с диоксаном [34, 38]

| | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|---|--------------------|------|-----|
| изо-Am ₄ NNO ₃ | 0,60 | 2,38 | — | $2 \cdot 10^{-16}$ | 6,01 | 6,1 |
| | 1,24 | 2,56 | — | $1 \cdot 10^{-14}$ | 6,23 | 6,2 |
| | 2,35 | 2,90 | — | $1 \cdot 10^{-12}$ | 6,36 | 6,5 |

Продолжение табл. 2

| Электролит | Полярный компонент, вес. % | D | λ_0 | K | a по уравнению (15), Å | a по уравнению (19), Å |
|--------------------------------------|----------------------------|------|-------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| изо-Am ₄ NNO ₃ | 4,01 | 3,48 | — | $2,5 \cdot 10^{-10}$ | 6,57 | 6,5 |
| | 6,37 | 4,42 | — | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | 6,65 | 6,2 |
| | 9,50 | 5,84 | — | $1,65 \cdot 10^{-6}$ | 6,45 | 6,0 |
| | 14,95 | 8,5 | — | $1,00 \cdot 10^{-4}$ | 6,50 | 5,9 |
| | 20,2 | 11,9 | — | $9,00 \cdot 10^{-4}$ | 6,70 | 4,8 |
| | 53,0 | 38,0 | — | 0,25 | 6,15 | 8,5 |

как опытные точки в области малых концентраций начинают отклоняться от прямой, переходя на горизонталь, отвечающую равенству $f_{\pm}=1$. При повышении д. п. растворителя это отклонение становится

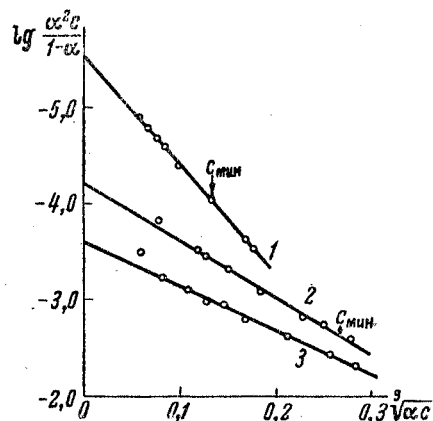


Рис. 13. Определение константы диссоциации NaJ в смесях этанола с четыреххлористым углеродом: 1—20% C₂H₅OH, D=1,2; 2—30% C₂H₅OH, D=10,6; 3—40% C₂H₅OH, D=13,6.

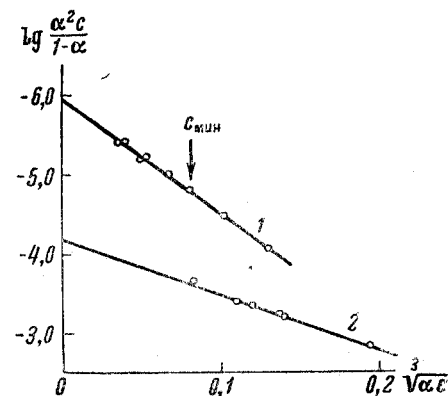


Рис. 14. Определение константы диссоциации NaJ в смесях диоксана с водой: 1—11,2% воды, D=6,8; 2—18,0% воды, D=9,53.

меньше из-за резкого уменьшения наклона B . Поэтому использование уравнения (22) для определения K в случае растворов со значительной д. п. не приводит к дополнительным ошибкам.

На рис. 13 и 14 изображена зависимость $\lg \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ от $\sqrt{\alpha c}$ для перечисленных выше растворов NaJ.

В табл. 2 (две последние графы) содержатся результаты вычислений минимальных межионных расстояний a по уравнению (19) и по формуле Бьеррума (15). Обе формулы приводят к близким значениям межионных расстояний, имеющим разумный порядок, и достаточно хорошо описывают зависимость K от D для всех изученных солей. В области сравнительно высоких значений д.п. ($D > 7$)

обе теории дают пониженные значения a , что показывает, по-видимому, границу их приложимости. Исключением является слишком большое значение a , вычисленное по уравнению (19) для раствора $\text{изо-Am}_4\text{NNO}_3$ в смеси воды с диоксаном, для которой $D=38,0$. Причина такого отклонения заключается, вероятно, в неточном определении K [37].

Для наглядного сравнения уравнения (19) с формулой Бьеррума на рис. 15 изображена рассчитанная по этим уравнениям зависимость $\lg K$ от D для $a=7 \text{ \AA}$. В области малых значений д. п. обе теории приводят к практически идентичным результатам. При больших D уравнение Бьеррума дает меньшие величины K .

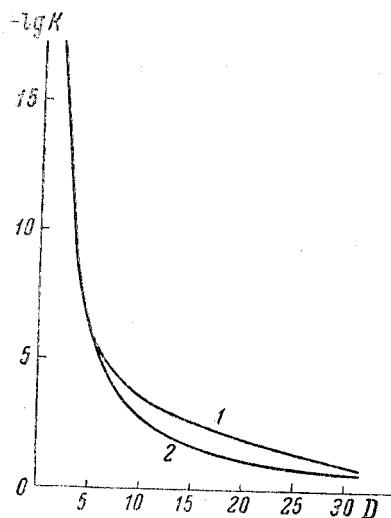


Рис. 15. Зависимость логарифма константы диссоциации ионных пар от д. п. при $a=7 \text{ \AA}$ и $T=298^\circ$: 1— по уравнению Бьеррума (15); 2— по уравнению (19).

сольватации ионов, он не мог бы быть описан простыми электростатическими теориями, не учитывающими сольватацию. Следовательно, при диссоциации ионных пар щелочных галогенидов в растворителях с низкой д. п. не происходит заметного изменения энергии сольватации ионов.

Интересные следствия вытекают и из применимости формул (15) и (19) к растворам HCl . Величину $a=6 \text{ \AA}$, при которой теория соответствует опытным данным в области малых D , следует признать разумной, если учесть, что в ионные пары H^+Cl^- несомненно может входить только сольватированный протон. Полученный результат показывает, что недиссоциированная часть HCl в изученных растворах (в области малых концентраций) представляет собой главным образом ионные пары, а не ковалентные молекулы. В противном случае нельзя было бы ожидать применимости электростатической теории.

Необходимо отметить некоторые важные выводы, которые следуют из применимости электростатических теорий к растворам щелочных галогенидов и HCl .

В смешанных растворителях, подобных нашим, катионы щелочных металлов (как свободные, так и входящие в состав ионных пар) безусловно прочно сольватированы молекулами полярного компонента растворителя. В противном случае невозможно было бы объяснить огромное различие в растворимости их солей в таких растворителях как бензол ($D=2,27$) и смесь, содержащая 93% гексана и 7% бутанола ($D=2,02$).

Если бы процесс диссоциации ионных пар сопровождался значительным изменением энергии

Попытка построения количественной теории ассоциации ионов с учетом их сольватации была предпринята Гилкерсоном [108]. Однако изменение энергии сольватации при ассоциации было им введено в виде эмпирического параметра, который в сочетании с двумя другими эмпирическими параметрами, также входящими в формулы, весьма затруднил применение и проверку теории. Впоследствии Гилкерсон и Кари убедились, что эта теория в меньшей степени соответствует опытным данным, чем теория Бьеррума [109].

Возвращаясь к сравнению теории Бьеррума с нашей, можно сказать, что в смысле практического использования для описания опытных данных обе теории в основном эквивалентны. Однако физическая ясность всех стадий вывода уравнения (19) является преимуществом нашего подхода и позволяет наметить пути усовершенствования теории. Менее приближенная оценка статистических сумм вращательного движения, учет изменений энергии сольватации ионов при ассоциации, учет поляризационного взаимодействия ионов и других факторов, по-видимому, помогли бы сделать теорию более точной.

Работать над детализацией и уточнением теории сейчас вряд ли целесообразно прежде всего из-за отсутствия экспериментального критерия ее соответствия истинной структуре ионных пар. Надежный критерий такого рода появится, когда будет разработан метод экспериментального определения межионных расстояний в ионных парах. Такого метода пока нет. Единственным источником дополнительных (весьма неточных) сведений о межионных расстояниях являются данные о дипольных моментах ионных пар.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ИОННЫХ ПАР

Впервые экспериментальное доказательство существования ионных пар было получено Краусом с сотрудниками в результате изучения дипольных моментов [39—42]. Измерив концентрационную зависимость д. п. очень разбавленных растворов солей в бензоле, эти авторы вычислили значения дипольных моментов ионных пар μ по известной формуле Дебая. Величины μ для ряда замещенных аммониевых солей [41] и для AgClO_4 [40] приведены в табл. 3. Очень высокие значения дипольных моментов убеждают нас в том, что недиссоциированная часть солей в растворе представляет собой парные ассоциаты, в которых ионы связаны друг с другом электростатически.

Дипольный момент равен произведению заряда на длину диполя. На этом основании Джеддс и Краус [41] вычислили расстояние между зарядами в ионных парах как отношение $\frac{\mu}{e}$. Полученные ими величины, приведенные в третьем столбце табл. 3, неправдоподобно малы. Так например, значения $\frac{\mu}{e}$ для Bu_3NHCl , Bu_3NHBr и Bu_3NHJ равны 1,50; 1,59 и 1,69 \AA , в то время как кристаллографические радиусы анионов в этом ряду составляют 1,81, 1,96 и 2,20 \AA . Причину такого несоответствия Джеддс и Краус видят в сильнейшей

взаимной деформации ионов, которая, по их словам, «не вызывает удивления, если учесть, что между ионами действуют силы, достигающие в пересчете на давление 10^5 атм ». Другими словами, эти авторы придают величинам $\frac{\mu}{\epsilon}$ смысл действительных расстояний между электрическими центрами ионов. Такую же точку зрения Краус высказывал и позже [20].

Объяснение Крауса и Джеддса нельзя считать убедительным, так как не только в кристаллах, но и в ионных молекулах в газовой фазе уменьшение межионных расстояний за счет деформации всегда имеет несравненно меньшую величину [43—49]. Правда, отношение $\frac{\mu}{\epsilon}$ для ионных пар в газовой фазе тоже заметно меньше действительного межионного расстояния. Но этот эффект был количественно объяснен Риттнером на основе учета взаимной поляризации ионов [50]. Аналогичным образом можно попытаться учесть влияние поляризации на дипольный момент ионных пар в растворе.

Риттнер вывел уравнение, связывающее действительный дипольный момент μ с произведением ϵa

$$\mu = \epsilon a \left[1 - \frac{a^3 (\alpha_1 + \alpha_2) + 4\alpha_1 \alpha_2}{a^6 - 4\alpha_1 \alpha_2} \right] \quad (24)$$

где α_1 и α_2 — поляризуемости ионов.

Это уравнение справедливо только для ионов, сферически симметричных относительно своих зарядов, в то время как некоторые соли, перечисленные в табл. 3, имеют в своем составе несимметричные ионы. Для этого случая нетрудно вывести аналогичное выражение.

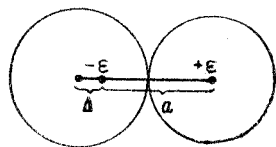


Рис. 16. Схема строения ионной пары.

Рассмотрим два соприкасающихся сферических иона (рис. 16). Будем считать, что заряд у одного из них сосредоточен в центре, а у второго смещен относительно центра на расстояние Δ . Расстояние между зарядами равно a . В центре каждого иона индуцируются наведенные дипольные моменты μ_1 и μ_2 . Оба момента направлены в сторону, противоположную направлению главного момента ϵa . Поэтому результирующий момент

$$\mu = \epsilon a - (\mu_1 + \mu_2) \quad (25)$$

Наведенные моменты μ_1 и μ_2 равны:

$$\mu_1 = \alpha_1 \left[\frac{\epsilon}{(a + \Delta)^2} + \frac{2\mu_2}{(a + \Delta)^3} \right] \quad (26)$$

$$\mu_2 = \alpha_2 \left[\frac{\epsilon}{a^2} + \frac{2\mu_1}{(a + \Delta)^3} \right]$$

Решая совместно эти уравнения, находим:

$$\mu_1 = \frac{\alpha_1 \epsilon a^2 (a + \Delta)^4 + 2\alpha_1 \alpha_2 \epsilon (a + \Delta)^3}{a^2 [(a + \Delta)^6 - 4\alpha_1 \alpha_2]} \quad (27)$$

$$\mu_2 = \frac{\alpha_2 \epsilon (a + \Delta)^6 + 2\alpha_1 \alpha_2 \epsilon a^2 (a + \Delta)}{a^2 [(a + \Delta)^6 - 4\alpha_1 \alpha_2]}$$

Подставим μ_1 и μ_2 в уравнение (25):

$$\mu = \epsilon (a + \Delta) \left\{ 1 - \frac{(a + \Delta)^3 \left[\alpha_1 + \alpha_2 \left(\frac{a + \Delta}{a} \right)^2 \right] + 2\alpha_1 \alpha_2 \left[1 + \left(\frac{a + \Delta}{a} \right)^2 \right]}{(a + \Delta)^6 - 4\alpha_1 \alpha_2} \right\} - \epsilon \Delta \quad (28)$$

Практически удобнее пользоваться уравнением (28) в несколько иной форме:

$$1 - \frac{\mu + \epsilon \Delta}{\epsilon (a + \Delta)} - \frac{(a + \Delta)^3 \left[\alpha_1 + \alpha_2 \left(\frac{a + \Delta}{a} \right)^2 \right] + 2\alpha_1 \alpha_2 \left[1 + \left(\frac{a + \Delta}{a} \right)^2 \right]}{(a + \Delta)^6 - 4\alpha_1 \alpha_2} = 0 \quad (29)$$

При $\Delta = 0$ уравнение (28) превращается в формулу Риттнера. Величину асимметрии Δ сложного иона обычно нетрудно оценить, зная конфигурацию иона и считая его заряд локализованным на каком-либо атоме. В случае пикрат-иона асимметрия $\Delta = 2,84 \text{ \AA}$. Остальные ионы, перечисленные в табл. 3, можно в первом приближении считать симметричными.

ТАБЛИЦА 3

Дипольные моменты и межионные расстояния ионных пар в бензоле при 25°

| Соль | $\mu \cdot 10^{18}$, эл.-ст. ед. | $\frac{\mu}{\epsilon}$, А | по уравнениям (22) и (27), А | по уравнению Бьеррума, А |
|---|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Bu_3NHCl | 7,17 | 1,50 | 3,57 | |
| Bu_3NHBr | 7,61 | 1,59 | 3,70 | |
| Bu_3NHJ | 8,09 | 1,69 | 3,94 | |
| Bu_3NHPi | 13,1 | 2,74 | 4,12 | 2,4—3,0 [60, 62] |
| Bu_3NBr | 11,6 | 2,43 | 4,23 | 3,9—4,6 [3, 14, 62] |
| $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{COO}$ | 11,2 | 2,35 | 4,27 | 5,2—5,6 [12] |
| Bu_4NClO_4 | 14,1 | 2,96 | 4,49 | 5,4—5,6 [12] |
| Bu_4NPi | 17,8 | 3,73 | 4,91 | 4,7—5,8 [11, 14, 15, 16, 58, 62, 63] |
| $\text{Bu}_4\text{NOHBPPh}_3$ | 19,7 | 4,13 | 6,01 | 5,9 [61] |
| <i>изо</i> - Am_3NHPi | 13,3 | 2,79 | 4,34 | 4,8 [34] |
| <i>изо</i> - Am_2NCNS | 15,4 | 3,23 | 4,95 | 5,6 [34] |
| <i>изо</i> - Am_3NPi | 18,3 | 3,82 | 5,20 | 5,7 [11, 59] |
| AgClO_4 | 10,7 | 2,23 | 3,09 | 4,9 [12] |

С помощью уравнений (24) и (29) по обычным правилам решения трансцендентных уравнений можно вычислить a , если известны значения μ . Такой расчет был произведен для всех систем, перечисленных в табл. 3. Данные о поляризуемости органических катионов в литературе отсутствуют. Поэтому значения a катионов вы-

числялись как сумма поляризуемостей связей. Уменьшение поляризуемости, связанное с избыточным положительным зарядом, учитывалось путем умножения значения α на коэффициент 0,67. Этот коэффициент был найден как отношение $\alpha_{\text{NH}_4^+} = 2,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [51] к сумме поляризуемостей четырех связей N—H, равной $3,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ (в первом приближении принимаем влияние заряда на поляризуемость иона аммония и его производных одинаковым). Поляризуемость иона Pi^- также вычислялась из рефракций связей, причем вместо рефракции связи C—O была взята величина для связи C=O. Значение α для аниона гидрокситрифенилбора HOBPh_3^- оценено как сумма $3 \alpha_{\text{C}_6\text{H}_5} + \alpha_{\text{OH}^-}$. Величины поляризуемостей связей взяты из работы [52] и из сводок [53, 54]. Поляризуемости остальных ионов были взяты из оригинальных работ [55, 56] или из сводок [53, 54, 57].*

Результаты расчетов представлены в табл. 3 (графа 4); для сравнения приведены величины a (графа 5), найденные по формуле Бьеррума из констант диссоциации солей в различных растворителях. Учет поляризации приводит к увеличению значений a в 1,5—2 раза и приближает их к бьеррумовским величинам.

Интересно проверить, можно ли полученные межйонные расстояния представить как аддитивные суммы эффективных радиусов ионов. Вычетом из значений a для первых трех солей кристаллографические радиусы анионов (в Å):

| | a | r_- | r_+ |
|-------------------------------------|------|-------|-------|
| Bu_3NHCl | 3,57 | 1,81 | 1,76 |
| Bu_3NHBr | 3,70 | 1,96 | 1,74 |
| Bu_3NHJ | 3,94 | 2,20 | 1,74 |
| $r_{\text{Bu}_3\text{NH}^+} = 1,74$ | | | |

Во всех трех случаях мы получили практически одинаковые значения r_+ .

Учитывая надежность значений r_- и отсутствие стерических препятствий контакту ионов этих солей, такой результат следует рассматривать как существенное подтверждение проведенных расчетов. Одновременно этот результат показывает, что в отсутствие стерических препятствий величины a аддитивно слагаются из радиусов ионов.

Иначе обстоит дело в случае ионов более сложной конфигурации. Рассмотрим соответствующие величины (в Å) для солей тетрабутил-аммония:

| | a | r_- | r_+ |
|--------------------------------------|------|-------|-------|
| Bu_4NBr | 4,23 | 1,96 | 2,27 |
| Bu_4NClO_4 | 4,49 | 2,36 | 2,13 |
| Bu_4NPI | 4,91 | 2,38 | 2,53 |
| $r_{\text{Bu}_4\text{N}^+} = 2,31$ | | | |

* Неточность использованных значений поляризуемостей не могла сильно исказить величины a . Так, например, если бы вместо $\alpha = 20 \cdot 10^{-24}$ для иона Bu_4N^+ взяли величину $\alpha = 30 \cdot 10^{-24}$, то значение a для Bu_4NBr возросло бы всего на 0,17 Å. На самом деле погрешность в значениях a гораздо меньше.

Приблизенно аддитивность сохраняется и здесь. Однако радиус иона Bu_4N^+ заметно возрастает при переходе от бромида и перхлората к пикрату, что связано, по-видимому, с появлением стерических препятствий при контакте таких сложных ионов, как Bu_4N^+ и Pi^- .

Используя кристаллографические радиусы ионов Cl^- , Br^- , J^- и ClO_4^- и термохимический радиус $r_{\text{CNS}^-} = 1,95 \text{ Å}$ [64], можно по правилу аддитивности рассчитать эффективные радиусы всех остальных ионов (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Эффективные радиусы ионов в ионных парах

| Ион | $r_{\text{эфф.}}$ Å | Ион | $r_{\text{эфф.}}$ Å |
|---|------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Bu_3NH^+ | 1,74 | Pi^- | 2,38 |
| Bu_4N^+ | 2,31 | CH_3COO^- | 1,96 |
| <i>изо</i> - Am_3NH^+ | 1,96 | HOBPh_3^- | 3,70 |
| <i>изо</i> - Am_4N^+ | 2,91 | | |

С помощью эффективных радиусов можно приближенно вычислять значения a для различных ионных пар и затем оценивать их дипольный момент по уравнению (28) или (24). Это, конечно, относится только к ионным парам, состоящим из несольватированных ионов.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Согласно уравнениям (15) и (19) константа диссоциации электролита определяется величиной a , д. п. и температурой. Выше указывалось, что при постоянных a и T эти уравнения удовлетворительно описывают зависимость K от D в области малых значений д. п.

Дополнительную проверку теоретических уравнений может дать сопоставление их с опытными данными по температурной зависимости констант диссоциации. Такая зависимость не может быть получена при $D = \text{const}$, так как д. п. изменяется с температурой. Для расчета K при разных T из кондуктометрических данных надо знать температурные коэффициенты вязкости и плотности растворов, указаний на которые для растворов с низкой д. п. в литературе почти не имеется. Имеются только значения K для *изо*- Am_4NJ в бензоле при 25 и 60° [11, 12] и измерения электропроводности *изо*- Am_4NNO_3 и *изо*- Am_4NPI в анизоле ($D = 4,34$) при температурах от —33 до 95°, проведенные Бьеном, Фуоссом и Краусом [15]. Во втором случае измерения не охватывали область концентраций, достаточной низких для определения K по уравнению (1). Поэтому при вычислении констант диссоциации Бьену, Фуоссу и Краусу пришлось прибегнуть к допущениям, делающим полученные ими величины сомнительными [20].

Е. М. Рыжковым и автором была изучена температурная зависимость электропроводности, вязкости, плотности и д. п. растворов LiJ, LiBr, LiCl и *изо*-Am₄NJ в смесях бутанола с гексаном. Измерения произведены в области очень малых концентраций, что позволило использовать уравнение (2) для расчета констант диссоциации. Полученные результаты приведены в табл. 5 и на рис. 17.

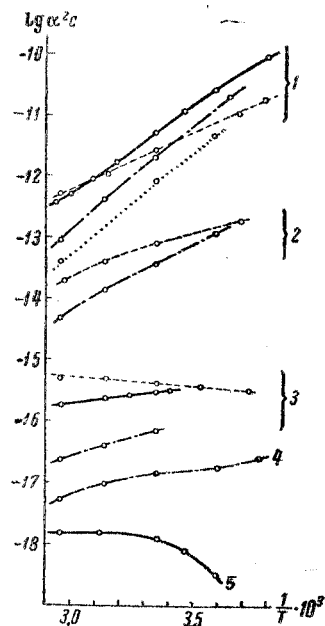


Рис. 17. Зависимость констант диссоциации солей в смесях бутанола с гексаном от температуры:

— LiJ; — — — LiBr; LiCl;
— — — — *изо*-Am₄NJ;
1—25% C₄H₉OH; 2—20% C₄H₉OH;
3—12,65% C₄H₉OH; 4—11,25% C₄H₉OH;
5—1,0% C₄H₉OH.

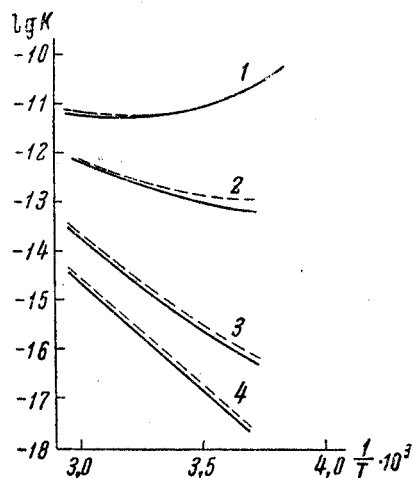


Рис. 18. Теоретическая зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для смесей бутанола с гексаном:

— по уравнению (19); — — — по уравнению (15);
1—25% C₄H₉OH; 2—20% C₄H₉OH; 3—12,65% C₄H₉OH; 4—7,0% C₄H₉OH.

На рис. 18 представлен график теоретической зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$, отвечающей уравнениям (15) и (19) (для случая $a=7,0$ Å). Отметим, что обе теории приводят к практически идентичным функциям $K(T)$. В формулы (15) и (19) параметры D и T входят в виде произведения. В случае смеси, содержащей 25% бутанола, D настолько быстро падает с ростом температуры, что произведение DT тоже уменьшается и проходит через минимум вблизи 40°. Симбатно изменяется и функция $K(T)$. В смесях с меньшим содержанием полярного компонента д. п. изменяется в меньшей степени, благодаря чему DT , а следовательно и K увеличивается с ростом температуры.

