Р. Робинсон
Р. Стокс

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ELECTROLYTE SOLUTIONS

The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes

by

R. A. ROBINSON, D. Sc., Ph. D., F.R.I.C.

Professor of Chemistry, University of Malaya, Singapore

and

R. H. STOKES

Ph. D., D. Sc., F.A.A., F.R.A.C.I., F.R.I.C.

Professor of Chemistry, University of New England, Armidale, New South Wales

SECOND EDITION

London

BUTTERWORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS

1959

Р. Робинсон, Р. Стокс

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
академика А. Н. ФРУМКИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1963

В книге отражены итоги многолетней работы известных английских исследователей в области физической химии растворов электролитов.

Даются основные положения и проблемы теории электролитов. Рассматривается взаимодействие иона с растворителем и функции распределения в силовом поле иона. Наряду с теоретическими положениями авторы рассматривают и экспериментальные методики. При обсуждении свойств растворителей и растворов привлечены последние опытные данные по ядерному магнитному резонансу, спектрам комбинационного рассеяния и т. д.

Отдельную главу составляет теоретическая интерпретация химического потенциала растворов электролитов. Дан обширный обзор опытных данных и обсуждение теории диффузии сильных и слабых электролитов.

Книга предназначена для широкого круга физико-химиков.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Несмотря на то, что число экспериментальных и теоретических работ по растворам электролитов к настоящему времени значительно превышает десять тысяч, интерес к этой области не ослабевает. С одной стороны, это объясняется ее большим практическим значением как в технике, так и в лабораторной практике, с другой — трудностями, на которые наталкивается теория при попытках истолкования и обобщения опытных фактов. Подавляющее большинство этих работ рассеяно по многочисленным журналам. Поэтому появление всякой монографии, тем более такой фундаментальной, как монография Робинсона и Стокса, — крупное событие, способное облегчить труд и сэкономить время многим исследователям и инженерно-техническим работникам. Однако выход в свет таких монографий осуществляется весьма редко. Достаточно указать, что последняя отечественная монография была издана более двадцати лет назад (В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, М.-Л., ГИТТУ, 1941) В 1952 г. под редакцией А. Ф. Капустинского был выпущен перевод книги Г. Харнеда и Б. Оуэна «Физическая химия растворов электролитов». Первая из них в значительной части уже устарела. Вторая написана очень сухо и может служить в полной мере лишь ограниченному кругу читателей. Кроме того, ни одна из них не перекрывается в сколько-нибудь заметной степени монографией Робинсона и Стокса. Одной из ее отличительных особенностей среди книг такого рода является последовательное рассмотрение влияния структуры растворов и взаимодействия растворенных электролитов с растворителем на свойства растворов. Другой особенностью является достаточно подробное рассмотрение основных экспериментальных методов, применяемых при изучении растворов электролитов (измерение электропроводности, подвижностей, чисел переноса, коэффициентов активности и коэффициентов диффузии ионов).

Рассмотренный авторами с теоретической точки зрения разнообразный экспериментальный материал поможет теоретикам глубже понять специфику растворов и, возможно, натолкнет на правильные пути поисков решения.

Книга написана относительно простым и ясным языком. Теоретические вопросы изложены достаточно строго, но без перегрузки излишними математическими выкладками, могущими затруднить чтение. В вопросах дискуссионного характера авторы, высказывая личное мнение, не навязывают его и приводят различные точки зрения, оставляя за читателем право и возможность самому принять участие в их решении.

Авторы не ставили перед собой задачи дать полный обзор литературы, однако основные работы приведены достаточно полно, за исключением работ советских авторов. Этот недостаток был частично устранен при переводе, причем мы считали необходимым, выдерживая общий характер книги, привести также лишь основные работы советских авторов *. Кроме того, сделаны примечания в случаях, затрагивающих приоритет отечественных ученых.

Наиболее существенным недостатком книги является недостаточное внимание к неводным растворам, хотя ясно, что без привлечения этого материала обобщения остаются неполноценными. В то время как вопросы об энтропии растворения ионов и о числах гидратации получили в книге разностороннее освещение, трактовка вопроса об определении энергии гидратации в гл. 3 не находится на уровне его современного развития. Особенно интересна гл. 14, посвященная диффузии электролитов, вопросу, которым много занимался один из авторов книги.

Достоинством книги является также обширный табличный материал, приведенный как в тексте, так и особенно в приложениях. Последние содержат, в частности, очень полные данные по водным растворам. Особо следует отметить наличие данных по константам диссоциации слабых электролитов, в том числе многоосновных кислот. Благодаря этому материалу книга может служить и справочным руководством.

В целом книга полностью вводит читателя в курс вопросов, связанных с изучением растворов электролитов, и, безусловно, будет полезна широкому кругу лиц, как непосредственно работающих в этой области, так и частично соприкасающихся с ней в смежных областях.

Главы 5, 6, 12 переведены Алпатовой Н. М.; главы 1, 8, 13 — Поваровым Ю. М.; приложения — канд. хим. наук Кесслером Ю. М.; введение и главы 3, 4, 7, 14 — канд. физ.-мат. наук Кирьяновым В. А.; главы 2, 9, 10 11, 15 — канд. физ.-мат. наук Чизмаджевым Ю. А.

А. Фрумкин

---

* Дополнительные ссылки на литературу отмечены звездочкой.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

При подготовке второго издания мы лишь немного увеличили объем текста. В книгу включены новые экспериментальные и теоретические достижения; это позволило более детально обсудить ряд смежных вопросов. В то же время менее важные вопросы были частично сокращены или полностью опущены.

Изложение проблемы электропроводности в гл. 7 значительно изменено в связи с подробным рассмотрением концентрированных растворов в гл. 11, значительно расширенной по сравнению с первым изданием. В гл. 11 мы включили также более детальный учет вязкости. В книге по-прежнему основное внимание уделяется водным растворам, но наряду с этим мы добавили несколько новых работ по исследованию электропроводности в неводных растворах. Приложения были пересмотрены и дополнены почти на пятьдесят процентов; в частности, очень сильно расширены таблицы констант диссоциации слабых электролитов.

Ввиду того что новая важная работа профессора Фуоса по теории ассоциации ионов появилась слишком поздно, мы не смогли изложить ее в гл. 14. Поэтому она кратко рассмотрена в приложении 14.3.

Во втором издании исправлены некоторые неточности в обозначениях, на которые указал профессор Гуггенгейм, за что мы ему приносим глубокую благодарность. Были устранены и другие ошибки, имевшиеся в первом издании, о которых любезно сообщили нам читатели. К числу лиц, которым мы выразили свою признательность в предисловии к первому изданию, нам хотелось бы добавить имя д-ра Гамера, которого мы особенно благодарим за обсуждение проблемы pH.

Р. А. Робинсон,
Р. Г. Стокс

Февраль 1959 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

При написании книги об электролитах всякая попытка рассмотреть все интересующие вопросы может привести к излишнему увеличению объема или недостаточно полному и глубокому изложению. Поэтому мы ограничились в основном обсуждением тех вопросов, которые нам кажутся наиболее важными. Например, работающий в области полярографии не найдет в книге специального упоминания его предмета, однако он сможет найти большое количество экспериментального и теоретического материала, необходимого для объяснения полученных им результатов. Как указано в подзаголовке, основные вопросы, которые рассматриваются в книге, — электропроводность, химический потенциал и диффузия. Первый из них касается наиболее важного свойства, отличающего электролиты от других растворов, и фундаментальное значение этого вопроса не требует уточнения.

Из всех термодинамических величин свободная энергия Гиббса наиболее удобна для исследования условий равновесия, поэтому особое значение мы придавали таким величинам, как активность и константы диссоциации, которые простым образом связаны с гиббсовской свободной энергией. Кроме того, теория межионного взаимодействия непосредственно дает выражение для химического потенциала электролитов, поэтому более естественно проверять теорию при помощи данных по активности, чем производными величинами, такими, как теплосодержание или теплоемкость.

Значительное место в книге занимает исследование диффузии в растворах электролитов, во-первых, ввиду того, что этот важный и быстро развивающийся раздел не излагался достаточно полно в других учебниках, поскольку большинство прецизионных экспериментальных результатов было опубликовано только в последнее время; во-вторых, потому, что теория диффузии представляет большой интерес как один из простейших примеров необратимых процессов, который устанавливает связь между электропроводностью и свободной энергией.

Количественное исследование этих трех вопросов основано на теории межионного взаимодействия Дебая и Хюккеля и особенно на более поздних работах Онзагера и Фуоса и Фалькенгагена, в которых эта теория получила дальнейшее развитие. Для иллюстрации предельных уравнений этой теории были использованы экспериментальные результаты, полученные для сильно разбавленных растворов, однако мы как электрохимики-практики большое внимание уделяли растворам с лабораторными концентрациями, поэтому одна из задач, стоявших перед нами, заключалась в том, чтобы продемонстрировать ту удивительную адэкватность теории, которая проявляется при учете конечных размеров ионов. После появления новой работы Фалькенгагена и других оказалось, что теория электропроводности, по крайней мере для одновалентных электролитов, более точна и плодотворна, чем теория химического потенциала. В самом деле, при разумных предположениях относительно роли вязкости уравнения, которыми мы располагаем в настоящее время, описывают электропроводность водных растворов простых сильных электролитов вплоть до очень высоких концентраций. Что же касается химического потенциала, то в этом случае имеется множество до сих пор еще не объясненных усложняющих факторов, несмотря на то, что хорошо известна большая роль, которую играет взаимодействие иона с растворителем в концентрированных растворах.

Поскольку вода является наиболее распространенным, дешевым и легко очищаемым растворителем, а также ввиду ее большой важности в биологических процессах, естественно, что в большинстве исследований с электролитами используется этот растворитель. Поэтому в книге главным образом рассматриваются водные растворы, но по мере возможности мы приводим и новые достаточно точные экспериментальные результаты для неводных растворов.

В книге имеются обширные приложения и таблицы, содержащие функции и константы, полезные в расчетах, а также компиляции точных экспериментальных данных, особенно для концентрированных растворов. Чтобы проиллюстрировать возможности современной техники, достаточно полно были описаны также экспериментальные методы, посредством которых эти данные были получены.

Мы выражаем признательность за помощь, которую получили от многих друзей. Один из нас хотел бы поблагодарить профессора Харнеда за постоянное внимание, а другой —

д-ра Эйгара, особенно за предоставленную возможность ознакомиться с его неопубликованной работой по теории необратимых процессов. На нас, как и на всех электрохимиков, большое влияние оказали работы профессора Харнеда и профессора Оуэна, д-ра Мак-Иннеса и профессора Гуггенгейма. Кроме того, мы хотели бы поблагодарить за помощь д-ра Бэйтса, профессора Дэйвиса, профессора Гордона, профессора Партона и профессора Юнга.

Ценную помощь при подготовке рукописи и проверке корректуры оказала г-жа Д. М. Стокс.

Трудности, связанные с тем, что авторы живут в разных странах, а книга печаталась в третьей стране, были в значительной мере устранены благодаря любезности и эффективности работы редакционной коллегии Butterworths Scientific Publications.

Р. А Робинсон
Р. Г. Стокс

Август 1954 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

(с указанием страницы или уравнения, где впервые вводится обозначение)

A — постоянная в уравнении Дебая — Хюккеля для коэффициента активности (ур. 9.7, прил. 7.1).

A_n — функция в теории электрофоретического эффекта (ур. 7.8).

A_1, A_2, A_3 — коэффициенты в уравнении вязкости (ур. 11.30 и 11.31).

B — коэффициент члена, учитывающего размер иона в теории Дебая — Хюккеля (ур. 7.37, 9.7, прил. 7.1 стр. 207).

B_1 — коэффициент релаксационного члена в теории электропроводности (стр. 176, 207, прил 7.1).

B_2 — коэффициент электрофоретического члена в теории электропроводности (стр. 176, 207, прил. 7.1).

C_{A}, C_{B} — концентрации веществ А и В в молях на единицу объема (только в гл. 11).

$\bar{C}_{P(\mathrm{A})}$, $\bar{C}_{P(\mathrm{B})}$ — парциальные мольные теплоемкости при постоянном давлении соответственно растворителя и растворенного вещества (ур. 2.31, 2.35).

D — коэффициент диффузии (ур. 2.53, 2.54); оптическая плотность (гл. 12).

D^* — коэффициент самодиффузии или коэффициент диффузии, измеряемый методом меченых атомов (стр. 28, 366 и далее).

E — электродвижущая сила, обычно цепи без жидкостного соединения (стр. 60).

E_t — электродвижущая сила концентрационной цепи с переносом (стр. 140, 240).

$\boldsymbol{F}$ — число Фарадея.

G — свободная энергия Гиббса.

$\bar{G}_i$ — химический потенциал или парциальная мольная свободная энергия вещества i (ур. 2.1).

$\bar{H}_i$ — парциальная мольная энтальпия вещества i (ур. 2.29, 2.34).

I — ионная сила, $\frac{1}{2}\Sigma c_i z_i^2$; обычно c_i выражают в молях на литр (стр. 175).

J — поток вещества в теории диффузии (стр. 67, ур. 2.53).

$\bar{J}_A$, $\bar{J}_B$ — относительные парциальные моляльные теплоемкости растворителя и растворенного вещества (ур. 2.32).

K_N, K_m, K_c — константы равновесия соответственно в мольных долях, в моляльной и молярной шкалах концентрации (стр. 59).

K_a, K_b — константы диссоциации кислот и оснований (стр. 391, 395).

K_w — константа диссоциации воды (стр. 419, прил. 12.2).

K_{sp} — удельная электропроводность (стр. 62).

$\bar{L}_A$, $\bar{L}_B$ — относительные парциальные моляльные энтальпии (стр. 55).

м — сокращенное обозначение слова моляльный.

$\boldsymbol{N}$ — число Авогадро.

н — сокращенное обозначение слова нормальный.

N_A, N_B — мольные доли A и B (стр. 50).

Q — фактор, указывающий тип валентности при определении активности (ур. 2.13, прил. 2.1). Коэффициент взаимодействия при определении вязкости (ур. 11.33).

$\boldsymbol{R}$ — газовая постоянная.

R — изопиестическое отношение (ур. 8.1).

S — энтропия.

$S_n(\varkappa a)$ — интеграл в теории электрофоретического эффекта (ур. 7.5, стр. 205).

T — абсолютная температура.

W_A, W_B — молекулярные веса веществ A и B.

X — напряженность электрического поля (стр. 169).

Z — импеданс (стр. 115).

a_A, a_B — активности веществ A и B (ур. 2.2, 2.4).

a — средний диаметр ионов (стр. 105).

c — концентрация, выраженная в молях на литр (молярность); иногда это обозначение используется для объемной концентрации вообще или для концентрации, выраженной в эквивалентах на литр (нормальность), но в таких случаях принятые единицы концентрации специально оговариваются.

e — заряд протона, т. е. заряд, равный по величине, но противоположный по знаку заряду электрона.

f — коэффициент активности, выраженный в мольных долях (ур. 2.9).

g — рациональный осмотический коэффициент (ур. 2.15).

h — гидратное число.

$\boldsymbol{k}$ — постоянная Больцмана.

k_1, k_2, k_A — силы в теории электрофоретического эффекта (стр. 166).

k — величина 2,303 $\boldsymbol{R}T/F$ (стр. 228).

ln, lg — логарифм при основании соответственно e и 10.

m — количество молей растворенного вещества на 1 *кг* растворителя (моляльность).

n_i — число частиц сорта i в единице объема (гл. 4 и 7).

n_A, n_B — число молей веществ A и B в системе (ур. 2,1).

q — критическое расстояние для образования ионной пары (только в гл. 14, ур. 14.1).

q — функция подвижности в теории релаксационного эффекта (ур. 7.10).

t_1, t_2 — числа переноса соответственно катиона и аниона (ур. 2.52).

u — абсолютная подвижность частицы (стр. 63).

u' — подвижность иона под действием градиента электрического потенциала, равного единице (стр. 63).

y — коэффициент активности в молярной шкале (ур. 2.9).

z_1, z_2 — валентности катионов и анионов соответственно (с учетом знаков) (стр. 45).

Δ_n — электрофоретическая поправка n-ого порядка к коэффициенту диффузии (ур. 11.17).

Λ — эквивалентная электропроводность электролита (стр. 62).

Π — осмотическое давление (ур. 2.17).

α — степень диссоциации.

γ — коэффициент активности в моляльной шкале (ур. 2.9).

ε — диэлектрическая постоянная; коэффициент экстинкции (гл. 12).

η — вязкость.

$\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость.

$\varkappa$ — величина, пропорциональная корню квадратному из ионной силы и имеющая размерность обратной длины (ур. 4.12).

λ_1, λ_2 — эквивалентные ионные электропроводности (ур. 2.43).

μ — дипольный момент.

ν — число молей ионов, образовавшихся из 1 моля электролита.

φ — моляльный осмотический коэффициент (ур. 2.16).

ω — угловая частота.

ТАБЛИЦА ВАЖНЕЙШИХ ПОСТОЯННЫХ*

$\boldsymbol{F}$ — число Фарадея (96493,1 абсолютный кулон · эквивалент$^{-1}$).

N — число Авогадро ($6{,}02380 \cdot 10^{23}$).

$\boldsymbol{c}$ — скорость света ($2{,}997902 \cdot 10^{10}$ сантиметр · секунда$^{-1}$).

$\boldsymbol{e}$ — заряд протона** ($4{,}80223 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц; $1{,}601864 \cdot 10^{-19}$ абсолютных кулонов).

$\boldsymbol{k}$ — постоянная Больцмана ($1{,}380257 \cdot 10^{-16}$ эрг · градус$^{-1}$ · молекула$^{-1}$).

$\boldsymbol{R}$ — газовая постоянная (8,31439 абсолютный джоуль · градус$^{-1}$ · моль$^{-1}$; 1,98719 калория · градус$^{-1}$ · моль$^{-1}$).

1 абсолютный ом = 0,999505 международных ома.

1 абсолютный вольт = 0,999670 международных вольта.

1 абсолютный ампер = 1,000165 международных ампера.

1 калория (по определению) = 4,1840 абсолютных джоуля.

Точка замерзания воды = 273,160° в шкале Кельвина.

---

* Rossini F. D., Gucker F. T., Johnston H. L., Pauling L., Vinal G. W., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2699 (1952).

** Заряд, равный по величине, но противоположный по знаку заряду электрона.

Глава 1

СВОЙСТВА ИОНИЗИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Классические теории растворов были построены на основании аналогии между частицами растворенного вещества и молекулами идеального газа, причем растворитель рассматривался просто как среда, в которой перемещаются частицы растворенного вещества. Поразительный прогресс достигнут современной теорией жидкостей, основанной на совершенно отличной модели: жидкость рассматривается как разупорядоченное твердое тело, в котором продолжает существовать ближний порядок, в то время как дальний порядок, характерный для твердого состояния, нарушен тепловым движением. Растворенное вещество и растворитель рассматриваются как равноправные составляющие, и лишь в предельно разбавленном растворе, когда молекулы растворителя настолько превосходят по численности молекулы растворенного вещества, что мы можем рассматривать растворитель действительно неизменным, классическая точка зрения остается приемлемой. Наиболее значительных успехов современная теория, однако, достигла в случае неполярных и незаряженных молекул; в случае же растворов электролитов наиболее существенные свойства все еще приписываются только природе растворенного вещества. Не следовало бы забывать, что именно растворитель дает возможность электролиту проявлять свои особенности и что он принимает активное участие в образовании из электронейтрального кристалла, жидкости или газа подвижных заряженных частиц, которые и привлекают наше внимание*.

Поскольку вода является, вообще говоря, наиболее важным из ионизирующих растворителей, и все то немногое из огромного объема фактических знаний об электролитах, что

* Глубокие идеи в этой области были развиты Д. И. Менделеевым [см. Менделеев Д. И., Полное собрание сочинений, т. 13, М.—Л. (1949)]. — *Прим. перев.*

нам известно, относится к водным растворам, мы начнем с описания структуры воды и тех ее свойств, которые причастны к поведению растворов электролитов.

Молекула воды

Путем спектроскопического изучения молекул воды [1] в газовом состоянии было установлено, что угол связи Н—О—Н равен 105°, а межъядерное расстояние О—Н составляет 0,97 Å (рис. 1.1). Изолированная молекула имеет дипольный момент $1{,}87 \times 10^{-18}$ *эл.-ст. ед.*, направленный по биссектрисе угла Н—О—Н, причем отрицательный заряд диполя обращен к ядру кислорода.

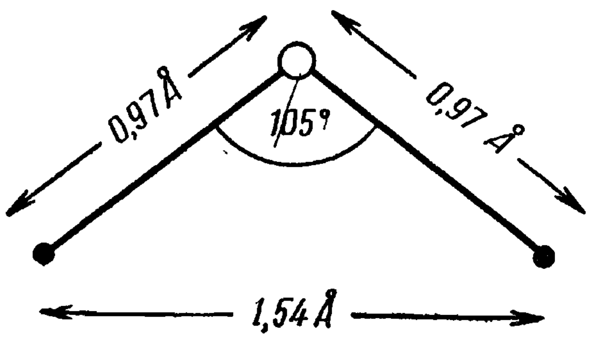


Рис. 1.1. Межъядерные расстояния и угол связи в молекуле воды.

Этот дипольный момент был истолкован Берналом и Фаулером [2]* в их первой работе по структуре воды и льда как следствие того, что эффективный заряд $-\boldsymbol{e}$ ($\boldsymbol{e}$ — заряд протона) расположен на расстоянии 0,15 Å от ядра кислорода, а заряды $+0{,}5\boldsymbol{e}$ — у каждого ядра

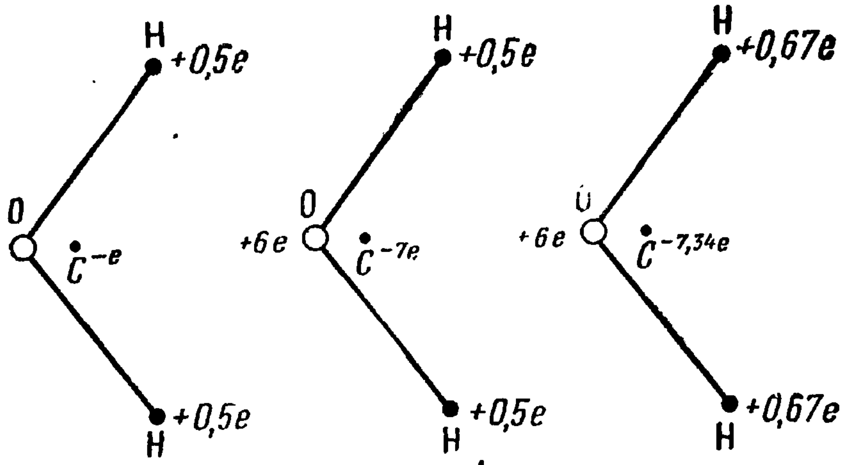


Рис. 1.2. Модели распределения заряда в молекуле воды.

В каждой модели C обозначает центр молекулы. Расстояния OC даны не в масштабе.

а) Бернал и Фаулер $OC = 0{,}15$ Å;

б) Фервей, модель I $OC = 0{,}022$ Å $\widehat{HCH} = 107°10'$;

в) Фервей, модель II $OC = 0{,}049$ Å $\widehat{HCH} = 109°44'$.

---

* Имеется русский перевод: Успехи физ. наук, **14**, 586 (1934). — *Прим. перев.*

водорода. Более сложная модель принадлежит Фервею [3], который триполярное распределение Бернала и Фаулера заменил квадрупольным расположением, показанным на рис. 1.22, что привело к весьма удовлетворительному предсказанию энергии кристаллической решетки льда.

Жидкая вода

В жидком состоянии вода проявляет свойства, характерные для ассоциированной жидкости в большей степени, чем соединения с водородом элементов, близких к кислороду в периодической системе. Для иллюстрации этого можно привести некоторые физические свойства аммиака, воды, фтористого водорода и сероводорода.

	NH_3	H_2O	HF	H_2S
Температура плавления, °С	—78	0	—84	—86
Температура кипения, °С	—33	100	20	—60
Энтропия испарения, *кал · град*$^{-1}$ · *моль*$^{-1}$	23,2	26,1	24,9	21,2

Таким образом, вода имеет сравнительно высокую температуру кипения, что наводит на мысль о наличии значительных межмолекулярных сил в жидком состоянии, которые затрудняют переход молекул в газовую фазу. Высокая температура плавления приводит к представлению о том, что жидкая вода обладает некоторой квазикристаллической структурой, благодаря чему легко может возникнуть твердое состояние, несмотря на сравнительно высокую кинетическую энергию. Плотности в твердом и жидком состоянии при 0° соответственно равны 0,9168 и 0,99987 *г/см*^{3}, так что вода при плавлении сжимается на 8,3%. При нагревании до 4° она сжимается еще на 0,012%; при этой температуре вода имеет максимальную плотность. Теплоемкость льда при 0° равна 0,5026 *кал/г* [3а] по сравнению с 1,0081 *кал/г* для жидкой воды при той же самой температуре. Теплоемкость воды имеет минимальную величину 0,9986 *кал/г* [3 *в*] при 34,5°.

Диэлектрическая постоянная воды (78,30 при 25°) высока по сравнению с большинством жидкостей; цианистый водород имеет диэлектрическую постоянную 106,8; формамид 109,5 и серная кислота 101 при 25°; диэлектрическая постоянная фтористого водорода при 0° равна 83,6. Кроме этих четырех жидкостей, однако, даже наиболее полярные из обычных жидких растворителей характеризуются гораздо более низкими диэлектрическими постоянными, например 59 для ацетамида при 83°, 52 для гидразина при 25° и 22 для аммиака при температуре его кипения. Неполярные жидкости имеют диэлектрическую постоянную порядка 2.

Даже после самой тщательной очистки вода имеет небольшую электропроводность. Так называемая «равновесная» вода имеет при 18° удельную электропроводность $0{,}75 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$, что вызвано главным образом растворенной двуокисью углерода, которая находится в равновесии с двуокисью углерода атмосферы. Кольрауш и Хейдвеллер [4] определили удельную электропроводность тщательно очищенной воды, равную при 18° примерно $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Такая электропроводность должна быть приписана слабой диссоциации молекул воды: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ или $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$, и может быть объяснена предположением, что концентрация ионов водорода и гидроксила при 18° составляет $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ *г-экв/л* и $1 \cdot 10^{-7}$ *г-экв/л* при 25°.

В жидкой воде объем, приходящийся на одну молекулу, очень близок 30 Å^3. Если предположить, что вода имеет плотнейшую упаковку сферических молекул, то диаметр молекулы такого объема равен 3,48 Å. В действительности, однако, рентгеновский анализ жидкой воды показывает [5], что самое близкое расстояние между молекулами (определяемое как межъядерное расстояние О—О) составляет от 2,90 до 3,05 Å в области температур от 0 до 80° (рис. 1.3). Отсюда следует, что молекулы воды образуют далеко не плотную упаковку, или что объем, приходящийся на молекулу, много меньше. Вместо двенадцати ближайших соседей, характеризующих плотнейшую упаковку, данные рентгеновского анализа показывают, что среднее число ближайших соседей лежит в пределах от 4,4 до 4,9 во всем этом температурном интервале. Морган и Уоррен нашли также при помощи рентгеновских лучей доказательство существования второго ближайшего слоя на ожидаемом расстоянии около 4 Å от рассматриваемой центральной молекулы, но такая вторичная оболочка становится менее ярко выраженной с ростом температуры и исчезает выше 30°. Это показывает, что размер областей упорядоченного взаимодействия уменьшается вследствие теплового движения.

Жидкая вода сохраняет в действительности тетраэдрически координированную структуру льда, но лишь в областях небольшой протяженности и для коротких промежутков времени. Такое представление, впервые введенное Берналом и Фаулером, более современно и удовлетворительно, чем прежние взгляды, согласно которым ассоциация воды объяснялась предположением о существовании различных полимерных образований, таких как «дигидроль» $(H_2O)_2$ и «тригидроль» $(H_2O)_3$.

Предполагается, что такая льдоподобная структура существует за счет «водородных связей», которые, по существу, имеют электростатическую природу и являются результатом особенно благоприятного распределения заряда и геометрии молекулы воды. Как следует из рис. 1.1 и 1.2, угол связи воды весьма близок к углу тетраэдра (109°28′), и модель Фервея II, в частности, идеально приспособлена к структуре с координационным числом 4. Тот факт, что вычисления Фервея энергии испарения льда приводят к величине, с точностью до 1 *ккал/моль* совпадающей с экспериментальной (10,8 *ккал/моль*), служит веским доказательством пригодности чисто электростатической картины межмолекулярных сил.

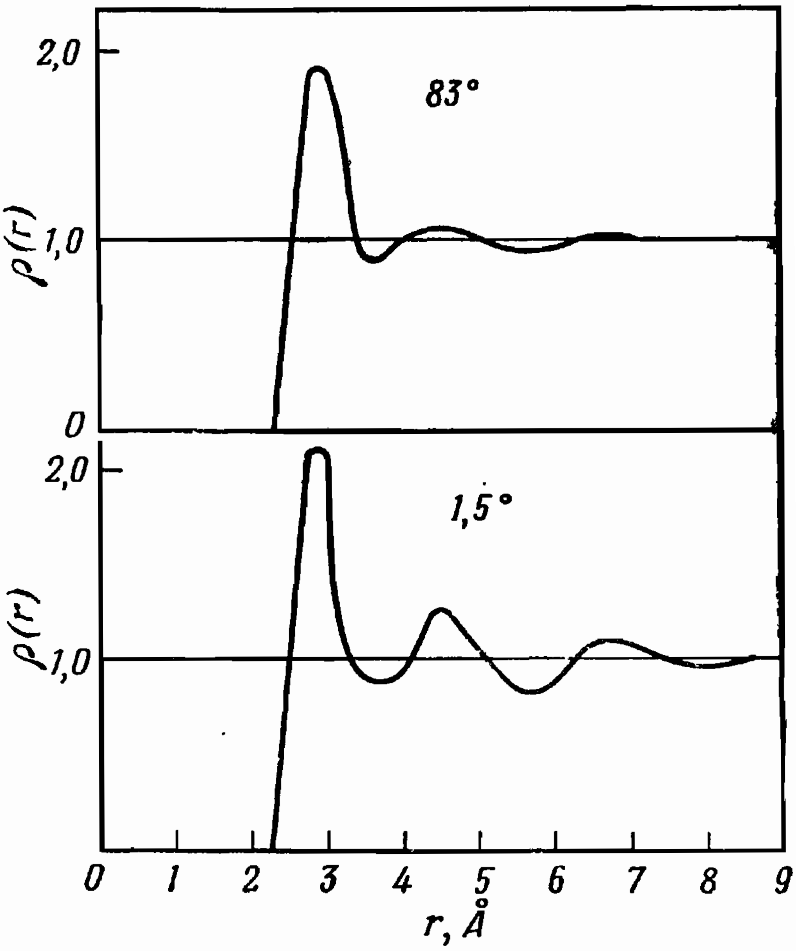


Рис. 1.3. Функции радиального распределения для воды при 1,5 и 83° по данным Моргана и Уоррена. Функция ρ (*r*) дает вероятность нахождения центра молекулы воды в элементе объема на расстоянии *r* от центра фиксированной молекулы; ее абсолютная величина подбирается таким образом, чтобы эта функция превращалась в единицу при больших величинах *r*, что эквивалентно принятию в качестве элемента объема среднего молекулярного объема в жидкости.

Еще одно доказательство в пользу тетраэдрически координированной структуры воды основано на изучении спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров [1]. Основная полоса межмолекулярного взаимодействия спектра комбинационного рассеяния расположена при частоте $\Delta\nu = 152—225$ *см*$^{-1}$. Было показано, что она возникает в результате вибраций в форме «дыхания» (т. е. сжатие и расширение тетраэдров). Полоса поглощения в инфракрасном спектре при 160—175 *см*$^{-1}$, исчезающая в разбавленных растворах воды в диоксане [6], по-видимому, также вызвана межмолекулярными вибрациями. Полосы поглощения в спектре комбинационного рассеяния при 60, 500 и 700 *см*$^{-1}$ приписывают вращательным колебаниям (librations) молекулы, причем эти колебания недостаточно сильны, чтобы нарушить электростатические связи с соседними молекулами. Было предположено, что может иметь место лишь один вид свободного вращения в воде при обычных температурах — вращение вокруг оси, которая лежит в плоскости, содержащей три ядра и биссектрису угла Н—О—Н. Изменение интенсивности линий спектров комбинационного рассеяния с температурой наводит на мысль о том, что такое свободное вращение внезапно становится значительным вблизи 40°.