ТАБЛИЦА 5
Температурная зависимость констант диссоциации солей в смесях бутанола с гексаном

| Растворитель | Соль | $T, ^\circ\text{C}$ | D | $-\lg K$ | $\frac{a}{\text{\AA}}$ по уравнению (15), \AA | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------|----------|---|-------|------|
| 25% бутанола+ +75% гексана | LiJ | —11,5 | 3,49 | 10,068 | 7,30 | | |
| | | 5,0 | 3,15 | 10,630 | 7,25 | | |
| | | 15,0 | 3,00 | 10,970 | 7,08 | | |
| | | 25,0 | 2,85 | 11,330 | 6,94 | | |
| | | 40,0 | 2,71 | 11,790 | 6,65 | | |
| | | 50,0 | 2,62 | 12,065 | 6,51 | | |
| | | 60,0 | 2,55 | 12,310 | 6,44 | | |
| | | 67,0 | 2,50 | 12,435 | 6,31 | | |
| | LiBr | 0,2 | 3,22 | 10,732 | 6,95 | | |
| | | 25,0 | 2,85 | 11,706 | 6,70 | | |
| | | 45,0 | 2,66 | 12,400 | 6,34 | | |
| | | 65,0 | 2,52 | 13,068 | 5,95 | | |
| | LiCl | 5,0 | 3,15 | 11,37 | 6,69 | | |
| | | 25,0 | 2,85 | 12,11 | 6,46 | | |
| | | 65,0 | 2,52 | 13,43 | 5,81 | | |
| | <i>изо</i> -Am ₄ NJ | —10,0 | 3,45 | 10,76 | 6,90 | | |
| | | —2,5 | 3,25 | 10,99 | 6,82 | | |
| | | 25,0 | 2,85 | 11,60 | 6,76 | | |
| 44,1 | | 2,78 | 11,98 | 6,31 | | | |
| 64,6 | | 2,52 | 12,30 | 6,40 | | | |
| 20% бутанола+ +80% гексана | LiBr | 5,0 | 2,62 | 12,95 | 7,13 | | |
| | | 25,0 | 2,51 | 13,45 | 6,70 | | |
| | | 45,0 | 2,42 | 13,86 | 6,25 | | |
| | | 65,0 | 2,34 | 14,32 | 5,87 | | |
| | <i>изо</i> -Am ₄ NJ | —2,8 | 2,70 | 12,73 | 7,25 | | |
| | | 25,0 | 2,51 | 13,12 | 6,84 | | |
| | | 45,0 | 2,42 | 13,41 | 6,49 | | |
| | | 62,7 | 2,35 | 13,74 | 6,15 | | |
| | | 12,65% бутанола+ +87,35% гексана | LiJ | 10,0 | 2,18 | 15,44 | 7,11 |
| | | | | 20,0 | 2,16 | 15,52 | 6,89 |
| 25,0 | 2,16 | | | 15,54 | 6,75 | | |
| 35,0 | 2,15 | | | 15,58 | 6,52 | | |
| 45,0 | 2,13 | | | 15,63 | 6,35 | | |
| 65,0 | 2,10 | | | 15,74 | 5,98 | | |
| LiBr | 25,0 | | 2,16 | 16,17 | 6,49 | | |
| | 45,0 | | 2,13 | 16,40 | 6,07 | | |
| | 65,0 | | 2,10 | 16,64 | 5,68 | | |
| <i>изо</i> -Am ₄ NJ | —5,0 | | 2,22 | 15,52 | 7,36 | | |
| | 25,0 | 2,16 | 15,41 | 6,81 | | | |
| | 45,0 | 2,13 | 15,32 | 6,37 | | | |
| | 65,0 | 2,10 | 15,29 | 6,16 | | | |
| 11,25% бутанола+ +88,75% гексана | LiBr | —8,0 | 2,15 | 16,61 | 7,20 | | |
| | | 5,0 | 2,12 | 16,75 | 6,88 | | |

Продолжение табл. 5

| Растворитель | Соль | T, °C | D | -lg K | $\frac{a}{\text{по уравнению (15), \AA}}$ |
|--------------------------------------|------|-------|------|-------|---|
| 11,25% бутанола + +88,75% гексана | LiBr | 25,0 | 2,10 | 16,86 | 6,39 |
| | | 45,0 | 2,08 | 17,02 | 5,96 |
| | | 65,0 | 2,05 | 17,27 | 5,59 |
| 7,0% бутанола + +93,0% гексана | LiJ | 5,0 | 2,03 | 18,48 | 6,50 |
| | | 15,0 | 2,02 | 18,09 | 6,45 |
| | | 25,0 | 2,02 | 17,98 | 6,31 |
| | | 45,0 | 1,99 | 17,90 | 5,97 |
| | | 65,0 | 1,98 | 17,81 | 5,62 |

Наблюдаемая на опыте зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 17) в общих чертах подобна теоретической функции $K(T)$. При изменении состава растворителя знак наклона кривых изменяется. Однако на этом сходство и кончается. Вид кривых $\lg K - \frac{1}{T}$ и область перемены знака наклона описываются теорией неверно. В табл. 5 (последняя графа) содержатся величины a , вычисленные по формуле Бьеррума [уравнение (19) приводит почти к тем же результатам]. Для всех систем в интервале $\Delta T = 60^\circ$ значение a монотонно изменяется примерно на 1 Å. Это изменение очень велико, оно значительно превосходит возможные неточности определения K . Изменение a едва ли можно считать реальным. Такое предположение, возможно, имело бы смысл для сольватированных ионов, но опыт не показывает различий в поведении сольватированных и несольватированных ионных пар.

По-видимому, следует считать, что оба варианта электростатической теории, удовлетворительно описывающие зависимость K от D , могут служить лишь для грубо качественной оценки температурной зависимости констант диссоциации электролитов в средах с малой д. п.

К аналогичным выводам в отношении применимости формулы Бьеррума пришел Краус при рассмотрении результатов упомянутых выше исследований растворов в бензоле и анизоле [20].

Полученные данные по температурной зависимости константы диссоциации позволяют рассчитать изменения свободной энергии ΔZ° , энтальпии ΔH° и энтропии ΔS° в процессе диссоциации и выявить влияние на эти величины д. п. среды (табл. 6).

Денисон и Рэмсей [106], исследовав температурную зависимость электропроводности растворов четырехзамещенных аммониевых перхлоратов в дихлорэтаноле и дихлорэтилене ($D \approx 10$), высказали предположение, что причиной отрицательного знака величин ΔH° и ΔS°

ТАБЛИЦА 6
Изменения термодинамических функций ΔZ° , ΔH° и ΔS° в процессе диссоциации ионных пар в смесях бутанола с гексаном при 25°

| Соль | C_4H_9OH , вес. % | D | ΔZ° , кал | ΔH° , кал | ΔS° , э. е. |
|------------------------|------------------------|------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| LiJ | 25,0 | 2,85 | 15440 | -13100 | -96 |
| | 20,0 | 2,51 | 17640 | — | — |
| | 12,65 | 2,16 | 21230 | -2400 | -79 |
| | 7,0 | 2,02 | 24330 | 4600 | -66 |
| | | | | | |
| LiBr | 25,0 | 2,85 | 15890 | -15300 | -105 |
| | 20,0 | 2,51 | 18340 | -9200 | -92 |
| | 12,65 | 2,16 | 22040 | -4700 | -90 |
| LiCl | 25,0 | 2,85 | 16460 | -14700 | -105 |
| NaJ | 40,0 | 4,77 | 11070 | — | — |
| | 20,0 | 2,51 | 18120 | — | — |
| | 12,65 | 2,16 | 21770 | — | — |
| изо-Am ₄ NJ | 7,0 | 2,02 | 25020 | — | — |
| | 25,0 | 2,85 | 15770 | -8300 | -81 |
| | 20,0 | 2,51 | 17910 | -5400 | -78 |
| | 12,65 | 2,16 | 21190 | 1500 | -66 |

является отрицательная производная $\frac{dD}{dT}$. Возможность положительного изменения энтальпии ΔH° может появиться при условии, что абсолютная величина $\frac{d \ln D}{d \ln T}$ будет меньше 1.

Соответствие между знаком производной $\frac{dD}{dT}$ и знаком функций ΔH° и ΔS° наблюдается и в нашем случае. Однако второй вывод Денисона и Рэмсея оправдывается лишь приближенно: величина $\frac{d \ln D}{d \ln T}$ становится равной 1 раньше, чем изменяется знак ΔH° .

ГЛАВА III

ПРИЧИНЫ «АНОМАЛЬНОЙ» ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Попытки объяснения причин, вызывающих появление минимума на изотермах проводимости, предпринимались неоднократно. Это явление связывали с возможным усилением электролитических свойств растворенного вещества в результате ассоциации его молекул друг с другом или с растворителем. В ряде случаев использовались представления о химическом взаимодействии с растворителем. Мы не будем касаться истории этого вопроса, она уже достаточно освещена в литературе [32].

Для объяснения «аномальной» электропроводности в настоящее время чаще всего используется теория ионных тройников Фуосса и Крауса [4]. Ввиду большого принципиального значения вопроса о причинах аномальной электропроводности целесообразно подробнее остановиться на этой теории.

ТЕОРИЯ ИОННЫХ ТРОЙНИКОВ

Основная мысль этой теории, развитой в 1933 г. Фуоссом и Краусом [4, 24], сводится к тому, что в области концентраций, отвечающей минимуму электропроводности, наряду с образованием ионных пар, начинают образовываться ионные тройники. Доля тройников растет с увеличением концентрации, что и вызывает возрастание электропроводности, так как тройники могут принимать участие в переносе электричества.

Вывод выражения для константы диссоциации тройников на простые ионы и ионные пары Фуосс и Краус построили аналогично выводу уравнения (15) теории Бьеррума. Рассматривая функцию распределения ионов в поле ионной пары, аналогичную выражению (10), эти авторы нашли, что величина $P(r)$ проходит через минимум при некотором значении $r=R$, где R —корень уравнения

$$\frac{1}{r} = \frac{2DkT}{\epsilon^2} + \frac{r}{(r+a)^2} \quad (30)$$

(a —межионное расстояние в ионной паре).*

* Уравнение (30) выведено для ионов, лежащих на оси ионной пары. Анализ функции распределения ионов в других направлениях привел бы к иному выражению.

Подобно тому, как это сделал Бьеррум, Фуосс и Краус предположили, что ионные тройники возникают, когда $r \leq R$. Если же $r > R$, тройники диссоциируют на ионы и ионные пары. Опираясь на это допущение, Фуосс и Краус получили следующее выражение для константы диссоциации тройников

$$K_T^{-1} = \frac{2\pi N_0 a_T^3}{10^3} I(b_T) \quad (31)$$

где a_T —расстояние между ионом и противоположно заряженным концом ионной пары, $I(b_T)$ —интегральная функция от

$$b_T = \frac{\epsilon^2}{Da_T kT}$$

В таком виде теория ионных тройников не может быть проверена экспериментально, так как для этого потребовались бы опытные данные по константам диссоциации тройников (K_T), тогда как само существование их еще не доказано.

Поэтому для проверки предположения о существовании ионных тройников Фуосс и Краус предложили другой путь. Электропроводность раствора, содержащего простые и тройные ионы, определяется уравнением

$$\lambda = \alpha\lambda + \alpha_T \lambda_T \quad (32)$$

где α и α_T —отношение концентраций простых ионов и тройников к общей концентрации c ; λ и λ_T —суммы эквивалентных электропроводностей простых и тройных ионов. В случае, когда $\alpha \ll 1$ и $\alpha_T \ll 1$, уравнение (32) можно видоизменить так:

$$\lambda \sqrt{c} = \lambda_0 \sqrt{K} + \lambda_{0T} \frac{\sqrt{K}}{K_T} c \quad (33)$$

Здесь K —константа диссоциации ионных пар.

Линейная зависимость $\lambda \sqrt{c}$ от c для некоторых растворов была обнаружена экспериментально [15, 65]. Это считается подтверждением теории ионных тройников. Однако во многих случаях линейность наблюдается лишь в области концентраций до минимума на кривой $\lg \lambda - \lg c$. Покажем это на примерах растворов *изо*-Am₄NNO₄ в диоксано-водной смеси [10] и NaI в смеси C₂H₅OH+CCl₄ (рис. 19 и 20). Точки, отвечающие минимуму на кривой $\lg \lambda - \lg c$, отмечены значком $c_{\text{мин}}$. Линейная зависимость нарушается именно в той области, где, согласно теории Фуосса и Крауса, становится заметной концентрация ионных тройников. Отсутствие линейной зависимости между $\lambda \sqrt{c}$ и c для растворов пикрата тетраизоаминмония в бензоле и ряде других растворителей отмечает сам Фуосс [65]. В другой работе [12] Лудер, П. Краус, Ч. Краус и Фуосс пишут о непригодности теории ионных тройников для растворов AgClO₄ и Bu₄NClO₄ в бензоле и диоксане.

Такие примеры, число которых можно было бы значительно увеличить, показывают, что наблюдаемая в ряде случаев линейная зависимость $\lambda \sqrt{c}$ от c вряд ли может считаться определенным подтверждением теории ионных тройников.

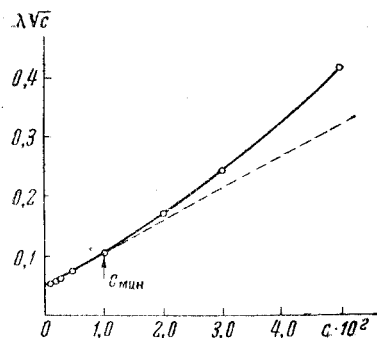


Рис. 19. Проверка теории ионных тройников. Растворы изо-Ам₄NNO₃ в смеси диоксиана с водой, имеющей $D=5,8$ [10].

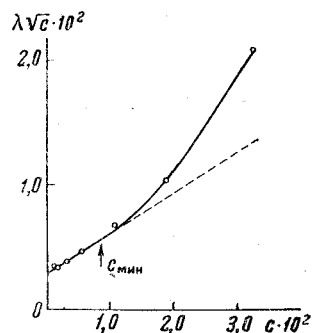


Рис. 20. Проверка теории ионных тройников. Растворы NaJ в смеси 9,6% этанола и 90,4% четыреххлористого углерода, имеющей $D=3,4$.

ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ КАК ПРИЧИНА «АНОМАЛЬНОЙ» ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В 1952 г. автором было высказано предположение о том, что появление минимума на изотермах проводимости в растворах с низкой д. п. можно объяснить на основании общих свойств ионных растворов, без привлечения представлений об ионных тройниках [66].

Это предположение основывалось на анализе выражения для термодинамической константы равновесия между ионами и ионными парами [уравнение (4)]. Ход рассуждений относительно влияния уменьшения ионных коэффициентов активности на степень диссоциации электролита уже приводился в гл. I, где было показано, что термодинамическое уравнение для константы диссоциации предусматривает принципиальную возможность появления минимума на кривой $\alpha-c$, а следовательно и на изотерме проводимости (стр. 15).

Вопрос теперь заключается в том, могут ли реально коэффициенты активности ионов уменьшаться с ростом концентрации достаточно быстро, чтобы обеспечить появление минимума. В табл. 9 (стр. 50) приведены значения f_{\pm} для ряда электролитов, вычисленные по уравнению (5) с помощью величин α и K , найденных из данных по электропроводности. Мы видим, что для всех исследованных электролитов в растворителях с низкой д. п. понижение f_{\pm} от 1 до 0,6—0,8 уже обеспечивает появление минимума на кривой $\lambda-c$. Принимая во внимание крайне низкую д. п. растворов, эти значения коэффициентов активности следует считать вполне разумными. В гл. V, посвященной физической теории межионного взаимодействия, будет

показано, что теория приводит к величинам f_{\pm} , имеющим при данной ионной концентрации такой же порядок.

Сравнивая изотермы электропроводности одновалентных солей в одном и том же растворителе (рис. 2, 4—8 и 12), мы можем сформулировать следующее правило: чем ниже лежит изотерма (т. е. чем меньше константа диссоциации), тем больше концентрация, отвечающая минимуму. Изложенные выше соображения о причинах появления минимумов позволяют дать этому правилу простое объяснение. При одинаковой стехиометрической концентрации ионная концентрация будет выше у электролита с большим значением K . Межионное взаимодействие у такого электролита сильнее, коэффициенты активности ионов ниже, поэтому минимум на изотерме должен появиться раньше.

Остановимся еще на одном обстоятельстве, косвенно подтверждающем правильность сделанного предположения. Выше указывалось уже (стр. 23) на существование эмпирической линейной зави-

симости между $\lg \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ и $\sqrt{\alpha c}$, или, что то же самое, между $\lg f_{\pm}$ и $\sqrt{\alpha c}$. На рис. 13 и 14 приведено несколько таких прямых. Точка, отвечающая минимуму электропроводности, обозначена через c_{\min} .

Характерно, что одна и та же линейная зависимость $\lg f_{\pm}$ от $\sqrt{\alpha c}$ наблюдается как слева, так и справа от c_{\min} . Этого не могло бы быть в случае образования ионных тройников, так как тогда при $c > c_{\min}$ вычисление степени диссоциации по формуле $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ было бы грубо ошибочным. Подстановка таких значений α в уравнение (4) совершенно исказила бы величины f_{\pm} . При этом, конечно, нельзя было бы ожидать, что зависимость найденных таким образом значений f_{\pm} от αc будет монотонной как в области существования простых ионов, так и в области тройников.

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА И ВОПРОС О ИОННЫХ ТРОЙНИКАХ

Причиной, побудившей Фуосса и Крауса прибегнуть к представлениям о ионных тройниках, были поиски объяснения явления «аномальной» электропроводности. Следует подчеркнуть, что не имеется никаких иных экспериментальных фактов или теоретических предположений, свидетельствующих о существовании тройников.

Выше было показано, что переход от ионных концентраций к активностям, являющийся необходимым условием строгого описания равновесий в растворах, позволяет найти новое объяснение появлению минимумов на кривых $\lg \lambda - \lg c$. Таким образом, концепция ионных тройников в значительной степени утрачивает почву под ногами.

В связи с этим представляется чрезвычайно важным исследовать состав заряженных частиц в растворах независимым опытным путем. Выбор такого пути представляет нелегкую задачу. Искать ионные тройники можно только в растворах с достаточно низкой д. п.

Числа переноса катионов при 25°

| Растворитель | Соль | Концентрация моль/л | n_+ |
|----------------------------|------|------------------------|-------------------|
| 40% бутанола + 60% гексана | LiBr | 0,002 | $0,453 \pm 0,002$ |
| | | 0,1 | $0,461 \pm 0,014$ |
| 70% бутанола + 30% гексана | LiCl | 0,01 | $0,450 \pm 0,011$ |
| | | 0,15 | $0,443 \pm 0,015$ |

Примечание. Каждое значение n_+ представляет собой усредненный результат 10–20 параллельных опытов.

При повышении д. п. исчезает «аномальная» проводимость, а вместе с ней и предпосылки для таких поисков. Следовательно, концентрация тройников всегда будет ничтожно мала по сравнению с общей концентрацией электролита. Это исключает применение спектральных, рентгеноструктурных, криоскопических, потенциометрических, калориметрических и магнитных методов исследования. По той же причине невозможно применение другого метода—гальванического центрифугирования, основанного на измерении э. д. с., возникающей в результате разделения электролита в поле центробежных сил [67–69].

Перспективными являются только методы, основанные на изучении свойств раствора, зависящих от электрического заряда ионов. Среди них наибольший интерес представляет изучение чисел переноса ионов. Этот метод, широко используемый для определения состава комплексных ионов в воде, для растворов с низкой д. п. еще не применялся.

Для исследования систем с высоким удельным сопротивлением потребовалось разработать специальную методику. Определение чисел переноса в растворах галогенидов производилось по изменению концентрации в анодном пространстве электролизера (рис. 21) при прохождении известного количества электричества. Анодное пространство 1 отделено от основной массы раствора шлифом. Объем пространства 1 равнялся ~0,02 мл. Электроды 2 и 4, изготовленные в виде маленьких дисков из платиновой фольги, были расположены друг против друга. Электрод 2, при электролизе служивший анодом, покрывался слоем серебра. Платиновый катод 3 находился в наружном растворе. Шлиф, разделяющий анодное и катодное пространства, устраняя диффузию электролита, не затруднял электролиза. Источником тока служил стабилизированный высоковольтный выпрямитель.

Рис. 21. Схема ячейки для измерения чисел переноса:

1—анодное пространство; 2—анод; 3—катод; 4—вспомогательный электрод.

До электролиза и после него производилось измерение сопротивления раствора между электродами 2 и 4. Зная зависимость сопротивления от концентрации, можно было по данным этих измерений вычислить убыль содержания электролита в анодном пространстве, а следовательно и числа переноса.

Таким образом были измерены числа переноса ионов в растворах LiBr и LiCl в смесях бутанола с гексаном (д. п. 4,77 и 10,1 соответственно). В каждом случае были исследованы две концентрации, лежащие справа и слева от минимума на кривой $\lg \lambda - \lg c$ (рис. 22). Результаты измерений приведены в табл. 7.

Изотермы электропроводности бромистого лития при $c = 0,002$ моль/л и хлористого лития при $c = 0,01$ моль/л близки к пря-

мым с коэффициентом наклона $-\frac{1}{2}$. Это указывает на применимость закона разбавления Оствальда [уравнение (2)] и, следовательно,

на отсутствие в этих растворах иных равновесий, кроме равновесия между простыми ионами и ионными парами. В том случае, если минимумы на кривых $\lg \lambda - \lg c$ вызваны уменьшением ионных коэффициентов активности, то в растворах 0,1 н. LiBr и 0,15 н. LiCl должны присутствовать те же ионы, что и в разбавленных растворах этих солей. Ионные концентрации во всех четырех растворах настолько малы, что нет оснований ожидать существенного изменения соотношения подвижностей катиона и аниона при переходе от слабых растворов к более концентрированным. С этой точки зрения числа переноса при концентрациях, расположенных справа и слева от минимума на кривой $\lg \lambda - \lg c$, должны быть очень близкими.

Если же справедлива теория Фуосса и Крауса, то содержание простых ионов в растворах 0,1 н. LiBr и 0,15 н. LiCl должно быть незначительным по сравнению с концентрацией ионных тройников. В этом случае естественно ожидать различия вычисленных обычным образом чисел переноса, так как при переходе от простых ионов к тройникам меняется зависимость убыли содержания электролита в анодном пространстве от числа переноса. В случае простых ионов убыль в расчете на 1 F численно равна n_+ , а для тройников она должна равняться $3n_+ - 1$ (если положительные и отрицательные тройники присутствуют в равных количествах). Кроме того, состав и

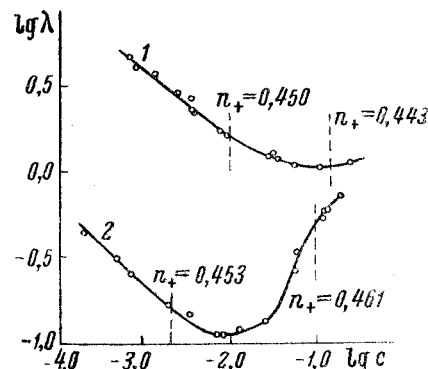


Рис. 22. Изотермы электропроводности:

1—LiCl в смеси 70% бутанола и 30% гексана
2—LiBr в смеси 40% бутанола и 60% гексана.

строение ионов по обе стороны минимума должны быть различными, что, в свою очередь, должно сказаться на числах переноса.

Другими словами, равенство чисел переноса, закономерное с точки зрения первого объяснения, может быть только чистой случайностью, если исходить из теории тройников.

Различие в наблюдаемых значениях n_+ для разбавленных и концентрированных растворов LiBr и LiCl не превышает 1,7%, что лежит в пределах ошибок опыта. Такой результат согласуется с предположением об отсутствии ионных тройников в растворах.

ГЛАВА IV

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В СРЕДАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Коэффициент активности—важнейшая термодинамическая характеристика ионов в растворе—отражает изменения потенциальной энергии ионов при переходе от бесконечного разведения к данной концентрации. Имея теоретическое выражение для коэффициентов активности, можно по известным соотношениям выразить все остальные термодинамические свойства раствора. Поэтому любая теория растворов электролитов прежде всего направлена на отыскание выражений для коэффициента активности, а опытные данные по коэффициентам активности всегда служат основой проверки теории.

Данных по коэффициентам активности ионов в неводных растворах несравненно меньше, чем для водных, а для растворов в средах с низкой д. п. они отсутствуют совершенно. Поэтому прежде чем перейти к изложению теории межионного взаимодействия в растворах с низкой д. п., следует остановиться на методах экспериментального определения коэффициентов активности в таких системах.

АКТИВНОСТЬ НЕДИССОЦИИРОВАННОЙ ЧАСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Электролиты в растворителях с низкой д. п. практически полностью находятся в недиссоциированной форме. Благодаря этому обстоятельству из экспериментальных данных по э. д. с., температуре замерзания и давлению пара гораздо легче определить активность недиссоциированной части, чем ионной.

Э. д. с. цепи без переноса, электроды которой обратимы по отношению к катиону и аниону, в случае 1—1-валентного электролита равна

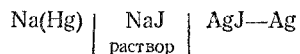
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln c - \frac{RT}{F} \ln (1 - \alpha) f \quad (34)$$

где E° —разность стандартных потенциалов, α —степень диссоциации, f —коэффициент активности недиссоциированной части электролита.

В рассматриваемых системах практически всегда выполняется условие $\alpha \ll 1$, поэтому значения f непосредственно могут быть вы-

числены по уравнению (34), если известна величина E° . Разность стандартных потенциалов нетрудно найти, если имеются данные по э. д. с. для области достаточно низких концентраций, где выполняется условие $f \approx 1$.

З. Н. Тимофеевой и автором исследована э.д.с. элемента



содержащего растворы иодистого натрия в смеси 9,6 вес. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 90,4 вес. % CCl_4 , имеющей д. п. 3,4. Полученные значения э. д. с. приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Э. д. с. элемента $\text{Na(Hg)} \mid \text{NaJ} \mid \text{AgJ} - \text{Ag}$,
содержащего растворы NaJ в смеси
9,6% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 90,4% CCl_4 при 25°

| $c \cdot 10^3$, моль/л | E , в | $c \cdot 10^3$, моль/л | E , в |
|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
| 84,8 | 1,490 | 12,1 | 1,537 |
| 60,4 | 1,502 | 6,46 | 1,557 |
| 44,0 | 1,506 | 4,89 | 1,564 |
| 29,0 | 1,520 | 2,69 | 1,568 |
| 24,3 | 1,524 | 1,92 | 1,582 |
| 20,4 | 1,530 | | |

пар в более сложные агрегаты. Результат, полученный для растворов NaJ в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CCl}_4$, показывает, что в этой системе подобная ассоциация не имеет места.

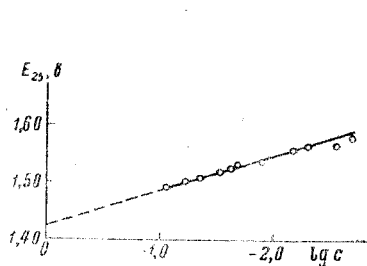


Рис. 23. Зависимость E от $\lg c$ для растворов NaJ в смеси 9,6% этанола и 90,4% четыреххлористого углерода.

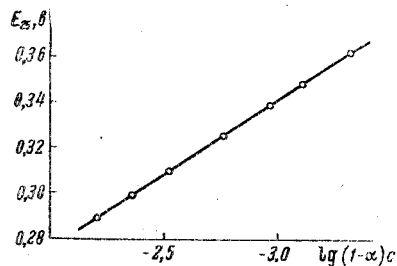


Рис. 24. Зависимость E от $\lg c$ ($1-\alpha$) для растворов HCl в смеси 82% диоксана и 18% воды.

Такой же вывод можно сделать и относительно растворов HCl в смеси, состоящей из 82% диоксана и 18% воды ($D=9,53$). На рис. 24 значения э. д. с. цепи $\text{Pt(H}_2) \mid \text{HCl} \mid \text{AgCl} - \text{Ag}$, взятые из работы Харнеда, Уокера и Кальмона [70], нанесены как функция $\lg c (1-\alpha)$. И в этом случае зависимость линейна и величина коэф-

фициента наклона (0,064) не очень сильно отклоняется от теоретической. Отличие заключается в том, что д. п. в этом случае сравнительно высока и условие $\alpha \ll 1$ не соблюдается. Поэтому по оси абсцисс отложены значения $\lg c (1-\alpha)$. Степень диссоциации вычислялась из данных по электропроводности [110] с учетом изменения подвижностей ионов по методу Шидловского (стр. 46).

Очень удобным методом определения коэффициентов активности f (в однокомпонентных растворителях) является изучение температур замерзания. Этот метод не связан с произвольными допущениями и не требует данных для очень разбавленных растворов. Понижение температуры замерзания ϑ связано с коэффициентом активности известным уравнением [71]

$$\ln f_m = - \int_0^m j d \ln m - j + p \int_0^m \frac{\vartheta}{m} d\vartheta \quad (35)$$

где m — моляльность раствора, p — константа, зависящая от свойств растворителя, j — вспомогательная функция вида

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{lm}$$

(l — криоскопическая константа растворителя — «молярная депрессия»). Индекс m у коэффициента активности означает, что величина f выражена в моляльной шкале.

Краус и его сотрудники произвели точные измерения температур замерзания растворов некоторых замещенных аммониевых солей в бензоле [20—30]. Полученные ими результаты будут подробно рассмотрены в последней главе. Сейчас мы покажем только, что с помощью этих данных могут быть найдены коэффициенты активности недиссоциированной части солей. Произведем расчет на примере роданистого тетраизоамиламмония, который в бензольных растворах сильно ассоциирован.

Воспользуемся значением l для бензола, равным $5,085^\circ$, и величинами ϑ для растворов $\text{изо-Am}_4\text{NCNS}$, найденными Бейтсоном и Краусом [23] и Копенхегером и Краусом [26]. Эти данные относятся к температуре плавления бензола, равной $5,5^\circ$. Оба интеграла уравнения (35) можно найти путем графического интегрирования, причем оказывается, что последний член уравнения почти при всех

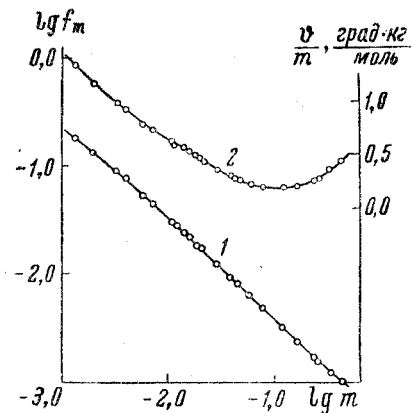


Рис. 25. Зависимость коэффициента активности недиссоциированной части от концентрации для растворов $\text{изо-Am}_4\text{NCNS}$ в бензоле при $5,5^\circ$ (кривая 1) и молекулярное понижение температуры замерзания этих растворов (кривая 2).

концентрациях исчезающе мал. Результаты такого расчета представлены на рис. 25. Для сравнения на этом же графике воспроизведена концентрационная зависимость молекулярного понижения температуры замерзания $\frac{\theta}{m}$.

Мы видим, что в этой системе коэффициент активности недиссоциированной части быстро убывает с ростом концентрации, достигая в 0,42 *m* раствора значения 0,001. Найденные значения f будут использованы нами при вычислении коэффициентов активности ионной части электролита f_{\pm} (стр. 49).

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ

Зная константу диссоциации ионных пар и степень диссоциации, можно по уравнению (5) вычислить средние ионные коэффициенты активности f_{\pm} . Если коэффициент активности недиссоциированной части f отличен от 1, расчеты следует проводить по уравнению (4).

Выше указывалось (стр. 22), что степень диссоциации в достаточно разбавленных растворах может быть найдена как отношение $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$. С увеличением концентрации взаимодействие ионов усиливается, в результате чего уменьшается их подвижность. Фуоссом и Краусом [38] и Шидловским [72] предложены методы учета изменений подвижности при вычислении степени диссоциации. Второй из этих методов предпочтительнее [73]. Согласно Шидловскому, $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} S(z)$, где $S(z)$ — степенная функция от

$$z = \frac{(A + B\lambda_0) \sqrt{c\lambda}}{\lambda_0 \sqrt{\lambda_0}} \quad (36)$$

В этом выражении A и B — константы известного уравнения Онзагера [74]:

$$\lambda = \alpha [\lambda_0 - (A + B\lambda_0) \sqrt{ac}] \quad (37)$$

Таблицы значений функции $S(z)$ составлены Дэггетом [75].

Область концентраций, где необходимо учитывать изменение подвижностей, показана на рис. 24 на примере растворов LiBr в смесях бутанола с гексаном. Пунктиром на этом рисунке соединены точки, отвечающие растворам, для которых учет изменения подвижностей по методу Шидловского приводит к изменению α на 5%.

Теория электропроводности Онзагера и основанный на ней метод Шидловского применимы, строго говоря, только к растворам с высокой д. п. При низких значениях д. п. они обеспечивают лишь весьма грубое приближение. Однако учитывая, что речь идет о введении сравнительно небольшой поправки к величине α , методом Шидловского можно воспользоваться.

Другим фактором, влияющим на подвижность ионов в концентрированных растворах, является возрастание вязкости. Вели-

чину λ_0 необходимо уменьшить во столько раз, во сколько увеличилась вязкость:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{\eta}{\eta_0} S(z) \quad (38)$$

Естественно, что и в уравнениях (36) и (37) также следует подставлять исправленные значения λ_0 и использовать величины D и η для исследуемого раствора.

В гл. I уже указывалось, что д. п. растворов увеличивается с ростом концентрации. Это отражается на величине изменения свободной энергии (изобарно-изотермного потенциала) в процессе диссоциации ионных пар (ΔZ°), зависящего главным образом от кулоновского взаимодействия ассоциированных ионов.

В результате изменяется и величина K , связанная с ΔZ° известным уравнением изотермы реакции:

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K \quad (39)$$

Это изменение не зависит от взаимодействия свободных ионов, оно целиком определяется изменением д. п. и, следовательно, может быть учтено, если известна функция $K(D)$. Надежнее и точнее всего пользоваться зависимостью $K(D)$, полученной экспериментально (табл. 2).

Для растворов *изо*-Am₄NJ в смесях бутанола с гексаном интерполирование производилось графическим путем. Зависимость константы диссоциации от д. п. растворов LiBr и LiJ оказалось удобным выразить в форме следующих эмпирических уравнений, найденных по методу наименьших квадратов:

$$\text{Для LiBr при } 2,16 < D < 4,77 \quad \lg K = 3,901 - \frac{43,094}{D} - 5,602 \cdot 10^{-3} D^2$$

$$\begin{aligned} \text{Для LiJ при } 2,02 < D < 2,85 \quad \lg K = & -11,319 - 40,357 \left(\frac{1}{D} - 0,3509 \right) + \\ & + 2,1785 \cdot 10^2 \left(\frac{1}{D} - 0,3509 \right)^2 - 1,7482 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{D} - 0,3509 \right)^3 \end{aligned}$$

Диэлектрическая проницаемость растворов NaJ в смесях бутанола с гексаном изменяется с концентрацией столь незначительно, что зависимость $K(D)$ с достаточной точностью можно описать уравнением (15), подставляя в него значения α из табл. 2.

Эмпирические уравнения и графический способ пригодны лишь для интерполирования. Надежного метода экстраполяции функции $K(D)$ не имеется. В тех случаях, когда экстраполяция все же неизбежна, приходится пользоваться уравнениями (15) или (19), подставляя в них значение α из табл. 2, что приводит, конечно, к значительному уменьшению точности расчетов.

Вычислив величины K для каждой концентрации и определив с их помощью значения f_{\pm} , получим коэффициенты активности, непосредственно отражающие энергию взаимодействия свободных ионов. Использование для расчетов величин K , приведенных в табл. 2,

привело бы к иным коэффициентам активности, включающим, кроме межйонного взаимодействия, и долю изменения ΔZ° , связанную с повышением D .

Таким образом, уравнению (5) для расчета f_{\pm} можно придать следующий вид:

$$f_{\pm} = \frac{\lambda_0 \gamma_0}{\lambda \gamma S(z)} \left[\frac{K(D)}{c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

С помощью этого уравнения нами были рассчитаны средние ионные коэффициенты активности ряда солей в растворителях с низкой д. п. Вычисления для растворов NaJ в смесях этилового спирта с

четырёххлористым углеродом производились по уравнению (4) без каких-либо поправочных множителей.

Результаты представлены в табл. 9, а для растворов NaJ и LiJ, кроме того, и на рис. 26 и 27.

Во всех случаях уменьшение коэффициентов активности с концентрацией происходит тем быстрее, чем ниже д. п. растворителя. Кривые концентрационной зависимости f_{\pm} для растворов LiJ имеют минимумы. Отвечающая минимуму концентрация с ростом д. п. увеличивается, а крутизна подъема кривой после минимума уменьшается. Минимум появляется в той области концентраций, где начинается быстрый рост д. п. Совпадение это не случайно. Оно показывает, что причиной изменения характера концентрационной зависимости f_{\pm} является ослабление межйонного взаимодействия под влиянием увеличения д. п. В случае растворов LiJ этот фактор

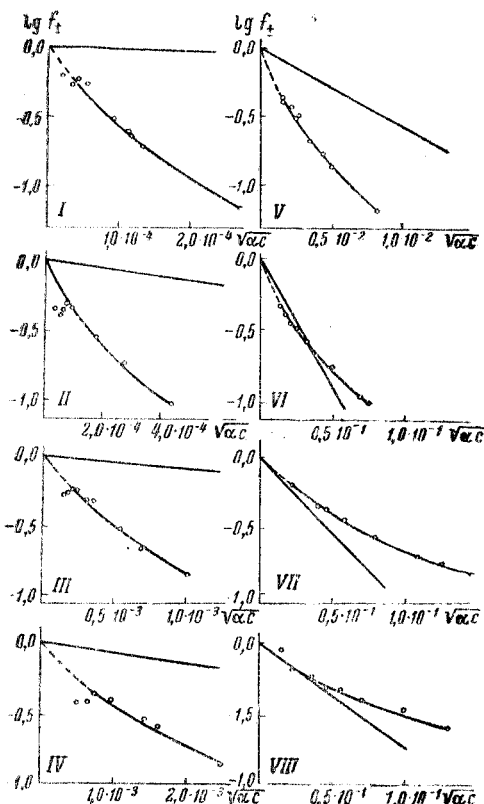


Рис. 26. Средние ионные коэффициенты активности растворов NaJ в смесях этанола с четырёххлористым углеродом при 25°:

I—2,8% C_2H_5OH , $D=2,32$; II—4,0% C_2H_5OH , $D=2,4$; III—5,4% C_2H_5OH , $D=2,6$; IV—8,0% C_2H_5OH , $D=3,0$; V—9,6% C_2H_5OH , $D=3,4$; VI—20,0% C_2H_5OH , $D=7,2$; VII—30,0% C_2H_5OH , $D=10,6$; VIII—40,0% C_2H_5OH , $D=13,6$. Прямые линии соответствуют предельному закону Дебая—Хюккеля.

действует сильнее, чем увеличение ионной концентрации, что и приводит к изменению знака наклона кривой.

В качестве типичного примера сложно-ассоциированных систем рассмотрим растворы *изо*- Am_4NCNS в бензоле. Электропроводность и температура замерзания этих растворов измерены Краусом, Фуосом и их сотрудниками [10, 13, 23, 26], д. п. и вязкость—нами (табл. 1).

В этом случае f_{\pm} следует рассчитывать по формуле:

$$f_{\pm} = \frac{\lambda_0 \gamma_0}{\lambda \gamma S(z)} \left[\frac{K(D)}{c} f \right]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

Коэффициенты активности недиссоциированной части для этой системы уже были вычислены на стр. 45. Значения f относятся к температуре 5,5°. При переходе к 25° они несколько изменятся, однако учесть это изменение не удастся. В качестве функции $K(D)$ используем уравнение (15), подставив в него $a=5,88 \text{ \AA}$ (что соответствует значению K при бесконечном разбавлении, равному $1,44 \cdot 10^{-17}$).

Результаты вычислений приведены в табл. 9 и на рис. 28 (кривая 2). Вначале зависимость f_{\pm} от концентрации имеет такой же вид, как и в случае растворов LiJ (рис. 27). Кривая проходит через минимум в области резкого возрастания д. п. Затем рост д. п. замедляется, и увеличение ионной концентрации снова обеспечивает уменьшение величины f_{\pm} . Поэтому вслед за минимумом на кривой появляется максимум.

Рассмотренные факторы позволяют с помощью уравнения (4) дать количественное объяснение всех особенностей изотермы электропроводности. В области очень малых концентраций, когда $f_{\pm} \approx 1$ и $f \approx 1$, изотерма представляет собой прямую, отвечающую уравнению (3) (рис. 28а). Уменьшение ионного коэффициента активности f_{\pm} вызывает нарушение линейности и прохождение кривой $\lg \lambda - \lg c$ через минимум. Вскоре после этого становится заметной ассоциация ионных пар, приводящая к понижению коэффициента f . Коэффициент f входит в знаменатель правой части уравнения (4), поэтому его влияние на α противоположно влиянию коэффициента f_{\pm} .

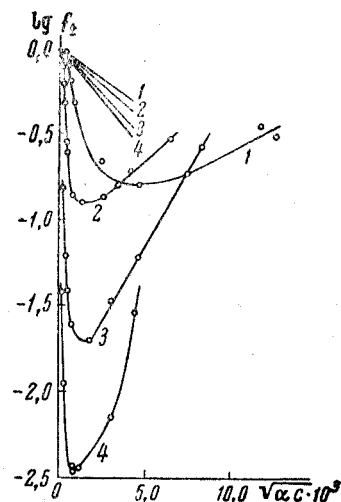


Рис. 27. Средние ионные коэффициенты активности растворов LiJ в смесях бутанола с гексаном при 25°:

1—25% бутанола, $D=2,85$; 2—20% бутанола, $D=2,51$; 3—12,6% б. танола, $D=2,16$; 4—1,0% б. танола, $D=2,02$. Прямые линии соответствуют предельному закону Дебая—Хюккеля.

Таблица 9
Средние ионные коэффициенты активности ряда селей в средах с низкой диэлектрической проницаемостью при 25°

| Растворитель | Соль | $\epsilon \cdot 10^3$ | α | D | $\lg f_{\pm}$ | α по уравнению (50), °А | α по уравнению (75), °А |
|--|------|-----------------------|----------------------|------|---------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 25% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 75\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiI | 58,3 | $1,59 \cdot 10^{-4}$ | 4,30 | -0,52 | 14,4 | — |
| | | 58,8 | $1,41 \cdot 10^{-4}$ | 4,30 | -0,46 | 16,1 | — |
| | | 46,0 | $5,61 \cdot 10^{-5}$ | 3,70 | -0,74 | 10,4 | 23,6 |
| | | 35,0 | $2,29 \cdot 10^{-5}$ | 3,40 | -0,80 | 9,8 | 24,7 |
| | | 22,4 | $5,35 \cdot 10^{-6}$ | 3,13 | -0,69 | 9,85 | 25,7 |
| | | 17,3 | $3,28 \cdot 10^{-6}$ | 3,04 | -0,69 | 9,8 | 25,3 |
| | | 7,75 | $6,30 \cdot 10^{-7}$ | 2,93 | -0,32 | 12,0 | 27,3 |
| | | 5,26 | $3,26 \cdot 10^{-7}$ | 2,90 | -0,19 | 13,8 | 28,3 |
| | | 3,12 | $1,82 \cdot 10^{-7}$ | 2,88 | -0,09 | 16,0 | 30,4 |
| | | 1,49 | $9,52 \cdot 10^{-8}$ | 2,87 | -0,01 | $a \gg 35$ | — |
| 20% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 80\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiI | 1,37 | $8,80 \cdot 10^{-8}$ | 2,87 | -0,02 | — | — |
| | | 84,1 | $2,64 \cdot 10^{-4}$ | 5,45 | +0,58 | — | — |
| | | 49,0 | $4,21 \cdot 10^{-5}$ | 3,75 | -0,54 | 12,1 | — |
| | | 40,7 | $1,71 \cdot 10^{-5}$ | 3,35 | -0,72 | 10,2 | 25,0 |
| | | 36,5 | $1,17 \cdot 10^{-5}$ | 3,20 | -0,80 | 9,8 | 25,5 |
| | | 31,1 | $6,56 \cdot 10^{-6}$ | 3,04 | -0,87 | 9,4 | 25,8 |
| | | 21,7 | $8,27 \cdot 10^{-5}$ | 2,81 | -0,88 | 9,2 | — |
| | | 19,9 | $7,15 \cdot 10^{-5}$ | 2,76 | -0,90 | 8,9 | 22,7 |
| | | 13,4 | $3,52 \cdot 10^{-5}$ | 2,64 | -0,86 | 9,1 | 20,6 |
| | | 8,08 | $2,08 \cdot 10^{-5}$ | 2,57 | -0,60 | 10,0 | 19,8 |
| 12,65% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 87,35\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiI | 8,01 | $1,87 \cdot 10^{-5}$ | 2,57 | -0,55 | 10,2 | 19,8 |
| | | 3,97 | $1,23 \cdot 10^{-5}$ | 2,53 | -0,31 | 11,6 | 19,5 |
| | | 2,72 | $1,15 \cdot 10^{-5}$ | 2,52 | -0,20 | 12,7 | 20,4 |
| | | 1,78 | $1,06 \cdot 10^{-5}$ | 2,52 | -0,11 | 14,2 | 22,1 |
| | | 109 | $2,25 \cdot 10^{-4}$ | 6,20 | +0,53 | — | — |
| | | 81,8 | $1,24 \cdot 10^{-4}$ | 4,70 | -0,04 | — | — |
| | | 65,6 | $6,95 \cdot 10^{-5}$ | 3,95 | -0,59 | 11,6 | — |
| | | 48,6 | $2,11 \cdot 10^{-5}$ | 3,15 | -1,23 | 8,2 | 24,8 |
| | | — | — | — | — | — | — |
| | | — | — | — | — | — | — |

| | | | | | | | | |
|----|--|------|------|-----------------------|------|---------|------------|------|
| 4* | 12,65% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 87,35\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiI | 41,0 | $9,05 \cdot 10^{-6}$ | 2,85 | -1,31 | 8,3 | 24,0 |
| | | | 32,4 | $2,93 \cdot 10^{-6}$ | 2,50 | -1,70 | 7,8 | 23,7 |
| | | | 21,7 | $4,84 \cdot 10^{-7}$ | 2,30 | -1,62 | 7,9 | 21,4 |
| | | | 15,4 | $1,47 \cdot 10^{-7}$ | 2,24 | -1,43 | 7,95 | 19,6 |
| | | | 13,2 | $8,31 \cdot 10^{-8}$ | 2,22 | -1,31 | 8,2 | 19,3 |
| | | | 6,82 | $1,18 \cdot 10^{-8}$ | 2,18 | -0,82 | 9,05 | 17,7 |
| | | | 6,09 | $9,91 \cdot 10^{-9}$ | 2,17 | -0,77 | 9,2 | 17,7 |
| | | | 3,43 | $3,31 \cdot 10^{-9}$ | 2,16 | -0,48 | 10,5 | 17,0 |
| | | | 1,30 | $8,64 \cdot 10^{-10}$ | 2,16 | -0,17 | 12,4 | 17,1 |
| | | | 1,21 | $7,79 \cdot 10^{-10}$ | 2,16 | -0,14 | 12,9 | 17,3 |
| | | | 0,85 | $5,69 \cdot 10^{-10}$ | 2,16 | -0,07 | 13,8 | 18,4 |
| | 7% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 93\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiI | 62,5 | $1,96 \cdot 10^{-5}$ | 2,85 | -1,56 | 8,05 | 25,1 |
| | | | 49,1 | $9,28 \cdot 10^{-6}$ | 2,48 | -2,16 | 7,4 | 23,5 |
| | | | 48,0 | $9,02 \cdot 10^{-6}$ | 2,45 | -2,24 | 7,3 | — |
| | | | 31,8 | $1,07 \cdot 10^{-6}$ | 2,18 | -2,44 | 7,05 | 21,8 |
| | | | 28,2 | $6,14 \cdot 10^{-7}$ | 2,14 | -2,48 | 6,95 | 21,6 |
| | | | 28,0 | $5,94 \cdot 10^{-7}$ | 2,14 | -2,46 | 6,95 | 21,6 |
| | | | 15,7 | $5,00 \cdot 10^{-8}$ | 2,08 | -1,96 | 7,15 | 18,9 |
| | | | 9,80 | $7,80 \cdot 10^{-9}$ | 2,06 | -1,43 | 7,65 | 17,4 |
| | | | 8,70 | $4,06 \cdot 10^{-9}$ | 2,05 | -1,26 | 7,8 | 16,8 |
| | | | 4,65 | $8,93 \cdot 10^{-10}$ | 2,03 | -0,94 | 8,05 | 15,6 |
| | | | 4,03 | $6,40 \cdot 10^{-10}$ | 2,03 | -0,82 | — | 15,4 |
| | | | 2,08 | $1,48 \cdot 10^{-10}$ | 2,02 | -0,43 | — | — |
| | | | 1,15 | $6,50 \cdot 10^{-11}$ | 2,02 | -0,20 | — | — |
| | 40% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 60\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiBr | 58,5 | $4,09 \cdot 10^{-4}$ | 6,85 | (+0,03) | $a \gg 20$ | — |
| | | | 52,9 | $2,82 \cdot 10^{-4}$ | 6,85 | (+0,34) | — | — |
| | | | 40,0 | $1,62 \cdot 10^{-4}$ | 6,75 | (+0,31) | — | — |
| | | | 32,0 | $1,02 \cdot 10^{-4}$ | 6,35 | (+0,28) | — | — |
| | | | 24,8 | $6,11 \cdot 10^{-5}$ | 5,90 | (+0,21) | — | — |
| | | | 12,3 | $2,32 \cdot 10^{-5}$ | 5,15 | (-0,02) | — | — |
| | | | 7,75 | $1,39 \cdot 10^{-5}$ | 4,97 | (-0,04) | — | — |
| | | | 6,82 | $1,21 \cdot 10^{-5}$ | 4,93 | (-0,04) | — | — |
| | | | 4,00 | $7,96 \cdot 10^{-6}$ | 4,85 | (-0,04) | — | — |
| | 25% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 75\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiBr | 26,8 | $5,14 \cdot 10^{-6}$ | 3,27 | -0,47 | 11,4 | 25,5 |
| | | | 14,2 | $1,03 \cdot 10^{-6}$ | 3,10 | -0,22 | 13,0 | 27,4 |
| | | | 3,55 | $1,41 \cdot 10^{-7}$ | 2,89 | -0,10 | 15,0 | 29,3 |