Таким образом, структура жидкой воды должна рассматриваться как до некоторой степени нарушенная структура с координационным числом 4, которая сохраняется благодаря электростатическим силам, возникающим из-за особого распределения зарядов и формы молекулы воды. Ассоциация между данной молекулой и ее соседями может быть лишь временной, так как структура непрерывно нарушается тепловым движением, но она должна быть достаточно прочной, чтобы продолжать существовать в малых областях на протяжении времени, достаточно большого по сравнению с периодом колебаний рентгеновского или даже инфракрасного излучения. Для этого нужны промежутки времени, однако, всего лишь порядка 10^{-12} *сек.*, и не следует удивляться, что, например, вязкость воды лишь ненамного выше, чем вязкость более простых жидкостей с малыми молекулами. Многие из аномальных свойств воды находят естественное объяснение на основе ее структуры. Существование максимума плотности при 4° может быть отнесено за счет конкуренции двух противоположных эффектов, а именно постепенного перехода довольно открытой льдоподобной структуры в несколько более плотно упакованную структуру (на что указывает увеличение с ростом температуры среднего числа ближайших соседей) и одновременного увеличения среднего расстояния между центрами молекул. Аномально высокая диэлектрическая постоянная вызвана общим взаимодействием электростатических полей молекул, которое благодаря благоприятной ориентации молекулярных диполей приводит к значительному увеличению эффективной поляризации в жидком состоянии по сравнению с паром.

Диэлектрическая постоянная и дипольный момент полярных жидкостей

Если две параллельные проводящие пластины имеют на своей поверхности электрические заряды плотности $+\sigma$ и $-\sigma$ соответственно, то напряженность поля между ними в вакууме имеет величину

$$E_v = 4\pi\sigma.$$

При наличии между пластинами изолирующей среды напряженность поля уменьшается до величины

$$E = 4\pi\sigma/\varepsilon_s,$$

где ε_S — постоянная для всех полей достаточно низкой напряженности, статическая диэлектрическая постоянная среды. Эта величина всегда больше единицы. Такое уменьшение эффективной напряженности электрического поля сопровождается процессом смещения электрических зарядов в молекулах. Отрицательный заряд появляется на поверхности диэлектрика, прилегающей к положительной пластине, а положительный заряд той же величины — на поверхности, соприкасающейся с отрицательной пластиной. Эти наведенные в диэлектрике заряды уменьшают эффективную плотность заряда на пластинах от σ до σ/ε_s. Они могут быть представлены, таким образом, как поляризация P диэлектрика, определяемая уравнением

$$P = \sigma - \sigma/\varepsilon_s = \sigma\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_s}\right).$$

Общее поле E внутри диэлектрика может быть представлено в виде суммы первоначального поля $4\pi\sigma$, существующего в вакууме, и поля поляризации $-4\pi P$. Первое называется электрическим смещением D:

$$D = 4\pi\sigma$$

или

$$D = E + 4\pi P = E\varepsilon_s, \tag{1.1}$$

и

$$\varepsilon_s = 1 + \frac{4\pi P}{E}.$$

Если пластины разделены расстоянием d, то два противоположных элемента поверхности диэлектрика площадью δA будут нести заряды $+P\delta A$ и $-P\delta A$ и образуют, следовательно, диполь с моментом $P\delta Ad$ и объемом $\delta A \cdot d \cdot P$ представляет собой, таким образом, дипольный момент единицы объема диэлектрика. Задача вычисления диэлектрической постоянной ε_s из молекулярных свойств среды сводится, следовательно, к вычислению поляризации P.

Эта поляризация является суммой поляризаций двух типов: а) поляризации, вызванной смещением электронных оболочек атомов и изменением атомных конфигураций молекул, которая называется поляризацией смещения; б) поляризации, вызванной ориентацией под действием поля уже существующих постоянных диполей молекул, которая называется ориентационной поляризацией. Процесс поляризации смещения протекает очень быстро и легко следует за электрическим полем даже при частоте световых волн, причем скорость его не зависит от температуры. Ориентационная же поляризация вызывает вращение молекул — процесс более медленный. Кроме того, действие ориентационной поляризации противоположно по характеру действию теплового движения, поэтому она зависит от температуры. Поляризация, вызванная ориентацией постоянных диполей, сравнительно легко осуществляется в случае, когда диполи достаточно удалены один от другого, благодаря чему их взаимодействием можно пренебречь.

Для описания поляризации смещения удобно ввести величину молекулярной поляризуемости α, которая определяется как средний по времени дипольный момент, наведенный в молекуле электрическим полем единичной напряженности. Если имеется N_0 молекул в 1 *см*^{3}, то вклад P_d поляризации смещения в общую поляризацию P равен

$$P_d = N_0 \alpha F,$$

где F — фактическое поле, действующее на одну молекулу. Это внутреннее электрическое поле F нелегко вычислить для жидкостей или твердых тел, за исключением случая, когда отсутствуют постоянные диполи $(P = P_d)$ и молекулярными взаимодействиями можно пренебречь. Внутреннее поле не идентично ни с полем E, ни с D, однако для газов или идеальных жидкостей, в которых отсутствует взаимодействие молекул, простые электростатические вычисления показывают, что

$$F = E + \frac{4\pi P}{3},$$

отсюда

$$P_d = N_0 \alpha \left(E + \frac{4\pi P}{3}\right). \tag{1.2}$$

Но, так как $D = E + 4\pi P$ по определению, то P может быть исключено из уравнений (1.1) и (1.2), что дает:

$$\frac{D - E}{D + 2E} = \frac{4\pi N_0}{3} \alpha.$$

Так как диэлектрическая постоянная определяется из соотношения $D = \varepsilon_s E$, то окончательно получаем формулу

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi N_0}{3}\alpha.$$

Необходимо подчеркнуть, что это соотношение, известное под названием формулы Клаузиуса — Моссоти, справедливо только для неполярных молекул при отсутствии молекулярных взаимодействий. В электромагнитной теории найдено, что диэлектрическая постоянная связана с показателем преломления соотношением Максвелла $\varepsilon_s = n^2$. Это формальное отождествление имеет то достоинство, что оно позволяет найти ε_s из измерений в поле оптической частоты, т. е. когда имеет место только электронная поляризация. В общем случае, однако, удобно определить ε_0 как часть статической диэлектрической постоянной, обусловленную поляризацией смещения, и положить $\varepsilon_0 = n^2$ для полей оптических частот. Поляризуемость α определяется тогда уравнением

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N_0}{3}\alpha.$$

Первая трактовка ориентационной поляризации, принадлежащая Дебаю, была дана по аналогии с теорией парамагнетизма Ланжевена. Дебай [7] предположил, что выражение для внутреннего электрического поля $F = E + 4\pi P/3$ (внутреннее поле Клаузиуса — Моссоти) оказывается пригодным для этого случая, хотя применение его ограничено вследствие пренебрежения молекулярным взаимодействием. Его формула, таким образом, применима только к полярным газам или к разбавленным растворам полярных веществ. Среднюю ориентационную поляризацию вычисляют в предположении, что распределение энергий ориентированных диполей подчиняется распределению Больцмана, причем пренебрегают молекулярным взаимодействием. Средний момент $\overline{m}$, приходящийся на молекулу, связан с истинным постоянным дипольным моментом μ_0 формулой Ланжевена:

$$\overline{m} = \mu_0\left(\operatorname{cth}\frac{\mu_0 F}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 F}\right),$$

которую для всех полей обычной напряженности можно с достаточной точностью упростить, получив

$$\overline{m} = \frac{\mu_0^2 F}{3kT}.$$

Общая поляризация на единицу объема равна, следовательно,

$$P = N_0 F \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right).$$

Отсюда при помощи рассуждений, близких к примененным для случая, когда имеется только поляризация смещения, получим уравнение Дебая:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi N_0}{3} \alpha + \frac{4\pi N_0}{3} \cdot \frac{\mu_0^2}{3kT}.$$

Это уравнение подтверждается экспериментально для полярных газов и разбавленных растворов, и на нем основано вычисление дипольных моментов из измерений диэлектрической постоянной таких систем. Онзагер [8] показал, что признанная несостоятельность этого уравнения для полярных жидкостей обусловлена несовершенством выражения Клаузиуса — Моссоти для внутреннего поля. Онзагер предположил, что только часть этого поля должна участвовать в ориентации диполей; эту часть он назвал полем кавитации («cavity field»). Остающаяся часть — реакционное поле («reaction field») — должна оставаться параллельной дипольному моменту и, таким образом, усиливать как постоянный, так и наведенный дипольные моменты. На основании этого он пришел к уравнению

$$\frac{(\varepsilon_s - n^2)(2\varepsilon_s + n^2)}{\varepsilon_s (n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_0}{3} \cdot \frac{\mu_0^2}{3kT},$$

которое для облегчения сравнения с уравнением Дебая можно переписать в виде

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi N_0}{3} \alpha + \frac{4\pi N_0}{3} \cdot \frac{\mu_0^2}{3kT} \cdot \frac{3\varepsilon_s (n^2 + 2)}{(2\varepsilon_s + n^2)(\varepsilon_s + 2)}.$$

Его легко свести к формуле Дебая, если положить $\varepsilon_s \approx n^2$, что справедливо для случая разбавленных растворов или газов, но это уравнение дает весьма отличающиеся и притом лучшие результаты для полярных жидкостей, у которых ε_s значительно отличается от n^2. Оно, однако, все еще непригодно для так называемых ассоциированных жидкостей, таких, как вода или спирты, т. е. именно для тех жидкостей, которые представляют наибольший интерес в связи с электролитами.

Кёрквуд [9] развил теорию Онзагера и применил ее к ассоциированным жидкостям, приняв во внимание ближнее взаимодействие молекул, которое мешает вращению молекулярных диполей. Он получил выражение вида:

$$\frac{(\varepsilon_s - 1)(2\varepsilon_s + 1)}{9\varepsilon_s} = \frac{4\pi N_0}{3}\alpha + \frac{4\pi N_0}{3}\frac{\mu^2}{3kT}g. \tag{1.3}$$

В этой формуле фактор g должен быть вычислен из соответствующей модели жидкости, для которой ведут расчет. Он определяется уравнением

$$g = 1 + z\overline{\cos\gamma},$$

где z — среднее число ближайших соседей, а $\overline{\cos\gamma}$ — средний косинус угла между соседними диполями. (По данным рентгеноструктурного анализа для воды при обычных температурах величина $g \approx 2{,}5$.) Необходимо также помнить, что величина μ в формуле Кёрквуда не совпадает с дипольным моментом μ_0 изолированной молекулы вследствие дополнительной поляризации под действием соседних молекул. Одно из приближений [10], позволяющее получить поправку на этот эффект для сферических молекул, имеет вид

$$\mu = \frac{n^2 + 2}{3}\mu_0.$$

Согласно этому приближению, существо различия между формулами Кёрквуда и Онзагера определяется только наличием в первой из них фактора g. Остеру и Кёрквуду [11] удалось вычислить по уравнению (1.3) диэлектрические постоянные воды и спиртов с точностью около 10%.

Одна из трудностей разработки удовлетворительной теории диэлектрической постоянной полярных жидкостей возникает от неуверенности в правильности величины поляризуемости α, или, другими словами, части ε_0 статической диэлектрической постоянной. «Оптическая» величина $\varepsilon_0 = n^2$ определяется легко, но измерения при высоких радиочастотах [14] приводят к величине $\varepsilon_0 = 5$ для воды, тогда как $n^2 = 1{,}79$. Харрис и Алдер [12] объясняют повышенное значение величины, получаемой при высоких радиочастотах, тем фактом, что при этих частотах все еще имеет место атомная поляризация. Кроме того, они подвергли некоторому сомнению применимость поля кавитации Онзагера к вычислению поляризации смещения. Они использовали другое поле для этой цели и, увеличив строгость вычисления Кёрквуда фактора g, получили следующий результат:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi N_0\alpha}{3} + \frac{4\pi N_0}{3}\cdot\frac{\mu^2}{3kT}\cdot\frac{9\varepsilon_s}{(2\varepsilon_s + 1)(\varepsilon_s + 2)}g, \tag{1.4}$$

который может быть записан также в виде

$$\varepsilon_s - 1 = 4\pi N_0 \left[\frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \cdot \frac{g\mu^2}{3kT} + \frac{\varepsilon_s + 2}{3}\alpha\right]$$

или

$$\varepsilon_s - 1 = 4\pi N_0 \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \cdot \frac{g\mu^2}{3kT} + (\varepsilon_s + 2)\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \quad (\text{при } \varepsilon_0 = n^2).$$

Для воды они вычислили g по модели Попла [13], согласно которой каждая молекула воды связана с четырьмя другими, но допускается деформация связей О—Н—О. Фактор g изменяется от 2,60 при 0° до 2,46 при 83°. Согласие с экспериментальными величинами ε_s в этом случае находится в пределах 2% в области температур от 0 до 80°, что весьма удовлетворительно для такой сложной жидкости, как вода. Хорошие результаты получаются также и для спиртов, для которых используется модель Остера и Кёрквуда ассоциации в цепочку за счет водородных связей, что приводит к $g = 2{,}57$. Вычисленные величины диэлектрической постоянной на несколько процентов выше, чем экспериментальные. Харрис и Алдер произвели также обратное вычисление g из наблюдаемых диэлектрических постоянных, коэффициентов преломления и дипольных моментов ряда жидкостей, используя как формулу Кёрквуда, так и свою собственную. Эти два ряда величин не сильно различаются между собой, но результаты, полученные по уравнению (1.4), вероятно, несколько более приемлемы. Так, в предположении, что ацетон и хлороформ являются неассоциированными жидкостями, $g = 1{,}0$. Для сильно ассоциированного жидкого цианистого водорода получено $g = 3{,}6$. Для нитробензола и пиридина $g = 0{,}8$ и 0,7 соответственно, что указывает на «контрассоциацию» диполей в противоположность «коассоциации» в цианистом водороде.

Статическая диэлектрическая постоянная ε_s включает в себя значительный вклад от ориентации постоянных диполей под влиянием приложенного поля. Процесс ориентации требует некоторого конечного времени, поэтому диэлектрическая постоянная уменьшается с ростом частоты наложенного поля. Ориентация молекул вопреки силам вязкости приводит к рассеиванию энергии в переменных полях, которое может быть формально учтено путем введения комплексной диэлектрической постоянной. При условии, что имеются дипольные частицы лишь одного вида, комплексная диэлектрическая постоянная ε при угловой частоте ω определяется уравнением

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0}{1 + i\omega\tau}, \tag{1.5}$$

где τ — время релаксации для процесса ориентации, т. е. время, в течение которого ориентационная поляризация падает до e^{-1} от своей величины после удаления внешнего поля. Путем измерений ε при различных частотах в области значительного изменения ε можно, таким образом, определить как ε_0, так и τ. Такие измерения для воды и тяжелой воды были сделаны Колли, Хастедом и Ритсоном [14], которые использовали высокочастотные радиотехнические методы при длинах волн 1,25; 3 и 10 *см* в области температур от 0 до 75°. Их работа позволяет сделать важные заключения при интерпретации природы воды.

Во-первых, было найдено, что уравнение (1.5) справедливо только при одном значении величины времени релаксации τ при каждой температуре. Это означает, что имеется лишь один вид молекул, способных ориентироваться. Присутствие полимерных форм, таких, как «дигидроль», обязательно дало бы набор времен релаксации при каждой температуре. Во-вторых, время релаксации изменяется с температурой в очень близком согласии с теоретическим результатом Дебая:

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}, \tag{1.6}$$

где r — радиус ориентирующихся частиц. Таблица 1.1 иллюстрирует неожиданно хорошее согласие экспериментальных результатов с уравнением (1.6).

Таблица 1.1

Время диэлектрической релаксации и вязкость воды. Проверка уравнения Дебая

(По данным Колли, Хастеда и Ритсона [14].)

t, °C	$\tau \times 10^{12}$, *сек*	$\eta \times 10^2$, *пз*	$\frac{\tau T}{\eta} \times 10^7$, *сек·град·пз*$^{-1}$	r, Å по уравнению (1.6)
0	17,7	1,787	2,71	1,44
10	12,6	1,306	2,73	1,44
20	9,5	1,002	2,78	1,45
30	7,4	0,798	2,81	1,45
40	5,9	0,653	2,83	1,46
50	4,8	0,547	2,84	1,46
60	4,0	0,467	2,85	1,46
75	3,2	0,379	2,84	1,48

Радиусы молекул вполне сравнимы с величиной, полученной при помощи рентгенографических измерений, а именно 1,38 Å. К тому же из этих результатов приходится сделать заключение о том, что единственными частицами, подвергающимися дипольной ориентации в воде, являются простые молекулы H_2O. Если предположить, что такие полимерные формы, как $(H_2O)_2$ или $(H_2O)_3$ присутствуют в сколько-нибудь значительной степени, их количества, вероятно, должны значительно изменяться с температурой. Радиусы молекул, вычисляемых из формулы Дебая, должны заметно зависеть от температуры. Дальнейшее внимание в этой работе сосредоточено на сравнении времени диэлектрической релаксации обычной и тяжелой воды. Было показано, что отношение τ_{D_2O}/τ_{H_2O} равно отношению вязкостей η_{D_2O}/η_{H_2O} (в пределах экспериментальной ошибки около 2%) при 10, 20, 30 и 40°.

Еще один тип измерений, позволяющих понять природу кинетических явлений в воде, состоит в изучении коэффициента самодиффузии (гл. 10). В табл. 1.2 приведены некоторые результаты Вана [15], из которых радиусы молекул диффундирующих частиц могут быть вычислены по уравнению Эйнштейна — Стокса:

$$D^* = \boldsymbol{k}T/(6\pi\eta r), \qquad (1.7)$$

где D^* — коэффициент (само)диффузии, а остальные обозначения имеют то же значение, что и в предыдущих уравнениях.

Можно видеть, что величины D^*, полученные с меченой тяжелой водой, значительно отличаются от величин, полученных при исследовании меченой воды H_2O^{18}, но при этом каждая серия опытов показывает постоянство $D^*\eta/T$. Вопрос о том, какая из этих серий дает более правильное значение коэффициента самодиффузии, пока еще не решен. Экспериментальные ошибки в работах такого рода больше, чем при других диффузионных измерениях.

Хотя радиусы молекул, вычисленные таким способом, слишком малы (0,8 — 1,1 Å), их постоянство оставляет мало сомнений в том, что мы имеем дело с движением одинаковых молекулярных частиц при каждой температуре. Заниженное значение радиусов по сравнению с известной величиной 1,38 Å, вероятно, вызвано неприменимостью закона Стокса к движению частиц молекулярных размеров.

Заканчивая этот раздел, рекомендуем обратить внимание на приложение 1.1, в котором собраны такие свойства воды, с которыми, как показывает значительный опыт вычислений по растворам электролитов, чаще всего приходится иметь дело: плотность, диэлектрическая постоянная, давление пара и вязкость в интервалах температур от 0 до 100°.

В приложении 1.2 даны плотности, диэлектрические постоянные и вязкости ряда неводных растворителей, в большинстве случаев при 25°.

Таблица 1.2

Коэффициенты самодиффузии воды. Индикатор—тяжелая вода

(По данным Вана [15].)

t, °C	$D^* \times 10^5$, $см^2 \cdot сек^{-1}$	$\eta \times 10^2$, пз	$\frac{D^*\eta}{T} \times 10^{10}$, $дин\ град^{-1}$	r, Å [по уравнению (1.7)]
0	1,00	1,787	6,54	1,12
5	1,20	1,516	6,55	1,13
15	1,61	1,138	6,36	1,15
25	2,13	0,890	6.36	1,15
35	2,76	0,719	6,44	1,13
45	3,45	0,596	6,46	1,13
55	4,16	0,504	6,39	1,14

Коэффициенты самодиффузии воды. Индикатор — H_2O^{18}

t, °C	$D^* \times 10^5$ $см^2 \cdot сек^{-1}$	$\frac{D^*\eta}{T}$ 10^{10}, $дин \cdot град^{-1}$	r, Å по уравнению (1.7)
0	1,33	8,70	0,84
5	1,58	8,61	0,85
15	2,14	8,45	0,87
25	2,83	8,45	0,86
35	3,55	8,28	0,88
45	4,41	8,26	0,88
55	5,41	8,31	0,88

Влияние ионов на структуру и свойства воды

В предыдущем разделе было показано, что различные свойства воды могут быть в значительной степени объяснены на основе электростатических сил, возникающих вследствие распределения заряда в молекуле воды, а также тем обстоятельством, что угол связи в молекуле воды близок к углу тетраэдра. Поскольку простые ионы имеют размер и электрический заряд, сравнимые по величине с зарядами у молекулы воды, то естественно ожидать, что структура воды будет претерпевать значительные изменения в ионных растворах.

Вероятно, менее очевидным является тот факт, что присутствие любого растворенного вещества должно изменять свойства воды, однако имеются достаточные причины предположить, что такое явление имеет место в случае ионных растворов *. Наиболее важные данные в этом направлении получены при изучении растворимости и температурного коэффициента растворимости простых неполярных молекул газов; такие данные были умело собраны Франком и Эвансом [16].

Их статью следует весьма тщательно изучать тем, кто желает составить полное представление об этом вопросе, здесь же мы приводим только некоторые из наиболее важных выводов. По данным растворимости можно вычислить уменьшение энтропии в процессе растворения газа в жидкости. Для случая неполярных газов в неполярных растворителях такое уменьшение энтропии лежит в пределах 10—15 *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$ (отнесенное к стандартному состоянию для газа при давлении 1 *атм* и для раствора — при гипотетической мольной доле, равной единице). Для растворов таких газов в воде, однако, уменьшение энтропии много больше и лежит в пределах 25—40 *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$. Более того, в то время как уменьшение энтропии при растворении этих газов в неполярных растворителях мало зависит от температуры, в их водных растворах оно быстро падает с ростом температуры. В настоящее время энтропию системы можно рассматривать как меру степени неупорядоченности системы. Тогда дополнительное уменьшение энтропии при образовании водных растворов неполярных газов по сравнению с более простыми растворами означает, что структура воды становится более упорядоченной благодаря влиянию растворенных молекул. По образному выражению Франка и Эванса «вода образует микроскопические айсберги вокруг неполярной молекулы». При более высоких температурах этот эффект, естественно, менее ярко выражен, так как силы, приводящие к упорядоченной структуре, больше не могут конкурировать с тепловым движением.

Следует признать, что такое заключение несколько неожиданно, но термодинамические доказательства слишком очевидны, чтобы отказаться от такой точки зрения. Сравнение со случаем чужеродного атома, внесенного в идеальную кри-

* По этому вопросу см. также работы: Самойлов О. Я., Структура водных растворов, электролитов и гидратация ионов, АН СССР, М., 1957; Мищенко К. П., ЖФХ, **26**, 1736 (1952); Мищенко К. П., Квят Э. Н., ЖФХ, **28**, 1451 (1954); Мищенко К. П., Сухотин А. М., ЖФХ, **27**, 26 (1953); Измайлов Н. А., ЖФХ, **34**, 2414 (1960); Фрумкин А. Н., ЖФХ, **35**, 2163 (1961). — *Прим. перев.*

сталлическую решетку, напоминает о том, что мы должны остерегаться трактовки квазикристаллической структуры воды слишком буквально, так как в этом случае чужеродный атом, вызывая дислокации в кристаллической решетке, стремится нарушить существующий в кристалле дальний порядок. Как указывалось в предыдущем разделе при описании рентгенографических исследований, в воде упорядоченность распространяется на расстояние лишь в несколько диаметров молекул и для воды нетрудно представить себе увеличение упорядоченности. Действительно, этот эффект может быть представлен как увеличение среднего времени существования тетраэдрических конфигураций в микрообластях, вызванное действием растворенных частиц.

Такого рода представление (предложенное авторами) согласуется с тем фактом, что при комнатной температуре наибольшее дополнительное уменьшение энтропии наблюдается для самых тяжелых и самых больших молекул растворенных веществ, таких, как радон и хлороформ.

В свете существования такого «айсберг-эффекта» даже для неполярных веществ в воде ясно, что следует предвидеть значительные усложнения при переходе к водным растворам ионов. В данном случае на нормальные взаимодействия растворителя с растворенным веществом налагается мощное электрическое поле, вызванное зарядами ионов. Благодаря малым расстояниям напряженность поля составляет величину порядка $1 \cdot 10^6$ *в/см*. Закон Кулона даже при использовании макроскопической диэлектрической постоянной воды (приблизительно 80) дает поле $0{,}5 \cdot 10^6$ *в/см* на расстоянии 6 Å от центра одновалентного иона. Более того, при условии диэлектрического насыщения молекул воды в контакте с ионом значение макроскопической диэлектрической постоянной воды, конечно, слишком велико, и напряженность поля, действующего на первый слой молекул воды, вероятно, на порядок больше, чем приведенная выше.

Можно представить себе, что в очень разбавленных растворах влияние поля отдельного иона распространяется на последующие слои молекул воды, но в более концентрированных растворах настолько много ионов, что «чем дальше от Англии, тем ближе к Франции». Полезно оценить средние расстояния между ионами в растворе, предполагая в первом приближении, что ионы расположены в узлах кубической кристаллической решетки, по крайней мере в среднем во времени. Тогда находим, что для 1-1-электролита при концентрации *с моль/л* среднее межионное расстояние равно $9{,}4\ c^{-1/3}$ Å что дает результаты для различных концентраций, приведенные в табл. 1.3. Эти результаты показывают, что в одномолярном растворе может находиться только небольшое число молекул воды, отстоящих на расстояние более чем двух или трех диаметров молекулы от некоторого иона. Целесообразно говорить о последовательных слоях молекул воды, окружающих отдельный ион, лишь для концентраций ниже $c = 0{,}1$.

Имея это в виду, можно проверить более детально влияние ионов на структуру воды, вновь возвращаясь к ценному анализу Франка и Эванса [16]. Они приводят энтропии растворения для ряда ионов; часть этих данных представлена в табл. 1.4.

Таблица 1.3

Средние межионные расстояния в растворе 1·1-электролита

c, моль/л	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0
Расстояние, Å	94	44	20	9,4	4,4

Значение этих данных табл. 1.4 может быть показано на примере хлористого калия — типичного электролита. Стандартное уменьшение энтропии на моль равно $25{,}3 + 26{,}6 = 51{,}9$ *кал·град*$^{-1}$, тогда как соответствующая величина для двух грамматомов аргона (очень удачное сравнение, поскольку оба иона имеют структуру аргона) равна $2 \times 30{,}2 = 60{,}4$ *кал·град*$^{-1}$. Очевидно, что влияние зарядов ионов уменьшает потерю энтропии, т. е. вызывает увеличение неупорядоченности в структуре воды. Этот эффект проявляется, несмотря на тот факт, что в непосредственной близости к иону, несомненно, должен быть слой довольно жестко ориентированных молекул воды в количестве, вероятно, четырех молекул для большинства одноатомных одновалентных ионов. Такой жестко связанный слой можно рассматривать как «замороженный». Франк и Эванс установили, что образование его обычно приводит к уменьшению энтропии примерно на 12 *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$. Имеется еще два других источника уменьшения энтропии: во-первых, величина, вызванная уменьшением свободного объема, когда ион (газ) входит в раствор, даже по заниженному подсчету равная 20 *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$; во-вторых, вклад, вызванный частичной ориентацией молекул воды в слоях, прилежащих к первому, который может быть вычислен по уравнению Латимера [17].

Уменьшение энтропии на 1 моль (*кал·град*$^{-1}$) (вследствие ориентации диэлектрика):

$$-\Delta S_D = \frac{22z^2}{r_i + 2{,}8},$$

где r_i — радиус иона (Å), к которому добавлено 2,8 Å для учета первого, жестко связанного слоя молекул воды. Другими словами, наружная граница иона проходит за первым слоем молекул воды. В пределах этой границы уменьшение энтропии вычисляется в предположении, что молекулы воды жестко связаны, как у льда, в то время как за этой границей среда рассматривается как классический непрерывный диэлектрик с обычной величиной диэлектрической постоянной. Такая картина вполне согласуется с новыми представлениями о диэлектрической постоянной вблизи иона (стр. 38). Сумму

Таблица 1.4

Энтропии растворения одноатомных ионов в воде

(По данным Франка и Эванса [16])

Ион	ΔS *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$	ΔS^{st} *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$
F^-	—40,9	—3,5
Cl^-	—26,6	+10,2
Br^-	—22,7	+13,9
J^-	—18,5	+17,9
H^+	—38,6	
Li^+	—39,6	—1,1
Na^+	—33,9	+4,0
K^+	—25,3	+12,0
Rb^+	—23,1	+14,1
Cs^+	—21,3	+15,7
Mg^{2+}	—84,2	
Ca^{2+}	—65,5	
Sr^{2+}	—63,7	
Ba^{2+}	—55,6	
Al^{3+}	—133	
Fe^{3+}	—120	

ΔS — увеличение энтропии при переходе от гипотетического газового состояния при 1 *атм* к гипотетическому раствору при мольной доле, равной единице. Это стандартное состояние отличается от используемого в гл. 3.

ΔS^{st} — рассчитанный вклад в ΔS, обусловленный влиянием ионов на структуру воды.

этих трех приближенно вычисленных значений уменьшения энтропии можно вычесть из экспериментальных величин второго столбца табл. 1.4; остаток (3-й столбец табл. 1.4) Франк и Эванс назвали «энтропией разрушения структуры» ΔS^{st}. Видно, что для всех ионов галогенов и щелочных металлов, за исключением самых маленьких (Li^+ и F^-), такой структурный член энтропии соответствует значительному разупорядочению структуры воды, причем этот эффект максимален для самых больших ионов. Оказывается, таким образом, что за первым слоем молекул воды имеется некоторая область, где структура воды нарушена. Такое нарушение структуры зависит от того, как расположен первый слой молекул воды. Вокруг положительного иона молекулы воды обычно ориентируются водородами наружу. Все они не могут, таким образом, участвовать в нормальном тетраэдрическом расположении молекул воды (даже если размер центрального иона близок размеру молекулы воды), так как для такого расположения требуется, чтобы две молекулы воды ориентировались водородами внутрь. Франк и Эванс подтвердили свой довод о разрушении структуры рядом других соображений на основе данных по вязкости и теплоемкости. Для многовалентных одноатомных ионов, таких, как Al^{3+}, уменьшение энтропии много больше, при этом часть такого эффекта приписывают распространению области «замораживания» на слои, следующие за первым.

Влияние ионов на диэлектрическую постоянную воды

Много лет назад было признано, что количественная оценка влияния ионов на диэлектрическую постоянную воды чрезвычайно важна для понимания сил, действующих в растворах электролитов. Однако сведения такого рода до недавнего времени было весьма трудно получить. Не было даже известно с достаточной определенностью, увеличивается или уменьшается диэлектрическая постоянная в данном случае. Это связано с экспериментальными трудностями измерения диэлектрической постоянной проводящей среды. Развитие волновой техники для измерений на частотах порядка 10^{10} *гц* дало наконец возможность определить диэлектрическую постоянную таких высокопроводящих жидкостей, как электролиты концентрации 2*м* с ошибкой всего лишь в несколько процентов. Хастед, Ритсон и Колли [18], важная работа которых по диэлектрическим свойствам воды и тяжелой воды обсуждалась в предыдущем разделе, провели также весьма ценное изучение диэлектрических свойств водных растворов.

Они нашли, что для всех изученных ими электролитов (14 веществ, относящихся по типу к 1-1-, 2-1-, 1-2- и 3-1-электролитам) диэлектрическая постоянная уменьшается линейно с ростом концентрации. Такое линейное уменьшение диэлектрической постоянной в большинстве случаев осуществляется примерно до 2 н. растворов, после чего в случае хлористого натрия, для которого изучение было продолжено до концентраций выше 2 н., уменьшение диэлектрической постоянной становится более медленным, чем этого требует линейная зависимость. Время диэлектрической релаксации также уменьшается примерно линейно с ростом концентрации. Последний эффект, по-видимому, согласуется со взглядами Франка и Эванса на разрушающее структуру действие ионов, в результате чего переориентация молекул воды должна протекать легче. Время диэлектрической релаксации воды, однако, возрастает при добавлении полярных органических молекул [19].

Таблица 1.5

Молярное понижение диэлектрической постоянной воды электролитами при 25°

(По данным Хастеда, Ритсона и Колли [18])

$$\varepsilon = \varepsilon_w + 2\bar{\delta}c$$

	$\bar{\delta}$, *л/моль*		$\bar{\delta}$, *л/моль*
HCl	—10	NaJ	—7,5
LiCl	—7	KJ	—8
NaCl	—5,5	$MgCl_2$	—15
KCl	—5	$BaCl_2$	—14
RbCl	—5	$LaCl_3$	—22
NaF	—6	NaOH	—10,5
KF	—6,5	Na_2SO_4	—11

Объяснение этому явлению можно искать в «эффекте айсбергов», предложенном Франком и Эвансом для объяснения изменения энтропии водных растворов неполярных газов. Изменение времени диэлектрической релаксации растворов неполярных газов вследствие малой растворимости незначительно, в связи с чем измерение его представляется затруднительным. Табл. 1.5 суммирует результаты Хастеда, Ритсона и Колли посредством константы $\bar{\delta}$ для каждого растворенного вещества при 25°. Эта величина равна половине молярного понижения диэлектрической постоянной и определяется по уравнению

$$\varepsilon = \varepsilon_w + 2\bar{\delta}c,$$

где ε_w — статическая диэлектрическая постоянная воды (78,30 при 25°), ε — диэлектрическая постоянная раствора и c — концентрация, *моль/л*. Величина $\bar{\delta}$ приблизительно аддитивна для различных ионов и может быть представлена как:

$$2\bar{\delta} = \bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2 \quad \text{для 1-1-электролита}$$

$$2\bar{\delta} = \bar{\delta}_1 + 2\bar{\delta}_2 \quad \text{для 2-1-электролита}$$

$$2\bar{\delta} = \bar{\delta}_1 + 3\bar{\delta}_2 \quad \text{для 3-1-электролита}$$

и т. д.,

но любое такого рода разделение наблюдаемых величин $\bar{\delta}$, конечно, сопряжено с произвольным подбором $\bar{\delta}_1$ и $\bar{\delta}_2$ для одного растворенного вещества. Хастед, Ритсон и Колли предположили, что

$$\bar{\delta}_{Na^+} = -8 \text{ л/моль}, \quad \bar{\delta}_{Cl^-} = -3 \text{ л/моль}$$

на том основании, что положительный ион обычно связывает молекулы воды таким образом, что они имеют меньше возможности для вращения, чем в случае отрицательного иона.

Диэлектрическое насыщение

При выводе формулы Дебая, связывающей дипольный момент с диэлектрической постоянной полярных жидкостей, используется формула Ланжевена:

$$\bar{m} = \mu_0 \left(\operatorname{cth} \frac{\mu_0 F}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 F} \right).$$

Для электрических полей обычной напряженности $\mu_0 F \ll kT$, и ограничение при разложении этой функции по степеням $\frac{\mu_0 F}{kT}$ первым членом ряда оказывается возможным, в результате

$$\bar{m} = \frac{\mu_0^2 F}{3kT}.$$

Для полей очень высокой напряженности, однако, функция Ланжевена асимптотически приближается к единице, давая в конечном счете $\bar{m} = \mu_0$, когда все диполи полностью ориентированы по направлению поля. Функция Ланжевена также входит в более сложные вычисления Онзагера и других авторов, обсуждаемые на стр. 25—27. Таким образом, для всех моделей следует ожидать эффект диэлектрического насыщения. Далее, электрическое поле вблизи иона вполне достаточно, чтобы вызвать заметное диэлектрическое насыщение в окружающих ион молекулах воды, что приводит к соответствующему уменьшению диэлектрической постоянной, измеренной при помощи внешнего поля. В результате диэлектрическая постоянная раствора электролита падает по мере роста концентрации.

Определение изменения диэлектрической постоянной с концентрацией электролита имеет большое теоретическое значение, так как это изменение необходимо знать для вычисления межионных сил, которые детально обсуждены в гл. 9. Здесь же мы рассмотрим вопрос о том, как микроскопическая диэлектрическая постоянная изменяется с расстоянием от иона. Этот вопрос ранее обсуждали Зак [20] и Дебай [7], но поскольку они использовали выражение Клаузиуса — Моссоти для поля кавитации, которое в настоящее время считается неприменимым в случае полярных жидкостей, то лучше рассмотреть только более современные представления Ритсона и Хастеда [21]. Последние вычислили диэлектрическую постоянную воды в функции расстояния от точечного заряда, используя две различные модели, одна из которых основана на выражении Онзагера для диэлектрической постоянной, а вторая — на эмпирическом видоизменении выражения Кёрквуда. Обе модели приводят к весьма близким величинам для локальной диэлектрической постоянной. Имеется область полного диэлектрического насыщения на расстояниях до 2 Å (приблизительно) от точечного заряда, в которой диэлектрическая постоянная имеет величину от 4 до 5 и обусловлена лишь электронной и атомной поляризацией. За этой областью следует быстрый рост диэлектрической постоянной примерно до расстояния 4 Å от точечного заряда, и далее диэлектрическая постоянная практически не меняется и становится равной своему макроскопическому значению. Поскольку большинство ионов имеет радиус в пределах 0,5—2 Å, а молекула воды имеет диаметр 2,8 Å, то очевидно, что для одновалентных ионов область заметного диэлектрического насыщения ограничивается первым слоем молекул воды, окружающих ион. Ритсон и Хастед считают, однако, что такое полное насыщение имеет место только вокруг положительного иона, тогда как первый сферический слой вокруг отрицательного иона имеет макроскопическую диэлектрическую постоянную. Такое допущение, до некоторой степени преувеличивающее различие между ионами, основано на утверждении Ритсона и Хастеда о том, что молекулы воды в первом слое, окружающем отрицательный ион, имеют бóльшую свободу вращения, чем молекулы вокруг положительного иона. Представляется равновероятным, что разница в диэлектрическом насыщении вокруг положительных и отрицательных ионов является лишь вопросом размера ионов. В случае одновалентных отрицательных ионов, которые рассматривали эти авторы, ионы галогенидов имеют радиус 1,3—2,2 Å, тогда как положительные ионы щелочных металлов имеют радиус в пределах 0,6—1,6 Å. Важным заключением, к которому пришли Ритсон и Хастед, является то, что наблюдаемое в растворах одновалентных ионов понижение макроскопической диэлектрической постоянной происходит целиком в первом слое молекул воды. Многовалентные катионы часто малы и одноатомны, и для них эффект насыщения обычно распространяется за пределы первого слоя молекул воды. Но сколько-нибудь стабильные многовалентные анионы многоатомны и поэтому велики. Для них вопрос о диэлектрическом насыщении далеко не ясен.

Шелман [22] вычислил эффект диэлектрического насыщения вблизи иона в воде, используя детализированную молекулярную модель области вблизи иона в сочетании с классической моделью диэлектрика на больших расстояниях. Он нашел, что эффект диэлектрического насыщения должен быть много меньше, чем это следует только из классической модели; например, на расстоянии 5 Å от одновалентного иона диэлектрическая постоянная только на 0,4% меньше ее макроскопического значения, и даже при 2 Å ее величина уменьшается примерно только на 17%. Отсюда следует, что на практике целесообразнее использовать обычную величину диэлектрической постоянной воды при вычислении ионных взаимодействий, даже в сравнительно концентрированных растворах.

При рассмотрении числовых величин понижения диэлектрической постоянной в табл. 1.5 необходимо иметь в виду, что в большинстве случаев изученная область концентраций лежит в пределах 0,5—2 н. Несколько растворов (соляная кислота, гидроокись натрия, иодистый калий, фтористый калий) было исследовано при концентрациях 0,2 или 0,25 н. При этих концентрациях большинство молекул воды не должно находиться на расстояниях от иона, превышающих три молекулярных диаметра. Не удивительно, что при концентрации раствора выше 2 н. линейная зависимость уменьшения диэлектрической постоянной начинает искажаться.

Хаггис, Хастед и Бучанен [19] считают, что причина уменьшения диэлектрической постоянной состоит в основном в затруднении вращения молекул воды. При более детальном теоретическом изучении они установили среднее число молекул воды, которые связаны такой «неротационной связью» с частицами растворенного вещества (n_{irr}). Это число близко к нулю для незаряженных молекул растворенного вещества и изменяется от четырех до шести для галогенидов щелочных металлов. Например, n_{irr} равно примерно четырем для хлоридов рубидия и аммония, пяти — для хлорида калия и шести — для хлорида натрия и хлорида лития. Совершенно не обязательно, чтобы эти числа, которые мы рассматриваем как «истинные» числа гидратации, были теми же самыми, что и число молекул воды, перемещающихся вместе с ионами как единая кинетическая частица.

Дальнейшие сведения о влиянии ионов на растворитель вытекают из результатов измерений ядерного магнитного резонанса в растворах электролитов. Протоны молекул воды магнитно экранированы электронным облаком, и любое влияние, которое смещает электронное облако, приводит к изменению ядерного магнитного резонанса. Шулери и Алдер [23] выражают этот сдвиг в форме:

$$\delta = 10^7 (H_{H_2O} - H_{\text{образца}})/H_{H_2O},$$

где H — внешнее магнитное поле, необходимое для обеспечения резонанса в поле определенной радиочастоты. Эти сдвиги пропорциональны концентрации раствора (за исключением высоких концентраций), и сдвиг δ может быть выражен как сумма катионного и анионного эффектов в виде

$$\delta = (\nu_1\delta_1 + \nu_2\delta_2)\, m.$$

Некоторые величины сдвига ядерного магнитного резонанса, основанные на значении $\delta_2(ClO_4^-) = -0{,}85$ *кг/моль* и выраженные в форме $\delta_1/|z_1|$ или $\delta_2/|z_2|$, показаны на рис. 1.4.

Ион может влиять на плотность электронного облака в молекуле воды двумя путями. Молекула воды, сольватирующая положительный ион, должна быть в среднем ориентирована атомом кислорода по направлению к иону, так как диполь воды направлен к кислородному атому. Положительный ион увеличивает смещение электронов по направлению от протонов к кислородному атому и уменьшает экранирование протонов. Молекула воды, связанная с отрицательным ионом, должна ориентироваться в противоположном направлении, с удалением кислородного атома от иона, но заряд иона будет тем не менее увеличивать электронную плотность вблизи кислородного атома, опять-таки уменьшая экранирование протонов. В обоих случаях, таким образом, поляризация вследствие сольватации должна приводить к положительному сдвигу ядерного магнитного резонанса. Еще один эффект, вызванный сольватацией иона молекулой воды, состоит в разрыве по крайней мере одной ее водородной связи с другой молекулой воды. В этом случае взаимно наведенные диполи исчезают, а электронная плотность вокруг протонов возрастает. Нарушение структуры растворителя, таким образом, приводит в результате к отрицательному сдвигу. Эти взгляды находятся в согласии с экспериментальными данными. Поло-

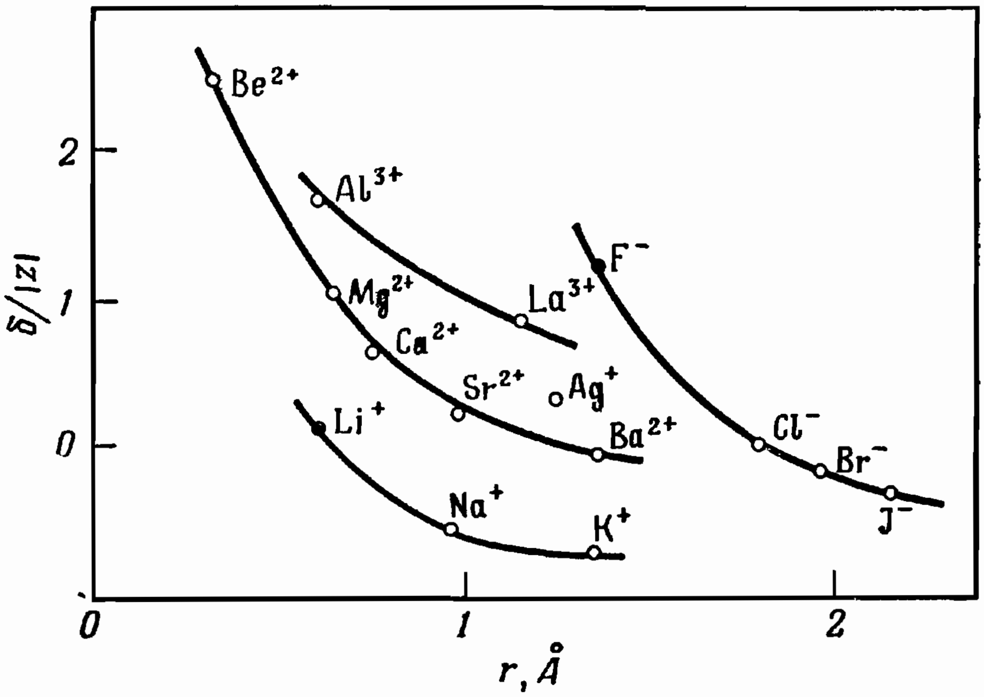


Рис. 1.4. Сдвиг ядерного магнитного резонанса, обусловленный катионами и анионами, в функции ионных радиусов.

жительные сдвиги наблюдаются с ионами меньших размеров, которые могут достаточно близко подойти к сольватирующей молекуле, так что становится заметным влияние поляризации. Как можно было бы ожидать, положительный сдвиг особенно ярко выражен в случае двухвалентных ионов и особенно для трехвалентных, независимо от того, положительный или отрицательный заряд несет многовалентный ион. Отрицательные сдвиги вызваны эффектом нарушения структуры растворителя. Они наблюдаются для ионов бо́льших размеров. Ион серебра, однако, дает величину более высокую, чем можно было бы ожидать на основании его радиуса, а анионы галогенидов представляют заметную противоположность ионам щелочных металлов; так, сдвиг для K^+ равен —0,71 *кг/моль*, тогда как для P^-, имеющего такой же радиус, сдвиг составляет 1,20 *кг/моль*. Эти результаты указывают на способность ионов галогенидов значительно изменять структуру воды *.

ЛИТЕРАТУРА

1. Magat M., Trans. Faraday Soc., **33**, 114 (1937).
2. Bernal J. D., Fowler R H., J. chem. Phys., **1**, 515 (1933).
3. Verwey E. J. W., Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **60**, 887 (1941).
3a. Glauque W. F., Stout J. W., J. Am. chem Soc., **58**, 1144 (1936).
3b. Osborne N. S., Stimson H. F., Ginnings D. C., J. Res. nat. Bur. Stand., **23**, 197 (1939).
4. Kohlrausch F., Heydweiller A. Z phys Chem., **14**, 317 (1894).
5. Morgan J., Warren B. E., J. chem. Phys., **6**, 666 (1938).
6. Cartwright C. H., Errera J., Proc. Roy. Soc., **154A**, 138 (1936).
7. Debye P., Phys. Z., **13**, 97 (1912); «Polar Molecules», Chemical Catalog Co. Inc. (1929).
8. Onsager L., J. Am. chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
9. Kirkwood J. G., J. chem. Phys., **7**, 911 (1939).
10 **. Fröhlich H., Theory of Dielectrics, Oxford University Press (1949).
11. Oster G., Kirkwood J. G., J. chem. Phys., **11**, 175 (1943); Kirkwood J. G., Trans. Faraday Soc., **42 A**, 7 (1946).
12. Harris F. E., Alder B. J., J. chem. Phys., **21**, 1031 (1953).
13. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **205 A**, 163 (1951).
14. Collie C. H., Hasted J. B., Ritson D M., Proc. phys. Soc., **60**, 145 (1948).
15. Wang J. H., J. Am. chem. Soc., **73**, 510 (1951); Wang J. H., Robinson C. V., Edelman I. S., J. Am. chem. Soc., **75**, 466 (1953).
16. Frank H. S., Evans M. W., J. chem. Phys., **13**, 507 (1945).
17. Latimer W. M., Chem. Rev., **18**, 349 (1936).
18. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. chem. Phys., **16**, 1 (1948).
19. Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. J., J. chem. Phys., **20**, 1452 (1952).
20. Sack H., Phys. Z., **27**, 206 (1926); **28**, 299 (1927).
21. Ritson D. M., Hasted J. B., J. chem. Phys., **16**, 11 (1948).
22. Schellman J. A., J. chem. Phys., **26**, 1225 (1957).
23. Shoolery J. N., Alder B. J., J. chem. Phys., **23**, 805 (1955).

---

* Строгое и физически плодотворное рассмотрение вопроса о структуре и свойствах жидкостей, затронутого авторами в этой главе, дано Я. И. Френкелем в его классической работе «Кинетическая теория жидкостей» (Френкель Я. И., Собр. избранных трудов, т. III, АН СССР, М. — Л., 1959). Большой материал по этому же вопросу содержится в монографиях В. И. Данилова «Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях», ОНТИ, М.—Л., 1935 г. и «Строение и кристаллизация жидкости», АН УССР, Киев, 1956 г., а также в сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», Материалы совещания, Изд-во КГУ, Киев, 1954. — *Прим. перев.*

** Есть русский перевод: Фрелих Г., Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1960.

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Коэффициенты активности, стандартные состояния и шкалы концентраций для растворов электролитов

Свободная энергия Гиббса G определенного количества раствора электролита данного состава зависит только от температуры и давления и не зависит от того, каким образом мы будем выражать такие парциальные моляльные величины, как активность компонентов. Учет этого обстоятельства позволяет избежать путаницы, связанной с различиями в определениях коэффициентов активности.

Мы будем обозначать растворитель и растворенное вещество подстрочными буквами A и B соответственно. Согласно общепринятым представлениям мы будем понимать под «растворенным веществом» его безводную форму. Тогда парциальные моляльные свободные энергии Гиббса для растворителя и растворенного вещества, называемые химическими потенциалами, можно записать в виде

$$\overline{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{n_B, T, P}; \qquad \overline{G}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{n_A, T, P}, \tag{2.1}$$

где n_A и n_B — число молей растворителя и растворенного вещества в системе соответственно. При описании водных растворов растворитель удобно обозначать подстрочным индексом w. Поскольку изменение химического потенциала в зависимости от состава раствора представляет значительно больший интерес, чем его абсолютное значение, обычно пользуются разностью между абсолютным значением химического потенциала и значением его в некотором образом выбранном стандартном состоянии. Стандартное состояние обозначается нулевым надстрочным знаком, например $\overline{G}_A^0$, $\overline{G}_B^0$. Выбор стандартного состояния совершенно произволен. В качестве стандартного состояния можно взять как чистый компонент или насыщенный раствор, так и раствор гипотетического состава. Например, для жидкой смеси неэлектролитов в качестве стандартного состояния для каждого компонента выбирают состояние чистого вещества. При таком выборе сохраняется симметрия между двумя компонентами, необходимая при изучении подобных систем.

В случае растворов электролитов стандартным состоянием, от которого отсчитывается свободная энергия растворителя, всегда служит чистый растворитель при той же температуре и давлении. Тогда активность растворителя a_A определяется соотношением

$$\overline{G}_A - \overline{G}_A^0 = \boldsymbol{R}T \ln a_A. \tag{2.2}$$

Чистый растворитель может находиться в равновесии со своим паром при давлении p_A^0. Раствор будет в равновесии с паром растворителя при парциальном давлении p_A. Рассматривая пар как идеальный газ, имеем:

$$\overline{G}_A^0 = \overline{G}_A^0(v) + \boldsymbol{R}T \ln p_A^0$$

и (2.3)

$$\overline{G}_A = \overline{G}_A^0(v) + \boldsymbol{R}T \ln p_A,$$

где $\overline{G}_A^0(v)$ — моляльная свободная энергия пара в стандартном состоянии (давление 1 *атм* при температуре T).

Из (2.2) и (2.3) следует, что

$$a_A = p_A/p_A^0.$$

Строго говоря, отношение p_A/p_A^0 следует заменить отношением фугативностей p_A^*/p_A^{*0}. Однако давление паров чаще всего используемых растворов электролитов таково, что разница между отношением давлений и фугативностей совершенно несущественна. (Не следует думать, что пар настолько слабо отклоняется от идеальности, что $p = p^*$; в действительности давления паров раствора и растворителя всегда близки по величине, так что поправки для растворов и растворителя практически совпадают.)

Однако в случае растворов электролитов выбор в качестве стандартного состояния чистого растворенного вещества мало пригоден, так как по свойствам это вещество обычно существенно отличается от раствора. Стандартным состоянием в таких случаях служит некий гипотетический раствор. Аналогично обстоит дело при вычислении свободной энергии газов, когда в качестве стандартного выбирается состояние идеального газа при давлении 1 *атм* (единица измерения давления, конечно, несущественна). Понятие идеального газа, разумеется, является гипотетическим. Для электролитов стандартным состоянием является состояние гипотетического раствора единичной концентрации, измеренной в определенной шкале, с температурой и давлением, равным температуре и давлению исходного раствора. Свойства этого гипотетического раствора мы установим ниже. Химический потенциал стандартного состояния определяется принятой нами шкалой концентраций. Обычно используются следующие шкалы:

1. Моляльная шкала (m — число молей растворенного вещества на 1 *кг* растворителя).

2. Молярная шкала (c — число молей растворенного вещества на 1 *л* раствора).

3. Шкала мольной доли (N_B — число молей растворенного вещества, поделенное на полное число молей в системе). Чтобы подчеркнуть зависимость активности и свободной энергии стандартного состояния от выбора шкалы, мы можем пользоваться индексами m, c, N, заключенными в скобки:

$$\begin{aligned}\overline{G}_B &= \overline{G}^0_B(m) + \boldsymbol{R}T\ln a_B(m) = \\ &= \overline{G}^0_B(c) + \boldsymbol{R}T\ln a_B(c) = \\ &= \overline{G}^0_B(N) + \boldsymbol{R}T\ln a_B(N).\end{aligned} \tag{2.4}$$

Следует отметить, что состав раствора, его температура и давление однозначно определяют величину $\overline{G}_B$.

При этом предполагается, что расчет числа молей растворенного вещества всегда относится к безводному веществу. Пока мы не установили свойств стандартных состояний, уравнения (2.4) остаются не более чем определениями. Раньше, чем это сделать, выделим из активностей a_B части, относящиеся к отдельным ионам и концентрациям, измеренным в определенной шкале. Желательно было бы выразить химический потенциал растворенного вещества как целого через сумму величин, относящихся к отдельным ионным компонентам. Однако следует помнить, что понятие химического потенциала ионов данного сорта является математической фикцией. Эту величину можно определить уравнением

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_A,\, n_j,\, T,\, P}, \tag{2.5}$$

где i относится к ионам одного сорта, а A и j относятся к растворителю и другим ионам соответственно. Операция, описываемая уравнением (2.5), физически неосуществима, так как она подразумевает добавление к раствору ионов только одного сорта. Если бы такой процесс даже и был выполним, он бы привел к огромному росту энергии раствора за счет собственной энергии введенного электрического заряда [1].

Этот эффект мы не станем рассматривать, так как он зависит от формы данной части раствора. Изменение собственной энергии компенсируется добавлением эквивалентного количества противоположно заряженных ионов. В результате свободная энергия системы изменяется лишь вследствие добавления некоторого количества электронейтрального вещества согласно уравнению (2.1). Таким образом, мы можем обсуждать изменение свободной энергии под действием добавления ионов только одного сорта при условии, что эффекты собственной энергии не принимаются во внимание, а в конечные формулы входят электрически эквивалентные количества катионов и анионов. Тогда для ионов сорта i можно написать:

$$\overline{G}_i = \overline{G}_i^0 + RT \ln a_i. \tag{2.6}$$

Пусть один моль электролита дает в ионизированном состоянии ν_1 молей катионов валентности z_1 и ν_2 молей анионов валентности z_2. Из условия электронейтральности имеем:

$$\nu_1 |z_1| = \nu_2 |z_2| = -\nu_2 z_2,$$

а также

$$\overline{G}_B = \nu_1 \overline{G}_1 + \nu_2 \overline{G}_2, \qquad \overline{G}_B^0 = \nu_1 \overline{G}_1^0 + \nu_2 \overline{G}_2^0. \tag{2.7}$$

Из (2.4), (2.6) и (2.7) получаем:

$$a_B = a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}. \tag{2.8}$$

Формула (2.8) остается в силе для любой концентрационной шкалы, если соответствующим образом изменить значения активностей.

Для ионов каждого сорта мы введем понятие «коэффициента активности» как величины, получаемой в результате деления активностей ионов a_1 или a_2 на концентрацию ионов в соответствующей шкале, а именно:

$$\begin{aligned} &\text{моляльная шкала:} && a_1(m) = \gamma_1 m_1; \\ &\text{молярная шкала:} && a_1(c) = y_1 c_1; \\ &\text{шкала мольной доли:} && a_1(N) = f_1 N_1, \end{aligned} \tag{2.9}$$

где γ, y и f называются соответственно моляльным, молярным и рациональным коэффициентами активности. Активность в шкале мольной доли, а следовательно и f, безразмерны. Обычно γ и y также рассматривают как безразмерные величины, приписывая $a(m)$ и $a(c)$ размерности моляльности и молярности соответственно. Вследствие этого произвольные постоянные $\overline{G}^0(m)$ и $\overline{G}^0(c)$ содержат члены размерности

$RT \ln$ (*моль·кг*$^{-1}$) и $RT \ln$ (*моль·л*$^{-1}$). При вычислениях это не вызывает затруднений. Концентрации ионов связаны с концентрацией электролита как целого простыми соотношениями:

$$\begin{aligned} m_1 &= \nu_1 m, \\ c_1 &= \nu_1 c, \\ N_1 &= \nu_1 N_B^*. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Аналогичные соотношения справедливы для анионов.

Используя (2.9) и (2.10), преобразуем уравнение (2.8):

$$a_B(m) = \left(\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2}\right) m^{\nu} \gamma_1^{\nu_1}\gamma_2^{\nu_2}. \tag{2.11}$$

Для других концентрационных шкал получаются идентичные формулы. Символом $\nu (\nu = \nu_1 + \nu_2)$ обозначено полное число молей ионов, возникающих из одного моля электролита.

Коэффициенты активности ионов входят в (2.11) в виде сомножителей, показатели степени которых удовлетворяют условию электронейтральности. Чтобы упростить выражение (2.11), введем «средний коэффициент активности иона», согласно равенству

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_1^{\nu_1}\gamma_2^{\nu_2}. \tag{2.12}$$

В результате уравнение (2.11) приобретает вид

$$a_B(m) = \left(\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2}\right)\left(m\gamma_{\pm}\right)^{\nu} = \left(Qm\gamma_{\pm}\right)^{\nu}, \tag{2.13}$$

где через Q, как обычно, обозначена величина $\left(\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2}\right)^{1/\nu}$. Среднюю активность $a_{\pm}$ можно также определить как $a_{\pm}^{\nu} = a_B$, а среднюю ионную моляльность $m_{\pm}$ как

$$m_{\pm}^{\nu} = \left(\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2}\right) m^{\nu}. \tag{2.14}$$

Эта громоздкая формула значительно упрощается при подстановке численных значений валентностей (см. приложение 2.1). Хотя здесь использована моляльная шкала, подобная же формула с теми же численными величинами применима и к другим шкалам.

Различные средние коэффициенты активности ионов $\gamma_{\pm}$, $y_{\pm}$, $f_{\pm}$ столь употребительны в теории растворов, что часто применяется сокращенный способ записи — γ, y и f без дополнительных индексов, если это не может привести к путанице.

Теперь мы можем приписать гипотетическим стандартным состояниям растворов электролитов свойства, которые сделают эти состояния весьма полезными.

Стандартное состояние в каждой концентрационной шкале выбирается таким образом, что средний ионный коэффициент активности в этой шкале стремится к единице при стремлении концентрации к нулю. Это остается в силе при любой температуре и любом давлении.

В стандартном состоянии по определению $\overline{G}_B = \overline{G}_B^0$; отсюда согласно уравнению (2.4) $a_B = 1$, т. е. в стандартном состоянии активность растворенного вещества равна единице. Однако *такое состояние реального раствора, в котором активность растворенного вещества равна единице, не является стандартным состоянием.* Например, средний моляльный коэффициент активности 1,734 *м* раствора хлорида калия при 25° равен 0,577, так что его активность равна:

$$a_B = (1{,}734 \times 0{,}577)^2 = 1{,}000.$$

Это состояние *не является* стандартным для хлорида калия в моляльной шкале. Равенство активности единице случайно. При другой температуре активность раствора такого состава будет отлична от единицы. Здесь уместна аналогия с газом, состояние которого при определенной температуре и давлении может точно описываться уравнением $PV = \boldsymbol{R}T$. Однако это не делает газ идеальным. Для газов в качестве стандартного выбирается состояние гипотетического (идеального) газа при давлении в одну атмосферу. Аналогично для растворов электролитов в качестве стандартного выбирают состояние гипотетического раствора с равной единице «средней моляльностью». Если используется иная шкала, то единице равна средняя молярность или мольная доля. Этот гипотетический раствор также является «идеальным» в том смысле, что средний коэффициент активности иона равен единице при всех температурах и давлениях. Такой раствор часто называют «гипотетическим моляльным раствором», хотя, как отмечалось выше, правильнее называть его «гипотетическим *средним* моляльным раствором». К стандартным состояниям в молярной шкале и в шкале мольной доли применимы выражения — «гипотетический средний молярный раствор» и «раствор с гипотетической средней мольной долей, равной единице» соответственно.

Следует избегать ошибочного представления о стандартном состоянии как растворе с бесконечным разбавлением. При бесконечном разбавлении коэффициент активности, разумеется, равен единице, как и в стандартном состоянии. Однако парциальная моляльная свободная энергия, которая содержит член с логарифмом концентрации, обращается при бесконечном разбавлении в отрицательную бесконечность. Ниже будет показано, что парциальное моляльное теплосодержание, теплоемкость и объем растворенного вещества в гипотетическом стандартном состоянии равны соответствующим величинам при бесконечном разбавлении.

Осмотические коэффициенты

Активность воды в 2*м* растворе хлорида калия при 25° равна 0,9364. Так как мольная доля воды составляет 0,9328, рациональный коэффициент активности воды равен $f_A = 1{,}004$. Эта величина не указывает на значительное отклонение от идеальности, которое следует из значения коэффициента активности растворенного вещества $f_\pm = 0{,}614$. Разбиение активности растворителя на концентрацию и коэффициент активности обычно не дает ничего нового. Вместо этого мы определим осмотический коэффициент в разных шкалах следующим образом:

1. «Рациональный» коэффициент g определяется соотношением

$$\ln a_A = g \ln N_A = -g \ln\left(1 + \frac{\nu m W_A}{1000}\right), \qquad (2.15)$$

где W_A — молекулярный вес растворителя. Разлагая в ряд, получаем:

$$\ln a_A = -g\left[\frac{\nu m W_A}{1000} - \frac{1}{2}\left(\frac{\nu m W_A}{1000}\right)^2 + \ \ldots\right].$$

2. Моляльный осмотический коэффициент φ определяется соотношением

$$\ln a_A = -\frac{\nu m W_A}{1000}\varphi. \qquad (2.16)$$

Таким образом, для 2*м* раствора хлорида калия $g = 0{,}944$ и $\varphi = 0{,}912$. Уравнение (2.16) сохраняет силу и для раствора, состоящего из нескольких компонентов, при условии, что член νm в определении φ заменен суммой по всем растворенным веществам.