| Растворитель | Соль | $c \cdot 10^3$ | αc | D | $\lg f \pm$ | α по уравнению (50), А | α по уравнению (73), А |
|--|------|--|--|---|---|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 20% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 80\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiBr | 18,0 12,7 6,41 4,17 1,85 | $5,09 \cdot 10^{-7}$ $2,08 \cdot 10^{-7}$ $5,12 \cdot 10^{-8}$ $2,94 \cdot 10^{-8}$ $1,27 \cdot 10^{-8}$ | 2,72 2,63 2,59 2,55 2,53 | -0,69 -0,64 -0,29 -0,27 -0,13 | 9,7 9,5 11,5 — 13,0 | 21,0 19,7 19,1 — 19,1 |
| 12,65% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 87,35\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | LiBr | 24,8 24,2 11,3 7,28 4,85 1,69 1,02 | $4,46 \cdot 10^{-7}$ $2,96 \cdot 10^{-7}$ $2,18 \cdot 10^{-8}$ $6,08 \cdot 10^{-9}$ $3,31 \cdot 10^{-9}$ $5,83 \cdot 10^{-10}$ $4,02 \cdot 10^{-10}$ | 2,32 2,315 2,23 2,21 2,19 2,18 2,175 | -1,86 -1,72 -1,09 -0,71 -0,63 -0,15 -0,11 | 7,2 7,4 8,2 8,9 9,1 12,5 — | 20,7 20,3 16,9 16,8 16,4 16,3 — |
| 40% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 60\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | NaJ | 26,4 18,8 8,54 6,39 4,00 2,00 | $7,13 \cdot 10^{-5}$ $3,74 \cdot 10^{-5}$ $1,62 \cdot 10^{-5}$ $1,18 \cdot 10^{-5}$ $7,56 \cdot 10^{-6}$ $5,04 \cdot 10^{-6}$ | 5,30 4,92 4,85 4,82 4,80 4,78 | -0,26 -0,35 -0,22 -0,18 -0,09 -0,10 | 13,5 10,5 15,8 12,9 — — | — 18,4 19,0 19,3 — — — |
| 20% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 80\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | NaJ | 12,8 10,9 6,77 3,54 3,19 3,02 1,78 1,14 1,08 | $1,25 \cdot 10^{-7}$ $8,50 \cdot 10^{-8}$ $4,65 \cdot 10^{-8}$ $2,02 \cdot 10^{-8}$ $1,84 \cdot 10^{-8}$ $1,72 \cdot 10^{-8}$ $1,12 \cdot 10^{-8}$ $7,95 \cdot 10^{-9}$ $9,00 \cdot 10^{-9}$ | 2,55 2,53 2,52 2,515 2,515 2,515 2,51 2,51 2,51 | -0,60 -0,50 -0,36 -0,15 -0,13 -0,12 -0,08 -0,02 -0,08 | 9,8 10,3 11,1 13,3 13,5 13,6 15,0 — — | 19,1 19,0 18,8 20,5 21,3 21,5 24 — — |

| | | | | | | | |
|--|--------------------------------|---|--|--|--|--|---|
| 12,65% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 87,35\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | NaJ | 10,0 6,60 4,99 4,33 3,90 2,33 1,43 | $7,55 \cdot 10^{-9}$ $3,10 \cdot 10^{-9}$ $2,00 \cdot 10^{-9}$ $1,67 \cdot 10^{-9}$ $1,40 \cdot 10^{-9}$ $7,60 \cdot 10^{-10}$ $4,65 \cdot 10^{-10}$ | 2,20 2,18 2,175 2,17 2,17 2,165 2,16 | -0,72 -0,48 -0,38 -0,34 -0,29 -0,16 -0,07 | 9,1 10,2 — 11,0 11,3 12,4 13,9 | 17,2 16,8 — 16,7 16,7 16,9 17,8 |
| 25% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 75\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | <i>узо</i> -Am ₄ NJ | 8,32 2,48 1,77 0,44 0,166 0,151 | $3,44 \cdot 10^{-6}$ $4,00 \cdot 10^{-7}$ $2,66 \cdot 10^{-7}$ $5,72 \cdot 10^{-8}$ $2,82 \cdot 10^{-8}$ $2,41 \cdot 10^{-8}$ | 3,12 2,95 2,92 2,89 2,86 2,86 | -1,05 -0,55 -0,47 -0,15 -0,10 -0,05 | 7,8 9,3 9,7 12,2 13,1 14,5 | 21,2 19,0 18,9 19,4 19,5 — |
| 20% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 80\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | <i>узо</i> -Am ₄ NJ | 5,90 1,76 0,473 0,116 | $6,31 \cdot 10^{-7}$ $7,41 \cdot 10^{-8}$ $1,15 \cdot 10^{-8}$ $3,74 \cdot 10^{-9}$ | 2,58 2,53 2,51 2,51 | -1,31 -0,75 -0,30 -0,10 | 7,45 8,8 10,6 12,4 | 20,1 17,7 16,7 17,2 |
| 12,65% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 87,35\% n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | <i>узо</i> -Am ₄ NJ | 6,00 1,48 1,35 0,519 0,484 0,131 | $1,28 \cdot 10^{-7}$ $1,24 \cdot 10^{-8}$ $1,11 \cdot 10^{-8}$ $2,21 \cdot 10^{-9}$ $1,96 \cdot 10^{-9}$ $3,51 \cdot 10^{-10}$ | 2,20 2,18 2,175 2,165 2,165 2,16 | -1,84 -1,21 -1,18 -0,73 -0,69 -0,26 | 7,25 7,8 7,9 8,5 8,5 11,3 | 19,7 16,5 17,3 15,9 15,7 — |
| 40% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 60\% \text{CCl}_4$ | NaJ | 143 87,9 47,7 18,9 11,1 6,19 3,39 0,99 0,35 | $2,48 \cdot 10^{-2}$ $1,68 \cdot 10^{-2}$ $9,50 \cdot 10^{-3}$ $4,78 \cdot 10^{-3}$ $3,08 \cdot 10^{-3}$ $2,10 \cdot 10^{-3}$ $1,29 \cdot 10^{-3}$ $5,25 \cdot 10^{-4}$ $2,12 \cdot 10^{-4}$ | — — — — — — — — — | (-0,642) (-0,585) (-0,471) (-0,390) (-0,320) (-0,300) (-0,235) (-0,173) (-0,041) | — — — — — — — — — | — — — — — — — — — |
| 30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 70\% \text{CCl}_4$ | NaJ | 195 144 107 | $2,12 \cdot 10^{-2}$ $1,57 \cdot 10^{-2}$ $1,20 \cdot 10^{-2}$ | — — — | — — — | — — — | — — — |

| Растворитель | Соль | $c \cdot 10^3$ | α_c | D | $\lg f_{\pm}$ | α | |
|----------------------------------|------|----------------|----------------------|-----|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | | | | по уравнению (50), $\frac{\alpha}{A}$ | по уравнению (73), $\frac{\alpha}{A}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 30% $C_2H_5OH + 70\% CCl_4$ | NaJ | 55,9 | $6,37 \cdot 10^{-3}$ | | -0,550 | | |
| | | 27,6 | $3,42 \cdot 10^{-3}$ | | -0,436 | | |
| | | 14,1 | $2,03 \cdot 10^{-3}$ | | -0,359 | | |
| | | 11,1 | $1,70 \cdot 10^{-3}$ | | (-0,343) | | |
| | | 1,83 | $4,65 \cdot 10^{-4}$ | | (-0,192) | | |
| 20% $C_2H_5OH + 80\% CCl_4$ | NaJ | 110 | $5,55 \cdot 10^{-3}$ | | -1,017 | | |
| | | 101 | $4,87 \cdot 10^{-3}$ | | -0,974 | | |
| | | 59,5 | $2,33 \cdot 10^{-3}$ | | -0,769 | | |
| | | 24,4 | $9,72 \cdot 10^{-4}$ | | -0,585 | | |
| | | 14,8 | $6,00 \cdot 10^{-4}$ | | -0,481 | | |
| 9,6% $C_2H_5OH + 90,4\% CCl_4$ | NaJ | 9,07 | $4,31 \cdot 10^{-4}$ | | -0,446 | | |
| | | 5,56 | $2,96 \cdot 10^{-4}$ | | -0,390 | | |
| | | 3,20 | $1,93 \cdot 10^{-4}$ | | -0,328 | | |
| | | 33,6 | $6,52 \cdot 10^{-5}$ | | -0,860 | | |
| | | 19,5 | $2,46 \cdot 10^{-5}$ | | -0,565 | | |
| 8,07% $C_2H_5OH + 91,93\% CCl_4$ | NaJ | 16,2 | $1,78 \cdot 10^{-5}$ | | -0,467 | | |
| | | 11,1 | $1,20 \cdot 10^{-5}$ | | -0,373 | | |
| | | 6,80 | $6,21 \cdot 10^{-6}$ | | -0,196 | | |
| | | 5,63 | $5,90 \cdot 10^{-6}$ | | -0,215 | | |
| | | 3,11 | $3,64 \cdot 10^{-6}$ | | -0,183 | | |
| 5,47% $C_2H_5OH + 94,53\% CCl_4$ | NaJ | 1,78 | $2,34 \cdot 10^{-6}$ | | -0,075 | | |
| | | 1,46 | $2,23 \cdot 10^{-6}$ | | -0,087 | | |
| | | 40,2 | $4,22 \cdot 10^{-5}$ | | -1,018 | | |
| | | 23,8 | $1,44 \cdot 10^{-5}$ | | -0,673 | | |
| | | 13,1 | $5,92 \cdot 10^{-6}$ | | -0,408 | | |
| | NaJ | 7,44 | $2,53 \cdot 10^{-6}$ | | -0,161 | | |
| | | 5,60 | $1,99 \cdot 10^{-6}$ | | -0,124 | | |
| | | 31,9 | $4,05 \cdot 10^{-6}$ | | -1,027 | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------|--|--|-------|--|------|------|
| 5,47% $C_2H_5OH + 94,53\% CCl_4$ | NaJ | 15,9 8,16 5,08 2,03 1,44 | $9,90 \cdot 10^{-7}$ $4,71 \cdot 10^{-7}$ $2,83 \cdot 10^{-7}$ $1,11 \cdot 10^{-7}$ $9,52 \cdot 10^{-7}$ | | -0,564 -0,386 -0,267 -0,059 -0,060 | | |
| 4,07% $C_2H_5OH + 95,93\% CCl_4$ | NaJ | 26,0 11,5 6,30 2,94 | $9,10 \cdot 10^{-7}$ $1,81 \cdot 10^{-7}$ $7,06 \cdot 10^{-8}$ $3,14 \cdot 10^{-8}$ | | -1,187 -0,675 -0,612 -0,201 | | |
| 2,6% $C_2H_5OH + 97,4\% CCl_4$ | NaJ | 20,7 14,3 9,82 6,04 4,95 4,90 3,31 | $1,33 \cdot 10^{-7}$ $7,25 \cdot 10^{-8}$ $3,58 \cdot 10^{-8}$ $1,67 \cdot 10^{-8}$ $1,31 \cdot 10^{-8}$ $1,21 \cdot 10^{-8}$ $8,01 \cdot 10^{-9}$ | | -1,096 -0,913 -0,685 -0,477 -0,404 -0,367 -0,273 | | |
| C_6H_6 | изо- Am_4NCNS | 453,5 | $4,55 \cdot 10^{-3}$ | 4,75 | -3,29 | 4,05 | |
| | | 247,1 | $6,42 \cdot 10^{-4}$ | 4,17 | -3,00 | 4,25 | |
| | | 96,0 | $7,64 \cdot 10^{-5}$ | 3,60 | -2,81 | 4,6 | |
| | | 30,7 | $5,80 \cdot 10^{-6}$ | 2,77 | -3,34 | 4,85 | |
| | | 15,7 | $8,00 \cdot 10^{-7}$ | 2,52 | -3,15 | 5,1 | 17,2 |
| | | 6,67 | $1,19 \cdot 10^{-7}$ | 2,38 | -2,90 | 5,25 | 17,1 |
| | | 3,05 | $3,59 \cdot 10^{-8}$ | 2,32 | -2,56 | 5,5 | 16,0 |
| | | 2,36 | $2,52 \cdot 10^{-8}$ | 2,31 | -2,47 | 5,55 | 15,4 |
| | | 1,18 | $1,06 \cdot 10^{-8}$ | 2,29 | -2,19 | 5,7 | 15,2 |
| | | 0,70 | $5,15 \cdot 10^{-9}$ | 2,28 | -1,95 | 5,85 | 14,1 |
| | | 0,50 | $3,35 \cdot 10^{-9}$ | 2,28 | -1,79 | 6,0 | 13,5 |
| | | 0,30 | $1,59 \cdot 10^{-9}$ | 2,275 | -1,52 | | 13,0 |
| | | 0,20 | $8,24 \cdot 10^{-10}$ | 2,27 | -1,29 | | 12,8 |
| | | 0,15 | $4,91 \cdot 10^{-10}$ | 2,27 | -1,12 | | |
| | | 0,10 | $2,32 \cdot 10^{-10}$ | 2,27 | -0,79 | | |
| | | 0,07 | $1,20 \cdot 10^{-10}$ | 2,27 | -0,58 | | |
| | | 0,050 | $6,65 \cdot 10^{-11}$ | 2,27 | -0,40 | | |
| | | 0,042 | $5,29 \cdot 10^{-11}$ | 2,27 | -0,34 | | |
| | | 0,030 | $3,00 \cdot 10^{-11}$ | 2,27 | -0,16 | | |
| | | 0,020 | $1,90 \cdot 10^{-11}$ | 2,27 | -0,05 | | |

Эти коэффициенты до известной степени компенсируют друг друга, и на изотерме проводимости появляется перегиб, после которого кривая некоторое время идет почти горизонтально.

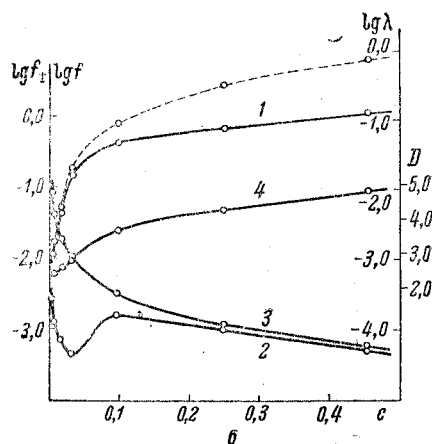
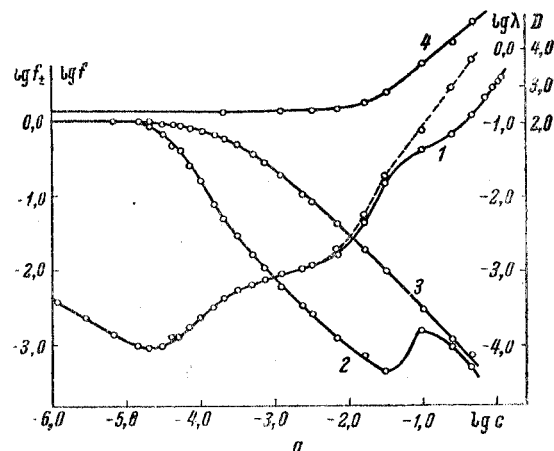


Рис. 28. Растворы *изо*-Am₄NCNS в бензоле

а—зависимость от $\lg c$; б—зависимость от c : 1—эквивалентная электропроводность ($\lg \lambda$) (пунктиром отмечена изотерма, исправленная на изменение подвижности ионов); 2—средний ионный коэффициент активности ($\lg f_{\pm}$); 3—коэффициент активности недиссоциированной части ($\lg f$); 4—диэлектрическая проницаемость (D).

Новый подъем кривой связан с увеличением д. п. раствора, приводящим к быстрому возрастанию $K(D)$. Но действие д. п. двояко: увеличивая $K(D)$, она увеличивает и f_{\pm} . Коэффициент активности f_{\pm} проходит через два экстремума и начинает гораздо медленнее уменьшаться с концентрацией, чем прежде. Логарифмическая шкала концентраций затрудняет сравнение наклонов кривых в этой области. Гораздо яснее сравнение можно провести с помощью рис. 28, б,

где те же кривые изображены как функция c . На этом рисунке отчетливо видно, что новый перелом кривой $\lg \lambda - c$ совпадает с началом области уменьшения наклона кривой $\lg f_{\pm} - c$. Другой причиной уменьшения крутизны подъема изотермы является замедление возрастания д. п. с концентрацией, что также видно на рисунке. Сравнение пунктирной кривой с кривой 1 показывает влияние изменения подвижностей ионов за счет увеличения вязкости и межионного взаимодействия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ Э. Д. С.

Э. д. с. цепи без переноса, включающей электроды, обратимые по отношению к аниону и катиону, для случая 1—1-валентного электролита выражается уравнением (34). Исключая из этого уравнения $(1-\alpha)f$ с помощью уравнения (4), получаем другое, тождественное выражение для э. д. с.:

$$E = E^0 - 2 \frac{RT}{F} \ln c - 2 \frac{RT}{F} \ln \alpha f_{\pm} \quad (42)$$

Разности стандартных потенциалов связаны друг с другом соотношением:

$$E^0' = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K \quad (43)$$

В случае растворов с низкой д. п. применение уравнения (42) является единственным путем нахождения величины E^0' . Вычисление f_{\pm} для таких систем по уравнению (42) требует предварительного независимого определения значений K и α . При этом расчеты f_{\pm} по уравнениям (42) и (4) становятся тождественными, что делает бессмысленным использование уравнения (42) для этой цели.

Применение потенциометрического метода исследования более перспективно для растворов со средней д. п.

Исследования солей в таких растворах немногочисленны [76, 77]. Большая часть работ посвящена изучению э. д. с. элемента $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}_{\text{раствор}}|\text{AgCl}-\text{Ag}$, содержащего растворы хлористого водорода в органических растворителях. Чаще всего изучались растворы в спиртах. Наиболее обстоятельное исследование спиртовых систем выполнено Н. А. Измайловым и В. В. Александровым [78]. Эти авторы привели и достаточно полную библиографию, которая сейчас может быть дополнена рядом новых работ [79—87].

Основные затруднения потенциометрических исследований связаны с выбором способа определения разности стандартных потенциалов E^0' и вычисления ионных коэффициентов активности. Для этой цели обычно используются экстраполяционные методы, основанные на приближенных вариантах теории Дебая—Хюккеля. Применимость этих методов ограничена растворами со сравнительно высокой д. п., к которым приложима теория Дебая—Хюккеля. Однако для таких систем отсутствуют удовлетворительные пути

экспериментальной оценки степени диссоциации электролитов, что делает невозможным вычисление значений f_{\pm} по уравнению (42). Только при очень большой д. п. растворителя, когда $\alpha \approx 1$ при всех концентрациях, это затруднение отпадает.

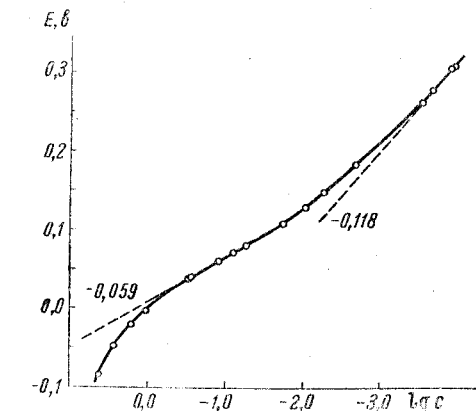


Рис. 29. Э. д. с. цепи $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl}$ в бутаноле $| \text{AgCl}—\text{Ag}$ при 25° .

Цифрами обозначены коэффициенты наклона.

Покажем это на примере исследования э. д. с. элемента $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl}$ в бутаноле $| \text{AgCl}—\text{Ag}$, выполненного нами совместно с Е. М. Рыжковым. Опытные данные представлены в табл. 10 и на рис. 29.

ТАБЛИЦА 10
Э. д. с. цепи $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl}$ в бутаноле $| \text{AgCl}—\text{Ag}$,
степень диссоциации и средний ионный коэффициент активности
для растворов хлористого водорода в *n*-бутаноле при 25°

| $c \cdot 10^3$ | $E, \text{ в}$ | α | f_{\pm} |
|----------------|----------------|----------|-----------|
| 4150 | -0,0856 | — | — |
| 2680 | -0,0472 | — | — |
| 1580 | -0,0202 | — | — |
| 900 | -0,0029 | — | — |
| 311 | 0,0382 | 0,475 | 0,202 |
| 298 | 0,0390 | 0,465 | 0,212 |
| 123,5 | 0,0613 | 0,465 | 0,325 |
| 80,0 | 0,0723 | 0,465 | 0,406 |
| 56,0 | 0,0808 | 0,450 | 0,506 |
| 18,5 | 0,1123 | 0,535 | 0,700 |
| 9,71 | 0,1326 | 0,575 | (0,835) |
| 5,44 | 0,1515 | 0,630 | (0,94) |
| 2,22 | 0,1866 | 0,770 | (0,96) |
| 0,3265 | 0,2676 | — | — |
| 0,246 | 0,2828 | — | — |
| 0,1455 | 0,3123 | — | — |
| 0,1313 | 0,3131 | — | — |

Согласно уравнению (42) в области малых концентраций, когда $\alpha \approx 1$ и $f_{\pm} \approx 1$, зависимость E от $\lg c$ должна представлять собой прямую, имеющую коэффициент наклона $-0,118$. Опыт показывает, что при $c < 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л указанная линейная зависимость действительно осуществляется, причем коэффициент наклона прямой совпадает с теоретической величиной (рис. 29). Экстраполируя эту прямую к $\lg c = 0$, можно найти значение $E^0 = -0,1430$ в. Эта величина сильно отличается от значения $-0,132$ в, найденного Н. А. Измайловым и В. В. Александровым путем экстраполяции данных, относящихся к более концентрированным растворам. Такое расхождение свидетельствует о неудовлетворительности существующих способов экстраполяции данных по э. д. с., основанных на оценке коэффициентов активности по модифицированным формулам теории Дебая—Хюккеля. Надежные значения E^0 для систем со средней д. п. по-видимому, могут быть получены только с помощью данных для очень разбавленных растворов.

В области средних концентраций на кривой $E—\lg c$ имеется еще один линейный участок с коэффициентом наклона, равным $-0,059$. Уравнение (34) показывает, что такому участку должно соответствовать неизменное значение степени диссоциации и $f=1$. Степень диссоциации при этих концентрациях можно рассчитать по способу Шидловского (стр. 46). В области прямолинейного участка на кривой рис. 29 рассчитанные значения α почти не изменяются с концентрацией (табл. 10), что в известной мере можно рассматривать как подтверждение расчета.

Зная степень диссоциации HCl , по уравнению (34) легко вычислить величину $E^0 = -0,0085$ в и по уравнению (43) найти константу диссоциации $K = 5,4 \cdot 10^{-3}$. Затем по уравнению (34) можно рассчитать степень диссоциации хлористого водорода в менее концентрированных растворах ($c < 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), где метод Шидловского приводит к неточным результатам.

С помощью уравнений (42) или (4) можно получить средние ионные коэффициенты активности f_{\pm} при тех концентрациях, для которых известна степень диссоциации (табл. 10).