Осмотическое давление раствора Π с хорошим приближением выражается формулой

$$-\ln a_A = \frac{\Pi \overline{V}_A}{RT} = -g \ln N_A = \frac{\nu m W_A}{1000}\varphi, \qquad (2.17)$$

где $\overline{V}_A$ — парциальный моляльный объем растворителя. Для разбавленного раствора (2.17) можно представить приближенно в виде

$$\Pi \approx g\boldsymbol{R}T\,\frac{\nu m W_A}{1000\overline{V}_A} \approx \nu g\boldsymbol{R}Tc.$$

Следовательно, осмотический коэффициент связан с коэффициентом Вант-Гоффа i из классической теории растворов соотношением $\nu g \approx i$. Моляльный осмотический коэффициент более точно выражается через осмотическое давление формулой

$$\Pi = \frac{\nu \boldsymbol{R}TW_A}{1000\overline{V}_A}\,\varphi m.$$

Связь между коэффициентами активности в различных шкалах

Часто приходится преобразовывать коэффициенты активности из одной шкалы в другую. Легко получить необходимые соотношения из исходных определений, если учесть, что величина $\overline{G}_B$ одинакова в разных шкалах. В качестве примера ниже выводится соотношение между коэффициентами активности в моляльной и молярной шкалах. Другие соотношения, которые получаются аналогичным способом, приводятся без доказательства. Мы имеем:

$$\begin{aligned}\overline{G}_B &= \overline{G}{}^0_B(m) + \boldsymbol{R}T\ln a_B(m) = \\ &= \overline{G}{}^0_B(c) + \boldsymbol{R}T\ln a_B(c),\end{aligned} \tag{2.4}$$

а также

$$\begin{aligned}a_B(m) &= Q^\nu (m\gamma_\pm)^\nu, \\ a_B(c) &= Q^\nu (cy_\pm)^\nu,\end{aligned} \tag{2.13}$$

где Q — числовой коэффициент, приведенный в приложении 2.1 для соединений разной валентности. Отсюда

$$\overline{G}{}^0_B(m) + \nu\boldsymbol{R}T\ln m + \nu\boldsymbol{R}T\ln\gamma_\pm = \overline{G}{}^0_B(c) + \nu\boldsymbol{R}T\ln c + \nu\boldsymbol{R}T\ln y_\pm$$

и

$$\ln\gamma_\pm = \ln\frac{c}{m} + \ln y_\pm + \frac{\overline{G}{}^0_B(c) - \overline{G}{}^0_B(m)}{\nu\boldsymbol{R}T}. \tag{2.18}$$

Последний член в правой части при данной температуре и давлении постоянен и вычисляется с использованием свойств стандартного состояния: $c \to 0$, $m \to 0$, $\gamma_\pm \to 1$, $y_\pm \to 1$. Кроме того, из определения моляльности и молярности следует, что при $c \to 0$, $\frac{c}{m} \to d_0$, где d_0 — плотность чистого растворителя. Следовательно, при $c \to 0$ уравнение (2.18) приводит к условию:

$$\ln d_0 + \frac{\overline{G}_B^0(c) - \overline{G}_B^0(m)}{RT} = 0,$$

так что можно переписать (2.18) в виде

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \frac{c}{m} + \ln y_{\pm} - \ln d_0$$

или

$$\gamma_{\pm} = \frac{c y_{\pm}}{m d_0}. \tag{2.19}$$

Это и есть искомое соотношение. Если величина $^c/_m$ неизвестна, ее можно выразить через плотность раствора d при помощи одного из уравнений

$$c = \frac{md}{1 + 0{,}001 m W_B} \quad \text{или} \quad m = \frac{c}{d - 0{,}001 c W_B}, \tag{2.20}$$

где W_B — молекулярный вес растворенного вещества.

При рассмотрении растворенного электролита как целого введение понятий моляльности и молярности не вызывает затруднений. Определение мольной доли вещества как целого связано с логическими трудностями. Если мы определим мольную долю как отношение полного числа растворенных частиц (ионов) к суммарному числу ионов и молекул растворителя, то придем к формуле

$$N_B = \frac{\nu m}{\nu m + 1000/W_A}, \tag{2.21$'$}$$

где m — моляльность растворенного вещества, W_A — молекулярный вес растворителя. Если в качестве мольной доли взять отношение формульного веса растворенного вещества к сумме формульных весов растворенных ионов и растворителя, мы придем к иному соотношению

$$N_B = \frac{m}{\nu m + 1000/W_A}. \tag{2.21}$$

Эта разница несущественна, так как соотношение между рациональным коэффициентом активности и коэффициентами в других шкалах не зависит от определения N_B.

Остановимся на определении (2.21), преимущество которого состоит в близком сходстве с уравнениями (2.10) и (2.14) для других шкал. Определение (2.21) обеспечивает применимость числового коэффициента из приложения 2.1 к шкале мольной доли. Выбор определения (2.21) означает, что именно величина $(N_A + \nu N_B)$, а не $(N_A + N_B)$ равна единице. Введение понятия мольной доли ионов каждого сорта, а также средней мольной доли ионов не встречает затруднений и совместимо с определением (2.21).

Соотношения между коэффициентами активности трех типов приведены ниже:

$$\begin{aligned} f_{\pm} &= \gamma_{\pm}(1 + 0{,}001\nu W_A m), \\ f_{\pm} &= y_{\pm}\frac{d + 0{,}001c(\nu W_A - W_B)}{d_0}, \\ \gamma_{\pm} &= \frac{d - 0{,}001cW_B}{d_0} y_{\pm} = \frac{c}{md_0} y_{\pm}, \\ y_{\pm} &= (1 + 0{,}001mW_B)\frac{d_0}{d}\gamma_{\pm} = \frac{md_0}{c}\gamma_{\pm}, \end{aligned} \tag{2.22}$$

где ν — число молей ионов, образованных при ионизации одного моля растворяемого вещества; W_A — молекулярный вес растворителя; W_B — молекулярный вес растворенного вещества; d — плотность раствора; d_0 — плотность чистого растворителя; m — число молей растворенного вещества на килограмм растворителя; c — число молей растворенного вещества на литр раствора; $f_{\pm}$, $\gamma_{\pm}$, $y_{\pm}$ — средние рациональный, моляльный и молярный коэффициенты активности соответственно.

Можно показать, что для каждого из растворенных веществ в случае раствора, содержащего более одного электролита, справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} f_{\pm} &= \gamma_{\pm}\left(1 + 0{,}001 W_A \sum \nu m\right), \\ f_{\pm} &= y_{\pm}\frac{d + 0{,}001\left(W_A \sum \nu c - \sum c W_B\right)}{d_0}, \\ \gamma_{\pm} &= \frac{d - 0{,}001 \sum c W_B}{d_0} y_{\pm} = \frac{c}{md_0} y_{\pm}, \\ y_{\pm} &= \left(1 + 0{,}001 \sum m W_B\right)\frac{d_0}{d}\gamma_{\pm} = \frac{md_0}{c}\gamma_{\pm}. \end{aligned} \tag{2.23}$$

Суммирование ведется по всем растворенным веществам. В случае растворителя, состоящего из весовой фракции x с молекулярным весом $W_{A'}$ и фракции $(1 - x)$ с молекулярным весом $W_{A''}$, величину W_A в приведенных выше формулах следует заменить следующим выражением:

$$\left(\frac{x}{W_{A'}}+\frac{1-x}{W_{A''}}\right)^{-1}.$$

Соотношение между двумя осмотическими коэффициентами имеет вид

$$g\ln N_A=-\frac{\nu m W_A}{1000}\varphi.$$

Чаще приходится пользоваться приближенным выражением

$$\varphi\approx g\left(1-\frac{1}{2}\frac{\nu m W_A}{1000}\right).$$

Это приближение для 2 *м* хлорида калия ($\varphi = 0{,}912$ при 25°) дает $g = 0{,}946_0$ вместо точного значения $g = 0{,}944_4$, а для 4,8 *м* ($\varphi = 0{,}988$) $g = 1{,}081$ вместо $g = 1{,}071$.

Уравнение Гиббса — Дюгема

Химический потенциал определяется как частная производная свободной энергии Гиббса по числу молей. Поэтому уравнение Гиббса — Дюгема можно записать в виде

$$S\mathrm{d}T-V\mathrm{d}P+\sum n_i\mathrm{d}\overline{G}_i=0,$$

где через n_i обозначено число молей i-го компонента, а суммирование проводится и по растворителю и по растворенным веществам. В частном случае систем, находящихся при постоянных температуре и давлении, уравнение Гиббса — Дюгема упрощается:

$$n_A\,\mathrm{d}\overline{G}_A+n_B\,\mathrm{d}\overline{G}_B+n_C\,\mathrm{d}\overline{G}_C+\ldots=0.$$

Если раствор содержит одно растворенное вещество, то в сумме остаются только два члена

$$n_A\,\mathrm{d}\overline{G}_A=-n_B\,\mathrm{d}\overline{G}_B. \qquad (2.24)$$

Умножая уравнение (2.24) на ($1000/W_A n_A$), получаем

$$(1000/W_A)\,\mathrm{d}\overline{G}_A=-m\,\mathrm{d}\overline{G}_B. \qquad (2.25)$$

Наряду с этим

$$N_A\,\mathrm{d}\overline{G}_A=-N_B\,\mathrm{d}\overline{G}_B.$$

Эти важные результаты справедливы не только для химического потенциала, но и для всех парциальных моляльных величин, таких как парциальный моляльный объем, энтропия, теплосодержание и др.

Измеряя парциальную моляльную свободную энергию растворителя в некоторой области концентраций, можно найти свободную энергию растворенного вещества при помощи уравнения (2.25). Далее будет показано, что существует много способов измерения парциальной свободной энергии. Вопросы интегрирования уравнений (2.25), которые связаны с некоторыми трудностями, будут обсуждаться в последующих главах. Можно, напротив, измерять свободную энергию растворенного вещества, определяя соответствующую величину для растворителя из уравнения (2.25). Для водных растворов электролитов из уравнений (2.2), (2.4), (2.13) и (2.25) следует:

$$-55{,}51\,\mathrm{d}\ln a_W = m\,\mathrm{d}\bar{G}_B/(\boldsymbol{R}T) = \nu m\,\mathrm{d}\ln(\gamma_\pm m). \qquad (2.26)$$

Это выражение, приведенное к виду уравнения Гиббса — Дюгема, будет неоднократно использовано в последующем изложении. Уравнение (2.26) легко преобразовать к виду

$$(\varphi-1)\frac{\mathrm{d}m}{m}+\mathrm{d}\varphi=\mathrm{d}\ln\gamma,$$

если воспользоваться определением

$$\nu m\varphi = -55{,}51\ln a_W. \qquad (2.16)$$

Проинтегрируем (2.26), учитывая, что φ обращается в единицу при бесконечном разбавлении:

$$\ln\gamma=(\varphi-1)+\int_0^m(\varphi-1)\,\mathrm{d}\ln m, \qquad (2.27)$$

или

$$\nu m\varphi=-55{,}51\ln a_W=\int_0^m \nu m\,\mathrm{d}\ln(\gamma m),$$

откуда

$$\varphi=1+\frac{1}{m}\int_0^m m\,\mathrm{d}\ln\gamma. \qquad (2.28)$$

Если коэффициент активности может быть представлен в виде (см. гл. 9)

$$-\ln\gamma=\frac{\alpha\sqrt{m}}{1+\beta\sqrt{m}},$$

то

$$1-\varphi=\frac{\alpha\sqrt{m}}{3}\,\sigma(\beta\sqrt{m}),$$

где

$$\sigma(x)=\frac{3}{x^3}\,[(1+x)-2\ln(1+x)-1/(1+x)].$$

Функция $\sigma(x)$ протабулирована в приложении 2.2.

Связь между коэффициентом активности и парциальными моляльными величинами: теплосодержанием, теплоемкостью и объемом

Парциальное моляльное теплосодержание растворенного вещества в растворе определяется уравнением

$$\overline{H}_B=-T^2\cdot\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{G}_B}{T}\right), \tag{2.29}$$

где производная вычисляется при постоянных давлении и составе. Из определения коэффициента активности электролита в моляльной шкале следует:

$$\overline{G}_B=\overline{G}_B^0+\boldsymbol{R}T\ln a_B=\overline{G}_B^0+\nu\boldsymbol{R}T\ln Q+\nu\boldsymbol{R}T\ln m+\nu\boldsymbol{R}T\ln\gamma_{\pm},$$

где через Q обозначен числовой коэффициент, приведенный в приложении 2.1.

Отсюда

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{G}_B}{T}\right)_{m,P}=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{G}_B^0}{T}\right)_P+\nu\boldsymbol{R}\left(\frac{\partial\ln\gamma_{\pm}}{\partial T}\right)_{m,P},$$

$$\overline{H}_B=\overline{H}_B^0-\nu\boldsymbol{R}T^2\left(\frac{\partial\ln\gamma_{\pm}}{\partial T}\right)_{m,P}, \tag{2.30}$$

где через $\overline{H}_B^0$ обозначено парциальное моляльное теплосодержание в стандартном состоянии. При бесконечном разбавлении $\gamma_{\pm}=1$ при любой температуре. Следовательно,

$$\overline{H}_B^{\infty}=\overline{H}_B^0,$$

т. е. парциальное моляльное теплосодержание имеет в стандартном состоянии то же значение, что и при бесконечном разбавлении. Часто пользуются относительным парциальным моляльным теплосодержанием, которое отсчитывается от соответствующей величины при бесконечном разбавлении. Относительное моляльное теплосодержание обозначается через $\overline{L}_B$:

$$\overline{L}_B = \overline{H}_B - \overline{H}_B^0$$

или

$$\overline{L}_B = -\nu \boldsymbol{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial T} \right)_{m,\,P}.$$

Коэффициент активности в этой формуле можно было бы выразить в шкале мольной доли. Однако эта шкала непригодна, так как состав раствора заданной молярности изменяется с температурой.

Следует заметить, что если мы выберем в качестве стандартного «реальное» состояние с такой средней моляльностью $m_\pm$ и с таким средним коэффициентом активности $\gamma_\pm$, что $m_\pm \gamma_\pm = 1$, т. е. состояние с единичной активностью, то выполнение дифференцирования по температуре при постоянном составе было бы невозможно, так как состав этого реального стандартного раствора должен изменяться с температурой обратно тому, как изменяется $\gamma_\pm$.

Парциальная моляльная теплоемкость $\overline{C}_{(P)\,B}$ определяется как

$$\overline{C}_{(P)\,B} = \left(\frac{\partial \overline{H}_B}{\partial T} \right)_{m,\,P} = \overline{C}^0_{(P)\,B} - \nu \boldsymbol{R} \left(T^2 \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_\pm}{\partial T^2} + 2T \frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial T} \right)_{m,\,P}. \tag{2.31}$$

Как и в случае теплосодержания,

$$\overline{C}^\infty_{(P)\,B} = \overline{C}^0_{(P)\,B}.$$

Далее можно ввести понятие относительной парциальной моляльной теплоемкости $\overline{J}_B$ по аналогии с $\overline{L}_B$:

$$\overline{J}_B = \overline{C}_{(P)\,B} - \overline{C}^0_{P\,(B)}. \tag{2.32}$$

Связь между парциальным моляльным объемом растворенного вещества и коэффициентом активности имеет меньшее значение, так как давление редко отличается от атмосферного. Имеем:

$$\overline{V}_B = \left(\frac{\partial \overline{G}_B}{\partial P} \right)_{m,\,T} = \left(\frac{\partial \overline{G}^0_B}{\partial P} \right)_T + \nu \boldsymbol{R} T \left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial P} \right)_{m,\,T} =$$

$$= \overline{V}^0_B + \nu \boldsymbol{R} T \left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial P} \right)_{m,\,T}, \tag{2.33}$$

где через $\overline{V}^0_B$ обозначен парциальный моляльный объем в стандартном состоянии, равный парциальному моляльному объему при бесконечном разбавлении $\overline{V}_B^{\infty}$. Последнее следует из того, что в стандартном состоянии, по определению, $\gamma_\pm \to 1$ при $m \longrightarrow 0$ для любых давлений и температур.

Для определения $\overline{V}_B$ формулой (2.33) не пользуются, так как значительно проще находить парциальный моляльный объем из измерений плотности. Формулы (2.30) и (2.31) часто используются для вычисления теплосодержания и теплоемкости по измерениям электродвижущей силы, а также для определения коэффициентов активности при определенной температуре, если известны их значения при другой температуре.

Аналогичные соотношения для растворителя обычно выражают через его активность a_A:

$$\overline{H}_A = \overline{H}_A^0 - \boldsymbol{R}T^2\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right)_{m,\,P}, \tag{2.34}$$

$$\overline{C}_{(P)\,A} = \overline{C}_{(P)\,A}^0 - \boldsymbol{R}\left[T^2\frac{\partial^2 \ln a_A}{\partial T^2} + 2T\,\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right]_{m,\,P}, \tag{2.35}$$

$$\overline{V}_A = \overline{V}_A^0 + \boldsymbol{R}T\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial P}\right)_{m,\,T}. \tag{2.36*}$$

Смысл величин $\overline{H}_A^0$, $\overline{C}_{(P)\,A}^0$ и $\overline{V}_A^0$ очевиден, так как стандартным состоянием является чистый растворитель.

Поскольку

$$\overline{G}_B = \overline{G}_B^0 + \boldsymbol{R}T\ln(Qm)^\nu + \nu\boldsymbol{R}T\ln\gamma_\pm,$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_B}{\partial T}\right)_{m,\,P} = \left(\frac{\partial \overline{G}_B^0}{\partial T}\right)_P + \nu\boldsymbol{R}\ln(Qm\gamma_\pm) + \nu\boldsymbol{R}T\left(\frac{\partial \ln\gamma_\pm}{\partial T}\right)_{m,\,P},$$

парциальная моляльная энтропия

$$\overline{S}_B = \overline{S}_B^0 - \nu\boldsymbol{R}\ln(Qm\gamma_\pm) - \nu\boldsymbol{R}T\left(\frac{\partial \ln\gamma_\pm}{\partial T}\right)_{m,\,P}. \tag{2.37}$$

Из этой формулы следует, что парциальная моляльная энтропия растворенного вещества по мере разбавления стремится к бесконечности, и $\overline{S}_B^{\infty}$ не совпадает с $\overline{S}_B^0$. Таким образом, ни значения химического потенциала, ни значения парциальной моляльной энтропии при бесконечном разбавлении не совпадают со значениями этих величин в стандартном состоянии. Химический потенциал растворенного вещества, как и химический потенциал идеального газа ($\overline{G} = \overline{G}^0 +$

* Для вычисления парциального моляльного объема растворителя по данным о плотности используется формула $\overline{V}_A = W_A \Big/ \left(\mathrm{d} - c\,\dfrac{\partial d}{\partial c}\right)$.

$+RT \ln P$), стремится к $-\infty$, в то время как парциальная моляльная энтропия стремится к $+\infty$. Однако из химического потенциала и из парциальной моляльной энтропии можно выделить члены, принимающие одинаковые значения при бесконечном разбавлении и в стандартном состоянии. Так, выражение $RT \ln \gamma_\pm$ в химическом потенциале соответствует учету неидеальности и обращается в нуль как при бесконечном разбавлении, так и в гипотетическом стандартном состоянии с единичной моляльностью.

Может вызвать некоторые трудности определение коэффициентов активности электролита, степень диссоциации которого по-разному оценивается с различных точек зрения. Необходимо выяснить, как связаны между собой коэффициенты активности, вычисленные с использованием различных предположений о степени диссоциации электролита. Рассмотрим систему, состоящую из одного килограмма растворителя и m молей растворенного вещества, полностью диссоциированного на $m_1 = \nu_1 m$ катионов и $m_2 = \nu_2 m$ анионов. Полная свободная энергия системы равна:

$$G = \frac{1000}{W_A} \overline{G}_A + \nu_1 m \overline{G}_1 + \nu_2 m \overline{G}_2.$$

Мы можем, однако, предположить, что из простых ионов в растворе образуются «агрегаты» (промежуточные ионы, нейтральные молекулы или комплексные ионы). Пусть формула растворенного вещества записывается в виде $M_{\nu_1}X_{\nu_2}$, а формула агрегата — в виде $M_{n_1}X_{n_2}$. Обозначим долю катионов, образующих агрегаты, через $(1-\alpha)$. Тогда мы получим следующие выражения для концентраций:

$$\text{катионы:} \quad m_1' = \alpha\nu_1 m;$$

$$\text{анионы:} \quad m_2' = \left[\nu_2 - (1-\alpha)\frac{n_2\nu_1}{n_1}\right] m;$$

$$\text{агрегаты:} \quad m_{12} = (1-\alpha)\frac{\nu_1}{n_1} m.$$

Вводя обозначения со штрихом, мы хотели обратить внимание на то, что смысл некоторых величин меняется в зависимости от того, считаем ли мы электролит полностью или частично диссоциированным.

Полная свободная энергия

$$G = \frac{1000}{W_A} \overline{G}_A + \alpha\nu_1 m \overline{G}_1' + \left[\nu_2 - (1-\alpha)\frac{n_2\nu_1}{n_1}\right] m \overline{G}_2' + (1-\alpha)\frac{\nu_1}{n_1} m \overline{G}_{12}'$$

и химический потенциал растворителя не зависят от конкретных представлений о природе диссоциации. Следовательно,

$$\nu_1\overline{G}_1+\nu_2\overline{G}_2=\alpha\nu_1\overline{G}_1'+\left[\nu_2-(1-\alpha)\frac{n_2\nu_1}{n_1}\right]\overline{G}_2'+(1-\alpha)\frac{\nu_1}{n_1}\overline{G}_{12}'. \quad (2.38)$$

Поскольку ионы находятся в равновесии с агрегатами,

$$\overline{G}_{12}'=n_1\overline{G}_1'+n_2\overline{G}_2' \quad (2.39)$$

и, следовательно,

$$\nu_1\overline{G}_1+\nu_2\overline{G}_2=\nu_1\overline{G}_1'+\nu_2\overline{G}_2'.$$

Выражая химические потенциалы через моляльные коэффициенты активности, получаем

$$\nu_1\overline{G}_1^0+\nu_2\overline{G}_2^0+RT(\nu_1\ln\gamma_1m_1+\nu_2\ln\gamma_2m_2)=$$
$$=\nu_1\overline{G}_1'^0+\nu_2\overline{G}_2'^0+RT(\nu_1\ln\gamma_1'm_1'+\nu_2\ln\gamma_2'm_2').$$

Поскольку $\overline{G}_1^0$ и $\overline{G}_1'^0$ относятся к одному и тому же гипотетическому моляльному раствору ионов, они тождественно равны. Следовательно,

$$(\gamma_1m_1)^{\nu_1}(\gamma_2m_2)^{\nu_2}=(\gamma_1'm_1')^{\nu_1}(\gamma_2'm_2')^{\nu_2},$$

или

$$(\gamma_1\nu_1m)^{\nu_1}(\gamma_2\nu_2m)^{\nu_2}=(\gamma_1'\alpha\nu_1m)^{\nu_1}\left[\gamma_2'\left\{\nu_2-(1-\alpha)\frac{n_2\nu_1}{n_1}\right\}m\right]^{\nu_2},$$

или, наконец,

$$\gamma_\pm^\nu=\alpha^{\nu_1}\left[1-(1-\alpha)\frac{n_2\nu_1}{n_1\nu_2}\right]^{\nu_2}\gamma_\pm'^\nu.$$

Исследование этого общего случая очень трудоемко, однако формулы значительно упрощаются, если агрегаты электронейтральны, т. е. если $n_2\nu_1=n_1\nu_2$. (Еще проще случай, когда $n_1=\nu_1$, $n_2=\nu_2$, т. е. агрегат $M_{n_1}X_{n_2}$ по составу совпадает с молекулой $M_{\nu_1}X_{\nu_2}$.) При условии электронейтральности имеем

$$\gamma_\pm=\alpha\gamma_\pm'. \quad (2.40)$$

Это соотношение будет широко использоваться в дальнейшем. Можно получить из экспериментальных данных стехиометрический коэффициент активности бинарного электролита $\gamma_\pm$, предполагая электролит полностью диссоциированным. Если у нас есть основания предполагать, что электролит в действительности диссоциирован лишь в степени α, то система лучше описывается средним ионным коэффициентом активности $\gamma_\pm'$, который выражается через измеримую величину $\gamma_\pm$ простым соотношением (2.40). Если $n_1 = \nu_1$ и $n_2 = \nu_2$, уравнения (2.38) и (2.39) дают

$$\nu_1\overline{G}_1 + \nu_2\overline{G}_2 = \nu_1\overline{G}_1' + \nu_2\overline{G}_2' = \overline{G}_{12}'.$$

Вводя моляльные коэффициенты активности и константу диссоциации в моляльной шкале

$$\overline{G}_{12}'^0 - n_1\overline{G}_1'^0 - n_2\overline{G}_2'^0 = \boldsymbol{R}T\ln K_m,$$

получаем

$$(\gamma_\pm m_\pm)^\nu = (\gamma_\pm' m_\pm')^\nu = K_m\gamma_{12}' m_{12}'.$$

В других шкалах справедливы аналогичные соотношения:

$$(f_\pm N_\pm)^\nu = (f_\pm' N_\pm')^\nu = K_N f_{12}' N_{12}',$$

$$(y_\pm c_\pm)^\nu = (y_\pm' c_\pm')^\nu = K_c y_{12}' c_{12}'.$$

Эти три константы диссоциации не равны одна другой, а связаны следующими соотношениями:

$$K_N = K_m\,(0{,}001\,W_A)^{\nu-1}, \tag{2.41}$$

и

$$K_c = K_m d_0^{\nu-1}. \tag{2.42}$$

Различие между ними существенно при рассмотрении слабых кислот. Например, константа диссоциации уксусной кислоты при 25° равна $1{,}753\cdot10^{-5}$ и $1{,}758\cdot10^{-5}$ в молярной и моляльной шкалах соответственно. В неводных растворителях K_c может существенно отличаться от K_m.

Связь между изменением свободной энергии и потенциалом гальванического элемента

Рассмотрим гальванический элемент, работающий обратимо при постоянных давлении и температуре. Примером может служить следующая цепь:

$$H_2\ (1\ \textit{атм})\,|\,HCl\,|\,AgCl,\ Ag.$$

Такая запись означает, что в качестве электролита взята соляная кислота данной концентрации, а электродами служат водородный электрод (платинированная платина, окруженная пузырьками водорода) и слой хлорида серебра, осажденный на серебряную основу (удобная замена для хлорного электрода, с которым труднее работать). В элементе идет самопроизвольная реакция

$$\frac{1}{2}H_2 + AgCl \longrightarrow Ag + HCl.$$

Если элемент используется как источник тока, то на левом электроде молекула газообразного водорода переходит в раствор в виде ионов водорода, а на правом электроде происходит разложение хлорида серебра с образованием ионов хлора. Ионы водорода перемещаются слева направо, а ионы хлора — справа налево. Во внешней цепи справа налево течет «положительный» ток и потенциал правого электрода выше потенциала левого. Если электролитом служит 0,1 *м* раствор соляной кислоты при 25°, то потенциал такого элемента оказывается равным 0,3524 *в*. Чтобы элемент работал обратимо, его электродвижущая сила должна уравновешиваться противоположно направленной внешней электродвижущей силой, источником которой может служить потенциометр. Рассмотрим бесконечно малое отклонение от равновесия, которое выражается в бесконечно малом сдвиге реакции относительно равновесия и в прохождении бесконечно малого количества электричества δq, измеряемого в кулонах. Если обозначить через ΔG *увеличение* свободной энергии всех составляющих цепи, то при прохождении n *фарадей* электричества получим

$$\Delta G = \overline{G}^0_{Ag} + \overline{G}_{HCl} - \frac{1}{2}\overline{G}^0_{H_2} - \overline{G}^0_{AgCl},$$

где $n = 1$. Чтобы реакция шла самопроизвольно, ΔG должно быть отрицательным, т. е. свободная энергия должна убывать. При обратимом переносе через цепь бесконечно малого количества электричества совершается электрическая работа $E\delta q$, которая равна величине $-\Delta G\frac{\delta q}{nF}$, откуда

$$-\Delta G = nEF.$$

Это важное уравнение служит для определения потенциала обратимого элемента.

Удобно изображать гальванический элемент таким образом, чтобы положительный ток в случае самопроизвольной реакции был направлен слева направо внутри ячейки и справа налево во внешней цепи. При таком выборе значения потенциала будут положительными. Когда направление самопроизвольной реакции неизвестно, трудно предпочесть тот или иной способ начертания элемента. *Но при любом способе начертания под потенциалом элемента E следует понимать раз-*

ность потенциалов между правым и левым электродами. Если из опыта следует, что потенциал правого электрода ниже, чем потенциал левого, значит, согласно нашему определению, величина E отрицательна. Например, в элементе

$$\mathrm{Ag,\ AgCl}\,|\,0{,}1\ \mathrm{n\ HCl}\,|\,\mathrm{H_2}\ (\text{при } 25°)$$

следует приписать потенциалу значение $E = -0{,}3524$ *в*. Чтобы избежать путаницы, нужно всегда понимать под E разность потенциалов правого и левого электрода, имея в виду, что эта разность может принимать и отрицательные значения.

Стандартные потенциалы

Стандартным потенциалом называется потенциал такого элемента, в котором все вещества, участвующие в реакциях, находятся в стандартных состояниях. Стандартный потенциал элемента является функцией температуры и давления. Он зависит также от природы растворителя и от шкалы (моляльной, молярной, шкалы мольной доли), в которой определено стандартное состояние. Стандартный потенциал элемента $H_2|HCl|AgCl$, Ag с водой в качестве растворителя в молярной шкале составляет 0,2224 *в* при 25° и давлении в одну атмосферу. Принято считать стандартный потенциал водородного электрода равным нулю. Тогда стандартный потенциал электрода из хлорида серебра на серебряной основе будет равен 0,2224 *в*. Для стандартных потенциалов электродов применяется следующий способ записи: $Cl^-|AgCl$, Ag, $E° = 0{,}2224$ *в*.

Единицы электропроводности и ее размерность

Электрическое сопротивление обычно измеряют в абсолютных омах. 1 абсолютный ом равен 10^9 электромагнитных единиц сопротивления (вольт равен 10^8 электромагнитных единиц потенциала, а ампер — 10^{-1} электромагнитных единиц тока). В электромагнитной системе сопротивление имеет размерность $[LT^{-1}]$. Сопротивление однородного проводника прямо пропорционально его длине l и обратно пропорционально площади поперечного сечения A, т. е.

$$R = \rho l/A.$$

Коэффициент пропорциональности ρ называют удельным сопротивлением вещества при данной температуре. Очевидно, ρ имеет размерность сопротивления, умноженного на длину.

Единицей измерения ρ является 1 *ом·см*. В электромагнитной системе единиц размерность ρ — $[L^2T^{-1}]$. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью и обозначается K_{sp}:

$$K_{sp} = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{AR}.$$

В электромагнитной системе единиц K_{sp} обладает размерностью $[L^{-2}T]$.

В растворах электролитов электропроводность существенно зависит от концентрации. Поэтому удобно ввести новую величину Λ, разделив удельную электропроводность на концентрацию:

$$\Lambda = K_{sp}/c.$$

Если c измерена в молях на единицу объема (обычно на кубический сантиметр), то Λ выражает молярную электропроводность: если концентрация измерена в эквивалентах на единицу объема (обычно также на 1 $см^3$), то Λ приобретает смысл эквивалентной электропроводности, являющейся более полезной величиной. Ниже под Λ мы будем понимать эквивалентную электропроводность, если только специально не оговорено, что Λ — молярная электропроводность. В электромагнитной системе единиц Λ имеет размерность [экв.^{-1}LT] и обычно измеряется в $см^2 \cdot ом^{-1}$ $экв^{-1}$.

Полный ток возникает в результате движения разноименно заряженных ионов в противоположных направлениях. Поэтому можно представить эквивалентную электропроводность в виде суммы двух ионных электропроводностей:

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2. \tag{2.43}$$

При бесконечном разбавлении

$$\Lambda^0 = \lambda_1^0 + \lambda_2^0. \tag{2.44}$$

Согласно закону Кольрауша о независимой миграции ионов при бесконечном разбавлении, λ_1^0 зависит только от природы катиона, температуры и вязкости, но не зависит от λ_2^0. Соответственно λ_2^0 не зависит от природы катиона.

Связь между эквивалентной электропроводностью и абсолютной подвижностью иона

Движение изолированного тела описывается законом Ньютона, согласно которому

$$\text{сила} = \text{масса} \times \text{ускорение}.$$

При рассмотрении движения ионов обычно не возникает необходимости учитывать ускорения, по крайней мере до перехода к сильным или высокочастотным полям. Под действием поля ионы почти мгновенно ускоряются, однако движение это тормозится силами вязкого трения. Энергия, сообщенная ионам электрическим полем, диссипируется благодаря наличию вязкости. Далее ионы движутся с постоянной скоростью, которая прямо пропорциональна приложенному полю, если оно достаточно мало. Именно на этом основана применимость закона Ома к растворам электролитов, находящимся в слабом поле. Из этих же соображений следует, что электропроводность ионов не может быть связана с их массами простым соотношением. Например, между ионными электропроводностями ионов хлора и иода имеется лишь небольшая разница, в то время как масса иода в 4 раза больше массы хлора.

При рассмотрении движения в поле вязких сил удобно ввести понятие подвижности u. Подвижность определяется как предельная скорость, приобретаемая телом под действием силы, равной единице, т. е.

$$u = v/F.$$

Таким образом, абсолютная подвижность в системе C.G.S. равна скорости в сантиметрах в секунду, приобретаемой под действием силы в 1 *дин*. При рассмотрении движения ионов в качестве единицы силы обычно пользуются равным единице градиентом потенциала, действующим на ионный заряд. Мы будем обозначать через u абсолютную подвижность, а через u' «электрическую подвижность». Последняя определяется как скорость, приобретаемая ионом под действием градиента потенциала, равного единице. Так как 1 *в* (абс) $= 1/_{299,8}$ *эл.-ст.ед.* потенциала, а заряд протона $\boldsymbol{e} = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ *эл.-ст. ед.* заряда, поле 1 *в/см* действует на ион валентности $|z|$ с силой $1{,}602 \cdot 10^{-12}\,|z|$ *дин*.

Эквивалентная ионная электропроводность λ связана простым соотношением с подвижностью. Из определения удельной электропроводности следует, что K_{sp} представляет собой ток, текущий через проводник с равным единице поперечным сечением под действием градиента потенциала, равного единице. Полный ионный заряд в единице объема равен $\boldsymbol{F}c$, если c измеряется в эквивалентах на единицу объема. Этот заряд, движущийся со скоростью u', вызывает ток K_{sp}:

$$K_{sp} = \boldsymbol{F}cu',$$

или

$$\lambda = K_{sp}/c = \boldsymbol{F}u'. \quad (2.45)$$

Следовательно, для абсолютной подвижности имеем

$$u = u'/(|z|e) = Nu'/(|z|F) = N\lambda/(|z|F^2). \qquad (2.46)$$

Пользуясь этими соотношениями, часто выражают ионную эквивалентную электропроводность λ через подвижность ионов. Уравнение (2.46) в обычных единицах записывается как

$$u,\ \textit{см} \cdot \textit{сек}^{-1} \cdot \textit{дин}^{-1} = 6{,}469 \times 10^6 \lambda,\ \textit{см}^2\ \textit{ом}^{-1} \cdot \textit{экв}^{-1}/|z| =$$
$$= 6{,}466 \times 10^6 \lambda,\ \textit{см}^2 \cdot \textit{межд. ом}^{-1} \cdot \textit{экв}^{-1}/|z|.$$

Связь между размером ионов и их подвижностью

Для макроскопической частицы, движущейся в идеальной гидродинамической среде, можно вычислить сопротивление трения. Оно выражается через размеры частицы и вязкость среды. Для сферической частицы Стоксом [2] выведена формула

$$v = F/(6\pi\eta r), \qquad (2.47)$$

где r — радиус сферы. Если ион движется по закону Стокса, его радиус определяется соотношением

$$r = 1/(6\pi\eta u). \qquad (2.48)$$

Если u выражено через предельную эквивалентную электропроводность согласно уравнению (2.46), то получаем

$$r = |z|F^2/(6\pi N\eta^0\lambda^0). \qquad (2.49)$$

Выразив r в Å, а η и λ в обычных единицах, придем к соотношению

$$r,\ \text{Å} = \frac{0{,}820\,|z|}{\lambda,\ \textit{см}^2 \cdot \textit{ом}^{-1} \cdot \textit{экв}^{-1} \times \eta,\ \textit{пуаз}}. \qquad (2.49а)$$

Движение малых ионов не подчиняется закону Стокса, так как не выполняются необходимые предпосылки. Тем не менее уравнение (2.49) полезно как исходное приближение при обсуждении вопроса о размерах ионов. Мы будем называть радиусы, вычисленные по уравнению (2.49), «радиусами по Стоксу». Для незаряженных частиц подвижность связана с коэффициентом диффузии D соотношением (см. стр. 67)

$$u = D/(kT), \qquad (2.50)$$

где k — постоянная Больцмана. Это ведет к так называемой формуле Эйнштейна — Стокса:

$$r = kT/(6\pi\eta D). \tag{2.51}$$

Формула Эйнштейна — Стокса справедлива при тех же предположениях, что и уравнение (2.49).

Числа переноса

Электрический ток в растворе электролита возникает при движении разноименно заряженных ионов в противоположных направлениях под действием приложенного поля.

Рассмотрим трубку сечения 1 *см*^{2}, наполненную раствором электролита, вдоль которой приложено поле с градиентом потенциала, равным 1 *в/см*. Пусть концентрация электролита измеряется в эквивалентах на литр. Все положительные ионы, находящиеся на расстоянии u_1' по одну сторону от воображаемой плоскости, перпендикулярной к полю, пересекут ее в течение одной секунды. Число их равно $Ncu_1'/1000z_1$. Тогда ток равен $Necu_1'/1000$. Ток, связанный с движением отрицательных ионов в противоположном направлении, составляет $N(-e)cu_2'/1000$, а полный ток будет равен $Nec(u_1' + u_2')/1000$. Часть тока, переносимая положительными ионами, называется числом переноса положительного иона:

$$t_1 = u_1'/(u_1' + u_2') = \lambda_1/(\lambda_1 + \lambda_2).$$

Аналогично

$$t_2 = u_2'/(u_1' + u_2') = \lambda_2/(\lambda_1 + \lambda_2) \tag{2.52}$$

и

$$t_1 + t_2 = 1.$$

Мы не стали определять числа переноса через абсолютные подвижности u_1 и u_2, так как обычно разноименные ионы подвержены действию не одинаковой силы в 1 *дин*, а скорее градиенту потенциала, измеряемому в вольтах на сантиметр. Сила, действующая на ион в таком поле, зависит от его валентности.

При рассмотрении чисел переноса в растворах слабых электролитов, а также в растворах электролитов, образующих аутокомплексы, необходима большая осторожность. Эти случаи обсуждались Спиро [3]. Мы коснемся их в гл. 7.

Диффузия в растворах электролитов

Одним из важнейших необратимых процессов является диффузия; благодаря диффузии происходит выравнивание концентраций путем самопроизвольного перемещения вещества. В растворах, содержащих одно растворенное вещество, происходит диффузия этого вещества из области повышенной концентрации в область пониженной концентрации. Одновременно происходит диффузия растворителя в противоположном направлении. С точки зрения молекулярной кинетики отдельная частица не имеет преимущественного направления движения. Однако если выделить два соседних элементарных объема, то окажется, что некоторая доля частиц из первого объема перемещается по направлению ко второму элементарному объему, а какая-то доля частиц из второго объема — в прямо противоположном направлении. Если концентрация в первом элементе объема больше, чем во втором, то число частиц, покидающих этот объем, больше числа попадающих в него частиц. Иными словами, возникает отличный от нуля поток растворенного вещества в направлении более низкой концентрации. Естественно предположить, что величина этого потока, по крайней мере приближенно, пропорциональна разности концентраций между двумя соседними элементами объема.

В практических приложениях диффузия обычно носит двух- или трехмерный характер. Однако при экспериментальном изучении диффузии ограничиваются одномерным случаем, так как это упрощение не меняет существа процесса. Для одномерного случая можно ввести ряд понятий и определений.

Поток J определяется как количество вещества (в молях, граммах и т. д.), пересекающее равную единице площадь поперечного сечения в единицу времени.

Градиент концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$ представляет собой меру роста концентрации с увеличением расстояния, которое измеряют по направлению потока. В качестве положительного направления x обычно выбирают направление потока. Концентрацию c выражают в тех же единицах (моли, граммы и т. д.), которые использовали при определении потока. Элемент объема, к которому относят концентрацию, измеряют в тех же единицах, что и расстояние x. Таким образом, если J выражено в молях на квадратный сантиметр в секунду, а x в сантиметрах, то c выражено в молях на кубический сантиметр.

Коэффициент диффузии D определяется уравнением

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \tag{2.53}$$

Значок частной производной необходим потому, что c, вообще говоря, зависит и от расстояния, и от времени. Знак минус в уравнении (2.53) введен для того, чтобы коэффициент диффузии D был величиной положительной при нашем выборе знаков. Действительно, положительное направление x совпадает с направлением убывания концентрации, откуда следует, что $\frac{\partial c}{\partial x}$ отрицательно. Коэффициент диффузии имеет размерность $[L^2T^{-1}]$ и не зависит от выбора единиц массы, если только при определении J и c использованы одинаковые единицы. В системе CGS коэффициент диффузии измеряется в квадратных сантиметрах в секунду ($см^2 \cdot сек^{-1}$). Часто условия опыта выбирают так, что D можно считать практически постоянным. Из определения, однако, не следует, что D постоянная. Поэтому широко распространенное название «постоянная диффузии» неудачно, особенно при исследовании изменений D с концентрацией.

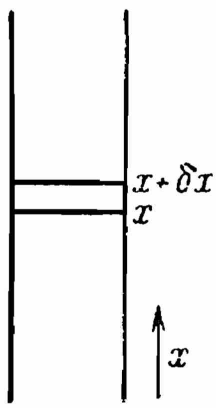


Рис. 2.1.

Уравнение (2.53) играет важную роль при изучении стационарной диффузии, когда градиент концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$ не зависит от времени. Однако для ряда широко применяемых методов интерес представляют случаи, когда концентрация c зависит и от координаты, и от времени. Уравнение (2.53) можно преобразовать в дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных, связывающее c, x и время t. Рассмотрим трубку (рис. 2.1) с площадью сечения, равной единице. Проведем две плоскости, перпендикулярные к оси трубки через точки x и $x + \delta x$. За время δt через плоскость x в выделенный элемент объема попадает следующее количество вещества:

$$J\delta t = -\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)\delta t.$$

Через плоскость $x + \delta x$ из объема уходит количество вещества

$$J'\delta t = -\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)'\delta t.$$

Разность между $\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)'$ в плоскости $x+\delta x$ и $D\frac{\partial c}{\partial x}$ в плоскости x можно записать в виде

$$\delta\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)\delta x.$$

Приращение количества вещества в элементе объема за время δt равно

$$(J-J')\,\delta t=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)\delta x\,\delta t.$$

Это накопление вещества в элементе объема δx приведет к соответствующему увеличению концентрации δc:

$$\delta c=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)\delta t.$$

Переходя к пределу, получаем

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right). \tag{2.54}$$

Это уравнение можно рассматривать как еще одно определение коэффициента диффузии. В случае трехмерной диффузии уравнения (2.53) и (2.54) приобретают вид

$$J=-D\,\mathrm{grad}\,c$$

и

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\mathrm{div}\,(D\,\mathrm{grad}\,c).$$

Уравнения (2.53) и (2.54) часто называют первым и вторым законами Фика для диффузии [4]. Мы предпочли рассматривать эти уравнения как определения коэффициента диффузии D. Тогда можно сформулировать законы Фика следующим образом: коэффициент диффузии D, определяемый уравнениями (2.53) и (2.54) для данной системы и температуры,— величина постоянная. Это постоянство, однако, носит приближенный характер, и для теории электролитов наибольший интерес представляет изучение изменения коэффициента D с концентрацией.

Мы пока еще не установили, как надо измерять расстояние x. Проще всего x измерять в произвольной системе отсчета, связанной с прибором, в который заключена диффундирующая система. Если речь идет о диффузии жидкости, то трудно предложить иной способ выбора системы отсчета. Если же происходит диффузия жидкости в твердое тело, которая сопровождается набуханием последнего, может оказаться удобным отсчитывать x от движущейся границы раздела фаз. Иногда при рассмотрении диффузии в жидкости удобно отсчитывать координату от плоскости, по одну сторону которой остается постоянным количество одного из компонентов. Такая плоскость, вообще говоря, перемещается относительно прибора, так как парциальные моляльные объемы растворенного вещества и растворителя зависят от концентрации. Пока уравнения (2.53) и (2.54) рассматривают только как определения коэффициента диффузии D, такой выбор системы отсчета вполне оправдан. Необходимо, однако, иметь в виду, что значение D для данной системы зависит от способа выбора системы отсчета. Хартли и Кранк [5] выполнили подробные расчеты соотношений между коэффициентами диффузии, определенными в разных системах отсчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуггенгейм Э. А., Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, ГНТИ химической литературы, Л.—М., 1941.
2. Stokes G. G., Trans. Camb. phil. Soc., VIII, 287 (1845).
3. Spiro M., J. chem. Educ., **33**, 464 (1956).
4. Fick A., Pogg. Ann., **94**, 59 (1855).
5. Hurtley G. S., Crank J., Trans. Faraday Soc., **45**, 801 (1949).

Глава 3

СОСТОЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Классификация электролитов

Прежде чем перейти к детальному математическому исследованию сложных проблем, возникающих при изучении растворов электролитов, необходимо ответить на основной вопрос: какие формы вещества являются в растворах реально существующими кинетическими единицами? В первой главе мы видели, что в чистой воде, несмотря на наличие ближнего порядка, единственной кинетически идентифицируемой формой частиц растворителя является молекула воды, находящаяся в равновесии с небольшим количеством ионов водорода и гидроксила. Присутствие растворенного электролита значительно усложняет положение. В этом случае приходится учитывать возможность наличия нескольких видов растворенного вещества: сольватированных или несольватированных ионов, электростатически ассоциированных групп ионов, молекул с ковалентными связями и комплексных ионов.

Ввиду такой сложной картины мы вынуждены классифицировать растворы электролитов на несколько групп *. Обычное деление на «сильные» и «слабые» электролиты, хотя оно в ряде простых случаев удобно, для теоретического обсуждения непригодно. Вместо этого мы будем исходить из двух основных классов — «ассоциированных» и «неассоциированных» электролитов, определение которых будет дано ниже.

Неассоциированные электролиты

Предполагают, что такие электролиты в растворе существуют в виде простых катионов и анионов, возможно сольватированных. Нет никаких данных в пользу присутствия в растворе молекул растворенного вещества с ковалентными связями или наличия длительных связей между противопо-

* См. также Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Изд-во Харьковского ун-та, Харьков, 1959. — *Прим. перев.*

ложно заряженными ионами. Этот класс, хотя он и малочислен, имеет очень важное значение для получения информации, при помощи которой мы можем непосредственно проверить теорию растворов электролитов. Прототипом этой группы является водный раствор хлористого натрия. Этот класс включает в себя водные растворы галогенидов щелочных металлов, галогенидов и перхлоратов щелочноземельных металлов и некоторых галогенидов и перхлоратов переходных металлов. Основным критерием принадлежности электролита к данному классу служит отсутствие точных доказательств образования каких-либо форм ассоциации. Поскольку справедливость такого доказательства может быть отчасти вопросом личного мнения (это в первую очередь касается доказательства ассоциации ионов), то невозможно в данном пункте достичь общего согласия. Мы сами склонны отнести к этому классу также азотнокислый литий и, возможно, галогениды редкоземельных металлов. Сюда же удобно включить некоторые электролиты, в которых ассоциация происходит только при крайне высоких концентрациях, в частности галогенные и перхлорную кислоты. Отсутствуют достоверные доказательства того, что какой-либо электролит этого класса может существовать в неводных растворителях, возможно, за исключением жидкого цианистого водорода и некоторых амидов.

Иногда, по-видимому, удобно называть эти электролиты более кратким термином «сильные электролиты», но их существенной характеристикой является отсутствие доказательства наличия каких-либо длительных связей между ионами в растворе.

Ассоциированные электролиты

Гораздо более многочисленна группа ассоциированных электролитов, которая ради удобства может быть подразделена следующим образом.

1. Термином «слабые электролиты» будем пользоваться в том случае, если растворенное вещество может существовать как в виде недиссоциированных (ковалентных) молекул, так и в виде ионов. К этому классу принадлежат все кислоты. Даже «сильные» галогенные кислоты и хлорная кислота, строго говоря, являются «слабыми» в терминах этого определения, так как при достаточно высоких концентрациях молекулярная форма, несомненно, существует в их растворах. В неводных растворителях «сильные» кислоты неполностью диссоциированы даже при умеренных концентрациях, так,

например, для соляной кислоты величина pK_c была найдена равной 1,229 в метаноле [1] и 2,085 в этаноле [2] при 25°.

Основания являются обычно слабыми электролитами, за исключением гидроокисей щелочных металлов и четвертичных солей аммония. Однако этот класс включает в себя очень малое число водных растворов солей, среди которых наиболее типичным примером может служить двухлористая ртуть.

2. Мы будем пользоваться термином «ионная пара» при обсуждении класса электролитов, в которых ассоциация является результатом чисто электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами. Концепция ионных пар была выдвинута Бьеррумом вскоре после появления теории Дебая — Хюккеля и оказалась весьма полезной для интерпретации поведения большого класса электролитов, наиболее типичными примерами которых являются водные растворы сульфатов двухвалентных металлов. Эффект образования ионных пар наблюдается почти во всех неводных растворах солей.

Следует подчеркнуть, что такую классификацию электролитов мы принимаем здесь, скорее, из соображений удобства, чем из логической необходимости. В дальнейшем мы убедимся, что имеются случаи, когда данный электролит не может быть строго отнесен ни к одному из перечисленных выше классов. Иодистый цинк, например, можно рассматривать как неассоциированный электролит, если ограничиваться экспериментами лишь в области концентраций ниже 0,3*м*. Однако при более высоких концентрациях имеются все основания полагать, что в растворе существуют ионы ZnJ_4^{2-}, которые вполне могут образовывать пары с ионами Zn^{2+}.

Свойства слабых электролитов

Поскольку почти все слабые электролиты являются кислотами или основаниями, их силу можно определить измерением электропроводности или pH раствора, а также потенциометрическим или кондуктометрическим титрованием. И лишь в случаях, когда константа диссоциации оказывается порядка 0,1 или более, возникает некоторое затруднение при выяснении вопроса о том, связано ли наблюдаемое поведение со слабостью электролита или с эффектами межионного взаимодействия. В этих случаях для обнаружения в растворе молекул с ковалентными связями необходимо использовать другие методы. Так, если растворенное вещество создает заметное давление пара над раствором, то мы с большой уверенностью можем полагать, что в растворе присутствуют ко-валентные молекулы растворенного вещества. В силу того, что в парах растворенное вещество содержится в виде молекул, по крайней мере часть растворенного вещества должна присутствовать в виде молекул и в растворе, как бы ни идеален был раствор. В качестве примера можно указать на растворы аммиака. Согласно этому критерию, данный электролит иногда может рассматриваться как сильный в разбавленных растворах и как слабый — в концентрированных. Эти ограничения, налагаемые на области концентраций, особенно существенны, например, при рассмотрении случая соляной и серной кислот. При концентрациях растворов соляной кислоты ниже 3 н. не удается обнаружить парциальное давление хлористого водорода; именно этот факт явился одним из классических аномальных случаев, которые в совокупности привели к развитию современной концепции сильных электролитов. Однако при концентрации 10 н. наблюдается парциальное давление хлористого водорода порядка 20 *мм*, тогда как давление, вычисленное по закону Рауля из давления пара чистого жидкого хлористого водорода при 20° (41 *атм*), составляет около 7,6 *атм*, если считать, что соляная кислота совершенно не диссоциирована и образует идеальный раствор. Хотя приведенные данные очень грубы, но они показывают, что заметное количество (около 0,3%) соляной кислоты в 10 н. растворе (обычная концентрированная кислота) находится в виде ковалентных молекул. При такой концентрации соляную кислоту следует рассматривать как слабый электролит. Константа диссоциации для рассматриваемого случая была вычислена [3] и оказалась порядка 10^7.

Из сказанного выше вытекает, что невозможно провести резкую границу между сильными и слабыми электролитами. Действительно, в результате усовершенствования современной измерительной техники может оказаться, что давления паров, не обнаруживаемые в настоящее время, будут измеряться в дальнейшем с точностью до 0,1%. Такие растворенные вещества, как галогенные кислоты, которые могут существовать в виде жидкости, следует во всех случаях рассматривать как истинные сильные электролиты только ради экспериментального удобства. На практике мы рассматриваем их как полностью диссоциированные, если предполагаем, что в молекулярной форме находится меньше 0,1% растворенного вещества. Если бы существовал какой-либо метод обнаружения ковалентных молекул в присутствии большого количества ионов, столь же надежный, как и метод обнаружения малого количества ионов в присутствии большого количества молекул (при помощи измерения электропроводности) несомненно, что границу раздела сильных и слабых электролитов можно было бы определить более точно.

Обнаружение недиссоциированных молекул в растворе путем измерения давления пара возможно только в том случае, когда растворенное вещество в чистом виде обладает заметной летучестью в интересующей нас области температур, т. е. при комнатной температуре. В частности, этот метод непригоден для растворов серной кислоты. Наиболее удобен метод комбинационного рассеяния света (спектры Рамана). Указывая на важность этого метода, Редлих [4] писал: «Не может быть никакого сомнения в том, что вопрос о диссоциации может быть решен во всех случаях, когда имеются полные данные о колебательных спектрах». Этот метод основан на различии свойств симметрии недиссоциированных молекул и соответствующих ионов. Для простых молекул можно определить только общие свойства, в частности число линий, в то время как частота и ширина линий зависят от различных факторов, например от концентрации. Если спектр комбинационного рассеяния молекулы удается обнаружить, то можно считать точно доказанным, что это вещество не является сильным электролитом, однако, как указывает Редлих, отсутствие линий в спектре комбинационного рассеяния не может служить окончательным доказательством принадлежности данного вещества к сильным электролитам.

На основе данной выше классификации электролитов мы изложим общую теорию, которую проверим для неассоциированных электролитов, после чего перейдем к обсуждению слабых электролитов и электролитов, склонных к образованию ионных пар, используя соответствующие теоретические формулы для свободных ионов. При этом ассоциированная часть растворенного вещества будет рассматриваться при помощи определенных приемов, например путем введения конечных констант диссоциации. Некоторые особые случаи, такие, как «сильные» кислоты и галогениды переходных металлов, будут обсуждаться отдельно.

Взаимодействие иона с растворителем

Хорошая растворимость большого числа электролитов в воде связана с высокой диэлектрической постоянной этого растворителя, что в свою очередь обусловлено полярной природой молекулы воды и ее склонностью к образованию тетраэдрически координированной структуры.

В «однородном» поле на диполь действует только момент сил, но вблизи иона поле настолько искажено, что возникает сильная неоднородность, в результате чего на диполь действует как ориентационная сила, так и сила притяжения. Потенциальная энергия взаимодействия точечного заряда e с диполем, обладающим моментом μ, в вакууме равна

$$\frac{\mu e \cos\theta}{r^2},$$

где θ — угол между осью диполя и радиусом-вектором, соединяющим центр диполя с ионом (рис. 3.1). Полагая в этой формуле $\mu = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$ CGSE и $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGSE, получим энергию взаимодействия диполя с ионом в вакууме, которая оказывается равной $124 \frac{\cos\theta}{r^2}$ *ккал/моль*, где r измеряется в ангстремах. Из полученной формулы следует, что, если ось диполя проходит через ион, энергия взаимодействия больше чем RT ($\approx 0{,}6$ *ккал/моль*), вплоть до расстояний порядка 14 Å. Однако для иона, находящегося в жидкой воде, нельзя пользоваться такими простыми вычислениями. Энергию взаимодействия иона с молекулой воды, достаточно удаленной от иона, можно с хорошей точностью определить из этой же формулы, если в знаменатель ввести диэлектрическую постоянную ($\varepsilon \approx 80$). В результате энергия взаимодействия оказывается порядка $1{,}5 \frac{\cos\theta}{r^2}$ *ккал/моль*, что значительно меньше, чем RT (даже для полностью ориентированных диполей), при всех значениях r, для которых молекулу воды еще можно считать «удаленной». Для молекул, расположенных в первом слое вокруг иона, нельзя пользоваться объемной диэлектрической постоянной. В то же время трудно указать, каким значением ε следует пользоваться при определении энергии взаимодействия в этой области: величиной $\varepsilon = 1$, как для зарядов в вакууме, или величиной $\varepsilon = 4$ или $\varepsilon = 5$, которая получается из оценок атомной и электронной поляризации воды (см. стр. 37). Кроме того, пока мы не сделаем каких-либо упрощающих предположений относительно числа молекул в первом слое и их ориентации, невозможно установить влияние соседних молекул на характер взаимодействия иона с данной молекулой воды. По-видимому, энергия взаимодействия иона с любой молекулой воды в первом слое для всех одноатомных ионов превосходит тепловую энергию. Радиусы ионов согласно кристаллографическим измерениям редко

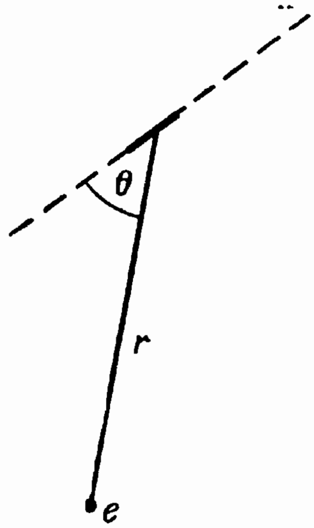


Рис. 3.1.

превосходят 0,8 Å. В качестве радиуса молекулы воды можно принять величину 1,4Å. Таким образом, наименьшее возможное значение r^2 составляет приблизительно 5Å². Молекулы воды второго слоя вокруг иона должны находиться по крайней мере еще на 2,8Å дальше, и в результате минимальное значение r^2 оказывается равным 25Å². Так как молекулы во втором слое ориентированы в меньшей степени, чем в первом слое, то среднее значение $\cos\theta$ в этом случае должно быть меньше, поэтому эффективная диэлектрическая постоянная будет увеличиваться по мере удаления от иона. Отсюда можно заключить, что второй слой молекул воды должен быть значительно слабее связан с ионом, чем первый слой. Энергия взаимодействия иона с молекулами воды второго слоя может оказаться сравнимой с тепловой энергией, по-видимому, только для многовалентных одноатомных ионов малых размеров.

Для понимания растворов электролитов крайне важно выяснить, что представляет собой кинетическая частица, которую мы назвали ионом: является ли она «голым» ионом, или ионом, перемещающимся вместе с достаточно сильно связанными с ним молекулами воды, составляющими единое целое с ионом, и если это так, то сколько таких молекул. Несмотря на то, что эта проблема выдвинута более 50 лет назад, она не решена до настоящего времени. Одна из трудностей заключается в том, что невозможно вполне однозначно определить понятие молекулы воды, «сильно связанной с ионом».

Имеется несколько случаев, когда внутренняя оболочка, состоящая из молекул воды, постоянна, или, если говорить более точно, существует очень долго, и молекулы воды прочно связаны с ионом, возможно, координационными связями. Чтобы убедиться в том, что ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ достаточно медленно обменивается молекулой воды с растворителем, Хант и Таубе [5] поставили ряд опытов, используя в качестве меченого атома O^{18}, и показали, что полупериод обмена равняется приблизительно 40 *час*. Было показано также, что полупериод обмена молекулы воды между ионом $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ и растворителем составляет 24,5 *час* [6]. Для других трехвалентных ионов полупериод обмена не удается измерить ввиду того, что обмен происходит слишком быстро (полупериод меньше 3 *мин*). Тот факт, что внутренний слой молекул воды гидратированного иона хрома связан исключительно прочно, практически никак не отражается на электролитическом поведении иона. В частности, его электропроводность и термодинамические свойства ничем не отличаются от других трехвалентных ионов. Из этого можно заключить, что все эти ионы, по-видимому, имеют второй достаточно прочно связанный слой молекул воды, образующих часть кинетической частицы.

Хром и кобальт являются переходными элементами с заметной тенденцией к образованию координационных связей. Взаимодействие между ионами, имеющими конфигурацию атомов благородных газов, и молекулами воды, не находящимися в непосредственном контакте с ионом, имеет чисто электростатический характер, поэтому нет необходимости в особом рассмотрении этого случая. Тем не менее можно определить среднее число молекул воды, перемещающихся вместе с ионом. Эта величина не обязательно должна быть целочисленной, так как истинное число молекул на один ион может меняться от одного иона к другому и для данного иона может меняться во времени. Хотя в обычном смысле гидратация не постоянна, но во временно́й шкале броуновского движения ее можно считать неизменной.

Мы уже видели, что экспериментальные данные об энтропии растворения ионов в воде можно объяснить при помощи предположения о наличии прочно связанного с ионом слоя молекул воды, вне которого взаимодействие иона с растворителем считают значительно более слабым. В рамках этой модели легко объяснить и изменение диэлектрической постоянной вблизи иона. Аналогичные выводы были получены также из результатов измерения давления паров концентрированных растворов азотнокислого кальция [7]. Раствор этого электролита при концентрации 8,4 *м* и температуре 25° является насыщенным и легко дает пересыщенный раствор. При изотермическом испарении он превращается в прозрачный полутвердый гель, при этом зависимость концентрации от давления пара изображается плавной непрерывной кривой, и только при концентрации около 21 *м* этот гомогенный прозрачный гель переходит в слоистую форму. Оказалось, что в области концентраций между 9 и 21 *м* эту систему можно рассматривать как адсорбент (азотнокислый кальций) и адсорбат (вода) и что применима адсорбционная изотерма Брунауэра, Эммета и Теллера [8]. В сущности, весьма любопытно, хотя, возможно, и неоправданно распространить на рассматриваемый случай теорию, первоначально развитую для исследования адсорбции газов на твердых поверхностях. Несмотря на это, Полинг [9] при помощи этой теории объяснил адсорбцию водяных паров не только на волокнистых белках, но также и на глобулярных белках. В этом направлении можно продвинуться еще дальше и применить указанную теорию к изучению адсорбции молекул воды из жидкой фазы (или из геля) на ионы. Такое рассмотрение, возможно, будет встречено критически, но оно приводит к некоторым интересным результатам. Оказалось, что во внешнем слое вокруг азотнокислого кальция (по-видимому, иона $CaNO_3^+$) может находиться 3,86 молекул воды, причем энергия связи каждой из этих молекул на 1300 *кал/моль* больше, чем скрытая теплота испарения воды, и равна 10 480 *кал/моль* при 25°. Дальнейшая адсорбция приводит к тому, что застраиваются последующие слои, однако вероятность адсорбции этих молекул, так же как и соответствующая энергия их связи, уже мала. Аналогичные результаты получаются для концентрированных электролитов, в которых не образуются гели. Для истолкования давления паров сильно концентрированных растворов хлористого и бромистого лития, соляной и перхлорной кислот, хлористого и бромистого цинка, хлористого и бромистого кальция нужно принять, что число молекул воды во внутреннем слое лежит между 3,5 и 7,1 и что энергия связи в сольватной оболочке превышает скрытую теплоту испарения на величину 1000—3000 *кал/моль*. В теории Брунауэра, Эммета и Теллера предполагается, что энергия связи молекул, расположенных во второй и последующих оболочках, равняется теплоте испарения. Если сделать это допущение, можно непосредственно вывести сравнительно простую изотерму. Андерсон [10] видоизменил эту изотерму с учетом того факта, что энергия связи молекул во втором и последующих слоях может отличаться от энергии испарения адсорбата в объеме раствора. Хотя его изотерма была получена совсем для других целей, но она дает очень правдоподобные результаты для концентрированных растворов электролитов. Из более простой изотермы Брунауэра — Эммета — Теллера можно было найти число мест, в которых могла происходить адсорбция в первом слое вокруг иона. Оказалось, что в зависимости от валентности катиона это число близко к четырем или восьми. Количество адсорбированных молекул должно изображаться целым числом. Если поэтому принять, что число молекул равно четырем или восьми, по теории Андерсона можно вычислить энергию адсорбции как в первом слое, так и в последующих слоях. Полученные таким методом результаты помещены в табл. 3.1.

В табл. 3.1 отсутствуют результаты для энергии адсорбции молекул в слоях более отдаленных, чем первый; как показывает расчет, эта энергия приблизительно на 100 *кал/моль* меньше, чем скрытая теплота испарения, в то время как энергия адсорбции молекул в первом слое больше скрытой теплоты испарения на 1300—2400 *кал*. Очевидно, что связь молекул воды с ионом в первом слое значительно прочнее. Для первых четырех электролитов с одновалентными катионами для заполнения первого слоя требуется четыре молекулы воды, а для двух последних электролитов с двухвалентными катионами — восемь молекул воды. Азотнокислый кальций, хлористый цинк и бромистый цинк могут показаться аномальными, однако имеются доказательства того, что соли цинка в концентрированных растворах правильнее изображать формулой $Zn^{2+}[ZnX_4]^{2-}$ и что гидратирована поэтому только половина ионов цинка. Азотнокислый кальций подвержен образованию ионных пар и при высоких концентрациях в растворе, по-видимому, преобладают одновалентные ионы $[CaNO_3]^+$. Поэтому разумно считать, что у этих трех электролитов во внешней оболочке могут находиться только четыре молекулы воды. Оказалось [11], что растворы соляной кислоты легко поддаются такому же рассмотрению в области температур от 0 до 120°.