При концентрациях, превышающих $0,5$ М, кривая $E—\lg c$ начинает отклоняться от прямой (рис. 29), что, по-видимому, является следствием изменения коэффициента активности недиссоциированной части HCl . Опыт показывает, что упругость пара HCl над концентрированными растворами быстро возрастает с повышением концентрации. Это свидетельствует об увеличении f . Ориентировочная оценка показывает, что в $4,15$ М растворе $f \approx 6$. Аналогичное возрастание f_{HCl} при высоких концентрациях наблюдается в ряде растворителей, включая воду. Связано оно, вероятно, с уменьшением энергии сольватации молекул HCl .

ГЛАВА V

ТЕОРИЯ МЕЖИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Определив значения степени диссоциации электролитов и средние ионные коэффициенты активности, можно проверить применимость различных теорий межиионного взаимодействия к системам с низкой д. п. При этом выявляются некоторые принципиальные недостатки существующих теорий, которые ускользали при исследовании растворов в растворителях с высокой и средней д. п. Обнаружение их позволяет наметить предельный вариант электростатической теории специально для систем с низкой д. п. и тем способствовать созданию более общей теории, охватывающей все области значений D .

ТЕОРИЯ ДЕБАЯ—ХЮККЕЛЯ—МИКУЛИНА

Электростатическая теория растворов Дебая—Хюккеля [88] исходит из предположения о существовании вокруг иона в растворе сферически симметричной «ионной атмосферы», суммарный заряд которой равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона. Распределение ионов в ионной атмосфере подчиняется закону Больцмана и определяется распределением суммарного электрического потенциала ψ

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{8\pi N_0 e^2}{10^3 D} \operatorname{sh} \frac{e\psi}{kT} \quad (44)$$

где r —расстояние от центра иона.

Уравнение (44) выведено для 1—1-валентного электролита. Определив путем интегрирования уравнения (44) зависимость ψ от r , можно с ее помощью найти электростатическую энергию ионов, а следовательно и ионный коэффициент активности.

Интегрирование уравнения (44) в общем виде связано с большими трудностями. В первом приближении Дебай и Хюккель решили эту задачу, разложив гиперболический синус в ряд

$$\begin{aligned} \operatorname{sh} \frac{e\psi}{kT} &= \frac{1}{2} \left(e^{\frac{e\psi}{kT}} - e^{-\frac{e\psi}{kT}} \right) = \\ &= \frac{e\psi}{kT} + \frac{1}{3!} \left(\frac{e\psi}{kT} \right)^3 + \frac{1}{5!} \left(\frac{e\psi}{kT} \right)^5 + \frac{1}{7!} \left(\frac{e\psi}{kT} \right)^7 + \dots \end{aligned} \quad (45)$$

и ограничившись первым членом ряда.

Если выбрать нижним пределом интегрирования значение $r=0$ (т. е. пренебречь собственными размерами центрального иона), то теория приводит к следующему выражению для среднего ионного коэффициента активности

$$\ln f_{\pm} = - \frac{e^2 \kappa}{2DkT}, \quad (46)$$

где

$$\kappa = \left(\frac{8\pi N_0 e^2}{1000 D kT} c \right)^{\frac{1}{2}}$$

Уравнение (46) обычно называют предельным законом Дебая—Хюккеля.

Второе приближение Дебай и Хюккель получили, производя интегрирование от некоторого расстояния $r=a$, отвечающего максимальному сближению ионов в растворе. При этом вместо уравнения (46) было получено выражение:

$$\ln f_{\pm} = - \frac{e^2}{2DkT} \cdot \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \quad (47)$$

Упрощение ряда (45), лежащее в основе обоих вариантов теории, допустимо только в том случае, когда $\frac{e\psi}{kT} \ll 1$. Это условие соблюдается лишь для разбавленных растворов в растворителях с высокой д. п.

Гронвол, Ла-Мер и Сэндвед [89] дали более точное решение уравнения (44), в результате чего они представили функцию $\psi(r)$ в виде ряда, сходящегося опять-таки лишь в случае систем с достаточно высокой д. п. Однако формулы Гронвола, Ла-Мера и Сэндведа заметно расширяют область применения теории Дебая—Хюккеля.

Параллельно с исследованиями, посвященными решению исходного дифференциального уравнения Дебая—Хюккеля, развивалось и другое направление работ, опирающееся на надежный фундамент основных принципов статистической физики. Важнейшая работа этого направления, выполненная Н. Н. Боголюбовым [1], показала, что можно, не жертвуя строгостью отправных положений, наметить путь для конкретного решения задач теории растворов. В частности Н. Н. Боголюбову принадлежит самое строгое из существующих доказательство, что предельный закон для растворов с высокой д. п. действительно выражается формулой, полученной Дебаем и Хюккелем. Опираясь на метод Боголюбова, А. Е. Глауберман и И. Р. Юхновский [3] усовершенствовали теорию, предусмотрев действие не только кулоновских сил, но и сил отталкивания ионов на близких расстояниях. Во втором приближении своей теории А. Е. Глауберман и И. Р. Юхновский получили следующее выражение для коэффициента активности ионов:

$$\ln f_{\pm} = - \frac{e^2}{2DkT} \cdot \frac{1}{a} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2\kappa a}} \right) \quad (48)$$

В этом выражении κ определяется так же, как и в теории Дебая—Хюккеля; константа a измеряется в сантиметрах и по порядку величины близка к расстоянию максимального сближения ионов в растворе. Достигнутое пока приближение теории Глаубермана и Юхновского, которому отвечает формула (48), приложимо лишь к системам с достаточно высокой д. п.

Наибольший интерес представляет появившаяся недавно работа Г. И. Микулина [2], посвященная развитию теории Дебая—Хюккеля. Г. И. Микулин предположил, что решением уравнения (44) является функция $\psi(r)$, с достаточной точностью определяемая уравнением

$$\psi = \psi_a \cdot \frac{a}{r} e^{-(\kappa + B\psi)(r-a)} \quad (49)$$

где ψ_a —потенциал на границе шара радиуса a , B —константа.

Эта формула отличается от соответствующей формулы второго приближения теории Дебая—Хюккеля только тем, что коэффициентом при $(r-a)$ в показателе степени является не просто κ , а линейная функция потенциала $(\kappa + B\psi)$.

Определив B и ψ_a из граничных условий, продифференцировав уравнение (49) по r и подставляя его в уравнение (44), Г. И. Микулин сумел доказать, что полученное им решение удовлетворяет исходному дифференциальному уравнению. По существу метод Микулина сводится к удачной искусственной замене гиперболического синуса в уравнении (44) некоторой иной функцией, весьма мало от него отличающейся.

Опираясь на уравнение (49), Г. И. Микулин получил выражение для среднего ионного коэффициента активности:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{\alpha_m}{2} [\Phi(\alpha_m, \beta_m) + \Psi(\alpha_m, \beta_m)] \quad (50)$$

В этом выражении*

$$\alpha_m = \frac{\varepsilon^2}{Da\kappa T} \quad \text{и} \quad \beta_m = \frac{8\pi N_0 c_i a^3}{10^3} \quad (51)$$

где c_i —ионная концентрация.

Значения функций $\Phi(\alpha_m, \beta_m)$ и $\Psi(\alpha_m, \beta_m)$ были автором вычислены и сведены в таблицы [2]. Функция $\Phi(\alpha_m, \beta_m)$ изменяется в пределах от 0 до 1, функция $\Psi(\alpha_m, \beta_m)$ —от 0 до 0,1189.

В математическом отношении теория Микулина свободна от недостатков предшествующих вариантов теории Дебая—Хюккеля. Для наглядной иллюстрации «математических границ» применимости различных решений уравнения (44) на рис. 30 приведен график, заимствованный из работы Г. И. Микулина [2].

Надо учесть, однако, что применимость теории определяется не только большим или меньшим математическим совершенством,

* Сохраняя оригинальные обозначения Г. И. Микулина, мы ввели индекс «М» у α и β , чтобы отличить эти величины от степени диссоциации и другого параметра β , который будет использован в дальнейшем.

но и степенью достоверности исходных положений. Действительные границы приложимости уравнений могут оказаться гораздо уже пределов, обозначенных на рис. 30, если исходные дифференциальные уравнения не точно отражают распределение ионов в растворе и силы, действующие между ними. Ответ на этот вопрос может дать только сравнение с опытными данными.

На рис. 26 и 27 (стр. 48) экспериментальная зависимость $\lg f_{\pm}$ от $\sqrt{\alpha c}$ сопоставлена с предельным законом Дебая—Хюккеля (прямые линии) для некоторых из изученных нами систем. В растворах с низкой д. п. коэффициенты активности убывают с концентрацией несравненно быстрее, чем это предусматривает предельный закон. При увеличении д. п. начальный наклон экспериментальных кривых уменьшается и в конце концов становится меньше наклона предельной прямой.

Кривые, отвечающие второму приближению теории Дебая—Хюккеля [уравнение (47)] и теории Глаубермана и Юхновского [уравнение (48)], всегда располагаются выше предельных прямых, асимптотически приближаясь к ним в области малых концентраций. Поэтому проверка применимости уравнений (47) и (48) имеет смысл только по отношению к системам с достаточно высокой д. п. В табл. 11 приведены значения α , вычисленные по этим уравнениям из опытных данных для рас-

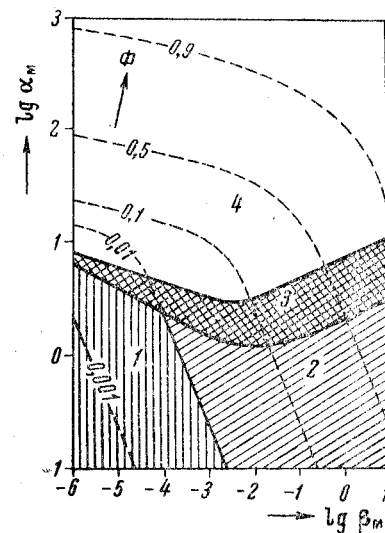


Рис. 30. Область применимости различных решений дифференциального уравнения Дебая—Хюккеля:

1—предельный закон; 2—второе приближение теории Дебая—Хюккеля; 3—теория Глаубермана и Юхновского; 4—теория Микулина

ТАБЛИЦА 11

Проверка применимости уравнений (47) и (48) к растворам NaJ в смеси 30% C₂H₅OH + 70% CCl₄ (D = 10,6) при 25°

| c | αc | $\lg f_{\pm}$ | α по уравнению (47) Å | α по уравнению (48) Å |
|---------|----------------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,195 | $2,12 \cdot 10^{-2}$ | -0,801 | 6,6 | 4,75 |
| 0,144 | $1,57 \cdot 10^{-2}$ | -0,733 | 6,6 | 4,74 |
| 0,107 | $1,20 \cdot 10^{-2}$ | -0,682 | 6,5 | 4,61 |
| 0,0559 | $6,37 \cdot 10^{-3}$ | -0,550 | 6,8 | 4,75 |
| 0,0276 | $3,42 \cdot 10^{-3}$ | -0,436 | 7,1 | 4,87 |
| 0,0141 | $2,03 \cdot 10^{-3}$ | -0,359 | 7,1 | 4,86 |
| 0,0111 | $1,70 \cdot 10^{-3}$ | (-0,343) | 6,2 | 4,15 |
| 0,00183 | $4,65 \cdot 10^{-4}$ | (-0,192) | 7,8 | 5,18 |

творов NaJ в смеси этилового спирта с четыреххлористым углеродом.

Уравнение Глаубермана и Юхновского более точно описывает экспериментальные данные. Отвечающая ему величина $a=4,75 \text{ \AA}$ кажется вполне приемлемой в качестве «среднего диаметра» сольватированных ионов. Значительные колебания величины a в области малых концентраций объясняются, вероятно, недостаточной точностью значений $\lg f_{\pm}$.

Следовательно, уравнение Глаубермана и Юхновского и, с несколько меньшим успехом, формула второго приближения теории Дебая—Хюккеля могут быть использованы для описания концентрационной зависимости f_{\pm} в растворах, имеющих $D \geq 10$.

Непригодность приближенных вариантов теории Дебая—Хюккеля для описания свойств растворов, имеющих низкую д. п., не вызывает удивления, так как значения α_m для этих растворов превышают 10—20. Следовательно, к этим системам приближенные варианты не применимы уже в силу математических ограничений (рис. 30). В связи с этим особый интерес представляет проверка теории Микулина, свободной от таких ограничений.

Уравнение (50) содержит неизвестный параметр a . Подставляя опытные значения $\lg f_{\pm}$ и решая уравнение (50) относительно a по правилам решения трансцендентных уравнений, можно получить представление о степени соответствия между теорией и экспериментом. Табл. 9 (стр. 10) содержит результаты таких вычислений для большинства изученных нами систем. Почти для всех солей величины a имеют порядок 10 Å. Во всех случаях наблюдается значительный рост a при уменьшении ионной концентрации. С увеличением д. п. растворителя величина a возрастает.

Возникает вопрос, как расценивать полученные результаты. На первый взгляд кажется, что найденные величины a , по порядку близкие к возможным расстояниям максимального сближения сольватированных ионов, свидетельствуют о справедливости теории. Однако прежде чем сделать такой вывод, рассмотрим подробнее физический смысл параметра a .

В теории величина a появляется как нижний предел интегрирования уравнения (44). Для растворов в растворителях с высокой д. п. она имеет ясный смысл суммы эффективных радиусов ионов. Иначе обстоит дело в случае систем с низкой д. п. Здесь мы применяем теорию не для нахождения полной электростатической энергии электролита в растворе, а только для той ее части, которая связана со взаимодействием «свободных» ионов, участвующих в электропроводности. Поэтому величина a имеет смысл минимального расстояния, на которое могут сблизиться ионы, оставаясь свободными. Это расстояние вовсе не обязательно должно быть равно сумме радиусов ионов. Наоборот, учитывая очень сильное взаимодействие ионов на близких расстояниях, такое предположение кажется маловероятным. Только находясь в известном отдалении друг от друга, ионы могут сохранить способность передвигаться во внешнем электриче-

ском поле. Ниже мы остановимся на этих вопросах подробнее. Сейчас отметим только, что для систем с очень низкой д. п. теория Дебая—Хюккеля—Микулина приводит к слишком малым значениям a (особенно отчетливо это видно на примере растворов *изо*-Am₄CNCS в бензоле, см. табл. 9). Сильное изменение a с ионной концентрацией показывает, что эта теория лишь полуколичественно передает концентрационную зависимость коэффициентов активности f_{\pm} .

ТЕОРИЯ ПОПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ

Ассоциация ионов в ионные пары вызывается кулоновским взаимодействием. Следовательно, ассоциация является лишь частным, предельным проявлением общей картины электростатического взаимодействия ионов в растворе. Поэтому возможность попарной ассоциации обязательно должна вытекать из теории межионного взаимодействия, если эта теория предназначена для описания свойств растворов с низкой д. п. Посмотрим, удовлетворяет ли этому требованию теория Дебая—Хюккеля—Микулина.

Согласно этой теории общая электростатическая энергия ионов в растворе W определяется следующим выражением [2]

$$W = -N \frac{e^2}{Da} \Phi(\alpha_m, \beta_m) \quad (52)$$

где N —число молекул электролита в растворе.

Выше отмечалось, что функция $\Phi(\alpha_m, \beta_m)$ изменяется в пределах от 0 до 1, причем пределу 1 отвечают минимальные значения D и максимальные концентрации. При $\Phi(\alpha_m, \beta_m) \rightarrow 1$ общая энергия W приближается к сумме попарных взаимодействий ионов в N изолированных ионных парах. Полная ассоциация наступает при $\Phi(\alpha_m, \beta_m) = 1$.

Казалось бы, что теория Дебая—Хюккеля—Микулина предусматривает наблюдаемую на опыте ассоциацию ионов при малых значениях D . Однако на самом деле это не так. Предел $\Phi(\alpha_m, \beta_m) \approx 1$ недостижимо высок. В этом легко убедиться, рассматривая рис. 30, на котором нанесены изолинии, отвечающие постоянным значениям $\Phi(\alpha_m, \beta_m)$.

Степени диссоциации $\alpha = 10^{-3}$ должна была бы отвечать величина $\Phi(\alpha_m, \beta_m) \approx 0,999$. Такое значение $\Phi(\alpha_m, \beta_m)$ не может быть достигнуто при $D \geq 1$. Степени же диссоциации в средах с низкой д. п. имеют порядок не 10^{-3} , а 10^{-6} — 10^{-8} . Ясно, что в рамках рассматриваемой теории явлению ассоциации ионов места нет.

Причины этого следует искать в особенностях исходного дифференциального уравнения (44), полученного с помощью уравнения Пуассона. Оба эти уравнения органически связаны с представлением о «ионных атмосферах», т. е. о непрерывном распределении заряда в пространстве. Поэтому уравнение (44) не может привести к решению, отвечающему попарному распределению дискретных зарядов, хотя именно такое распределение соответствует минимуму потенциальной энергии системы.

Естественно полагать, что теория, не способная описать состояние основной части электролита, находящейся в ассоциированной фор-

ме, не может правильно описать и взаимодействие ионов, не вошедших в ионные пары; ведь между «самым свободным» и «самым связанным» ионами несомненно имеются все переходные случаи.

Можно предположить, что между свободными и связанными ионами нет принципиальной разницы, и подавляющее большинство свободных ионов тоже ассоциировано в ионные пары, в большей или меньшей степени «растянутые».

Иначе эту же мысль можно обосновать так. При низкой д. п. растворителя степень диссоциации электролитов так мала, что концентрация свободных ионов ничтожна. Она не превышает 10^{-6} — 10^{-10} г-ион/л. При этом средние межионные расстояния в растворе очень велики. Находясь на таких расстояниях, ионы практически не взаимодействуют друг с другом. Их взаимодействие возникает только, когда ионы в результате теплового движения сближаются на меньшие расстояния. Вероятность одновременного значительного сближения даже трех ионов очень мала; для двух же противоположно заряженных ионов вероятность сближения достаточно велика, несмотря на малые ионные концентрации, так как в среде с низкой д. п. кулоновское притяжение очень интенсивно. Поэтому практически ионы взаимодействуют друг с другом попарно, находясь на расстояниях, значительно меньших, чем средние межионные расстояния, отвечающие хаотическому распределению.

Энергия межиионного взаимодействия может, следовательно, быть представлена как сумма энергий попарных взаимодействий. Для вычисления ее необходимо знать функцию распределения ионов в растворе или, что то же самое, распределение межиионных расстояний в различных ионных парах.

Получим сначала функцию распределения ионов в растворе без учета их взаимодействия. Если в объеме раствора V содержится всего 1 ион, то вероятность найти его в объеме v равна $\frac{v}{V}$. Вероятность его отсутствия в этом объеме равна $1 - \frac{v}{V}$. В случае, когда в растворе имеется N ионов, вероятность того, что ни один из них не находится в объеме v , равна $\left(1 - \frac{v}{V}\right)^N$. Это выражение можно разложить в ряд:

$$\left(1 - \frac{v}{V}\right)^N = 1 - \frac{N}{V}v + \frac{N(N-1)}{2!V^2}v^2 - \dots \quad (53)$$

При $N \gg 1$ этот ряд становится эквивалентным выражению:

$$e^{-\frac{N}{V}v}$$

Вероятность того, что один из N ионов лежит в объеме v , равна $1 - \left(1 - \frac{v}{V}\right)^N$. Учитывая уравнение (53), видим, что при бесконечно малом v эта вероятность равна $\frac{N}{V}v$.

Рассмотрим шаровой слой радиуса r и толщины dr , описанный в растворе вокруг какого-нибудь иона. Объем слоя равен $v = 4\pi r^2 dr$. Вероятность P того, что в этом слое будет лежать первый ближайший соседний ион, равна произведению вероятности найти 1 ион в объеме v на вероятность отсутствия ионов в объеме $\frac{3}{4}\pi(r^3 - r_0^3)$:

$$P = 4\pi n e^{-\frac{4}{3}\pi n (r^3 - r_0^3)} r^2 dr \quad (54)$$

В этом выражении $n = \frac{N}{V}$ и обозначает число ионов одного знака в единице объема, r_0 —сумма радиусов ионов.

По закону Больцмана вероятность некоторого распределения частиц, взаимодействующих друг с другом выражается

$$P(E) = h P e^{-\frac{E}{kT}} \quad (55)$$

где P —вероятность данного распределения в отсутствие взаимодействия, E —энергия взаимодействия, h —нормализующий множитель, определяемый из условия

$$\sum P(E) = 1 \quad (56)$$

причем суммирование производится по всем возможным состояниям.

В нашем случае, если рассматривать только противоположно заряженные ионы:

$$E = -\frac{e^2}{Dr} \quad (57)$$

$$P(E) = 4\pi n h e^{-\frac{4}{3}\pi n r^3} e^{\frac{e^2}{DrkT}} r^2 dr \quad (58)$$

Вследствие малой величины r_0 всегда выполняется условие

$$e^{\frac{4}{3}\pi n r_0^3} \approx 1$$

благодаря чему можно пренебречь слагаемым r_0^3 в показателе степени в уравнении (54).

Приведенный вывод формулы (58) был дан Мильнером в 1912 г. [90]. Спустя 22 года аналогичное исследование опубликовал Фуосс [35, 91], причем полученное им выражение для $P(E)$ не содержало множителя h и неверно учитывало вероятность отсутствия ионов в объеме $\frac{4}{3}\pi(r^3 - r_0^3)$. Броер [92] указал на эти недостатки теории Фуосса и высказал некоторые соображения о способах вычисления коэффициента h . Наконец в 1956 г. формула (58), с такой простотой и ясностью полученная Мильнером, была вновь выведена Рейссом несравненно более сложным путем [36].

Уравнение (58) удобно представить в виде функции трех безразмерных параметров β , δ и γ

$$\beta = \frac{e^2}{DakT}; \quad \delta = \frac{4}{3} \pi na^3; \quad \gamma = \frac{r}{a} \quad (59)$$

где a —некоторое наименьшее межионное расстояние.

Подставляя эти параметры в уравнение (58), получим:

$$P(E) = 3\delta h e^{-\delta\gamma^3} e^{\frac{\beta}{\gamma}} \gamma^2 d\gamma \quad (60)$$

Условие (56) в применении к уравнению (60) можно записать следующим образом:

$$3\delta h \int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma = 1 \quad (61)$$

Интегрирование ведется по всему объему раствора, поэтому верхний предел можно с достаточной точностью считать равным ∞ . Из этого уравнения следует, что

$$h = \frac{1}{3\delta \int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma} \quad (62)$$

Условие, определяемое уравнением (61), равносильно утверждению, что у каждого иона в растворе обязательно имеется ближайший сосед противоположного знака.

Вероятность $P(E)$, определяемая уравнением (60), равна отношению числа ионных пар с межионным расстоянием, лежащим между r и $r+dr$, к общему числу молекул электролита в растворе:

$$P(E) = \frac{dN}{N} \quad (63)$$

Энергия кулоновского взаимодействия ионов, входящих в эти dN ионных пар, равна:

$$dE = -\frac{e^2}{Dr} dN = -\frac{\beta}{\gamma} kTdN \quad (64)$$

Заменим dN его выражением по уравнениям (63) и (60):

$$dE = -3Nh\delta\beta kTe^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma \quad (65)$$

Интегрируя это уравнение, получим полную электростатическую энергию раствора:

$$E = -3Nh\delta\beta kT \int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma \quad (66)$$

Воспользуемся уравнением (62) для выражения множителя h :

$$E = -N\beta kT \frac{\int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma}{\int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma} \quad (67)$$

Энергию E можно отождествить с электрическим слагаемым свободной энергии раствора. Это дает возможность связать E с ионным коэффициентом активности известным уравнением:

$$\ln f_{\pm} = \frac{1}{kT} \cdot \frac{\partial E}{\partial N} \quad (68)$$

При дифференцировании уравнения (67) следует учесть, что параметр δ содержит множитель $n = \frac{N}{V}$. Поэтому удобнее произвести дифференцирование не по N , а по δ . Это не представляет труда, если учесть, что

$$\frac{\partial E}{\partial \delta} = \frac{\partial E}{\partial N} \cdot \frac{V}{\frac{4}{3} \pi a^3} \quad (69)$$

Дифференцируя уравнение (67) и подставляя значение производной в уравнение (68), получим

$$\ln f_{\pm} = -\beta \frac{I_1}{I_2} \left[1 + \delta \left(\frac{1}{I_1} \cdot \frac{\partial I_1}{\partial \delta} - \frac{1}{I_2} \cdot \frac{\partial I_2}{\partial \delta} \right) \right] \quad (70)$$

где через I_1 и I_2 обозначены интегралы, входящие в уравнение (67):

$$I_1 = \int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma \quad (71)$$

и

$$I_2 = \int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^2 d\gamma \quad (72)$$

Найдем частные производные $\frac{\partial I_1}{\partial \delta}$ и $\frac{\partial I_2}{\partial \delta}$ и обозначим их через $-I_3$ и $-I_4$:

$$I_3 = -\frac{\partial I_1}{\partial \delta} = \int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^4 d\gamma \quad (73)$$

$$I_4 = -\frac{\partial I_2}{\partial \delta} = \int_{\gamma=1}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta\gamma^3} \gamma^6 d\gamma \quad (74)$$

Подставим значения производных в уравнение (70):

$$\ln f_{\pm} = -\beta \frac{I_1}{I_2} \left[1 - \delta \left(\frac{I_3}{I_1} - \frac{I_4}{I_2} \right) \right] \quad (75)$$

Каждый из четырех интегралов, входящих в уравнение (75), можно представить в виде суммы двух слагаемых. Рассмотрим, например, I_1 :

$$I_1 = I_1' + I_1'' = \int_{\gamma=1}^{\gamma'} e^{\frac{\beta}{\gamma}} \gamma d\gamma + \int_{\gamma'}^{\infty} e^{\frac{\beta}{\gamma} - \delta \gamma^3} \gamma d\gamma \quad (76)$$

Величина γ' выбирается так, чтобы $\delta \gamma'^3 = 10^{-2}$. Тогда в интервале от $\gamma=1$ до γ' множитель $e^{-\delta \gamma^3}$ практически не отличается от 1 и подынтегральная функция упрощается. Аналогично можно расчленить и остальные три интеграла.