Таблица 3.1

Энергия „адсорбции" молекул воды на ионах [a]

Электролит	Число мест	Энергия адсорбции в первом слое, *ккал/моль*
Хлористый литий	4	12,1
Бромистый литий	4	12,7
Соляная кислота	4	12,1
Перхлорная кислота	4	12,9
Азотнокислый кальций	4	11,8
Хлористый цинк	4	12,3
Бромистый цинк	4	12,3
Хлористый кальций	8	11,8
Бромистый кальций	8	12,6

[a] Помещенные в таблице результаты получены из уравнения

$$\frac{ma_w}{55{\cdot}51\,[1-a_w\ \exp(-d/RT)]}=\frac{\exp(d/RT)}{Cr}+\frac{C-1}{Cr}a_w$$

где r — число мест, которые могут быть заняты молекулами воды; $C \approx \exp\left(\frac{E-E_L}{RT}\right)$ $(E-E_L)$ — разность между энергией адсорбции и скрытой теплотой испарения воды (E_L-d) — энергия адсорбции во втором и последующих слоях.

До недавнего времени для исследования гидратации ионов главным образом применялся модифицированный Уэшборном метод Гитторфа измерения чисел переноса. В этом методе к раствору электролита добавляется какой-либо инертный неэлектролит, например углевод, и определяется изменение концентрации в анодной и катодной частях: а) в зависимости от количества присутствующей воды и б) в зависимости от концентрации неэлектролита, который, как предполагают, неподвижен в электрическом поле. Из разности чисел переноса, вычисленных в этих двух случаях, можно определить разность между количеством молекул воды, перемещающихся с катионом, и количеством молекул, перемещающихся с анионом. Проделав ряд измерений с разными электролитами, можно однозначно определить число гидратации каждого иона, при условии, что число гидратации одного из ионов, в качестве которого можно выбрать ион хлора, известно. Данный метод позволил провести обширное исследование; подробный обзор результатов этих работ имеется в статье Бокриса [12]. Этот метод всегда приводит к определенной последовательности чисел гидратации для одновалентных катионов: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > H^+$. Однако в самих величинах имеется значительное расхождение, что частично связано с различными предположениями относительно гидратации иона хлора.

Основное предположение этого метода состоит в том, что добавленный неэлектролит является инертным. Убедиться в том, что миграция неэлектролита в электрическом поле не происходит в отсутствие электролита, можно путем измерения электропроводности. В 1947 г. Лонгсворт [13] проделал ряд очень тщательных экспериментов, используя модифицированный прибор Тизелиуса для измерения электрофореза, и показал, что в присутствии электролита происходит миграция неэлектролита. Количество воды, которое переносится при прохождении заряда, равного числу Фарадея, зависит от конкретного выбора неэлектролита. К тому же выводу пришли Хейл и Де Врис [14], исследуя числа переноса иодистых тетраалкиламмониев в присутствии различных добавок неэлектролитов. Для того чтобы неэлектролит мог быть использован в этом методе, естественно, он должен быть хорошо растворим в воде. Растворимость неэлектролита обусловлена присутствием полярных групп, которые также ответственны за взаимодействие между ионами и молекулами неэлектролита, так что, говоря словами Гордона [15], «добавленные неэлектролиты не более инертны, чем сами молекулы воды».

Еще один метод вычисления количества молекул воды, входящих в гидратную оболочку, основан на определении размера сольватированного иона. Прямой способ определения размера кинетической частицы, по-видимому, состоит в измерении скорости ее движения под действием заданной силы против вязких сил растворителя. К сожалению, мы недостаточно хорошо знаем законы движения малых молекул через вязкую среду. Для больших сферических молекул можно считать адекватным выражение (2.47), выведенное Стоксом из классической гидродинамики.

Эта формула была успешно использована для объяснения результатов, полученных диффузионным методом и методом ультрацентрифугирования для коллоидных частиц, имеющих приблизительно сферическую форму. При этом для коэффициента диффузии было получено хорошо известное соотношение Эйнштейна — Стокса: $D = \boldsymbol{k}T/(6\pi\eta r)$. Очевидно, что, если бы закон Стокса был справедлив и для движения молекул и ионов меньшего размера, мы бы имели прямой метод определения размеров ионов. Но, к сожалению, закон Стокса неприменим к этому случаю. В гл. 6 будет указан метод оценки соответствующих поправок к закону Стокса для малых ионов в воде.

Существует много других методов оценки степени гидратации ионов; обзор этих методов дан в работе Бокриса [12]. Он отмечает, что термином «первичная сольватация» следует пользоваться только в том случае, когда молекулы растворителя связаны с ионом настолько прочно, что ион и связанные с ним молекулы растворителя перемещаются как единое целое в процессе переноса электролита. В этом случае связанные с ионом молекулы растворителя теряют свои индивидуальные трансляционные степени свободы. Для всех других видов взаимодействия иона с растворителем следует пользоваться термином «вторичная сольватация». Однако вряд ли какой-нибудь метод, который существует в настоящее время для измерения первичной сольватации, дает достоверные результаты. Например, если бы даже нам удалось улучшить гидродинамическую теорию движения частиц в жидкой среде и получить модифицированный закон Стокса, применимый к частицам атомных размеров, мы бы разрешили только часть трудностей. Такую теорию можно было бы использовать лишь для гипотетического случая, когда ион, жестко связанный с конечным числом молекул воды, перемещается в среде, состоящей из остальных молекул воды, единственная роль которых состоит в том, что они образуют среду, в которой перемещается гидратированный ион. Но, по существу, это не та задача, которую мы пытаемся решить. Мы ставили своей задачей составление и решение уравнения движения иона, прочно связанного с одним набором молекул воды, перемещающегося относительно среды, состоящей из другого набора молекул воды, от которого он отделен третьим набором молекул воды. Этот последний набор не обладает ни свойствами первого набора быть «постоянно» (во временной шкале броуновского движения) связанным с ионом, ни свойством второго набора молекул растворителя, находящихся практически вне сферы действия ионных сил. Третий набор характеризуется относительно слабым взаимодействием с ионом. Поэтому не увидительно, что результаты измерений «гидратного числа» иона, полученные разными остроумными экспериментальными методами, плохо согласуются между собой. Каждый из этих методов сводится к определению средней величины между первичной и вторичной гидратациями, однако существует много путей усреднения. В некоторых методах преобладающую роль играет вторичная гидратация, поэтому они определяют верхний предел гидратного числа. Один из таких методов состоит в изучении распределения «вспомогательного» вещества между водой и каким-либо другим несмешивающимся растворителем, а затем между раствором электролита и этим растворителем. Было показано, что, как правило, добавление электролита в водный слой приводит к дополнительному переходу вспомогательного вещества в другой слой. Это означает, что благодаря гидратации электролит удаляет некоторое количество воды из состояния, в котором она может проявить свое свойство растворителя для вспомогательного вещества.

Большое количество измерений было проделано Сегденом [16], который исследовал распределение уксусной кислоты между водными растворами солей и амиловым спиртом. Он получил следующие значения гидратных чисел:

$LiCl$	10,5	$NaCl$	7,9	KCl	3,4
$LiBr$	9,0	$NaBr$	6,4	KBr	1,9
$LiNO_3$	4,4	$NaNO_3$	1,8	KNO_3	—2,7
$LiClO_3$	6,3	$NaClO_3$	3,7	$KClO_3$	—0,8
$LiBrO_3$	9,2	$NaBrO_3$	6,6	$KBrO_3$	2,1
$LiJO_3$	7,7	$NaJO_3$	5,1	KJO_3	0,6

Все эти числа вполне правдоподобны, за исключением двух случаев — азотнокислого калия и хлората калия, для которых значения гидратных чисел оказались отрицательными. Последний результат Сегден объяснял деполимеризующим влиянием на структуру воды соответствующих анионов. В остальном приведенные данные показывают, что этот метод дает правильный порядок величин гидратных чисел.

Еще один метод, который, вероятно, также дает оценку верхнего предела гидратного числа, описан в гл. 9. В настоящей главе мы не будем вдаваться в подробности теории, но, забегая вперед, перечислим ее наиболее важные выводы. Уравнение Дебая — Хюккеля для определения коэффициента активности электролита, с учетом конечных размеров ионов, применяется к сольватированным ионам. Это объясняется тем, что требуемые теорией размеры ионов превосходят размеры «голых» ионов, вычисленные из кристаллографических данных. Найденные таким путем коэффициенты активности не согласуются с экспериментальными результатами, полученными для негидратированного растворенного вещества. Это расхождение может быть приписано формальным термодинамическим эффектам гидратации. Можно доказать, что всякий учет гидратации должен приводить к расхождению между экспериментом и теорией, но известно также, что существует большое количество других эффектов, которые следует учесть при вычислении коэффициента активности. К сожалению, на настоящем уровне развития теории невозможно учесть эти эффекты, несмотря на их важность. Чтобы придать теории законченную форму, все расхождения между экспериментальными и вычисленными величинами коэффициентов активности приписывают гидратации. Верно, что конечное уравнение теории представляет большую ценность для объяснения экспериментальных результатов, однако следует помнить, что при всей ее важности гидратация — не единственный фактор, определяющий сложное равновесие в растворе электролита. Короче говоря, за вторичной гидратацией был скрыт ряд эффектов, количественный расчет которых требует дальнейших исследований.

В гл. 11 будет описан метод определения гидратных чисел, основанный на измерении коэффициента диффузии. В этом методе, по-видимому, преобладающую роль играют прочно связанные молекулы воды, поэтому при его помощи можно с хорошим приближением оценить нижний предел гидратного числа и измерить первичную гидратацию. К сожалению, для этого метода существенны диффузионные измерения в той области концентраций, где теория не может достаточно правильно учитывать влияние вязкости. Существует также другой многообещающий метод, основанный на измерении сжимаемости раствора электролита. Предполагается, что молекулы растворителя, находящиеся в гидратной оболочке, максимально сжаты под действием сильного электрического поля иона и поэтому при увеличении давления сжимается только остальная часть растворителя. Улучшение техники измерения скорости распространения ультразвуковых волн в растворах делает этот метод [17] особенно перспективным.

Предположим, что в некотором объеме раствора V содержится n_A молей воды, причем из них n_h связаны с ионами в гидратных оболочках и не вносят никакого вклада в сжимаемость. Частная производная от объема по давлению

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left[\overline{V}_A^0 (n_A - n_h)\right]_T,$$

где $\overline{V}_A^0$ — моляльный объем чистой воды. Сжимаемость можно найти из соотношения

$$\beta = -\frac{n_A - n_h}{V}\frac{\partial \overline{V}_A^0}{\partial P} = (n_A - n_h)\frac{\overline{V}_A^0}{V}\beta_A^0,$$

где β_A^0 — сжимаемость чистой воды. Для гидратного числа получаем формулу

$$h = \frac{n_h}{n_B} = \frac{n_A}{n_B}\left(1 - \frac{\beta V}{\beta_A^0 n_A \overline{V}_A^0}\right).$$

Здесь через n_B обозначено число молей электролита в растворе. Для разбавленных электролитов эта формула принимает вид

$$h = \frac{n_A}{n_B}\left(1 - \frac{\beta}{\beta_A^0}\right).$$

Вычисленные по этой формуле гидратные числа некоторых солей помещены в табл. 3.2. Там же приведены и результаты расчета, полученные на основе измерений коэффициентов активности и диффузии.

Метод сжимаемости дает ряд неожиданных результатов Полученные этим методом результаты для солей лития находятся в хорошем согласии с данными других методов, но для солей натрия числа гидратации оказались больше, чем соответствующие величины, найденные другими методами. В то же время соли калия оказались гидратированными в удивительно высокой степени. 2-1-Электролиты, кроме хлористого бария, имеют гидратные числа предполагаемой величины. Гидратные числа 3-1-электролитов могут быть сопоставлены со значением для хлористого лантана, для которого, согласно данным по коэффициентам активности, гидратное число равно 18,2.

Изменение энтропии в процессе перехода иона из газовой фазы в раствор приписывалось изменению энтропии молекул воды, входящих в гидратную оболочку [18]. Последняя величина предполагается равной изменению энтропии для процесса образования твердой фазы из молекул воды при замерзании. Все эти методы определяют среднюю величину между числом молекул, сильно связанных в гидратной оболочке иона, и числом молекул, расположенных дальше, но все еще испытывающих притяжение со стороны иона.

Таблица 3.2

Соль	Гидратное число[a]		
	из данных по сжимаемости	из данных по активности	из данных по диффузии
LiBr	5—6	7,6	5,6
LiCl	6	7,1	6,3
KJ	6—7	2,5	0,3
NaJ	6—7	5,5	3,0
NaBr	6—7	4,2	2,8
KBr	6—7	2,1	0,3
KCl	7	1,9	0,6
NaCl	7	3,5	3,5
KF, NaF, $BeCl_2$	8—9	—	—
$Ca(ClO_4)_2$	11	17	—
$CdSO_4$	12	—	—
$Sr(ClO_4)_2$	13	15	—
$Pb(NO_3)_2$	13	—	—
$BaCl_2$	16—17	7,7	—
$MgCl_2$	16—17	13,7	—
$PrCl_3$	24	—	—
$LaCl_3$	—	18,2	—
$AlCl_3$	31—32	—	—

a По данным Барнартта [17], Пасынского [18], Джиакомини и Пеше [17].

Дебай [19] предложил теорию, согласно которой в растворе электролита, подвергающемся воздействию ультразвуковых волн, должен возникать переменный потенциал порядка 10^{-6} *в*. Поскольку потенциал в этом случае зависит от относительного значения масс катионов и анионов, путем его измерения можно определить ионную гидратацию. Хотя эффект Дебая был обнаружен [20], но очевидно, что использование этого эффекта для получения количественных результатов сопряжено с очень большими экспериментальными трудностями.

Исследование сольватации в неводных растворителях оказывается еще более затруднительным. С самого начала мы вынуждены отказаться от гидродинамического подхода ввиду почти полного отсутствия экспериментальных данных для чисел переноса. В настоящее время подвижности ионов для большинства из этих растворителей известны только в виде суммы для пар противоположно заряженных ионов. Применение термодинамических методов осложнено обычно более низкими значениями диэлектрической постоянной по сравнению с водой и относительно небольшой точностью экспериментальных результатов. При изучении кислот естественно предположить, что протон никогда не существует в свободном виде, но связан по крайней мере с одной молекулой растворителя. Типичным примером является «кислый» ион NH_4^+ в жидких аммиачных растворах. Аналогично объясняется и тот поразительный факт, что перхлорат серебра образует электролитный раствор в бензоле. В этом случае возникает комплекс из иона серебра и бензола, имеющий кислотно-основной характер, который можно рассматривать как сольватированный ион.

Несмотря на то что само существование растворов электролитов обусловлено взаимодействием иона с растворителем, нам, к сожалению, не удалось достаточно удовлетворительно выяснить количественную природу этого взаимодействия. Несравненно более легкой оказалась трактовка межионных взаимодействий в растворе.

Свободная энергия и энтропия ионов в растворе

Зависимость химического потенциала растворенного вещества от концентрации можно определить при помощи уравнения Гиббса — Дюгема, если воспользоваться результатами измерений давления пара, точек кипения и замерзания и осмотического давления растворов, которые непосредственно связаны с химическим потенциалом растворителя (см. гл. 8). Но одни эти методы еще не дают какой-либо информации об энергетических соотношениях между чистым растворенным веществом и раствором. Сказанное относится и к измерениям электродвижущей силы в концентрационных цепях с переносом. Однако измерения электродвижущей силы в цепях без переноса дают несколько больше: кроме зависимости химического потенциала от концентрации, из этих измерений можно получить стандартный потенциал реакции, протекающей в цепи. Подробное обсуждение экспериментальных методов и количественных результатов, получаемых этими методами, будет дано в гл. 8, поэтому здесь мы не будем касаться этого вопроса. Сейчас нас будет интересовать связь стандартного потенциала с изменением свободной энергии реакции, протекающей в цепи. Рассмотрим цепь

$$Zn\,|\,ZnCl_2(m)\,|\,AgCl,\ Ag,$$

содержащую в качестве электролита раствор хлористого цинка моляльности m. Активность растворенного вещества обозначим через a_{ZnCl_2}. Реакцию, протекающую в цепи, можно записать в виде

$$Zn(s) + 2\,AgCl(s) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2\,Ag(s) + ZnCl_2 \text{ (активность раствора } a_{ZnCl_2}).$$

Изменение свободной энергии при прохождении заряда, равного 2 *фарадей*, определяется из формулы

$$\Delta G = \overline{G}^0_{ZnCl_2} + \boldsymbol{R}T \ln a_{ZnCl_2} - \overline{G}_{Zn} - 2\overline{G}_{AgCl} + 2\overline{G}_{Ag},$$

где $\overline{G}^0_{ZnCl_2}$ — химический потенциал хлористого цинка в гипотетическом растворе средней моляльности, соответствующей стандартному состоянию. Потенциал $E = -\dfrac{\Delta G}{2\boldsymbol{F}}$ можно представить в виде суммы двух членов — стандартного потенциала E^0, не зависящего от состава раствора, и члена, зависящего от состава раствора:

$$E = E^0 - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln a_{ZnCl_2}.$$

Таким образом, стандартный потенциал E^0 можно представить в виде

$$E^0 = -\left(\overline{G}^0_{ZnCl_2} - \overline{G}_{Zn} - 2\overline{G}_{AgCl} + 2\overline{G}_{Ag}\right)/2\boldsymbol{F}.$$

Определив E^0, можно найти разность свободных энергий ионов в стандартном состоянии в растворе и в некоторых чистых веществах (в нашем примере это твердые тела: хлористое серебро, цинк и серебро). Если выражение для стандартного потенциала продифференцировать по температуре, получится формула, связывающая парциальную моляльную энтропию электролита в стандартном состоянии в растворе с соответствующими величинами для чистых веществ, из которых состоят электроды. Получающиеся при этом величины относятся к электролиту как к целому, т. е. представляют собой суммарные величины для всех ионов, содержащихся в электролите.

Еще один метод определения этих же величин основан на использовании данных по растворимости. Рассмотрим процесс:

$$KCl(s) \longrightarrow K^+ + Cl^- \text{ (в насыщенном растворе).}$$

Ввиду того что твердая фаза и насыщенный раствор находятся в равновесии, изменение свободной энергии хлористого калия равно нулю. Следовательно,

$$\overline{G}_{(s)} = \overline{G}^0_{KCl} + \boldsymbol{R}T \ln a_{KCl} \text{ (нас.)},$$

где a_{KCl} (нас.) — активность хлористого калия в насыщенном растворе (величина, которая может быть определена измерением давления пара и т. д. при концентрациях вплоть до насыщения), а $\overline{G}^0_{KCl}$ относится к стандартному состоянию в соответствующей шкале. Это соотношение устанавливает связь между свободной энергией растворенного вещества в твердой фазе и в стандартном состоянии в растворе. Изменение энтропии можно определить, измеряя теплоты растворения твердой фазы и применяя формулу $G = H - TS$. Изменение энтальпии растворенного вещества для процесса: твердая фаза → раствор в стандартном состоянии такое же, как и для процесса: твердая фаза → бесконечно разбавленный раствор, поскольку, согласно нашему определению, парциальные моляльные энтальпии в стандартном состоянии и в бесконечно разбавленном растворе совпадают (см. стр. 54).

Абсолютные энтропии чистых веществ можно вычислить на основе третьего закона термодинамики, если воспользоваться данными по теплоемкости вплоть до очень низких температур:

$$\overline{S} = \int_0^T \overline{C}_p \, \mathrm{d} \ln T.$$

Абсолютные энтропии чистых веществ, из которых изготовлены электроды рассмотренной выше цепи, или твердого хлористого калия можно вычислить и в случае наличия фазовых превращений ниже интересующей нас температуры. Их свободные энергии определяются аналогичным путем, если зафиксировать нулевые энергии чистых веществ. Следовательно, суммарные энтропии и свободные энергии анионов и катионов в растворе в стандартном состоянии являются существенно определимыми величинами. Значительный теоретический интерес представляет изучение распределения этих суммарных величин между анионами и катионами, но прежде чем перейти к рассмотрению этой проблемы, необходимо подробно остановиться на вопросе о стандартных состояниях.

Выше мы рассмотрели два растворенных вещества — хлористый калий и хлористый цинк. В качестве стандартного состояния для хлористого калия можно выбрать гипотетический раствор средней моляльности, равной единице, и с коэффициентом активности, равным единице. При таком выборе выполняется необходимое условие: $a_{KCl} = m^2\gamma_\pm^2 = 1$. Оба иона K^+ и Cl^- имеют моляльность, равную единице. Если, кроме того, сделать дополнительное предположение, согласно которому не только средний коэффициент активности, но и коэффициенты активности обоих сортов ионов порознь равны единице, получим

$$\overline{G}^0_{KCl} = \overline{G}^0_{K^+} + \overline{G}^0_{Cl^-}.$$

В случае хлористого цинка соотношение

$$\overline{G}_{ZnCl_2} = \overline{G}^0_{ZnCl_2} + \boldsymbol{R}T \ln a_{ZnCl_2}$$

выполняется при условии, что в стандартном состоянии

$$a_{ZnCl_2} = 1 = 4m^3\gamma_\pm^3.$$

Следовательно, в стандартном состоянии средняя моляльность и средний коэффициент активности по-прежнему должны быть равны единице. Но моляльность хлористого цинка, иона цинка и иона хлора в стандартном состоянии равны соответственно $4^{-1/3}$, $4^{-1/3}$ и $2\cdot4^{-1/3}$. Вследствие этого в стандартных состояниях хлористого калия и хлористого цинка моляльность иона хлора оказывается различной, что крайне нежелательно, если мы хотим иметь единое определение стандартных состояний для всех ионов (в данной шкале концентраций). Эту трудность можно преодолеть следующим образом.

Представим себе, что один моль ионов цинка переводится из гипотетического раствора моляльности $4^{-1/3}$ путем увеличения концентрации в раствор моляльности 1. Далее, из гипотетического раствора, содержащего два моля ионов хлора, моляльности $2\cdot4^{-1/3}$ путем разбавления получим раствор моляльности 1, причем в этих новых растворах сохраняется выполнение «идеального» условия $\gamma_{Zn^{2+}} = \gamma_{Cl^-} = 1$. Приращение свободной энергии иона цинка равно

$$\boldsymbol{R}T \ln 4^{1/3} = 1/3\boldsymbol{R}T \ln 4,$$

а для иона хлора

$$-2\boldsymbol{R}T \ln (2\cdot4^{-1/3}) = -\boldsymbol{R}T \ln 4 + \frac{2}{3}\boldsymbol{R}T \ln 4.$$

Таким образом, изменение свободной энергии для полного процесса равно нулю, и можно написать:

$$\overline{G}^0_{ZnCl_2} = \overline{G}^0_{Zn^{2+}} + 2\overline{G}^0_{Cl^-},$$

где $\overline{G}^0_{Zn^{2+}}$ и $\overline{G}^0_{Cl^-}$ относятся к отдельным ионам в стандартных состояниях, представляющих собой гипотетические состояния моляльности 1 с коэффициентами активности, равными единице. Эта логическая трудность, возникающая при рассмотрении солей с несимметричными валентностями, указывает на важность выбора гипотетического стандартного состояния. Приведенные выше рассуждения полностью теряют смысл, если в качестве стандартного состояния пытаться использовать реальное состояние раствора.

Аналогично можно рассмотреть и энтропию в стандартном состоянии. Таким образом, свободную энергию, энтропию и другие свойства любого электролита в стандартном состоянии можно записать в виде суммы соответствующих величин отдельных ионов, находящихся в стандартном состоянии. Коэффициенты каждого члена выбирают в соответствии с химической формулой электролита. Следовательно, в этом случае отсутствует противоречие между двумя определениями стандартного состояния электролита: как гипотетического состояния при средней моляльности, равной единице, или моляльности, равной единице для каждого отдельного иона. (Этот момент имеет также важное значение для определения стандартного электродного потенциала полуэлементов.)

Если для какого-либо иона, находящегося в стандартном состоянии в растворе, произвольным образом зафиксировать значение парциальной моляльной энтропии, то из результатов измерений суммарной энтропии анионов и катионов можно вычислить парциальные моляльные энтропии всех других ионов в стандартном состоянии. Обычно принимают, что $\overline{S}^0_{H^+} = 0$. Преимущество такого выбора состоит в том, что это условие согласуется с общепринятым правилом отсчитывать все стандартные потенциалы от стандартного потенциала водорода. Например, если известны температурный коэффициент стандартного потенциала цинка и энтропия цинка и водорода, условную энтропию иона цинка легко можно вычислить, рассматривая реакцию

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2.$$

В новой обзорной работе Поуэлла и Латимера [21] (табл. 3.3) приведены вычисленные на основании лучших экспериментальных данных значения энтропии большого числа простых ионов; более подробный список имеется в работе Латимера, Питцера и Смита [22]. На основании табл. 3.3 можно сделать несколько очевидных обобщений, относящихся к энтропии ионов. Во-первых, при постоянном заряде с ростом атомного веса энтропия растет; во-вторых, при почти постоянном атомном весе, как, например, в случае ионов Na^{+}, Mg^{2+} и Al^{3+}, энтропия резко убывает с увеличением заряда. Согласно Поуэллу и Латимеру, полученные значения хорошо передаются формулой

$$\bar{S}^0 = \frac{3}{2} R \ln W + 37 - 270 |z| / r_e^2,$$

где W — атомный вес, $|z|$ — валентность, которая независимо от знака заряда иона считается положительной, и r_e — эффективный радиус иона в растворе. Для анионов в качестве r_e следует пользоваться величиной, превышающей на 1 Å, а для катионов — на 2 Å соответствующие кристаллографические радиусы.

Таблица 3.3

Условные ионные энтропии в гипотетическом стандартном состоянии одного грамм-иона на 1 килограмм воды, вычисленные при 25° (298,16° K) в предположении, что $\bar{S}^0_{H^+} = 0$

(По данным Поуэлла и Латимера [21].)

Ион	$\bar{S}_0$, *кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$*	Ион	$\bar{S}_0$, *кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$*	Ион	$\bar{S}_0$, *кал·град$^{-1}$·моль$^{-1}$*
H^{+}	(0,00)	Mg^{2+}	—28,2	Al^{3+}	—74,9
Li^{+}	3,4	Ca^{2+}	—13,2	Cr^{3+}	—73,5
Na^{+}	14,4	Sr^{2+}	—9,4	Fe^{3+}	—70,1
K^{+}	24,5	Ba^{2+}	3,0	Ga^{3+}	—83
Rb^{+}	29,7	Mn^{2+}	—20	In^{3+}	—62
Cs^{+}	31,8	Fe^{2+}	—27,1	Gd^{3+}	—43
Tl^{+}	30,4	Cu^{2+}	—23,6	U^{3+}	—36
Ag^{+}	17,67	Zn^{2+}	—25,45	Pu^{3+}	—39
F^{-}	—2,3	Cd^{2+}	—14,6	U^{4+}	—78
Cl^{-}	13,17	Sn^{2+}	—5,9	Pu^{4+}	—87
Br^{-}	19,25	Hg^{2+}	—5,4		
J^{-}	26,14	Pb^{2+}	5,1		
OH^{-}	—2,5	S^{2-}	—6,4		
SH^{-}	14,9				

При обсуждении изменений энтропии и свободной энергии для процесса растворения ионов желательно исключить вклады, вносимые физическим состоянием чистого растворенного вещества. В частности, изменение свободной энергии для процесса перехода разных веществ из твердой фазы в стандартное состояние раствора зависит от различной стабильности рассматриваемых кристаллов. Чтобы избежать этой трудности, удобнее вычислять энергии и энтропии гидратации ионов не для твердой фазы, а для гипотетического газообразного состояния, обладающего свойствами идеального газа.

Энтропию такого идеального газа можно вычислить методами статистической механики. Уравнение Закура — Тетроде для одноатомных газов имеет вид [23]

$$\overline{S}_{(g)} = 2{,}303\boldsymbol{R}\left(\frac{3}{2}\lg W + \frac{5}{2}\lg T - \lg P + \lg Q_e - 0{,}5055\right),$$

где W — атомный вес; P — давление, *атм*; Q_e — кратность вырождения основного состояния. Для атомов и ионов, обладающих структурой инертного газа, $Q_e = 1$, поэтому энтропия при 25° и 1 *атм* определяется из формулы

$$\overline{S}^0_{(g)} = (6{,}864 \lg W + 26{,}00)\ \textit{кал} \cdot \textit{град}^{-1} \cdot \textit{моль}^{-1}.$$

Следовательно, стандартную энтропию гидратации данного электролита $\overline{S}^0_h$ можно вычислить, вычитая из суммы стандартных ионных энтропий в растворе соответствующую сумму для идеального газа при определенном давлении:

$$\overline{S}^0_h = \overline{S}^0_{\text{раствор}} - \overline{S}^0_g.$$

Давление газа можно считать равным 1 *атм*, так как истинная концентрация ионов в газе в этом случае мало отличается от концентрации ионов в стандартном состоянии в растворе, хотя в принципе более правильно было бы пользоваться давлением, соответствующим концентрации 1 *моль/л*. Переход от одного стандартного состояния к другому легко осуществить, если учесть, что энтропийный член равен $\boldsymbol{R} \ln\left(\frac{22{,}4T}{273}\right)$.

Изменение энтальпии для перехода из гипотетического газообразного состояния в стандартное состояние в растворе можно вычислить следующим образом.

Энергия кристаллической решетки $\Delta\overline{H}_{\text{крист.}}$ определяется как энергия, необходимая для того, чтобы удалить ионы кристалла один от другого на бесконечность. Методы вычисления $\Delta\overline{H}_{\text{крист.}}$ описаны в книге Полинга [24]. Теплоту растворения кристалла при бесконечном разбавлении $\Delta\overline{H}_{\text{раствор}}$ можно определить калориметрически. Поскольку энтальпии растворенного вещества в стандартном состоянии и при бесконечном разбавлении совпадают, то $\Delta\overline{H}_{\text{раствор}}$ также должна быть равна теплоте растворения в стандартном состоянии. Следовательно, для кристалла MX имеем:

$$MX(s) \longrightarrow M^+ + X^- \text{ (в бесконечно разбавленном растворе)}$$

$$\Delta H = \Delta \overline{H}_{\text{раствор}}$$

$$MX(s) \longrightarrow M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \text{ (при бесконечном удалении ионов)}$$

$$\Delta H = \Delta \overline{H}_{\text{крист.}}$$

Отсюда для процесса

$$M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \longrightarrow M^+ + X^- \text{ (раствор в стандартном состоянии)}$$

получаем теплоту гидратации

$$\Delta \overline{H}_{(h)} = \Delta \overline{H}_{\text{раствор}} - \Delta \overline{H}_{\text{крист.}}$$

Так как мы предполагаем, что газ, состоящий из ионов, идеален, то энтальпия не зависит от давления. Поэтому вычисленная величина $\Delta \overline{H}_{(h)}$ равна теплоте гидратации $\Delta \overline{H}^0_{(h)}$ в выбранных нами стандартных состояниях. Зная теплоту и энтропию гидратации, можно вычислить стандартную свободную энергию гидратации $\Delta \overline{G}^0_{(h)}$ при помощи соотношения $\Delta \overline{G}^0_{(h)} = \Delta \overline{H}^0_{(h)} - T\, \Delta \overline{S}^0_{(h)}$. Вычисленные таким способом свободные энергии и энтропии гидратации представляют суммарные величины для анионов и катионов. Большой интерес представляет определение вклада, вносимого в эту сумму анионами и катионами в отдельности. Для этого в случае энтропии следует зафиксировать абсолютную величину энтропии какого-либо одного сорта ионов, растворенного в воде. Тогда абсолютные значения энтропии всех других ионов можно получить, воспользовавшись величинами стандартной энтропии (обычно предполагают, что $S^0_{H^+} = 0$) и абсолютными энтропиями ионов, находящихся в газообразном состоянии, вычисленными из уравнения Закура — Тетроде, определяя необходимые индивидуальные значения $\Delta \overline{S}^0_{(h)}$ в виде соответствующей разности. В случае свободной энергии необходимо зафиксировать $\Delta \overline{G}^0_{(h)}$ для одного иона. Этот вопрос был изучен Латимером, Питцером и Сланским [25]* и независимо Фервеем [26], и все они получили приблизительно одинаковые результаты. Эти авторы пользовались практически одинаковыми стандартными состояниями (первые — 1 *моль/л* в газе и

* Критика работы [25] дана А. Н. Фрумкиным в J. Chem. Phys., 7, 552 (1939). — *Прим. перев.*

гипотетический моляльный раствор; последний — равные низкие концентрации в газе и в жидкости) и одним и тем же уравнением Борна:

$$-\Delta G = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{e^2}{2r}$$

для энергии заряда e, равномерно распределенного на поверхности сферы радиуса r и погруженного в среду с диэлектрической постоянной ε. Для иона хлора $\Delta\overline{G}^0_{(h)}$, вычисленное Латимером и соавторами [25], оказалось равным —84,2 *ккал/моль*, в то время как Фервей получил —86 *ккал/моль*. Их результаты хорошо согласуются и для других щелочных и галогенных ионов. Кроме того, при помощи формулы Борна Латимер и соавторы вычислили абсолютные энтропии отдельных ионов. Оказалось, что абсолютная энтропия иона хлора в гипотетическом моляльном стандартном состоянии приблизительно равна 15 *кал*·*град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$. Стандартная энтропия иона хлора относительно иона водорода, согласно табл. 3.3, равна 13 *кал*·*град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$, поэтому абсолютная энтропия иона водорода в воде должна составлять приблизительно 2 *кал*·*град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$. Абсолютная энтропия иона хлора была оценена несколько раньше Истменом и Юнгом [27], которые пришли к значению 18,1 *кал*·*град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$. Из сказанного вытекает, что абсолютная энтропия гипотетического моляльного раствора ионов водорода в воде, по всей вероятности, мало отличается от нуля. Следует, кроме того, отметить, что энтропия большинства ионов по порядку величины равна 10—100 *кал*·*град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$. Поэтому без большой погрешности стандартные энтропии, помещенные в табл. 3.3, можно рассматривать как абсолютные энтропии отдельных ионов. Свободные энергии и энтропии гидратации ионов, вычисленные Латимером и сотрудниками, помещены в табл. 3.4.