Интегралы типа I_1' могут быть выражены многочленами, включающими интегральную показательную функцию $Ei\left(\frac{\beta}{\gamma}\right)$:

$$\int e^{\frac{\beta}{\gamma}} \gamma^n d\gamma = \frac{\beta^{n+1}}{(n+1)!} \left[e^{\frac{\beta}{\gamma}} \sum_{m=0}^{m=n+1} (m-1)! \left(\frac{\gamma}{\beta} \right)^m - Ei\left(\frac{\beta}{\gamma}\right) \right] \quad (77)$$

Численные значения таких интегралов можно найти с помощью таблицы функции $Ei(\gamma)$ для больших величин аргумента [93].*

Величины интегралов I_1 , I_2 , I_3 и I_4 в интервале от γ' до ∞ для каждой пары значений β и δ нетрудно определить путем графического интегрирования.

Таким образом для ряда значений параметров β и δ нами были рассчитаны величины интегралов, входящих в уравнение (75), и по этому уравнению найдены логарифмы коэффициентов активности.

Результаты вычислений помещены в табл. 12, причем для удобства и повышения точности интерполяции таблица содержит не непосредственно значения $\lg f_{\pm}$, а логарифмы этих величин, взятых с противоположным знаком, т. е. $\lg(-\lg f_{\pm})$.

Двойным интерполированием данных табл. 12 могут быть получены величины $\lg f_{\pm}$ для различных значений β и δ . Параметры β и δ вычисляются по формулам (59). Учтывая, что

$$n = \frac{N_0 \alpha c}{1000} \quad (78)$$

* Вычисления должны производиться с точностью до десятого знака, так как при значениях $\frac{\beta}{\gamma} > 10$ выражение в квадратных скобках представляет собой сравнительно небольшую разность больших величин.

Значения $\lg(-\lg f_{\pm})$, отвечающие уравнению (75)

| $\lg \delta$ | -9 | -8 | -7 | -6 | -5 | -4 | -3 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| β | | | | | | | |
| 20 | 0,0588 | 0,7020 | 0,8352 | 0,8437 | 0,8443 | 0,8443 | 0,8443 |
| 17 | 2,9699 | 1,8584 | 0,5281 | 0,7851 | 0,8264 | 0,8293 | 0,8296 |
| 16 | 2,6139 | 1,4829 | 0,2616 | 0,6875 | 0,7930 | 0,8030 | 0,8113 |
| 15 | 2,3336 | 1,1407 | 1,9394 | 0,5208 | 0,7323 | 0,7590 | 0,7613 |
| 14 | 2,1357 | 2,8419 | 1,5964 | 0,2894 | 0,6459 | 0,7190 | 0,7251 |
| 13 | 2,1354 | 2,6599 | 1,2837 | 0,0111 | 0,4979 | 0,6454 | 0,6782 |
| 12 | 2,0499 | 2,4959 | 1,0053 | 1,6859 | 0,3216 | 0,5866 | 0,6264 |
| 11 | 3,9391 | 2,3629 | 2,8189 | 1,4240 | 0,0951 | 0,4794 | 0,5622 |
| 10 | 3,9110 | 2,2895 | 2,6778 | 1,1755 | 1,8435 | 0,3349 | 0,4859 |
| 9 | — | 2,2274 | 2,5842 | 2,9932 | 1,6379 | 0,1541 | 0,3895 |
| 8 | — | 2,1748 | 2,5148 | 2,8769 | 1,4999 | 1,9361 | 0,2508 |
| 7 | — | 2,1161 | 2,4486 | 2,7859 | 1,2349 | 1,7389 | 0,0994 |
| 6 | — | — | 2,0507 | 2,3784 | 2,7044 | 1,0910 | 1,5417 |

уравнениям (59) можно придать следующий удобный для расчетов вид (для $T=298^\circ$):

$$\beta = \frac{5,85 \cdot 10^{-6}}{aD} \quad (79)$$

$$\delta = 2,52 \cdot 10^{21} (\alpha c) a^3 \quad (80)$$

Сформулируем еще раз допущения, положенные в основу теории:

1) каждый ион в растворе имеет одного ближайшего соседа противоположного знака;

2) электростатическая энергия раствора определяется только энергией взаимодействия ближайших соседей друг с другом.

Ясно, что ожидать применимости такой теории можно только в случае, когда д. п. и ионная концентрация раствора достаточно низки.

Проверим теорию на примере систем, перечисленных в табл. 9 (стр. 50). Это можно сделать, подставляя в уравнение (75) опытные значения f_{\pm} и решая его относительно a (входящего в β и δ) по правилам решения трансцендентных уравнений. В графе 8 (табл. 9) приведены найденные таким образом значения a .

Опытные данные по f_{\pm} относятся только к той части электролита, которая принимает участие в электропроводности. Поэтому величина a , как уже отмечалось выше, означает то минимальное расстояние, на которое ионы могут сблизиться, оставаясь подвижными. Почти во всех случаях (табл. 9) это расстояние составляет 15—20 Å. Сопоставление цифр в графах 7 и 8 показывает большее постоянство значений a , вычисленных по уравнению (75), по сравнению с результатами расчетов по формуле Микулина в области средних и малых концентраций. При больших концентрациях те и другие

значения a возрастают, что указывает либо на систематическую неточность соответствующих величин f_{\pm} , либо на несовершенство теории. Более определенно установить причину увеличения a в концентрированных растворах пока затруднительно.

Ясно, что при некотором достаточно большом значении D любая система выйдет за рамки теории попарного взаимодействия. Возможно, что верхняя граница применимости этой теории является нижней границей области, где справедлива теория Дебая—Хюккеля—Микулина. При низких значениях d . п. эти теории приводят к резко различным величинам a . Различие, достигающее 10—13 Å, следует признать очень большим, так как речь идет о пространстве, непосредственно окружающем ион. Однако при уменьшении концентрации эта разница во всех случаях уменьшается благодаря повышению значений a , найденных по формуле Микулина. Не исключена возможность, что в области еще меньших ионных концентраций, где коэффициенты активности приближаются к $f_{\pm}=1$, обе теории приведут к весьма сходным результатам, так как различие в картинах распределения ионов, отвечающих этим теориям, в подобных условиях сглаживается.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ С ИОННЫМИ ПАРАМИ

В растворах, имеющих низкую д. п., концентрация ионных пар всегда на несколько порядков выше ионной концентрации. Поэтому, изучая факторы, определяющие потенциальную энергию свободных ионов в растворе, нельзя пройти мимо взаимодействия ионов с ионными парами.

Энергия электростатического взаимодействия иона и ионной пары

$$U = -\frac{\epsilon\mu}{Dr^2} \cos \varphi, \quad (81)$$

где μ —дипольный момент ионной пары, r —расстояние между центром иона и центром диполя, φ —угол между осью диполя и линией соединяющей его центр с центром иона.

Формула (81) справедлива, когда r значительно превышает длину диполя.

В результате теплового движения диполи ионных пар, находящихся на расстоянии r от центрального иона, имеют различную ориентацию. Для нахождения средней составляющей дипольного момента в направлении поля $\mu \cos \varphi$ можно воспользоваться методом, развитым Ланжевеном и Дебаем в теории ориентационной поляризуемости молекул [54, 94]. Этот метод приводит к следующему выражению для $\cos \varphi$:

$$\overline{\cos \varphi} = \frac{e^{\vartheta} + e^{-\vartheta}}{e^{\vartheta} - e^{-\vartheta}} - \frac{1}{\vartheta} \quad (82)$$

где

$$\vartheta = \frac{\epsilon\mu}{Dr^2 kT} \quad (83)$$

Число ионных пар в шаровом слое толщиной dr радиуса r вокруг центрального иона в отсутствие поля равно:

$$dn = 4\pi n_0 r^2 dr \quad (84)$$

При наличии поля это выражение надо умножить на фактор Больцмана:

$$dn = 4\pi n_0 e^{-\frac{U}{kT}} r^2 dr \quad (85)$$

Энергия взаимодействия этих диполей с ионом равна Udn . Умножив Udn на общее число ионов N_i и интегрируя полученное выражение от расстояния максимального сближения b до ∞ , получим общую энергию ион-дипольного взаимодействия в растворе:

$$E = -2\pi n_0 N_i \left(\frac{\epsilon\mu}{DkT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\vartheta_0} \vartheta^{-\frac{3}{2}} L(\vartheta) e^{\vartheta L(\vartheta)} d\vartheta \quad (86)$$

В этом уравнении через $L(\vartheta)$ обозначена функция Ланжевена [правая часть уравнения (82)]. Верхний предел интегрирования равен:

$$\vartheta_0 = \frac{\epsilon\mu}{Db^2 kT} \quad (87)$$

Когда степень диссоциации электролита мала, концентрацию ионных пар можно считать равной общей концентрации электролита в растворе:

$$n_0 = \frac{N_0 c}{1000} \quad (88)$$

Используя уравнения (87) и (88) и обозначив интеграл уравнения (86) через I , можно придать выражению для E следующий вид:

$$E = -\frac{2\pi N_0 c b^3}{1000} N_i kT \vartheta_0^{\frac{3}{2}} I \quad (89)$$

Дифференцируя это уравнение по N_i и деля на kT , получим выражение для той доли $\ln f_{\pm}$, которая обусловлена взаимодействием ионов с ионными парами:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{2\pi N_0 c b^3}{1000} \vartheta_0^{\frac{3}{2}} I \quad (90)$$

* Если свободная энергия ионов в растворе складывается из нескольких частей отвечающих разным взаимодействиям, то коэффициент активности f_{\pm} можно представить как произведение соответствующих множителей.

В общем виде интеграл I взять не удастся. Поэтому значения его были вычислены нами путем численного интегрирования по методу квадратур с центральными разностями [95]. Значения I как функции ϑ_0 приведены в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13

Значения интеграла I [уравнения (89), (90)]

| ϑ_0 | I | ϑ_0 | I |
|---------------|--------|---------------|--------------------|
| 0 | 0 | 10 | 272,4 |
| 0,2 | 0,2987 | 11 | 635,4 |
| 0,4 | 0,4250 | 12 | $1,504 \cdot 10^3$ |
| 0,6 | 0,5263 | 13 | $3,605 \cdot 10^3$ |
| 0,8 | 0,6169 | 14 | $8,728 \cdot 10^3$ |
| 1 | 0,7085 | 15 | $2,131 \cdot 10^4$ |
| 2 | 1,177 | 16 | $5,241 \cdot 10^4$ |
| 3 | 1,908 | 17 | $1,298 \cdot 10^5$ |
| 4 | 3,271 | 18 | $3,229 \cdot 10^5$ |
| 5 | 6,021 | 19 | $8,075 \cdot 10^5$ |
| 6 | 11,84 | 20 | $2,028 \cdot 10^6$ |
| 7 | 24,58 | 21 | $5,115 \cdot 10^6$ |
| 8 | 53,21 | 22 | $1,295 \cdot 10^7$ |
| 9 | 119,0 | 23 | $3,289 \cdot 10^7$ |

При выводе уравнений (89) и (90) были сделаны следующие допущения:

- 1) влиянием полей соседних ионов на распределение и ориентацию ионных пар вокруг данного иона можно пренебречь;
- 2) диполь-дипольное взаимодействие ионных пар в растворе отсутствует;
- 3) расстояние между ионом и диполем значительно превышает длину диполя.

Первое из этих условий приближенно выполняется при достаточно низкой ионной концентрации; второе—ограничивает применимость теории растворами, в которых $f \approx 1$; третье условие показывает, что теория может применяться только для описания взаимодействия ионов с достаточно удаленными от них диполями. При малых значениях r сказывается приближенный характер уравнения (81) и перестает выполняться условие второе. Функция распределения диполей не учитывает их взаимного отталкивания, в результате чего по теории требуется слишком большая концентрация диполей в непосредственной близости от иона. В наибольшей степени этот фактор сказывается в радиусе 15—18 Å от центра иона.

Рассмотрим на двух примерах зависимость энергии E от величины b . Для этого придадим уравнению (89) следующий расчетный вид:

$$-\frac{E}{c} = 2,81 \left(\frac{\mu}{D} \right)^{\frac{3}{2}} I \quad \frac{\text{ккал} \cdot \text{л}}{\text{моль}} \quad (91)$$

Дипольный момент в этой формуле выражен в дебаях. Выберем произвольно значение $\mu = 12$ дебая и построим зависимость $-\frac{E}{c}$ от b для $D=2,16$ и для $D=4,77$ (рис. 31). Мы видим, что в первом случае при $b > 15$ Å, а во втором при $b > 9$ Å величина $-\frac{E}{c}$ медленно изменяется с увеличением b , оставаясь на весьма низком уровне. Быстрый подъем кривой наблюдается лишь в области очень малых значений b , отвечающих непосредственному контакту ионов с ионными парами (с несколькими одновременно). Выше подчеркивалось уже, что в этой области теория не применима, так как приводит к чрезмерно высоким значениям E .

Приведенные примеры показывают, что взаимодействие ионов с ионными парами характеризуется сравнительно небольшой энергией, недостаточной для объяснения наблюдаемых на опыте значений f_{\pm} , в чем легко убедиться с помощью уравнения (90). Естественно поэтому, что и линейная зависимость $\ln f_{\pm}$ от c , отвечающая уравнению (90), не подтверждается экспериментом.

Однако неверно было бы делать вывод, что взаимодействие ионов с ионными парами можно не учитывать совсем. Присутствие в растворе ионных пар, имеющих высокий дипольный момент, вызывает повышение д. п. среды. Внося в величину константы диссоциации поправку на изменение д. п., мы тем самым учитываем влияние взаимодействия ионов с парами на работу диссоциации, а следовательно, и на свободную энергию ионов в растворе.

Чтобы получить доказательство справедливости этого метода, Е. М. Рыжковым и автором был проведен следующий эксперимент. К раствору соли с концентрацией, находящейся в области применимости закона разведения Оствальда, прибавлялись небольшие количества *n*-нитроанилина и по изменению электропроводности раствора вычислялось изменение константы диссоциации соли. Одновременно измерялась и д. п. Молекула *n*-нитроанилина имеет большой дипольный момент, равный 6,7 дебая [53], поэтому действие этого вещества должно быть эквивалентно влиянию ионных пар. При этом появляется возможность в широких пределах изменять концентрацию полярных молекул, не изменяя существенно концентрацию ионов. Изменение K при этом непосредственно отражает взаимодействие ионов и диполей.

Сопоставим полученные изменения K с известной зависимостью K от D (рис. 32 и 33). Мы видим, что в обоих случаях точки, отвечающие растворам с добавками *n*-нитроанилина, лежат на продол-

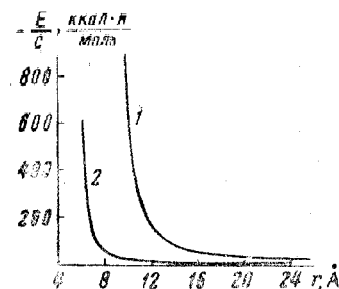


Рис. 31. Зависимость $-\frac{E}{c}$ от b по уравнению (91):
1— $D=2,16$, $\mu=12 \cdot 10^{-18}$; 2— $D=4,77$,
 $\mu=12 \cdot 10^{-18}$

жении кривой, выражающей зависимость K от д. п. среды. Следовательно, эффект, связанный с рассматриваемым ион-дипольным взаимодействием, может быть принят во внимание путем учета влияния диполей на д. п. раствора. Надежные сведения такого рода могут быть получены только опытным путем.

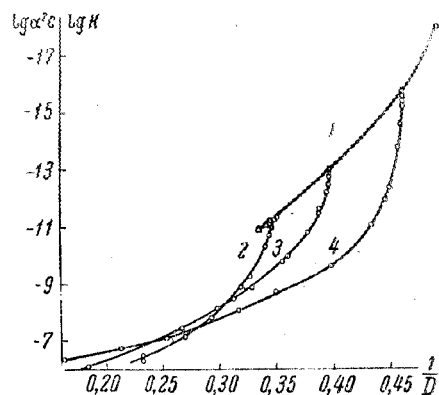


Рис. 32. Зависимость $\lg K$ и $\lg \alpha^2 c$ от $\frac{1}{D}$ для растворов LiI в смесях бутанола с гексаном при 25°:

1—значения $\lg K$ (треугольнички— $9,82 \cdot 10^{-4}$ н. раствор LiI в смеси 25% бутанола и 75% гексана с добавками *p*-нитроанилина); 2, 3, 4—значения $\lg \alpha^2 c$ для растворов в смесях, содержащих 25, 20 и 12,65% бутанола соответственно.

Совсем иначе располагаются точки, отвечающие зависимостям $\lg \alpha^2 c$ от д. п. раствора, когда изменение д. п. производится путем увеличения концентрации соли (кривые 2, 3, 4). Если бы и в этом случае дело сводилось только к влиянию ионных пар на д. п., то эти кривые должны были бы совпасть с кривыми 1. Резкое различие между ними показывает, что при изменении концентрации растворов действует иной фактор. Выше нами уже отмечалось, что таким фактором является межмолекулярное взаимодействие и соответствующее изменение ионных коэффициентов активности.

Не лишен интереса вопрос о диспропорционировании смешанного растворителя в поле иона в результате ион-дипольного взаимодействия. Концентрация полярного компонента растворителя должна увеличиваться по мере приближения к иону, что, в свою очередь, должно приводить к повышению д. п. вблизи иона. Для изучения этого вопроса может быть использована развитая выше теория взаимодействия ионов с диполями. Изложение подобного исследования выходило бы за рамки этой книги. Поэтому мы укажем только, что, согласно теории, в случае смесей бутанола с гексаном, содержащих

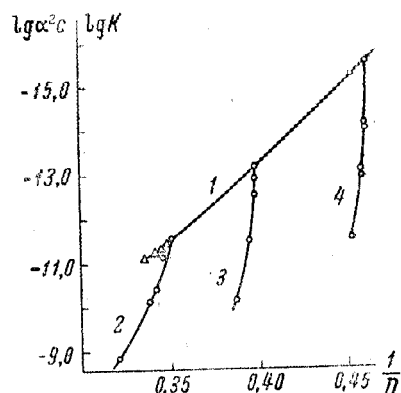


Рис. 33. Зависимость $\lg K$ и $\lg \alpha^2 c$ от $\frac{1}{D}$ для растворов *изо*-Am₄NJ в смесях бутанола с гексаном при 25°:

1—значения $\lg K$ (треугольнички— $1,00 \cdot 10^{-4}$ н. раствор *изо*-Am₄NJ в смеси 25% бутанола и 75% гексана с добавками *p*-нитроанилина); 2, 3, 4—значения $\lg \alpha^2 c$ для растворов в смесях, содержащих 25, 20 и 12,65% бутанола соответственно.

от 7 до 70% C₄H₉OH, заметного изменения можно было бы ожидать лишь на расстоянии 7—9 Å от однозарядного иона. Если же учесть эффект диэлектрического насыщения, например с помощью теории Бакингама [96], то д. п. можно считать практически неизменной. В этом отношении смешанные растворители, благодаря компенсации указанных эффектов, ближе соответствуют модели гомогенного диэлектрика, чем однокомпонентные.

ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ МЕЖДУ СВОБОДНЫМИ ИОНАМИ И ИОННЫМИ ПАРАМИ

В гл. II изложены две различные теории ассоциации ионов в ионные пары. По одной из них ассоциированными считаются только ионы, находящиеся в непосредственном контакте. По другой теории (теории Биеррума) в понятие ионных пар включаются все противоположно заряженные ионы, расстояние между которыми не превышает величины $R = \frac{e^2}{2DkT}$.

В системах с низкой д. п. величина R примерно в 10 раз больше минимального межмолекулярного расстояния. Тем не менее именно в области малых значений D обе теории приводят к одинаковым результатам. Это показывает, что при низких значениях константы диссоциации теория, описывающая зависимость K от D , нечувствительна к изменению параметра R . Такой теорией, следовательно, бесперспективно пользоваться для исследования переходных состояний между свободными и связанными ионами. Гораздо более полезными для этой цели оказываются теории, описывающие свойства свободных ионов, например их коэффициенты активности или подвижности в электрическом поле.

Согласно теории попарных взаимодействий [уравнения (60) и (63)], доля пар ионов, отстоящих друг от друга на расстояние r , составляет

$$\frac{dN}{N} = 3h\delta e^{\frac{a}{r} - \delta\gamma^2} \gamma^2 d\gamma \quad (92)$$

где γ представляет собой отношение $\gamma = \frac{r}{a}$.

Введем обозначение:

$$\Theta(\gamma) = e^{\frac{a}{r} - \delta\gamma^2} \gamma^2 \quad (93)$$

Доля ионов, расстояние между которыми лежит между a и $r = \gamma a$, равна

$$\frac{\Delta N}{N} \gamma = 3h\delta \int_1^\gamma \Theta(\gamma) d\gamma \quad (94)$$

или, заменяя h его выражением по уравнению (62)

$$\frac{\Delta N_{\gamma}}{N} = \frac{\int_1^{\gamma} \Theta(\gamma) d\gamma}{\int_1^{\infty} \Theta(\gamma) d\gamma} \quad (95)$$

Продemonстрируем зависимость $\frac{\Delta N_{\gamma}}{N}$ от γ на примере 0,0127 н. раствора LiBr в смеси 20% бутанола и 80% гексана, для которого $zc=2,08 \cdot 10^{-7}$ и $D=2,63$. Значения функции $\Theta(\gamma)$ для этого случая приведены в табл. 14.

Значения функции $\Theta(\gamma)$ [уравнение (93)]

ТАБЛИЦА 14

| γ | $\Theta(\gamma)$ | γ | $\Theta(\gamma)$ | γ | $\Theta(\gamma)$ |
|----------|----------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| 1 | $1,07 \cdot 10^{13}$ | 3,0 | $1,98 \cdot 10^5$ | 100 | $1,13 \cdot 10^4$ |
| 1,5 | $1,09 \cdot 10^9$ | 5,0 | $1,00 \cdot 10^4$ | 150 | $1,47 \cdot 10^4$ |
| 2,0 | $1,31 \cdot 10^7$ | 10 | $2,00 \cdot 10^3$ | 200 | $1,10 \cdot 10^4$ |
| 2,5 | $1,02 \cdot 10^6$ | 20 | $1,79 \cdot 10^3$ | 250 | $4,25 \cdot 10^3$ |
| 2,8 | $3,47 \cdot 10^5$ | 50 | $4,55 \cdot 10^3$ | 300 | $0,77 \cdot 10^3$ |
| | | | | 350 | $0,06 \cdot 10^3$ |

Функция $\Theta(\gamma)$ быстро возрастает при $\gamma \rightarrow 1$. Величина интеграла $\int_1^{\gamma} \Theta(\gamma) d\gamma$ практически полностью определяется значениями функции $\Theta(\gamma)$ в интервале между $\gamma=1,0$ и $\gamma=1,1$. Такой результат показывает, что с достаточной точностью можно считать все ассоциированные ионы находящимися в непосредственном контакте. Расширение этого интервала до значения $\gamma=15$, отвечающего бьеррумовскому критическому расстоянию $R = \frac{\epsilon^2}{2DkT}$, почти не влияет на величину интеграла. Этим и объясняется, что произвольный выбор критического расстояния не препятствует успешному применению теории Бьеррума.

Данные табл. 14 показывают далее, что выбор положения границы между свободными и связанными ионами, несущественный с точки зрения оценки количества ассоциированных ионов, становится очень существенным при изучении количества и распределения свободных ионов. Выше при сопоставлении уравнения (75) с опытными данными по коэффициентам активности, было выяснено, что для рассматриваемого раствора LiBr эта граница находится при $r=19,7 \cdot 10^{-8}$ см (табл. 9). Принимая расстояние максимального сближения ионов Li^+ и Br^- равным $7 \cdot 10^{-8}$ см, находим, что границе отвечает значение $\gamma=2,8$.

Найдем теперь функцию распределения свободных ионов. Для этого воспользуемся уравнением (95), подразумевая под N только свободные ионы:

$$\frac{\Delta N_{\gamma}}{N} = \frac{\int_{2,8}^{\gamma} \Theta(\gamma) d\gamma}{\int_{2,8}^{\infty} \Theta(\gamma) d\gamma} \quad (96)$$

Кривая 1 на рис. 34 показывает зависимость $\frac{\Delta N_{\gamma}}{N}$ от γ . Основная масса свободных ионов лежит в интервале от $\gamma=50$ до $\gamma=200$. На меньших расстояниях друг от друга находится около 15% ионов.

Выше отмечалось, что теория попарного взаимодействия может быть справедливой только в том случае, когда она приводит к значениям межйонных расстояний меньшим, чем средние расстояния при хаотическом распределении. В нашем случае это условие выполняется, так как среднему расстоянию отвечает $\gamma=230$.

Рассмотрим подробнее состояние ионов в зоне перехода от связанных ионов к свободным. Сведения о количестве свободных ионов мы получаем только из данных по электропроводности. До сих пор нами предполагалось, что число свободных ионов легко найти, зная величины λ_0 и λ .

В только что рассмотренном случае при таком подходе мы должны допустить, что все ионы, находящиеся в зоне $\gamma < 2,8$, не способны двигаться в электрическом поле, в то время как в области $\gamma \geq 2,8$ они двигаются почти столь же свободно, как в бесконечно разбавленном растворе. Такое допущение было бы весьма трудно обосновать. Гораздо правдоподобнее предположить, что при попарном распределении подвижность ионов в электрическом поле зависит от межйонного расстояния, возрастая от ~ 0 при $\gamma=1$ до λ_0 при $\gamma=\infty$.

Теоретическое исследование зависимости подвижности ионов от межйонного расстояния выполнено Рейссом [36]. Теория Рейсса основана на тех же допущениях, что и изложенная выше теория попарного взаимодействия ионов. Развитая этим автором форма теории оказалась удобной для описания необратимых процессов и по-

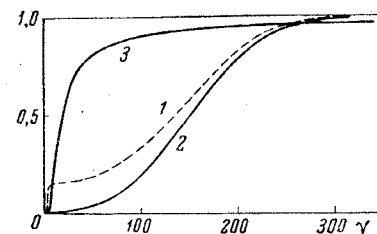


Рис. 34. Зависимость доли общего количества свободных ионов (кривая 1), доли общей электропроводности раствора (кривая 2) и относительной подвижности ионов при попарном распределении (кривая 3) от параметра $\gamma = \frac{r}{a}$.

0,0127 н. раствор LiBr в смеси 20% бутанола и 80% гексана,

звалила ему получить следующую зависимость подвижности иона u от величины γ (в наших обозначениях)

$$\frac{u}{u_0} = \left(\frac{1}{6} \cdot \frac{\beta^2}{\gamma^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\beta}{\gamma} + 1 \right) e^{-\frac{\beta}{\gamma}} \quad (97)$$

где u_0 — подвижность изолированного иона в растворе.

Уравнение (97) показывает степень торможения, которое испытывает ион со стороны своего партнера при движении во внешнем поле. Зависимость $\frac{u}{u_0}$ от γ для нашего случая показана на рис. 34 (кривая 3). Сопоставление кривых 1 и 3 показывает, что большая часть ионов, которые мы рассматривали как «свободные», действительно имеет подвижность, мало отличающуюся от u_0 . Лишь ионы, непосредственно прилегающие к границе $\gamma=2,8$, обладают значительно меньшей подвижностью.

Зная зависимость u от r и опираясь на соотношение, аналогичное уравнению (58), Рейсс получил выражение для электропроводности раствора, которое в наших обозначениях имеет вид

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{3bh}{2(1-F)} \int_{\gamma=1}^{\infty} \left[\left(2\gamma^2 + \frac{4}{3}\beta\gamma + \frac{1}{3}\beta^2 \right) + 2F \left(\frac{1}{3}\beta\gamma - \gamma^2 \right) e^{\frac{\beta}{\gamma}} \right] e^{-\delta\gamma^3} d\gamma \quad (98)$$

где

$$F = \left(\frac{1}{2}\beta^2 + \beta + 1 \right) e^{-\beta} \quad (99)$$

Обозначим подинтегральное выражение в уравнении (98) через $\Gamma(\gamma)d\gamma$. Отношение

$$\frac{\Delta\lambda_{\gamma}}{\lambda} = \frac{\int_1^{\gamma} \Gamma(\gamma)d\gamma}{\int_1^{\infty} \Gamma(\gamma)d\gamma} \quad (100)$$

характеризует долю общего количества электричества, которую переносят ионы, отвечающие интервалу от $\gamma=1$ до какого-либо другого, произвольного значения γ . Зависимость $\frac{\Delta\lambda_{\gamma}}{\lambda}$ также приведена на рис. 34. Мы видим, что основную долю электричества переносят ионы, имеющие подвижность, близкую к u_0 . Детальное сопоставление кривых 1 и 2 невозможно, так как положение кривой 1 зависит от степени диссоциации электролита, в то время как само понятие степени диссоциации лишено физического смысла в рамках теории, с помощью которой построена кривая 2.

Согласно теории Рейсса, представление о степени диссоциации, а следовательно, и привлечение закона действия масс возможно только потому, что подавляющее большинство «ассоциированных» ионов попарно соприкасается, «свободные» же ионы почти все имеют

подвижность, близкую к u_0 . Удельный вес промежуточного состояния невелик.

С этой точки зрения изложенная выше теория попарного взаимодействия ионов в применении к коэффициентам активности, использующая представление о степени диссоциации, является довольно грубым приближением.

Однако это приближение не противоречит теории Рейсса, так как значения a , получаемые с помощью уравнения (75) (табл. 9), в большинстве случаев отвечают границе зоны перехода от подвижных ионов к неподвижным.

ГЛАВА VI

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ИОННЫХ ГРУППИРОВОК

ПРИЧИНЫ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИОННЫХ ПАР

В растворителях, имеющих крайне низкую д. п., ионные пары могут объединяться в более сложные группировки. Экспериментальное доказательство этого получил Краус с сотрудниками при изучении температур замерзания растворов замещенных аммониевых солей в бензоле [23—30] и диоксане [22]. Вычисление молекулярного веса солей M производилось по формуле

$$M = \frac{l}{\Delta T} \cdot \frac{w_2}{w_1} \cdot 1000 \quad (101)$$

где l —криоскопическая постоянная, ΔT —понижение температуры замерзания, w_1 —вес растворителя, w_2 —вес растворенного вещества.

Оказалось, что найденный таким образом молекулярный вес во многих случаях значительно превышает молекулярный вес ионной пары $M_{и.п.}$. Это свидетельствует об ассоциации ионных пар в более крупные агрегаты, причем отношение $\frac{M}{M_{и.п.}}$ может служить мерой такой ассоциации.*

Зависимость отношения $\frac{M}{M_{и.п.}}$ от концентрации для разных солей различна. По характеру этой зависимости все исследованные соли могут быть разделены на три группы. На рис. 35 приведены типичные примеры кривых.

Молекулы солей первой группы, к которым относятся многие неполностью замещенные аммониевые производные, при малых концентрациях почти не обнаруживают ассоциации. У солей второй категории ассоциация заметна даже в очень разбавленных растворах, однако фактор ассоциации $\frac{M}{M_{и.п.}}$ не превышает 4—6. К этой

* Отношение $\frac{M}{M_{и.п.}}$ не равно числу молекул соли в ионной группировке, во-первых, потому, что величина M является средним молекулярным весом различных группировок, одновременно находящихся в растворе, и, во-вторых, потому, что уравнение (101) справедливо лишь в случае идеальных растворов. Роль первой причины, по-видимому, гораздо важнее, чем второй.

группе относятся четырехзамещенные соли, в состав которых входят приблизительно одинаковые по размеру анион и катион (*изо*- Am_4NPi , Bu_4NPi).

Третья категория объединяет очень сильно ассоциированные соли. Фактор ассоциации в этом случае достигает 20—30. Как правило, такими свойствами обладают четырехзамещенные аммониевые соли, у которых анион значительно меньше катиона (*изо*- Am_4NCNS , Bu_4NCNS). Кривая, выражающая концентрационную зависимость $\frac{M}{M_{и.п.}}$ для солей этой группы, всегда имеет максимум в области значительных концентраций.

Связывая наблюдаемые на опыте факты со структурой ионов, можно сказать, что ассоциация тем сильнее, чем больше разделены заряды ионов в ионной паре и чем больше разница в размерах аниона и катиона.

Рассуждая о причинах ассоциации ионных пар, нет никаких оснований предполагать в этом случае действие каких-то специфических сил. Кулоновское и поляризационное взаимодействие ионов—вот те факторы, которые могут вызывать образование как ионных пар, так и более сложных электрически нейтральных группировок. Проще всего показать это, обратившись к примеру ассоциации молекул щелочных галогенидов в газовой фазе.

Миллер и Куш [97] исследовали молекулярный состав паров щелочных галогенидов методом измерения распределения скоростей частиц в молекулярных пучках. Полученные ими результаты приведены в табл. 15. Значения k_1 и k_2 показывают отношение соответственно числа димеров и тримеров к числу мономерных молекул, т. е. ионных пар; ΔE_1 и ΔE_2 —энергии диссоциации димеров и тримеров.

Эти данные показывают, что несмотря на весьма высокую температуру и низкое давление, которому отвечает концентрация $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, молекулы всех солей в значительной степени ассоциированы в димеры, а некоторые из них—и в тримеры. Особенно велика степень ассоциации у солей лития, т. е. опять в случае, когда различия в размерах аниона и катиона максимальны.

Электростатическая теория с успехом применялась как к кристаллам щелочных галогенидов, так и к ионным парам в газовой фазе. Поэтому нет сомнений в электростатической природе сил, при-

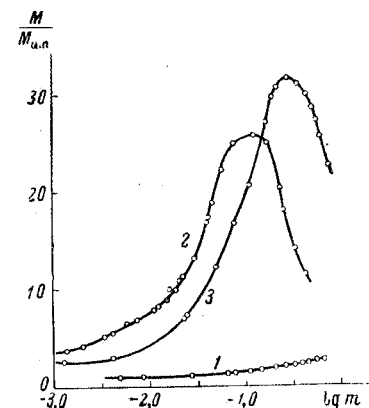


Рис. 35. Криоскопический «фактор ассоциации» $\frac{M}{M_{и.п.}}$ для растворов солей в бензоле:
1—*изо*- Am_3NHPi ; 2—*изо*- Am_4NCNS ;
3— Bu_4NCNS .

ТАБЛИЦА

Молекулярный состав паров щелочных галогенидов [97]

Давление паров $p = 10^{-2}$ мм рт. ст.

| Соль | $T, ^\circ K$ | k_1 | k_2 | $\Delta E_1,$ ккал/моль | $\Delta E_2,$ ккал/моль |
|----------------|---------------|-------|-------|----------------------------|----------------------------|
| RbCl | 866 | 0,062 | — | 48,1 | — |
| KCl | 897 | 0,087 | — | 45,8 | — |
| KJ | 823 | 0,044 | — | 45,2 | — |
| NaF | 1146 | 0,067 | 0,030 | 42,9 | 87,0 |
| NaCl | 920 | 0,253 | — | 44,7 | — |
| NaJ | 817 | 0,27 | — | 42,0 | — |
| LiCl | 870 | 2,58 | 0,15 | 48,2 | 34,2 |
| LiBr | 803 | 2,45 | 0,17 | 42,3 | 36,3 |

водящих к появлению димеров и тримеров. Естественно допустить, что аналогичные явления, осложненные, конечно, рядом новых обстоятельств, могут иметь место и в растворах с низкой д. п.

Попробуем выяснить, какой энергетический эффект дает полимеризация ионных пар. Будем считать, что ионная группировка строится по типу кубической гранецентрированной кристаллической решетки. Отвлечемся от взаимодействия группировок с растворителем и в первом приближении ограничимся учетом только кулоновских сил. Тогда электростатическая энергия ионной группировки будет равна

$$u = -S \frac{\epsilon^2}{a} \quad (102)$$

где a —расстояние между центрами соприкасающихся аниона и катиона, S —сумма численных коэффициентов, учитывающих взаимное пространственное расположение ионов, аналогичная константе Маделунга для кристаллов. Для ионной пары, например, $S=1$, для димера $S=4-2\frac{1}{\sqrt{2}}=2,586$, для тримера $S=7-4\frac{1}{\sqrt{2}}+2\frac{1}{\sqrt{5}}-2\frac{1}{2}=4,066$ и т. д.

Энергия ассоциированных ионов в расчете на 1 моль соли равна

$$U = -\frac{1}{n} S \frac{N_0 \epsilon^2}{a} \quad (103)$$

где N_0 —число Авогадро, n —число ионных пар, входящих в ионную группировку.

Вычисленные нами значения коэффициента $\frac{1}{n} S$ приведены в табл. 16. Во всех случаях расчет производился для энергетически наиболее выгодной конфигурации.

Из табл. 16 видно, что образование димера сопровождается выигрышем 29% электростатической энергии. При дальнейшей полимеризации этот выигрыш растет, однако зависимость его от n не монотонна. Некоторым значениям n отвечают особо энергетически

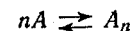
ТАБЛИЦА 16

Значение коэффициента $\frac{1}{n} S$ в уравнении (103)

| n | $\frac{1}{n} S$ | n | $\frac{1}{n} S$ |
|-----|-----------------|----------|-----------------|
| 1 | 1 | 9 | 1,540 |
| 2 | 1,293 | 10 | 1,538 |
| 3 | 1,356 | 11 | 1,529 |
| 4 | 1,456 | 12 | 1,555 |
| 5 | 1,460 | 13 | 1,554 |
| 6 | 1,501 | 13,5 | 1,502 |
| 8 | 1,525 | ∞ | 1,748 |

выгодные конфигурации. При $n=\infty$ коэффициент $\frac{1}{n} S$ превращается в обычную константу Маделунга для решеток типа каменной соли.

Рассмотрим процесс полимеризации



или, что то же самое

$$A \rightleftharpoons \frac{1}{n} A_n \quad (104)$$

Степенью полимеризации θ назовем отношение числа ассоциировавшихся молекул к общему числу молекул соли:

$$\theta = \frac{n[A_n]}{c} \quad (105)$$

Константа равновесия процесса (104) равна:

$$K = \frac{[A_n]^n}{[A]} = \frac{\frac{1}{\theta^n c^n} \frac{1}{n^n (1-\theta)c}}{\frac{1}{n^n (1-\theta)c}} \quad (106)$$

Выделим члены, содержащие θ :

$$\frac{(1-\theta)^n}{\theta} = \frac{1}{nc^{n-1}K^n} \quad (107)$$

Отождествляя ΔU с изменением свободной энергии ΔZ процесса полимеризации, можно связать U и K уравнением изотермы реакции

$$\Delta U \equiv \Delta Z = -RT \ln K \quad (108)$$

где ΔU равно разности энергий данной группировки и ионной пары:

$$\Delta U = -\frac{1}{n} S \frac{N_0 \epsilon^2}{a} + \frac{N_0 \epsilon^2}{a} = -\frac{N_0 \epsilon^2}{a} \left(\frac{1}{n} S - 1 \right) \quad (109)$$

Подставим в уравнение (107) выражение K по уравнению (108):

$$\frac{(1-\theta)^n}{\theta} = \frac{e^{n \frac{\Delta U}{RT}}}{nc^{n-1}} = \frac{e^{-\frac{\epsilon^2}{akT}(S-n)}}{nc^{n-1}} \quad (110)$$

Проиллюстрируем зависимость θ от выигрыша энергии ΔU на примере. Допустим, что $a=10 \text{ \AA}$, $c=10^{-3} \text{ моль/л}$ и $n=12$. Если выигрыш энергии соответствует коэффициенту $\frac{1}{n}S$, приведенному в табл. 16, и составляет, следовательно, 55,5%, то по уравнению (110) находим значение $1-\theta \approx 10^{-10,75}$, отвечающее практически полному превращению ионных пар в агрегаты с $n=12$. Предположим, что наш расчет ΔU неточен, и выигрыш энергии составляет не 55,5%, а, например, только 30%.

В этом случае получаем в миллион раз большее значение степени деполимеризации: $1-\theta \approx 10^{-4,63}$. Если же выигрыш равен 15%, то $1-\theta \approx 10^{-1}$. При отсутствии выигрыша ($\Delta U=0$) степень полимеризации становится ничтожно малой: $\theta=10^{-32}$.

Приведенный пример показывает, что исключительная чувствительность величины θ к изменению ΔU не оставляет надежд на успех грубо приближенных вариантов теории, аналогичных тем, которые были использованы для описания равновесия между ионами и ионными парами.

При вычислении ΔU по уравнению (109) учитывается только изменение кулоновской энергии, которое во всех случаях (за исключением $n=1,5$) экзотермично. Однако при полимеризации ионных пар протекает и ряд эндотермических процессов. Энергетический эффект взаимной поляризации ионов сложной группировки из-за возрастающей степени симметрии конфигурации, безусловно, значительно эндотермичнее, чем в случае ионных пар. Вспомним, что теория кубических решеток ионных кристаллов в первом приближении вообще пренебрегает поляризационным взаимодействием, в то время как для ионных пар энергия взаимной поляризации составляет 10—15% кулоновской энергии (для NaJ—12%, для *изо*- Am_4NCNS —14%).

Еще большее значение имеет эндоэффект, связанный с поляризацией растворителя полем ионной группировки. При $n \geq 4$ действием мультипольных моментов на растворитель можно пренебречь.* В случае ионных пар этого сделать нельзя, так как энергия поляризации растворителя в поле диполя составляет приблизительно 10—50% кулоновской энергии (в интервале д. п. от 2 до 10). Следовательно, только за счет этого эффекта выигрыш кулоновской энергии в известных условиях может быть сведен на нет.

Еще сложнее обстоит дело с ионами, имеющими прочно прикрепленную сольватную оболочку. Выше, на стр. 26, уже указывалось, что, находясь в составе ионных пар, ионы удерживают эту оболочку.

При образовании сложной группировки естественно ожидать значительной, а может быть и полной, десольватации ионов. Если же некоторая часть сольватирующих молекул войдет в группировку, это неизбежно поведет к заметному снижению общей кулоновской энергии. Энергетические эффекты, связанные с десольватацией,

* Это не относится к заряженным группировкам с дробным значением n . О таких группировках будет сказано ниже.

могут значительно превышать выигрыш кулоновской энергии. По этой причине вряд ли можно ожидать полимеризации ионных пар в растворах прочно сольватированных солей. Единственным примером, подтверждающим это, являются результаты потенциометрического исследования растворов NaJ в смеси этилового спирта с четыреххлористым углеродом (стр. 44).

Изложенные соображения помогают понять, почему стремление к полимеризации является специфическим свойством, очень сильно зависящим от природы электролита и растворителя.

Уравнение (110) показывает, что степень полимеризации θ возрастает с ростом концентрации электролита. Скорость увеличения θ тем больше, чем выше величина n . Поэтому при увеличении концентрации должна наблюдаться тенденция к укрупнению ионных группировок. Однако укрупнение идет лишь до известного предела. В концентрированных растворах начинает быстро возрастать д. п. Поляризационное взаимодействие ионных пар с окружающим их раствором возрастает, что должно приводить к уменьшению выигрыша энергии ΔU , отвечающего полимеризации. По-видимому, этот фактор и является причиной появления максимумов на кривых $\frac{M}{M_{и.п}} - \lg m$ (рис. 35).

СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР, ТРОЙНИКОВ И ЧЕТВЕРОК

Анализ уравнения (110) привел к выводу, что при полимеризации ионных пар, наряду с кулоновскими силами, важную роль играют и взаимодействия других типов. Количественная теория полимеризации, по-видимому, сможет появиться не раньше, чем будут экспериментально исследованы состав и структура сложных группировок. Однако нам кажется целесообразным уже сейчас высказать некоторые соображения, касающиеся сравнительной энергетической характеристики простейших ионных ассоциатов. Мы увидим при этом, что даже весьма грубый анализ позволяет выявить значительные энергетические преимущества электронейтральных группировок перед заряженными.

Все дальнейшие рассуждения будут касаться только ионов, не имеющих прочно прикрепленных сольватных оболочек.

Ионные пары. Рассмотрим ионную пару, состоящую из ионов i и j . Работа ее образования в бесконечно разбавленном растворе из газовых ионов и растворителя $E_{(2)}^0$ равна

$$E_{(2)}^0 = E_{\text{кул. (2)}} + E_{\text{пол. (2)}} + E_{\text{отт. (2)}} + B_{(2)} \quad (111)$$

где $E_{\text{кул. (2)}}$ и $E_{\text{пол. (2)}}$ —энергия кулоновского и, соответственно, поляризационного взаимодействия ионов i и j , $E_{\text{отт. (2)}}$ —энергетический эффект, связанный с борновским отталкиванием ионов друг от друга при взаимопроникновении их электронных оболочек, $B_{(2)}$ —энергия поляризации окружающего растворителя полем ионной пары.

Члены $E_{\text{кул. (2)}}$ и $E_{\text{пол. (2)}}$ легко рассчитать по уравнениям:

$$E_{\text{кул. (2)}} = -\frac{\epsilon}{a} \quad (112)$$

и

$$E_{\text{пол. (2)}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon^2}{a^4} (\alpha_i + \alpha_j) \quad (113)$$

где ϵ —заряд электрона, a —межионное расстояние, α_i и α_j —поляризуемости ионов.

Путь расчета эффекта $E_{\text{отт}}$ для случая, когда между ионами действуют только простые кулоновские силы, предложен Борном и Ланде [98]. Используя разработанный ими метод, нетрудно получить выражение для $E_{\text{отт}}$, учитывающее как кулоновское, так и поляризационное взаимодействие.

Аппроксимируем, следуя Борну, энергию $E_{\text{отт}}$ членом

$$E_{\text{отт. (2)}} = \frac{P}{r^n} \quad (114)$$

где P и n —константы.

Дифференцированием $E_{\text{кул. (2)}} + E_{\text{пол. (2)}}$ и $E_{\text{отт. (2)}}$ по r получим выражения для сил притяжения и отталкивания:

$$\frac{dE_{\text{прит. (2)}}}{dr} = \frac{\epsilon^2}{r^2} + 4 \frac{\frac{1}{2} \epsilon^2 (\alpha_i + \alpha_j)}{r^5} \quad (115)$$

$$\frac{dE_{\text{отт. (2)}}}{dr} = -\frac{nP}{r^{n+1}} \quad (116)$$

При равновесии, когда $r=a$, эти силы равны друг другу по абсолютной величине:

$$\frac{\epsilon^2}{a^2} + 4 \frac{\frac{1}{2} \epsilon^2 (\alpha_i + \alpha_j)}{a^5} = \frac{nP}{a^{n+1}} \quad (117)$$

Из этого уравнения находим

$$P = \frac{1}{n} \left[a^{n-1} \epsilon^2 + 4a^{n-4} \cdot \frac{1}{2} \epsilon^2 (\alpha_i + \alpha_j) \right] \quad (118)$$

Найденное выражение для P подставим в уравнение (114):

$$E_{\text{отт. (2)}} = \frac{1}{n} \left[\frac{\epsilon^2}{a} + 4 \frac{\frac{1}{2} \epsilon^2 (\alpha_i + \alpha_j)}{a^4} \right] \quad (119)$$

или

$$E_{\text{отт. (2)}} = -\frac{1}{n} (E_{\text{кул. (2)}} + 4E_{\text{пол. (2)}}) \quad (120)$$

Величина n для ионных кристаллов обычно лежит в пределах

от 9 до 12. Примем ее равной 10 и подставим это значение в уравнение (120):

$$E_{\text{отт. (2)}} = -0,1(E_{\text{кул. (2)}} + 4E_{\text{пол. (2)}}) \quad (121)$$

Для вычисления члена $B_{(2)}$ используем формулу Кёрквуда [99]:

$$B_{(2)} = -\frac{\mu^2}{R_{\text{эфф.}}^3} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \quad (122)$$

где μ —дипольный момент ионной пары, $R_{\text{эфф.}}$ —ее эффективный радиус, D —диэлектрическая проницаемость.