Фервей [26] подчеркивает тот факт, что энергия гидратации галоген-ионов существенно больше, чем для катионов того же размера. Например, свободные энергии гидратации ионов фтора и калия, кристаллографические радиусы которых почти совпадают, равны соответственно —114 *ккал/моль* и —73 *ккал/моль* (таблица 3.4). Это согласуется с экспериментально найденными предельными значениями подвижностей при 25°: $\lambda^0_{F^-} = 55{,}4$ и $\lambda^0_{K^+} = 73{,}5$. Все это указывает на то, что ион фтора сильнее взаимодействует с молекулами воды, чем ион калия, или что ион фтора более «гидратирован», чем ион калия. К сожалению, в табл. 3.4 ни одна пара ионов не имеет таких близких значений радиусов, как K^+ и F^-; наиболее близкими значениями радиусов обладают ионы Cs^+(r_1 = 1,69 Å) и Cl^-(r_2 = 1,81 Å). Несмотря на большой размер и соответственно более слабое электростатическое поле, ион хлора имеет заметно большую энергию гидратации, чем ион цезия. Однако соответствующие подвижности ионов практически совпадают ($\lambda^0_{Cl^-}$ = 76,35, $\lambda^0_{Cs^+}$ = = 77,26 при 25°). По-видимому, эти ионы имеют слишком большие размеры, чтобы быть «гидратированными», если под этим словом понимать постоянную гидратную оболочку, так как оба иона характеризуются довольно высокими значениями подвижности ($\lambda^0 \approx 77$ при 25°). Если бы существовали отрицательные ионы, имеющие такой же размер, как литий (r = 0,6 Å) или натрий (r = 0,95 Å), то, по всей вероятности, они были бы гидратированы сильнее и обладали бы более низкими подвижностями, чем указанные катионы.

Таблица 3.4

Свободная энергия и энтропия гидратации одновалентных ионов при 25°. Для ионов в газах принято стандартное состояние одного моля на литр и для ионов в воде — гипотетический одномоляльный раствор

(По данным Латимера, Питцера и Сланского [25].)

	$-\Delta\overline{G}_{(h)}$, *ккал·моль*$^{-1}$	$-\Delta H^0_{(h)}$, *ккал·моль*$^{-1}$	$-\Delta S^0_{(h)}$, *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$	$r_{\text{крист.}}$ Å (Полинг)
Li^+	114,6	121,2	22	0,60
Na^+	89,7	94,6	17	0,95
K^+	73,5	75,8	8	1,33
Rb^+	67,5	69,2	6	1,48
Cs^+	60,8	62,0	4	1,69
F^-	113,9	122,6	29	1,36
Cl^-	84,2	88,7	15	1,81
Br^-	78,0	81,4	12	1,95
J^-	70,0	72,1	7	2,16

Замечание. Энтропии гидратации в табл. 1.4 и 3.4 не совпадают по той причине, что в них были использованы различные стандартные состояния и различные значения для абсолютной энтропии иона хлора. Франк и Эванс пользовались стандартным состоянием ионов в газах при давлении 1 *атм*, $N_B = 1$ для растворов и абсолютной энтропией иона хлора, равной 18,1 *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$, в то время как Латимер и соавторы брали значение 15.

В результате значения энтропии гидратации одновалентных катионов, вычисленные Франком и Эвансом, оказались меньше соответствующих величин, полученных Латимером, на величину, равную $R \ln\left(22{,}4\cdot\frac{298}{273}\cdot 55{,}51\right) + 3{,}1 = 17{,}4$ *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$ и для одновалентных анионов на величину $R \ln\left(22{,}4\cdot\frac{298}{273}\cdot 55{,}51\right) - 3{,}1 = 11{,}2$ *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$.

Величины $r_{\text{крист.}}$ взяты из книги Полинга [24]; см. приложение 3.1.

Фервей детально исследовал взаимодействие положительных и отрицательных ионов с молекулами воды и установил зависимость энергии гидратации от знака заряда иона. Например, для иона с радиусом 1,36 Å энергия гидратации катиона оказалась равной 75—79 *ккал/моль*, а аниона 102—122 *ккал/моль*, что, очевидно, согласуется с результатами, помещенными в табл. 3.4. Нижний и верхний предел соответствуют двум разным моделям, принятым Фервеем для распределения заряда в молекуле воды (гл. 1).

Поуэлл и Латимер [21] обратили внимание на любопытный факт: электростатический вклад в энтропию ионов в воде пропорционален первой степени валентности иона, а не квадрату, как это следует из уравнения Борна. Этот факт они объяснили тем, что вращение дипольных молекул воды, расположенных в непосредственной близости от иона, заторможено.

В заключение настоящей главы следует отметить, что изучение энергии и энтропии ионов в растворе оказалось весьма полезным для выяснения природы взаимодействия иона с растворителем, однако оно не разрешило проблему идентифицирования кинетической частицы в растворе. Значительная часть трудностей, возникающих при этом, связана с произвольным делением изменений свободной энергии и энтропии, которые могут быть измерены только для электролита как целого, на вклады отдельных ионов. Фактически это вытекает из самой природы термодинамических рассуждений, которые существенно независимы от детальной молекулярной картины системы. В то же время при исследовании электропроводности мы будем иметь дело с такими величинами, которые фактически характеризуют свойства отдельных ионов. Такова подвижность иона. Более глубокое изучение гидродинамики малых частиц может поэтому способствовать развитию современных взглядов на ионные растворы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shedlovsky T., Kay R. L., J. phys. Chem., **60**, 151 (1956).
2. El-Aggan A. M., Bradley D. C., Wardlaw W., J. chem. Soc., 2092 (1958).
3. Wynne-Jones W. F. K., J. chem. Soc., 1064 (1930); Robinson R. A. Trans. Faraday Soc., **32**, 743 (1936).
4. Redlich O., Chem. Rev., **39**, 333 (1946).
5. Hunt J. P., Taube H., J. chem. Phys., **18**, 757 (1950); **19**, 602 (1951).
6. Rutenberg A. C., Taube H., J. chem. Phys., **20**, 825 (1952).
7. Stokes R. H., Robinson R. A., J. Am. chem. Soc., **70**, 1870 (1948).
8. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., J. Am. chem. Soc., **60**, 309 (1938).

9. Pauling L., J. Amer. chem. Soc., **67**, 555 (1945); see also Robinson R. A., J. chem. Soc., 1083 (1948); Green R. W., Proc Roy. Soc., New Zealand, **77**, 24, 313 (1948); Green R. W., Ang K. P., J. Am. chem. Soc., **75**, 2733 (1953).
10. Anderson R. B., J. Am. chem. Soc., **68**, 686 (1946).
11. Feder H. M., J. Am. chem. Soc., **70**, 3525 (1948).
12. Bockris J. O'M., Quart. Rev., **3**, 173 (1949).
13. Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **69**, 1288 (1947).
14. Hale C. H., De Vries T., J. Am. chem. Soc, **70**, 2473 (1948).
15. Gordon A. R., Annu. Rev. phys. Chem., **1**, 61 (1950).
16. Sugden J. N., J. chem. Soc., **129**, 174 (1926).
17. Barnartt S., Quart. Rev., **7**, 84 (1953); Passynski A., Acta phys.-chim., USSR, **8**, 385 (1938); Giacomini A., Pesce B., Ric. sci., **11**, 605 (1940); Chem. Abstr., **33**, 4494 (1939); **35**, 1292 (1941).
18. Uligh H., Z. Elektrochem., **36**, 497 (1930).
19. Debye P., J. chem. Phys., **1**, 13 (1933).
20. Yeager E., Bugosh J., Hovorka F., McCarthy J., J. chem. Phys., **17**, 411 (1949).
21. Powell R. E., Latimer W. M., J. chem. Phys., **19**, 1139 (1951).
22. Latimer W. M., Pitzer K. S., Smith W. V., J. Amer. chem. Soc., **60**, 1829 (1938).
23. Glasstone S., Thermodynamics for Chemists, pp. 190—191, D. Van Nostrand Co. Inc. (1947).
24. Паулинг Л., Природа химической связи, М.—Л., Гостехиздат, 1947.
25. Latimer W. M., Pitzer K. S., Slansky C. M., J. chem. Phys., **7**, 108 (1939).
26. Verwey E. J. W., Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **61**, 127 (1942).
27. Young M. B., Thesis, University of California (1935).

Глава 4

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛ ИОНОВ

Современная количественная теория растворов электролитов основана на одновременном учете теплового движения ионов и их электростатического взаимодействия. В более высоких приближениях учитываются также конечные размеры ионов и их взаимодействие с молекулами растворителя.

Основная задача теории жидкостей вообще состоит в вычислении «функции распределения», которая равна вероятности обнаружения двух произвольных частиц (молекул или ионов) на заданном расстоянии одна от другой. В простых чистых жидкостях функция распределения обладает радиальной симметрией, т. е. зависит только от расстояния между частицами, но не от их взаимной ориентации. Функция распределения имеет резкий максимум в точке, соответствующей расстоянию между ближайшими соседями, т. е. расстоянию между центральной молекулой и молекулами, расположенными в первом слое вокруг нее. За главным максимумом следует один или два дополнительных пика, после чего функция распределения практически остается постоянной. Это означает, что вне нескольких ближайших слоев молекул, окружающих центральную молекулу, распределение носит чисто хаотический характер. В качестве примера на рис. 1.3 изображена такого рода радиальная функция распределения для чистой воды. Это обстоятельство рассматривается как доказательство наличия ближнего порядка и связано с тем, что имеющиеся межмолекулярные силы действуют на небольших расстояниях, например, силы Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольного взаимодействия и т. д. Эти силы могут преодолеть тенденцию теплового движения создавать чисто случайное распределение только на очень малых расстояниях.

Противоположный предельный случай осуществляется в ионных кристаллах, в которых (отвлекаясь от небольшого количества дефектов решетки) функция распределения имеет ряд одинаковых максимумов, расположенных на одинаковых расстояниях один от другого, и к тому же сильно зависит от выбранного направления. Попутно интересно отметить, что очень концентрированные растворы электролитов обнаруживают определенные следы «кристалличности» структуры, поэтому в таких растворах [1] до некоторой степени может присутствовать характерный для кристаллов дальний порядок.

В разбавленных растворах неэлектролитов распределение растворенного вещества носит полностью случайный характер. Единственное ограничение состоит в том, что две частицы не могут подходить ближе, чем на расстояние, соответствующее их непосредственному контакту. Вне этого расстояния функция распределения не зависит ни от расстояния между частицами, ни от их взаимной ориентации. Распределение ионов в растворе электролита возникает за счет конкуренции между кулоновскими электростатическими силами, которые в статистическом смысле являются дальнодействующими, и тепловым движением; это распределение не случайно даже на значительных расстояниях.

Если известно распределение ионов, можно вычислить электростатический потенциал, возникающий при данном распределении; однако расчет распределения требует использования электростатического потенциала. Первая попытка решить эту проблему была сделана Мильнером [2] в 1912 г. трудоемким методом численного суммирования энергий взаимодействия для всевозможных конфигураций системы. В настоящее время работа Мильнера представляет только исторический интерес. Современная теория была создана Дебаем и Хюккелем [3] в 1923 г.; их теория равновесных свойств и процессов переноса была улучшена многими исследователями, среди которых особенно следует отметить Бьеррума [4] (1926), Онзагера [5] (1927) и Фалькенгагена [6] (1952). При изложении теории мы не будем следовать за историческим развитием; вместо этого мы всюду будем стремиться получить уже модифицированные результаты, которые оказались особенно плодотворными для изучения свойств растворов электролитов при умеренных концентрациях.

Основное уравнение для потенциала

Главная особенность теории Дебая — Хюккеля состоит в определении электростатического потенциала ψ в произвольной точке раствора в зависимости от концентраций и зарядов ионов и от свойств растворителя. Решение этой задачи достигается комбинированием электростатического уравнения Пуассона и функции распределения статистической механики.

Уравнение Пуассона представляет собой наиболее общее выражение закона Кулона для взаимодействия электрически заряженных тел и имеет вид

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho, \tag{4.1}$$

где ψ — потенциал в произвольной точке, в которой плотность заряда равна ρ, и ε — диэлектрическая постоянная среды, в которую погружены заряды. Дифференциальный оператор ∇^2, который может быть также записан как (div grad), в декартовой системе координат имеет вид

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right).$$

В частном случае, когда распределение зарядов вокруг центра системы координат сферически симметрично, ψ зависит только от расстояния от начала координат до рассматриваемой точки r. В этом случае дифференциальный оператор в частных производных ∇^2 преобразуется к дифференциальному оператору в полных производных (при наличии сферической симметрии):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right).$$

Тогда уравнение (4.1) можно записать в виде

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho. \tag{4.2}$$

Если за начало координат выбрать какой-нибудь определенный ион и если на ионы не действуют внешние силы, то усредненное по времени распределение заряда вокруг данного иона, очевидно, обладает сферической симметрией. Следовательно, уравнением (4.2) следует пользоваться только для усредненного по времени потенциала и плотности заряда ρ на расстоянии r от иона. Строго говоря, уравнение Пуассона справедливо для системы покоящихся зарядов, однако мы предполагаем, что эту трудность можно преодолеть путем усреднения всех величин по времени.

Средняя плотность заряда ρ в данной точке зависит от вероятности заполнения элемента объема вокруг этой точки ионами разных сортов. Различные сорта ионов обозначим индексами 1, 2..., s, а их алгебраические валентности — через z_i, поэтому величина заряда иона $z_i e$ положительна для катиона и отрицательна для аниона. В силу электронейтральности раствора в целом

$$\sum_{i=1}^{s} n_i z_i = 0, \tag{4.3}$$

где через n_i обозначено среднее число ионов сорта i в единице объема, т. е. объемная концентрация. В качестве начала системы координат выберем определенный ион, например ион сорта j. Из условия электронейтральности следут, что алгебраическая сумма зарядов во всем объеме раствора вне центрального иона равна $-z_j e$. Кроме того, средняя плотность заряда в любой точке вне центрального иона должна иметь знак, противоположный знаку заряда центрального иона. Например, если в качестве центрального иона выбран катион, в любом сферическом слое, отстоящем от начала координат на расстояние r, в среднем находится больше анионов, чем катионов, поэтому этот слой отрицательно заряжен. Общее количество таких слоев, образующих весь раствор вне центрального иона, будет в целом нести отрицательный заряд, по абсолютной величине равный заряду катиона. Это можно выразить уравнением

$$\int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho_j \, \mathrm{d}r = -z_j e. \tag{4.4}$$

Величина a соответствует расстоянию, ближе которого внешние ионы не могут подойти к центральному. Индекс j у величины ρ означает, что распределение плотности заряда определяется только в системе координат, центром которой служит ион сорта j. Об усредненной по времени плотности заряда в фиксированной точке пространства (например, относительно сосуда) говорить бесполезно, поскольку такая средняя величина, очевидно, всюду равна нулю.

Вероятность того, что ион сорта i находится в элементе объема $\mathrm{d}V$, отстоящем от начала координат на расстояние r, максимальна в той точке, в которой электростатическая потенциальная энергия достигает минимума. Кроме того, вероятность должна быть пропорциональна объемной концентрации ионов сорта i, равной n_i, и величине рассматриваемого элемента объема $\mathrm{d}V$. На больших расстояниях от центрального иона электростатическое поле центрального иона становится пренебрежимо малым, и вероятность стремится просто к величине $n_i \mathrm{d}V$. Кроме указанных ограничений, мы не располагаем никакими сведениями относительно функции распределения. Дебай и Хюккель приняли закон распределения Больцмана, согласно которому средняя локальная концентрация ионов сорта i в рассматриваемой точке равна:

$$n_i' = n_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right). \tag{4.5}$$

В этой формуле величина $z_i e \psi_j$ представляет электростатическую потенциальную энергию иона сорта i. Опять-таки индекс j у ψ означает, что ψ, так же как и ρ, имеет смысл только в (движущейся) системе координат, в начале которой расположен ион сорта j. Прежде чем перейти к обсуждению других возможных законов распределения, приступим к вычислению ρ_j из уравнения (4.5), чтобы лучше понять, к каким эффектам могут привести другие законы распределения. Поскольку каждый ион сорта i имеет заряд, равный $z_i e$, плотность заряда в рассматриваемой точке равна

$$\rho_j = \sum_i n_i z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right), \tag{4.6}$$

где суммирование ведется по всем сортам ионов.

Согласно уравнению (4.6), больцмановское распределение приводит к экспоненциальной зависимости между плотностью заряда ρ и потенциалом ψ. Однако теорема электростатики, известная как принцип линейной суперпозиции полей, гласит, что потенциал, создаваемый двумя системами определенно расположенных зарядов, равен сумме потенциалов, создаваемых каждой системой в отдельности. Таким образом, из этого принципа вытекает, что если заряды всех ионов, а следовательно, и плотность заряда увеличить в два раза, потенциал в каждой данной точке увеличится также в два раза. Тем не менее, согласно уравнению (4.6), потенциал не увеличится в два раза, так как (4.6) характеризуется экспоненциальной, а не линейной зависимостью. Эта дилемма имеет фундаментальное значение в теории электролитов *. Ее значение становится более ясным, если экспоненты, входящие в (4.6), разложить в ряд по формуле

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \ldots .$$

Тогда получим

$$\rho_j = \sum n_i z_i e - \sum n_i z_i e \left(\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right) + \sum \frac{n_i z_i e}{2!}\left(\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right)^2 - \ldots \tag{4.7}$$

В силу условия электронейтральности (4.3) первый член в правой части (4.7) обращается в нуль. Если $z_i e \psi_j \ll kT$,

* Принципу линейной суперпозиции удовлетворяет лишь истинный электростатический потенциал, в то время как входящая в формулу (4.6) величина ψ представляет потенциал, усредненный по статистическому ансамблю (см. [10]). — *Прим. ред.*

то можно сохранить только линейный по ψ член, и окончательно получим

$$\rho_j = -\sum_{i=1}^{s} \frac{n_i z_i^2 e^2 \psi_j}{kT}. \tag{4.8}$$

Полученный в этом приближении результат удовлетворяет принципу линейной суперпозиции, так как, согласно (4.8), ψ прямо пропорционально ρ. Однако это приближение справедливо только в том случае, если потенциальная энергия иона сорта i, равная $z_i e \psi_j$, мала по сравнению с его кинетической энергией kT. В разбавленном растворе это условие хорошо выполняется для большинства ионов сорта i, достаточно удаленных от центрального иона сорта j, но не выполняется для тех ионов, которые расположены близко от иона j. Кроме того, хорошо известно, что даже в достаточно сильно разбавленных растворах электролитов имеют место *большие* отклонения от идеальности. Это объясняется тем, что энергия электростатического взаимодействия ионов на самом деле не мала по сравнению с kT. Тем не менее мы будем пользоваться выражением Дебая — Хюккеля для плотности заряда (4.8), имея в виду, что фактически мы отказываемся от распределения Больцмана (4.5) и заменяем его линейным соотношением

$$n_i' = n_i \left(1 - \frac{z_i e \psi_j}{kT}\right). \tag{4.9}$$

Для растворов бинарных электролитов с симметричным типом валентности точность этого приближения возрастает. Полагая $z_1 = -z_2$ и $n_1 = n_2$, уравнение (4.7) для плотности заряда можно представить в виде

$$\rho_j = 0 - 2n_1 z_1 e \left(\frac{z_1 e \psi_j}{kT}\right) + 0 - \frac{1}{3} n_1 z_1 e \left(\frac{z_1 e \psi_j}{kT}\right)^3 + 0 - \ldots \tag{4.10}$$

В формуле (4.10) все члены с четными степенями ψ равны нулю. Следовательно, в этом частном случае приближенное уравнение (4.8) выполняется с точностью до членов $\left(\frac{z_1 e \psi_j}{kT}\right)^3$, а не с точностью до членов порядка $\left(\frac{z_1 e \psi_j}{kT}\right)^2$, как это имеет место в общем случае. Принятое нами приближение связано с природой кулоновских сил и приводит к тому, что мы вынуждены отказаться от распределения Больцмана, которое является одним из основных принципов статистической механики. Из сказанного следует, что чем точнее совпадает формула (4.8) для ρ_j с распределением Больцмана, тем точнее результаты теории. Как видно из уравнения (4.10), это условие выполняется для растворов одно-одновалентных электролитов. В дальнейшем мы увидим, что именно в этом случае теория особенно хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Перейдем к рассмотрению теории, основанной на использовании для плотности заряда ρ_j выражения (4.8), которому соответствует закон распределения (4.9). Подставляя (4.8) в уравнение Пуассона для случая радиальной симметрии (4.2), получаем

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_j}{dr}\right)=\frac{4\pi e^2}{\varepsilon \boldsymbol{k}T}\sum_i n_i z_i^2\psi_j=\varkappa^2\psi_j, \tag{4.11}$$

где величина $\varkappa$, имеющая размерность обратной длины, определяется из формулы

$$\varkappa^2=\frac{4\pi e^2\sum_i n_i z_i^2}{\varepsilon \boldsymbol{k}T} \tag{4.12}$$

и является функцией концентрации, заряда иона, температуры и диэлектрической постоянной растворителя. Уравнение (4.11) представляет собой *линейное* дифференциальное уравнение второго порядка для функции ψ, зависящей от r. Следует отметить, что если воспользоваться точным распределением Больцмана при вычислении ρ [уравнение (4.5)], то получится значительно более сложное *нелинейное* дифференциальное уравнение для ψ. Эта трудность в равной степени относится и к функции распределения Эйгена — Викке, которая обсуждается ниже.

После подстановки $u=\psi_j r$ уравнение (4.11) приводится к стандартному виду

$$\frac{d^2u}{dr^2}=\varkappa^2 u.$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$u=Ae^{-\varkappa r}+Be^{\varkappa r}$$

или

$$\psi_j=A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}+B\frac{e^{\varkappa r}}{r},$$

где A и B — постоянные интегрирования, которые должны быть определены из физических условий рассматриваемой задачи. Так как потенциал должен оставаться конечным на больших расстояниях r, необходимо, чтобы $B=O$. Для определения величины A поступим следующим образом. Подставим $\psi_j = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$ в формулу (4.8) и вычислим плотность заряда

$$\rho_j = -A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\sum_i \frac{n_i z_i^2 e^2}{kT} = -A\frac{\varkappa^2 \varepsilon}{4\pi}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

Воспользовавшись этим соотношением для ρ_j и уравнением (4.4), которое выражает условие электронейтральности раствора как целого, получим

$$A\varkappa^2\varepsilon\int_a^\infty re^{-\varkappa r}\,\mathrm{d}r = z_j e,$$

откуда после интегрирования по частям находим, что

$$A = \frac{z_j e}{\varepsilon}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}.$$

Окончательно потенциал ψ_j можно переписать в виде

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\varepsilon}\cdot\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{4.13}$$

Уравнение (4.13) является основным выражением в теории Дебая и Хюккеля для определения усредненного по времени потенциала, создаваемого ионом валентности z_j в точке, отстоящей от иона на расстояние r, в отсутствие внешних сил. Оно позволяет вычислить всевозможные величины, связанные с межионным взаимодействием. Величина a введена как «расстояние максимального сближения» ионов, т. е. как сумма эффективных радиусов ионов в растворе. Однако при этом неявно предполагается, что a для всех пар ионов имеет одно и то же значение, т. е. что все ионы представляют сферы диаметром a. Это приближение очень грубо при рассмотрении таких электролитов, как хлористый лантан, для которого с полным основанием можно полагать (например, исходя из изучения подвижностей ионов), что размеры ионов на самом деле отличаются значительно. Необходимо также напомнить, что уравнение (4.13) было получено на основе линейной функции распределения (4.9), кроме случая симметричного типа валентностей, для которого эта формула совместима с более точным приближением к распределению Больцмана, а именно

$$n_i' = n_i\left[1 - \left(\frac{z_i e\psi_j}{kT}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{z_i e\psi_j}{kT}\right)^2\right]. \tag{4.14}$$

Другие возможные функции распределения

Первая существенная модификация вывода выражения для потенциала, полученного Дебаем и Хюккелем, приведенного выше, принадлежит Мюллеру [7] и Гронволлу, Ла-Меру и Сандведу [8]. В их работах улучшение достигалось путем учета более высоких членов разложения экспоненциальной функции распределения Больцмана. В результате было получено выражение для потенциала в виде ряда, старший член которого совпадал с результатом Дебая и Хюккеля. В дальнейшем мы не будем касаться этой теории, подробное изложение которой можно найти в оригинальных статьях.

С несколько иной точки зрения подошли к вопросу о функции распределения Эйген и Викке [9]. Из распределения Больцмана, которым пользовались Дебай и Хюккель:

$$n_i' = n_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right)$$

видно, что в случае, когда ион сорта i имеет знак, противоположный знаку центрального иона сорта j, показатель экспоненты положителен и n_i' больше n_i, т. е. концентрация анионов вокруг данного катиона больше средней концентрации анионов в объеме раствора. Но существует физический верхний предел концентрации анионов; этот предел достигается тогда, когда вследствие конечного размера анионов к данному элементу объема нельзя добавить более ни одного аниона. Поэтому Эйген и Викке ввели величину N_i, «число заполнения», равную числу мест, доступных для ионов сорта i в единице объема. N_i равно обратному эффективному объему v_i, занимаемому одним (гидратированным) ионом сорта i. Далее функцию распределения они видоизменили таким образом, чтобы n_i' не превосходило N_i. Этого можно достигнуть, если заменить истинные концентрации n_i' и n_i в уравнении (4.5) на отношения этих величин к соответствующим числам незанятых ионами сорта i мест в одном кубическом сантиметре:

$$\frac{n_i'/(N_i - n_i')}{n_i/(N_i - n_i)} = \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right). \tag{4.15}$$

Однако, так же как и в теории Дебая — Хюккеля, больцмановская экпоненциальная функция должна быть аппроксимирована линейным выражением, так что это уравнение необходимо приближенно переписать в виде

$$\frac{n_i'}{n_i} = 1 - \frac{z_i e \psi_j}{kT}\left(1 - \frac{n_i}{N_i}\right). \tag{4.16}$$

Именно на этой функции распределения фактически и основана теория Эйгена и Викке. Этот результат следует сравнивать с формулой (4.9). Однако приближение, при помощи которого уравнение (4.16) было получено из (4.15), нельзя считать вполне надежным.

Из функции распределения (4.16) получается следующее выражение для плотности заряда:

$$\rho_j = -\sum_i \left(\frac{n_i z_i^2 e^2 \psi_j}{kT}\right)\left(1 - \frac{n_i}{N_i}\right).$$

Вычисление потенциала ψ_j можно провести таким же способом, как это было сделано на стр. 104—105; оно приводит к результату:

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\varepsilon} \frac{e^{\varkappa' a}}{1 + \varkappa' a} \cdot \frac{e^{-\varkappa' r}}{r},$$

где

$$\varkappa' = \left[\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \cdot \sum_i n_i z_i^2 \left(1 - \frac{n_i}{N_i}\right)\right]^{1/2}.$$

Определим среднее число мест на одну «молекулу» электролита $\overline{N}$ из соотношения

$$\frac{1}{\overline{N}} = \frac{\sum\limits_i \nu_i z_i}{2 \sum \nu_i} \sum \frac{1}{N_i}.$$

Обозначая число «молекул» электролита в одном кубическом сантиметре через n, можно написать:

$$\varkappa'^2 = \varkappa^2 \left(1 - \frac{n}{\overline{N}}\right),$$

где $\varkappa$ — обычная величина, фигурирующая в теории Дебая — Хюккеля.

Эйген и Викке далее предположили, что средний эффективный объем иона должен выражаться через параметр a, расстояние ближайшего подхода ионов — при помощи соотношения

$$\frac{4}{3}\pi a^3 = \frac{v_1 + v_2}{2}.$$

Однако это явно несовместимо с выводом потенциала, так как если под a понимать расстояние ближайшего подхода, то оно должно быть равно сумме эффективных радиусов ионов, а не их среднему значению (рис. 4.1). Если радиусы ионов равны $a/2$, то

$$v_1 = v_2 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3,$$

так что

$$\frac{1}{2}(v_1 + v_2) = \frac{1}{6}\pi a^3.$$

Таким образом, оказывается, что Эйген и Викке в своих расчетах пользовались почти в восемь раз большими значениями для эффективных объемов. Они оправдывают это тем, что величина a, которая влияет на поведение потенциала, представляет собой расстояние ближайшего подхода противоположно заряженных ионов, гидратные оболочки которых могут частично перекрываться, в то время как величина, ограничивающая локальные концентрации ионов одинакового знака (и таким образом определяющая N_i), больше, так как гидратные оболочки в этом случае не могут перекрываться.

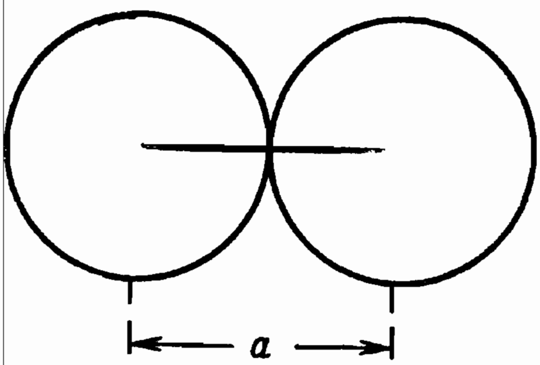


Рис. 4.1.

Действительно, если учесть конечные размеры ионов, легко показать, что более простое распределение Больцмана, которым пользовались Дебай и Хюккель, не приводит к физически невозможным высоким значениям локальной концентрации ионов одного сорта. В этом можно убедиться путем следующих рассуждений.

Ясно, что n_i' имеет максимальное физически возможное значение, когда ион i имеет противоположный «центральному» иону j знак, когда концентрация раствора наиболее высока и когда размер ионов минимален. Для полностью диссоциированного 1-1-электролита минимальный диаметр ионов a равен $\frac{1}{2}\frac{e^2}{\varepsilon kT}$. Бьеррум показал, что ионы, обладающие меньшим значением a, образуют ионные пары, так что электролит более нельзя рассматривать как полностью диссоциированный (гл. 14). Максимальной теоретически допустимой концентрации ионов в этом случае соответствует плотная упаковка находящихся в контакте сфер диаметра a:

$$n_{(\text{макс})} = \frac{\sqrt{2}}{a^3} \text{ сфер на } 1\ см^3.$$

Так как половина сфер должна быть анионами и половина катионами, то максимально допустимая объемная концентрация равна

$$n_{1\,(\text{макс})} = n_{2\,(\text{макс})} = \frac{\sqrt{2}}{2a^3}.$$

Следовательно, максимальная величина $\varkappa$ может быть определена из формулы

$$\varkappa^2_{(\text{макс})} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\frac{\sqrt{2}}{a^3},$$

а максимальная величина $(\varkappa a)$ — из формулы

$$(\varkappa^2 a^2)_{(\text{макс})} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\frac{\sqrt{2}}{a}.$$

Подставив $a = \frac{1}{2}\frac{e^2}{\varepsilon kT}$, имеем

$$(\varkappa^2 a^2)_{(\text{макс})} = 8\pi\sqrt{2} = 35{,}54, \text{ или } (\varkappa a)_{(\text{макс})} = 5{,}96.$$

Это максимальная теоретически допустимая величина $(\varkappa a)$ для полностью диссоциированного 1-1-электролита. В водных растворах этой величине при 25° соответствует концентрация 26 *моль/л*, которую практически никогда не удается получить ввиду ограничений растворимости.