Формула (122) не применялась еще для вычисления энергии сольватации ионных пар. Кёрквуд вывел ее применительно к амфионам аминокислот. Для подобных систем, как было показано рядом авторов, формула (122) хорошо согласуется с экспериментальными результатами [99—102]. Строение ионных пар очень сходно со строением амфионов. Это дает основание для применения уравнения (122) в нашем случае.

Теперь мы имеем выражения для всех членов, входящих в правую часть уравнения (111):

$$\begin{aligned} E_{(2)}^0 &= E_{\text{кул. (2)}} + E_{\text{пол. (2)}} - 0,1(E_{\text{кул. (2)}} + 4E_{\text{пол. (2)}}) + B_{(2)} = \\ &= -0,9 \frac{\epsilon^2}{a} - 0,6 \frac{\epsilon^2}{2a^4} (\alpha_i + \alpha_j) - \frac{\mu^2}{R_{\text{эфф.}}^3} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \end{aligned} \quad (123)$$

Ионные тройники. Работа образования ионного тройника из газовых ионов и растворителя равна:

$$E_{(3)}^0 = E_{\text{кул. (3)}} + E_{\text{пол. (3)}} + E_{\text{отт. (3)}} + B_{(3)} \quad (124)$$

Чтобы сделать удобным сравнение $E_{(3)}^0$ с $E_{(2)}^0$, все члены уравнения (124) отнесены к 1 молекуле соли, поэтому:

$$\begin{aligned} E_{\text{кул. (3)}} &= \frac{1}{3} (E_{\text{кул}}^{iji} + E_{\text{кул}}^{jjj}); \quad E_{\text{пол. (3)}} = \frac{1}{3} (E_{\text{пол}}^{iji} + E_{\text{пол}}^{jjj}); \\ E_{\text{отт. (3)}} &= \frac{1}{3} (E_{\text{отт}}^{iji} + E_{\text{отт}}^{jjj}); \quad B_{(3)} = \frac{1}{3} (B^{iji} + B^{jjj}) \end{aligned} \quad (125)$$

Через iji и jjj обозначены два вида тройников, которые могут образоваться из ионов i и j .

Энергия кулоновского взаимодействия ионов в тройнике равна:

$$E_{\text{кул}}^{iji} = E_{\text{кул}}^{jjj} = -2 \frac{\epsilon^2}{a} + \frac{\epsilon^2}{2a} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\epsilon^2}{a} \quad (126)$$

Следовательно:

$$E_{\text{кул. (3)}} = -\frac{\epsilon^2}{a} \quad (127)$$

Сравнивая уравнения (127) и (112), видим, что ассоциация ионных пар в тройники не дает никакого выигрыша кулоновской энергии системы.

Для вычисления величин $E_{\text{пол}}^{iji}$ и $E_{\text{пол}}^{iij}$ воспользуемся следующей формулой, вывода которой мы здесь не приводим:

$$E_{\text{пол.}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha \epsilon_1^2}{r_1^4} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha \epsilon_2^2}{r_2^4} - \frac{\alpha \epsilon_1 \epsilon_2}{r_1^2 r_2^2} \cos \theta \quad (128)$$

Эта формула выражает энергию поляризации двумя произвольными точечными зарядами ϵ_1 и ϵ_2 частицы, имеющей изотропную поляризуемость α . Заряды находятся от центра частицы на расстояниях r_1 и r_2 . θ —угол между прямыми, соединяющими центр частицы с обоими зарядами.

Эффект поляризации среднего иона в тройнике равен нулю. Энергию поляризации каждого из крайних ионов можно рассчитать по уравнению (128), подставляя в него: $\epsilon_1 = -\epsilon_2$, $r_1 = a$, $r_2 = 2a$, $\theta = 0$.

Тогда

$$E_{\text{пол}}^{iji} = 2 \left(-\frac{\alpha_j \epsilon^2}{2a^4} - \frac{\alpha_j \epsilon^2}{32a^4} + \frac{\alpha_j \epsilon^2}{4a^4} \right) = -\frac{9}{16} \cdot \frac{\alpha_j \epsilon^2}{a^4}$$

Для тройника iji соответственно получаем:

$$E_{\text{пол}}^{iji} = -\frac{9}{16} \cdot \frac{\alpha_i \epsilon^2}{a^4}$$

Следовательно:

$$E_{\text{пол. (3)}} = -\frac{3}{16} \cdot \frac{\epsilon^2}{a^4} (\alpha_i + \alpha_j) = -0,375 \cdot \frac{\epsilon^2}{2a^4} (\alpha_i + \alpha_j) \quad (129)$$

Уравнение (121) для члена $E_{\text{отт. (2)}}$ остается справедливым и в случае ионных тройников.

Для упрощения допустим, что избыточный заряд ионного тройника сосредоточен в центре среднего иона, а эффективный радиус тройника приблизительно равен a . Тогда энергию поляризации растворителя в поле тройника можно оценить по уравнению Борна [103]:

$$B^{iji} = B^{iij} = -\frac{\epsilon^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \quad (130)$$

и следовательно:

$$B_{(3)} = -\frac{\epsilon^2}{3a} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \quad (131)$$

Применение уравнения Борна для расчета энергии гидратации ионов обычно приводило к слишком экзотермичным величинам [104]. То же, как показал К. П. Мищенко, справедливо и в случае неводных растворов [105]. Поэтому, если на самом деле эффективный радиус тройника несколько меньше a (что весьма вероятно), то все же следует ожидать, что эффекты $B_{(3)}$, вычисленные по уравнению (131), будут более экзотермичны, чем истинные. Эту оговорку мы учтем в дальнейшем.

Итак, работа образования ионного тройника в растворе равна:

$$E_{(3)}^0 = -0,9 \frac{\epsilon^2}{a} - 0,6 \cdot 0,375 \frac{\epsilon^2}{2a^4} (\alpha_i + \alpha_j) - \frac{\epsilon^2}{3a} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \quad (132)$$

Ионные четверки. Изменение энергии, сопровождающее образование ионной четверки (димера) из газовых ионов и растворителя, равно:

$$E_{(4)}^0 = E_{\text{кул. (4)}} + E_{\text{пол. (4)}} + E_{\text{отт. (4)}} + B_{(4)} \quad (133)$$

Все эффекты, входящие в это уравнение, как и прежде, относятся к 1 молекуле соли.

Энергия кулоновского взаимодействия ионов, входящих в димер, уже была вычислена на стр. 84. В расчете на 1 молекулу соли она равна:

$$E_{\text{кул. (4)}} = -1,29 \frac{\epsilon^2}{a} \quad (134)$$

Выражение для $E_{\text{пол. (4)}}$ можно вывести следующим образом. Выигрыш энергии за счет поляризации иона i ионами j , j и i равен

$$E_{\text{пол}}^i = -\frac{\alpha_i F^2}{2} \quad (135)$$

где α_i —поляризуемость иона i , F —суммарная напряженность поля в центре иона i .

Величина F равна сумме напряженности полей ионов j и $j(F'_j)$ и напряженности поля второго иона i (F_i):

$$F = F'_j + F_i$$

Напряженность поля каждого иона j в центре иона i равна $F_j = \frac{\epsilon}{a^2}$. Следовательно:

$$F'_j = \sqrt{2} F_j = \sqrt{2} \frac{\epsilon}{a^2}$$

Расстояние между ионами i и i равно $a\sqrt{2}$, поэтому

$$F_i = -\frac{\epsilon}{2a^2}$$

Таким образом

$$F = \frac{\epsilon}{a^2} (1,41 - 0,5) = 0,91 \frac{\epsilon}{a^2}$$

Подставляя это значение F в уравнение (135), получаем

$$E_{\text{пол}}^i = -0,414 \frac{\alpha_i \epsilon^2}{a^4}$$

и, аналогично

$$E_{\text{пол}}^j = -0,414 \frac{\alpha_j \epsilon^2}{a^4}$$

Следовательно:

$$E_{\text{пол. (4)}} = -0,414 \frac{\epsilon^2}{a^4} (\alpha_i + \alpha_j) = -0,828 \frac{\epsilon^2}{2a^4} (\alpha_i + \alpha_j) \quad (136)$$

Член $E_{\text{отт.}(4)}$ может быть вычислен по уравнению, аналогичному формуле (121).

Внешнее поле ионной четверки, обусловленное ее квадрупольным моментом, несравненно слабее полей ионных пар и тройников. Поэтому в первом приближении можно считать эффект поляризации растворителя полем четверки равным нулю:

$$B_{(4)} \approx 0 \quad (137)$$

Уравнению (133) можно придать следующий вид:

$$E_{(4)}^0 = -0,9 \cdot 1,3 \frac{\varepsilon^2}{a} - 0,6 \cdot 0,828 \frac{\varepsilon^2}{2a^4} (\alpha_i + \alpha_j) \quad (138)$$

Сравнение величин $E_{(2)}^0$, $E_{(3)}^0$ и $E_{(4)}^0$. Для удобства сравнения величины $E_{(2)}^0$ с величинами $E_{(3)}^0$ и $E_{(4)}^0$ видоизменим несколько выражение для $B_{(2)}$ [уравнение (122)]. Допустим, что кажущаяся длина диполя ионной пары равна:

$$\frac{\mu}{\varepsilon} = R_{\text{эфф}} = a$$

При этом условии уравнение (122) принимает следующий вид:

$$B_{(2)} = -\frac{\varepsilon^2}{a} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \quad (139)$$

В гл. II было показано, что кажущаяся длина диполя $\frac{\mu}{\varepsilon}$ всегда меньше a . Однако и величина $R_{\text{эфф}}$ тоже несколько меньше a . Поэтому оба выражения для $B_{(2)}$ должны быть приблизительно равноценны.

Выразим все слагаемые работ образования тройников и четверок, определяемые уравнениями (132) и (138) в долях от соответствующих эффектов для ионных пар, и сравним полученные выражения с уравнением (111):

$$E_{(2)}^0 = 0,9 E_{\text{кул.}(2)} + 0,6 E_{\text{пол.}(2)} + B_{(2)} \quad (140)$$

$$E_{(3)}^0 = 0,9 E_{\text{кул.}(2)} + 0,375 \cdot 0,6 E_{\text{пол.}(2)} + \frac{1}{3} \left(2 + \frac{1}{D} \right) B_{(2)} \quad (141)$$

$$E_{(4)}^0 = 1,29 \cdot 0,9 E_{\text{кул.}(2)} + 0,83 \cdot 0,6 E_{\text{пол.}(2)} \quad (142)$$

Коэффициент $\frac{1}{3} \left(2 + \frac{1}{D} \right)$, входящий в уравнение (141), всегда меньше единицы, так как D всегда больше единицы. Следовательно, эффект $B_{(2)}$ всегда экзотермичнее эффекта $B_{(3)}$. Этот вывод тем более верен, что уравнение (131), определяющее эффект $B_{(3)}$, как уже отмечалось на стр. 90, приводит к слишком экзотермичным величинам энергии.

Эффект $E_{\text{пол.}(3)}$ составляет всего 37,5% от эффекта $E_{\text{пол.}(2)}$.

Таким образом, сравнение уравнений (140) и (141) показывает, что превращение ионных пар в тройники всегда было бы связано с затратой работы.

Энергетический эффект кулоновского взаимодействия в ионных четверках на 29% экзотермичнее соответствующей величины для ионных пар [см. уравнение (142)]. Энергия взаимной поляризации ионов четверки, наоборот, на 17% эндотермичнее. Эффект поляризации растворителя полем четверки практически отсутствует.

Можно оценить, при каком значении д. п. $D_{\text{крит}}$ эффект $B_{(2)}$ будет составлять 30% от $E_{\text{кул.}(2)}$. В этом случае величины $E_{(2)}^0$ и $E_{(4)}^0$ будут отличаться друг от друга только на $0,17 \cdot 0,6 E_{\text{пол.}(2)}$, величину сравнительно небольшую. Если воспользоваться для выражения $B_{(2)}$ уравнением (139), то это условие можно записать в таком виде:

$$-\frac{\varepsilon^2}{a} \cdot \frac{D_{\text{крит}} - 1}{2D_{\text{крит}} + 1} = -0,3 \frac{\varepsilon^2}{a}$$

Решая это уравнение относительно $D_{\text{крит}}$, получим:

$$D_{\text{крит}} = 3,25$$

Следовательно, ионные четверки (димеры) могут стать энергетически выгоднее ионных пар только в растворителях, имеющих крайне низкую диэлектрическую проницаемость (2—3). Такой вывод, по-видимому, не противоречит опытным данным, так как не имеется экспериментальных фактов, свидетельствующих о полимеризации молекул простейших солей в растворителях со средней и высокой д. п.

Приведенные выше выражения энергетических эффектов образования простейших ионных группировок, конечно, могут служить лишь для полуколичественной сравнительной оценки. Было бы по меньшей мере неосторожно без усовершенствования использовать их для расчетов равновесий в растворах.

Для группировок, более сложных, чем ионные четверки, даже очень приближенные расчеты отдельных составляющих энергетического эффекта произвести пока затруднительно. Ясно только, что и в случае сложных ионных ассоциатов заряженные группировки значительно менее энергетически выгодны, чем электронейтральные. На это указывает, например, результат расчета изменения кулоновской энергии при полимеризации ионных пар в группировку из 27 ионов (табл. 16, $n=13,5$). Такая группировка при всех ограничивающих ассоциацию факторах, связанных с высоким значением n [см. уравнение (110)], по выигрышу энергии находится на уровне группировки с $n=6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ГТТИ, 1946.
2. Г. И. Микулин, Укр. хим. ж., 21, 435 (1955); 22, 295 (1956).
3. А. Е. Глауберман, И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, 22, 562, 572 (1952).
4. R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 2387 (1933).
5. И. А. Каблуков, ЖРФХО, 23, 409 (1891).
6. А. Н. Саханов, ЖРФХО, 45, 102 (1913); 47, 852 (1915).
7. А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916.
8. P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, B. I, II, III, Leipzig, 1924.

9. E. Swift, J. Am. Chem. Soc., 60, 2611 (1938).
10. Ch. Kraus, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 55, 21 (1933).
11. R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 3614 (1933).
12. W. Luder, P. Kraus, Ch. Kraus, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 58, 255 (1936).
13. L. Strong, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 72, 166 (1950).
14. N. Cox, Ch. Kraus, R. Fuoss, Trans. Farad. Soc., 31, 749 (1935).
15. S. Bien, R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 56, 1860 (1934).
16. D. Mead, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 61, 2047 (1939).
17. D. Mead, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 61, 3589 (1939).
18. D. Mead, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 62, 1720 (1940).
19. R. Fuoss, D. Edelson, B. Spinrad, J. Am. Chem. Soc., 72, 327 (1950).
20. Ch. Kraus, J. Phys. Chem., 60, 129 (1956).
21. Ch. Kraus, J. Phys. Chem., 58, 673 (1954).
22. Ch. Kraus, R. Vingee, J. Am. Chem. Soc., 56, 511 (1934).
23. F. Batson, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 56, 2017 (1934).
24. R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 57, 1, (1935).
25. D. Rothrock, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 59, 1699 (1937).
26. D. Copenhagen, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 73, 4557 (1951).
27. B. Barton, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 73, 4561 (1951).
28. H. Young, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 73, 4732 (1951).
29. B. Barton, D. Rothrock, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 74, 786 (1952).
30. Ch. Keith, Ch. Kraus, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 39, 598 (1953).
31. B. К. Семенченко, Z. phys. Chem., 112, 128 (1924); ЖРФХО, ч. физ., 56, 541 (1925).
32. B. К. Семенченко, Физическая теория растворов, ОГИЗ, 1941.
33. N. Bjerrum, Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Math.—fys. Medd., 7, 3 (1926).
34. R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 1019 (1933).
35. R. Fuoss, Chem. Rev., 17, 27 (1935).
36. H. Reiss, J. Chem. Phys., 25, 400, 408 (1956).
37. A. М. Сухотин, ЖФХ, 31, 792 (1957).
38. R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 476 (1933).
39. Ch. Kraus, G. Hooper, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 19, 939 (1933).
40. G. Hooper, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 56, 2265 (1934).
41. J. Geddes, Ch. Kraus, Trans. Farad. Soc., 32, 585 (1936).
42. A. Sharbaugh, C. Schmelzer, H. Eckstrom, Ch. Kraus, J. Chem. Phys., 15, 47, 54 (1947).
43. A. Honig, M. Stich, M. Mandel, Phys. Rev., 92, 901 (1953).
44. A. Honig, M. Mandel, M. Stich, C. Townes, Phys. Rev., 95, 629 (1954).
45. L. Maxwell, J. Opt. Soc. Am., 30, 375 (1940).
46. J. Trischka, Phys. Rev., 76, 1365 (1949).
47. R. Luce, J. Trischka, J. Chem. Phys., 21, 105 (1953).
48. J. Trischka, R. Braunstein, Phys. Rev., 96, 968 (1954).
49. C. Lee, B. Fabricand, R. Carlson, I. Rabi, Phys. Rev., 91, 1395 (1953).
50. E. Rittner, J. Chem. Phys., 19, 1030 (1951).
51. J. Tessman, A. Kahn, W. Shockley, Phys. Rev., 92, 890 (1953).
52. A. Vogel, W. Cresswell, G. Jeffery, J. Leicester, J. Chem. Soc., 514 (1952).
53. Landolt—Börnstein Zahlenwerte und Funktionen, 6 Auflage, B. I, Teil 3, 1951.
54. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
55. И. Г. Миргулеску, Э. Лациу, Хим. Ж. АН РНР, 3, 25 (1954).
56. А. А. Гринберг, ЖПХ, 21, 425 (1948).
57. Г. Фалькенгаген, Электролиты, ОНТИ, 1935.
58. M. Elliott, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 61, 294 (1939).

59. L. Tucker, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 69, 454 (1947).
60. D. Mead, R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 61, 3257 (1939).
61. D. Fowler, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 62, 2237 (1940).
62. R. McIntosh, D. Mead, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 62, 507 (1940).
63. D. Mead, R. Fuoss, Ch. Kraus, Trans. Farad. Soc., 32, 594 (1936).
64. К. Б. Яценмирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951.
65. R. Fuoss, Z. Elektrochem., 39, 513 (1933).
66. А. М. Сухотин, Исследование по энергетике неводных растворов щелочно-галогидных солей, Диссертация, Ленинград, 1952.
67. D. McInnes, Proc. Am. Phys. Soc., 97, 51 (1953).
68. D. McInnes, M. Dayhoff, Nat. Bur. St. U.S., Circ. 524, 41 (1953).
69. R. Kay, D. McInnes, J. Phys. Chem., 61, 657 (1957).
70. H. Harned, F. Walker, C. Calmon, J. Am. Chem. Soc., 61, 44 (1939).
71. Льюис, Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
72. T. Shedlovsky, J. Franklin Inst., 225, 739 (1938).
73. R. Fuoss, T. Shedlovsky, J. Am. Chem. Soc., 71, 1496 (1949).
74. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.
75. H. Daggett, J. Am. Chem. Soc., 73, 4977 (1951).
76. Н. А. Измайлов, Е. Ф. Иванова, ЖФХ, 29, 1422 (1955).
77. Н. А. Измайлов, Е. Ф. Иванова, ЖФХ, 29, 1614 (1955).
78. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, ЖФХ, 31, 2619 (1957).
79. H. Harned, D. Allen, J. Phys. Chem., 58, 191 (1954).
80. D. Feakins, C. French, J. Chem. Soc., 2284, 2581 (1957).
81. B. Claussen, C. French, Trans. Farad. Soc., 51, 708, 1124 (1955).
82. L. Mukherjee, J. Phys. Chem., 58, 1042 (1954); 60, 974 (1956).
83. Oywa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 160, 1047 (1954).
84. D. Everett, S. Rasmussen, J. Chem. Soc., 2812 (1954).
85. E. Sieckmann, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 76, 3855 (1954).
86. J. Koskikallio, Suomen kem., 30, B38, B43 (1957).
87. H. Taniguchi, C. Janz, J. Phys. Chem., 61, 688 (1957).
88. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z., 24, 185, 305 (1923).
89. T. Gronwall, V. La Mer, K. Sandved, Phys. Z., 29, 358 (1929).
90. S. Milner, Phil. Mag., 23, 551 (1912).
91. R. Fuoss, Trans. Farad. Soc., 30, 967 (1934).
92. L. Broer, Rec. trav. chim., 66, 103 (1947).
93. C. Coulson, W. Duncanson, Phil. Mag., 33, 754 (1942).
94. Г. И. Сканиви, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, 1949.
95. Дж. Скарборо, Численные методы математического анализа, ГИТИ, 1934.
96. A. Buckingham, J. Chem. Phys., 25, 428 (1956).
97. R. Miller, P. Kusch, J. Chem. Phys., 25, 860 (1956).
98. M. Born, Lande, Verh. deutsch. phys. Ges., 20, 210, 230 (1918).
99. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
100. A. Martin, Trans. Farad. Soc., 33, 191 (1937).
101. E. Hughes, J. Chem. Soc., 255 (1935).
102. R. Fairclough, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 538 (1937).
103. M. Born, Z. Phys., 1, 45 (1920).
104. Ван Аркель, де-Бур, Химическая связь с электростатической точки зрения, ОНТИ, 1935.
105. К. П. Мищенко, ЖФХ, 7, 865 (1936).
106. J. Denison, J. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., 77, 2615 (1955).
107. R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 57, 488 (1935).
108. W. Gilkerson, J. Chem. Phys., 25, 1199 (1956).
109. H. Curry, W. Gilkerson, J. Am. Chem. Soc., 79, 4021 (1957).
110. B. Owen, G. Waters, J. Am. Chem. Soc., 60, 2371 (1938).

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |
| Глава I. Особенности изотерм электропроводности электролитов в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью | 8 |
| Типичные примеры хода изотерм | 9 |
| Рассмотрение отдельных участков изотерм | 11 |
| Глава II. Ассоциация ионов в ионные пары. Строение ионных пар | 18 |
| Теория ассоциации | 18 |
| Опытная проверка теории ионных пар | 22 |
| Дипольные моменты ионных пар | 22 |
| Зависимость констант диссоциации от температуры | 31 |
| Глава III. Причины «аномальной» электропроводности | 36 |
| Теория ионных тройников | 36 |
| Изменение коэффициентов активности ионов как причина «аномальной» электропроводности | 38 |
| Числа переноса и вопрос об ионных тройниках | 39 |
| Глава VI. Определение коэффициентов активности ионов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью | 43 |
| Активность недиссоциированной части электролита | 43 |
| Вычисление ионных коэффициентов активности с помощью уравнения для термодинамической константы диссоциации | 46 |
| Определение ионных коэффициентов активности по результатам измерений э. д. с. | 57 |
| Глава V. Теория межиионного взаимодействия | 60 |
| Теория Дебая—Хюккеля—Микулина | 60 |
| Теория попарного взаимодействия ионов | 65 |
| Взаимодействие ионов с ионными парами | 72 |
| Переходное состояние между свободными ионами и ионными парами | 77 |
| Глава VI. Образование сложных ионных группировок | 82 |
| Причины и механизм полимеризации ионных пар | 82 |
| Сравнение энергий образования ионных пар, тройников и четверок | 87 |
| Литература | 93 |

Опечатки

| Стр. | Строка | Напечатано | Должно быть |
|------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| 4 | 1 снизу | 1957 г. | 1958 г. |
| 24 | 5 графа | $2,70 \cdot 10^{16}$ | $2,70 \cdot 10^{16}$ |
| 29 | Табл. 3, 4 графа | по уравнениям (22) и (27) | по уравнениям (24) и (29) |
| 67 | 5 сверху | $3 \pi (r^3 - r_0^3)$ | $4 \pi (r^3 - r_0^3)$ |
| 71 | Формула (79) | $5,85 \cdot 10^{-6}$ | $5,58 \cdot 10^{-6}$ |
| 75 | Подпись под рис. 31 | $\mu = 12 \cdot 10^{18}$ | $\mu = 12 \cdot 10^{18}$ |
| 84 | 1 сверху | Таблица | Таблица 15 |
| 88 | Формула (112) | $\frac{\epsilon}{a}$ | $\frac{\epsilon^2}{a}$ |