Согласно выражению Дебая и Хюккеля, потенциал катиона в 1-1-электролите как функция от r

$$\psi = \frac{e}{\varepsilon}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

имеет максимум для соседних ионов, если r имеет наименьшее физически допустимое значение, т. е. $r = a = \frac{1}{2}\frac{e^2}{\varepsilon kT}$. Тогда

$$\psi_{(\text{макс})} = \frac{e}{\varepsilon}\frac{1}{a(1+\varkappa a)}.$$

На таком расстоянии, т. е. при контакте с центральным ионом, в качестве которого для примера мы выбрали катион, концентрация анионов максимальна и равна

$$n'_{2\,(\text{макс})} = n_{2\,(\text{макс})}\exp\left[\frac{e^2}{\varepsilon kT}\cdot\frac{1}{a(1+\varkappa a)}\right].$$

Подставляя в это выражение $a = \frac{1}{2}\frac{e^2}{\varepsilon kT}$ и $\varkappa a \approx 6$, получаем

$$n'_{2\,(\text{макс})} = n_{2\,(\text{макс})}e^{2/7} = 1{,}33 n_{2\,(\text{макс})} = 0{,}67 n_{(\text{макс})}.$$

Если вместо точного распределения Больцмана воспользоваться приближенным законом распределения (4.9), то окажется, что

$$n'_{2\,(\text{макс})} = 1{,}28 n_{2\,(\text{макс})}.$$

Из полученных результатов вытекает очень важное следствие: если взять даже самые крайние значения концентрации и размер иона считать малым, теория Дебая — Хюккеля не приводит к физически невозможным высоким локальным концентрациям ионов.

Действительно, как показывают приведенные оценки, в худшем случае ионы одного сорта могут занимать только две трети от полного числа доступных «мест» вблизи центрального иона, чтобы удовлетворить уравнениям теории Дебая — Хюккеля. При более низких концентрациях, чем рассмотренные выше крайние значения, ψ_j больше, и, следовательно, $\frac{n'_2}{n_2}$ оказываются больше 1,33. Однако это не вызывает никаких серьезных затруднений ввиду того, что в данном случае n_i значительно меньше и n'_i не может превысить физически допустимый предел.

Интересно также оценить максимальное значение величины $\left(\frac{z_i e\psi_j}{kT}\right)$, которая представляет собой отношение электростатической энергии иона i к kT. Согласно уравнению Дебая — Хюккеля, для ψ_j это отношение имеет вид

$$\frac{z_i e\psi_j}{kT} = \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon kT} \frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} \tag{4.17}$$

и достигает максимального значения тогда, когда ион i находится на минимальном физически возможном расстоянии от центрального иона j, т. е. при $r = a$. Если в качестве интересующего нас минимального значения a выбрать критическое расстояние Бьеррума [см. (14.1)]

$$a = q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\varepsilon kT},$$

то окажется, что

$$\left|\frac{z_i e\psi_j}{kT}\right|_{(\text{макс})} = \frac{2}{1+\varkappa a}.$$

Таким образом, электростатическая энергия иона i не превышает величины $2kT$ и с ростом концентрации стремится к нулю. Максимальное значение этого отношения, конечно, достигается только при истинном контакте ионов с центральным ионом. Чтобы оценить $\frac{z_i e\psi_j}{kT}$ для больших расстояний, положим $r = a$, $2a$, $3a$, и т. д. При $r = pa$ из уравнения (4.17) имеем

$$\left(\frac{z_i e\psi_j}{kT}\right)_{r=pa} = \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon kT} \frac{e^{\varkappa(1-p)a}}{pa(1+\varkappa a)}.$$

На рис. 4.2 графически изображена эта величина для нескольких ($\varkappa a$). Видно, что отношение электростатической

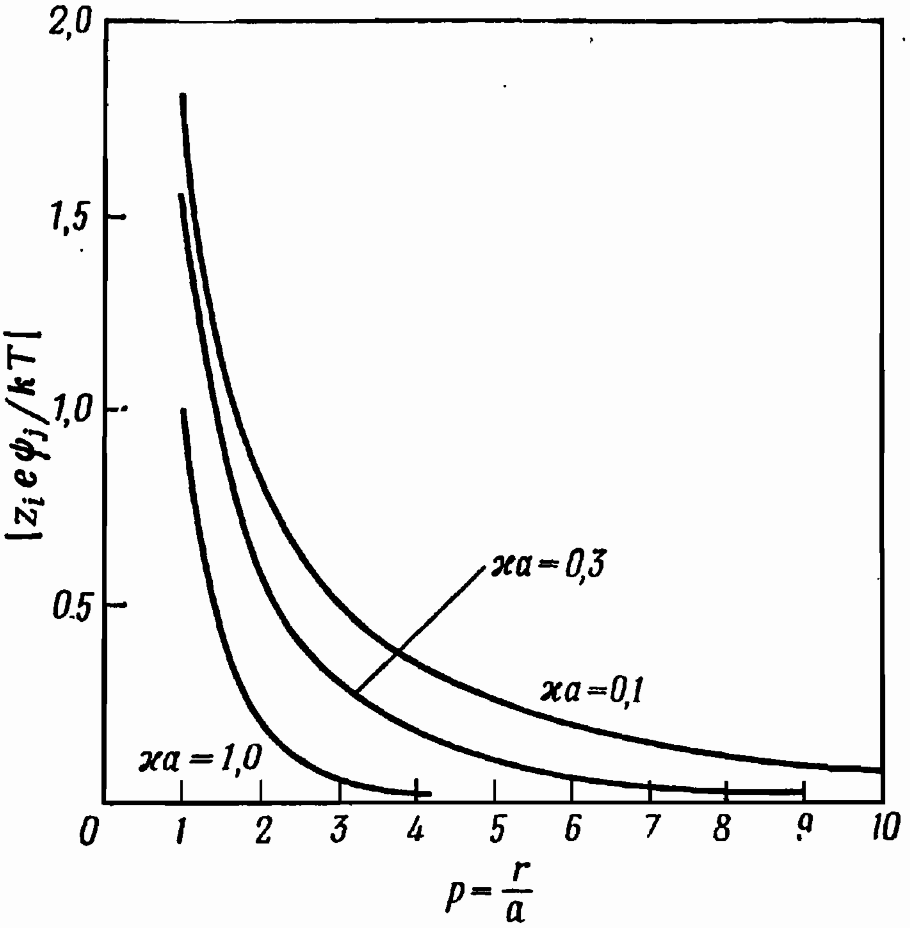


Рис. 4.2. Зависимость величины $|z_i e\psi_j/kT|$ от концентрации и расстояния до центрального иона j.

Расстояния измеряются в единицах критического расстояния Бьеррума, необходимого для образования ионной пары, $a = \frac{1}{2}\frac{|z_1 z_2|e^2}{\varepsilon kT}$. Для 1 1-электролитов в воде при 25° $a = 3{,}57$ Å; следовательно, изображенные кривые $\varkappa a = 0{,}1$; 0,3 и 1,0 соответствуют концентрациям 0,0073; 0,0653 и 0,726 н.

энергии к kT в разбавленных растворах нельзя считать малым по сравнению с единицей, вплоть до значительно больших расстояний до центрального иона; довольно неожиданно, что в более концентрированных растворах это отношение оказывается меньше и с ростом расстояния убывает быстрее.

Однако приближение, принятое в теории Дебая — Хюккеля:

$$\exp\left(-\frac{z_i e\psi_j}{kT}\right) \approx 1 - \frac{z_i e\psi_j}{kT}$$

для расстояния вплоть до нескольких диаметров иона, нельзя оправдать на основании того, что $z_i e\psi_j$ мало по сравнению с kT, как это обычно делают. Принятое предположение можно оправдать математической целесообразностью, поскольку оно приводит к функции распределения, согласующейся с принципом линейной суперпозиции полей. К сожалению, теперь мы видим, что эта линейная аппроксимация в некоторых случаях может приводить к абсурдным результатам. Действительно, локальная концентрация ионов того же сорта, что и центральный ион, равна

$$n'_j = n_j\left(1 - \frac{z_j e\psi_j}{kT}\right).$$

Как было показано выше, для некоторых концентраций и расстояний от центрального иона $z_j e\psi_j$ может оказаться больше kT, и соответствующая локальная концентрация ионов будет отрицательна! Однако, чтобы исправить этот абсурдный результат, в больцмановском экспоненциальном выражении следует сохранить второй член разложения

$$n'_j = n_j\left[1 - \frac{z_j e\psi_j}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{z_j e\psi_j}{kT}\right)^2\right], \tag{4.18}$$

что, как мы видели выше, оправдано для электролитов симметричного типа валентности, для которых включение второго члена разложения не приводит к нарушению принципа линейной суперпозиции. Так как вне области Бьеррума $z_i e\psi_j < 2kT$, n'_j согласно (4.18) не может стать отрицательным. Таким образом, мы опять пришли к выводу, что теория полностью адекватна только для симметричных электролитов. Указанную выше трудность невозможно устранить введением модифицированной функции распределения Эйгена — Викке, потому что, как следует из рис. 4.2, параметр $\frac{z_i e\psi_j}{kT}$ принимает наибольшее значение в разбавленных растворах, в которых дополнительные факторы, учитываемые в теории Эйгена — Викке, уже не играют никакой роли. Как известно из эксперимента, теория потенциала Дебая — Хюккеля дает хорошие результаты для разбавленных растворов полностью диссоциированных симметричных электролитов. В то же время из рассмотрения изображенных на рис. 4.2 кривых следует, что она должна быть тем более верна и для растворов большей концентрации. По крайней мере для 1-1-электролитов теория Дебая — Хюккеля не приводит к каким-либо физически абсурдным распределениям, таким, как отрицательные концентрации ионов или настолько высокие концентрации, которые были бы несовместимы с известными размерами ионов. Поэтому во всех дальнейших теоретических расчетах мы будем пользоваться выражением Дебая — Хюккеля для потенциала (4.13), функцией распределения (4.14) для симметричных электролитов и менее адекватной формулой (4.9) для несимметричных электролитов.

Другие возможные функции распределения, рассмотренные выше, не дают никаких улучшений в смысле самосогласованности теории и приводят к более сложным формулам, что делает их неудобными для пользования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beck J., Phys. Z., **40**, 474 (1939).
2. Milner S. R., Phil. Mag., **23**, 551 (1912); **25**, 742 (1913).
3. Debye P., Hückel E., Phys. Z., **24**, 185 (1923).
4. Bjerrum N., K. danske vidensk. Selsk., **7**, N9 (1926).
5. Onsager L., Phys. Z., **28**, 277 (1927)
6. Falkenhagen H., Leist M., Kelbg G., Ann. Phys. Lpz., **11**, 51 (1952).
7. Müller H., Phys. Z., **28**, 324 (1927); **29**, 78 (1928).
8. Gronwall T. H., LaMer V. K., Sandved K., Phys. Z., **29**, 358 (1928).
9. Wicke E., Eigen M., Naturwissenschaften, **38**, 453 (1951); **39**, 545 (1952); Z. Elektrochem., **56**, 551 (1952); **57**, 319 (1953); Z. Naturf., **8a**, 161 (1953).

10*. Onsager L., Chem. Rev., **13**, 73 (1923); Kirkwood T. G., J. Chem. Phys., **2**, 767 (1934); Фаулер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, М. (1949); Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М.—Л. (1946).

Глава 5

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА

Методы измерения электропроводности

Требования, предъявляемые к точным измерениям электропроводности, сводятся а) к точному регулированию температуры; б) устранению поляризации электродов; в) высокой точности самих электрических измерений.

Контроль температуры необходим в связи с тем, что большинство водных растворов электролитов имеет при 25° температурный коэффициент электропроводности, близкий к 2% на 1°. Температурный коэффициент в случае иона водорода заметно ниже (1,4% на 1° при 25°). Если желательно получить точность 0,01%, то термостат должен поддерживать температуру во время измерений с точностью не ниже ±0,005°. Во многих случаях температурный коэффициент изучаемого раствора близок к температурному коэффициенту стандартного раствора хлорида калия, используемого для калибровки элемента. В этих случаях не так важно знать точную температуру при условии, если она постоянна, так как постоянная ошибка в несколько сотых градуса в значительной мере компенсируется соответствующим изменением электропроводности стандарта. Сказанное выше неприменимо, конечно, при различных температурных коэффициентах или в тех случаях, когда измерения и калибровка ячейки производятся при различных температурах; в этих случаях желательно использовать чувствительные недавно прокалиброванные термометры или, лучше, платиновые термометры сопротивления. Не следует применять в качестве термостатной жидкости воду, чтобы избежать влияния нежелательной емкости между стенками ячейки при измерениях на переменном токе и чтобы устранить токи утечки в случае измерений на постоянном токе.

При обычных температурах удовлетворительной термостатной жидкостью может служить какой-либо легкий парафин, например керосин. Ошибки, вызванные использованием воды в качестве термостатной жидкости, были тщательно изучены Джонсом и Джозефом [1], которые обнаружили расхождение в 0,5% между сопротивлениями, измеренными в термостатах, заполненных маслом и водой. Ошибки изменяются по сложному закону в зависимости от конструкции ячейки, электропроводности воды термостата и сопротивления ячейки; они больше при повышенных частотах. Это указывает на то, что они обусловлены в основном емкостной связью через стенки ячейки и воду термостата. Заземление термостата изменяет знак ошибки и уменьшает ее величину, но не устраняет ее полностью. Удивительно, что ошибка уменьшалась при увеличении электропроводности воды термостата при добавлении хлористого калия.

Поляризационные ошибки обычно сводят к минимуму применением для измерений переменного тока звуковой частоты и покрытием электродов толстым слоем платиновой черни (меры, предложенные Кольраушем [2]). При правильном применении эти приемы, несомненно, эффективны, однако в высокочастотных измерениях сильно усложняется методика работы из-за необходимости компенсации емкостных и индукционных эффектов. Единственным выходом является использование электродов, полностью обратимых по отношению к одному из ионов раствора, что допускает применение более простой методики измерений постоянного тока. Хотя применение постоянного тока в последние годы привлекает все большее внимание, однако обычный метод измерения на переменном токе остается стандартом в повседневной практике.

Измерение электропроводности при помощи переменного тока

В простом мосте Уитстона (рис. 5.1), используемом для измерения сопротивлений на постоянном токе, в момент равновесия через гальванометр ток не протекает, следовательно, потенциалы точек A и B равны, откуда $R_1/R_2 = R_3/R_4$. В мосте переменного тока (рис. 5.2) батарея заменена источником синусоидального напряжения, а гальванометр соответствующим индикатором. Условия равновесия (т. е. отсутствие сигнала на индикаторе) заключаются в том, что потенциалы точек A и B равны по амплитуде и совпадают по фазе, что приводит к соотношению $Z_1/Z_2 = Z_3/Z_4$, где импеданс Z в случае переменного тока играет ту же роль, что и сопротивление в случае постоянного тока.

Импеданс удобно представить как комплексную величину, обладающую следующими свойствами: импедансы складываются как сопротивления, т. е. импедансы, включенные последовательно, складываются, если же они включены параллельно, то складываются их обратные величины (полные проводимости). Чисто активное сопротивление имеет импеданс $Z = R$, который является действительной величиной. Идеальный конденсатор емкости C имеет импеданс $Z = \frac{1}{j\omega C}$, где ω — угловая частота, а j — оператор, равный $\sqrt{-1}$, соответствующий смещению фаз между током и напряжением на 90°. Чистая индуктивность L имеет импеданс $Z = j\omega L$. Представление импедансов в комплексной форме удобно, так как равенство двух импедансов требует равенства как действительных, так и мнимых частей, благодаря чему амплитуды и фазы в любой части цепи переменного тока в принципе могут быть рассчитаны методами, формально аналогичными методам, применяемым в случае постоянного тока.

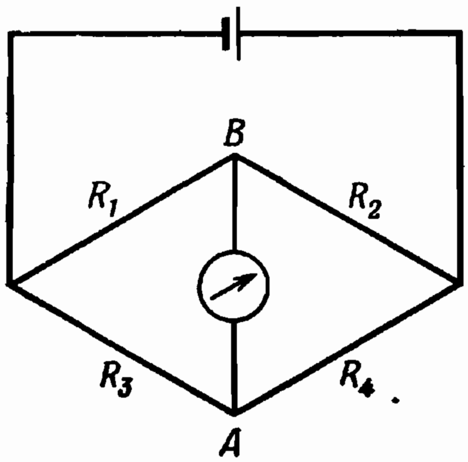


Рис. 5.1.

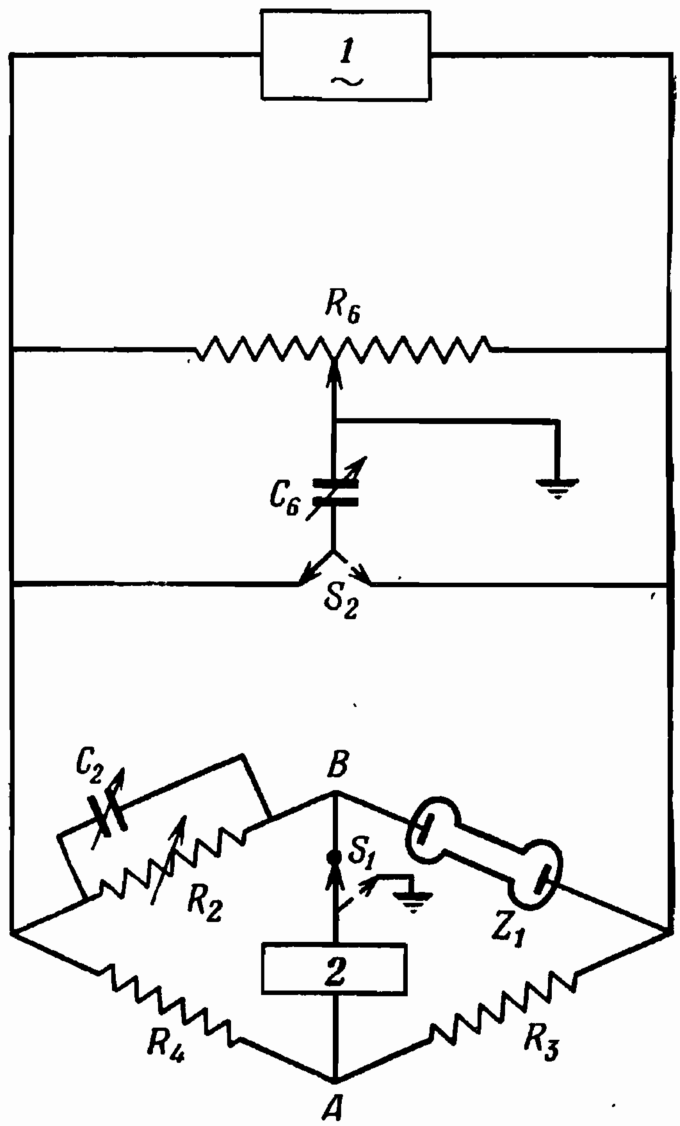


Рис. 5.2. Схема моста переменного тока для измерения электропроводности.

1 — генератор; *2* — индикатор равновесия.

Джонс и сотрудники [3—9], а также Шедловский [10] широко изучили конструкции прецизионных мостов для измерения электропроводности, причем принципы, использованные ими, служат и в настоящее время основой для конструирования мостов. Плечи R_3 и R_4 (рис. 5.2) делают равными (обычно по 1000 *ом*) и идентичной конструкции, так что паразитные емкости между витками катушек, а также между катушками каждого из плечей и близко расположенными объектами точно равны. Применение бифилярной обмотки гарантирует, что на звуковых частотах индуктивность всех катушек сопротивления моста пренебрежимо мала.

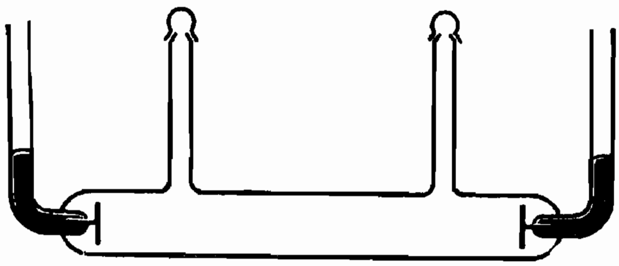
Измерительное плечо R_2 можно выполнить в виде отдельного магазина сопротивления, но обычно его монтируют вместе с R_3 и R_4. Параллельно R_2 включают переменный конденсатор C_2 с максимальной емкостью 0,001 *мкф*; это необходимо для получения четко выраженного положения компенсации, так как ячейка в общем случае обладает импедансом Z_1, который не является чисто активным. Для получения четкой точки равновесия целесообразно применять «вагнеровское заземление», которое включает в себя R_6 и C_6.

Назначение этих элементов, которые применяются вместе с переключателем S_1, — гарантировать, что в момент равновесия потенциалы A и B не просто равны, но и являются действительно потенциалами земли, так что частотные помехи питающей сети и шум индикатора сводятся к минимуму. Грубый баланс сначала получают при S_1 в положении, показанном сплошной линией, затем S_1 переключают на землю, а R_6 и C_6 регулируют так, чтобы получить минимальный сигнал на индикаторе, затем S_1 возвращают в первоначальное положение и устанавливают конечное равновесие.

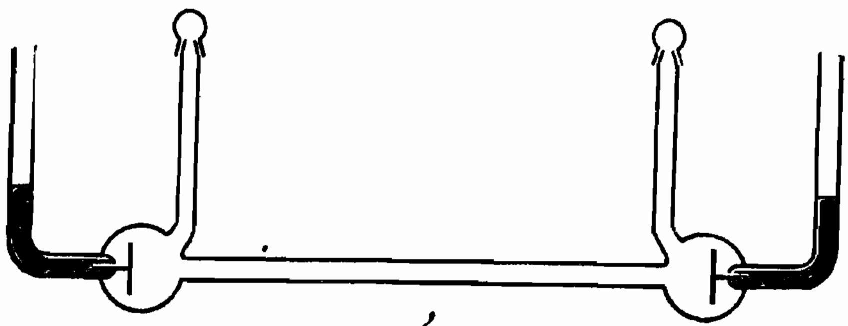
Айвс, Прилор и Фитс [11] получили тот же эффект при использовании двух 1000-омных радиопотенциометров, соединенных последовательно с выходом генератора, причем перемещающиеся контакты присоединялись к входу моста. Генератор и индикатор являются важными частями установки. Генератор должен давать напряжение правильной синусоидальной формы на всех частотах — от 500 до нескольких тысяч герц. Амплитуда должна изменяться от нескольких вольт до весьма малых величин, и оба выходных провода должны быть изолированы от земли. Лучше всего изолировать мост и от генератора и от индикатора при помощи трансформаторов хорошего качества, так как иначе заземление Вагнера не будет действовать удовлетворительно. Детектор состоит из одно- или двухкаскадного усилителя, в который может быть включен автоматический контроль степени усиления для ограничения максимального сигнала при положении моста, далеком от равновесия. На выходе усилителя включают телефонные наушники, чувствительные при частотах около 1000 *гц*, но в настоящее время наблюдается тенденция использовать катодный осциллограф, который дает больше возможностей и позволяет работать с меньшим нервным напряжением. Горизонтальные отклоняющие пластины осциллографа соединяют с генератором, а вертикальные пластины подключают к усилителю. При отклонении от равновесия возникает эллипс, который при равновесии превращается в горизонтальную прямую линию. Оборудование такого рода легко позволяет определить изменение измеряемой величины на несколько миллионных долей.

Конструкция ячеек. Цель измерений заключается в том, чтобы определить чисто омическое сопротивление R_1 раствора между электродами. Если импеданс ячейки Z_1 состоит только из этого сопротивления, то R_1 равно R_2 на всех частотах, и конденсатор C_2 служит только для компенсации емкости между проводами ячейки и небольшой емкости, параллельной ячейке, обусловленной взаимодействием между электродами как с обкладками конденсатора и раствором как диэлектриком. Практически имеется еще несколько других источников импеданса, вследствие чего R_2 и C_2 значительно изменяются с частотой. Некоторые из этих источников можно устранить при соответствующей конструкции, а другие неразрывно связаны с электродными процессами. Первые включают эффект Г. Паркера и влияние электропроводности жидкости, заполняющей термостат, обсужденное на стр. 114. Эффект Г. Паркера возникает, если вводы проходят близко к раствору ячейки, как бы образуя конденсатор, включенный между одним из концов R_1 и точкой в середине R_1. Этот эффект можно устранить, удалив провода возможно дальше от частей ячейки, содержащих раствор, как в конструкциях на рис. 5.3. Часто используют ртутные контакты, но такие вводы нежелательны, мы их заменяем толстыми серебряными проволоками, сваренными с наружными концами электродов выше места впая электродов в стекло. Броди и Фуос [12] предложили конструкции, которые могут быть использованы как погруженные электроды в сосудах любого размера.

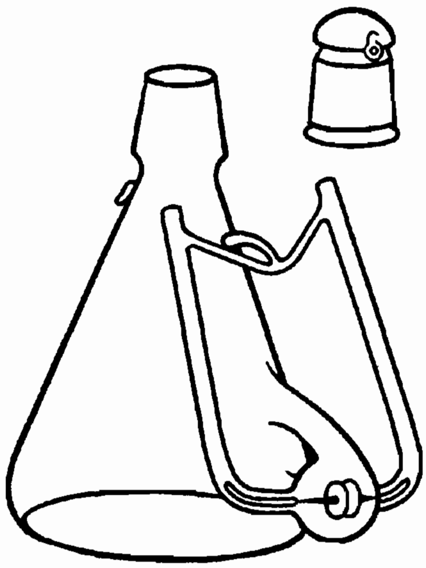
Эффекты, связанные с электродными процессами, представляют интерес как таковые; кроме того, их понимание необходимо для устранения их влияния на измерения. Кольрауш [2] показал, что это может быть в значительной степени достигнуто покрытием электродов платиновой чернью; в этом случае R_2 практически перестает зависеть от частоты. Этот прием, однако, не всегда можно применить, так как платиновая чернь может катализировать нежелательные реакции, а в разбавленных растворах может адсорбировать значительные количества растворенного вещества, делая необходимым повторное заполнение ячейки до тех пор, пока не будет получен постоянный результат. Раствор для платинирования, рекомендованный Джонсом и Боллингером [8], представляет собой 0,025 н. раствор HCl, содержащий 0,3% хлорида платины и 0,025% ацетата свинца; ацетат свинца улучшает сцепление осадка. Ток платинирования должен быть равным 10 *ма/см*², причем каждые десять секунд производят реверсию тока.



а



б



в

Рис. 5.3. Типичные конструкции ячеек для измерения электропроводности растворов средней (*а*), высокой (*б*) и низкой (*в*) концентрации. Тип *b* предложен в работе Дэггета, Бэра и Крауса [44].

Даже едва заметный осадок сильно уменьшает частотную зависимость, а осадок, соответствующий нескольким кулонам на 1 *см*², вполне достаточен.

Электродные эффекты также можно исключить, устранив электроды. Фактически это осуществляется в трансформаторном мосте, предложенном Кальвером и сотрудниками [13], в котором ячейка с раствором связывает трансформатор тока с трансформатором напряжения и косвенным путем в случае двойной ячейки конструкции Фитса, Айвса и Приора [11], которые используют две ячейки с одинаковыми электродами, но с различными расстояниями между ними, и измеряют разность сопротивлений двух ячеек, лишь слабо зависящую от частоты. Фитс, Айвс и Приор также применяют два независимых подвода к каждому электроду, так что сопротивления проводов могут быть полностью устранены методом «четырех проводов», который применяется при использовании платиновых термометров сопротивления. При помощи этих приемов они достигли замечательной точности кондуктометрических измерений константы диссоциации [14].

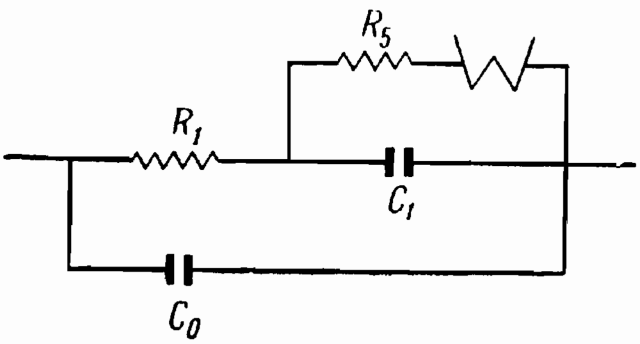


Рис. 5.4. Электрическая схема, эквивалентная ячейке для измерения электропроводности.

Большое значение имеет устранение электродных эффектов в обычных ячейках без платинировки. Современная теория электродных процессов приводит к изображению ячейки в виде эквивалентной электрической схемы, представленной на рис. 5.4, которая предложена школой Айвса [11], с добавлением варбургского импеданса —W—. На рисунке R_1 обозначает истинное омическое сопротивление электролита, которое нужно определить. Оно не зависит от частоты в области звуковых частот, так как эффект Фалькенгагена, связанный с релаксацией ионных атмосфер, становится существенным лишь при радиочастотах. Последовательно с R_1 включается емкость C_1 двойного слоя на электродах. Можно предполагать, что эта емкость также не зависит от частоты. Из-за малой толщины двойного слоя эта емкость неожиданно велика, часто составляя несколько микрофарад на 1 $см^2$ поверхности электрода. Ток, протекающий через R_1, переносится через двойной слой главным образом вследствие наличия этой емкости без действительного разряда или образования ионов, так как ячейка позволяет производить определенные отсчеты сопротивления, когда приложенный потенциал составляет только несколько милливольт, чего заведомо недостаточно для того, чтобы вызвать электролиз большинства растворов на гладких платиновых электродах. Однако одновременно, как правило, имеет место незначительный электролиз, возможно из-за деполяризующего действия растворенного кислорода и разряда ионов растворителя, а в некоторых случаях из-за обратимого разряда ионов электролита, например в ячейке с серебряными электродами в растворе нитрата серебра. Процесс электролиза представлен как «фарадеевская утечка», включенная параллельно с двойным слоем. В общем случае, как показали Грэм [15] и Рэндльс [16], эта утечка состоит из чистого сопротивления R_5, не зависящего от частоты, и варбурговского импеданса на электродах. Для ознакомления с полной теорией варбурговского импеданса следует обратиться к оригинальной литературе: здесь мы только упомянем, что этот импеданс можно считать эквивалентным сопротивлению и емкости, включенным последовательно, причем импеданс обоих — величина постоянная при любой заданной частоте, но оба изменяются обратно пропорционально $\omega^{\frac{1}{2}}$. Поэтому они вместе могут быть представлены в виде

$$-W- = k(1-j)/\sqrt{\omega},$$

где k — константа с размерностью сопротивление·время$^{-1/2}$. Решение при условиях равновесия приводит к тому результату, что если импеданс плеча ячейки без C_0 обозначить через Z, то

$$1/R_2 = \operatorname{Re} Z^{-1},$$

откуда R_2 может быть определено через R_1, C_1, R_5 и k.

Особый интерес представляют следующие частные случаи:

1. R_5 бесконечно велико, электроды — идеально поляризуемые и

$$R_2 = R_1 + \left(\omega^2 C_1^2 R_1\right)^{-1}. \tag{5.1}$$

Такой случай маловероятен на практике, как отмечают Айвс, Приор и Фитс, из-за деполяризующего действия растворенного кислорода; однако такого результата можно, вероятно, ожидать в растворителях с очень низкой самодиссоциацией в случае электролита, ионы которого имеют высокие потенциалы разряда.

2. Если варбурговский импеданс незначителен по сравнению с R_5, то

$$R_2 = R_1 + \frac{R_1 R_5 + R_5^2}{R_1\left(1 + \omega^2 C_1^2 R_5^2\right) + R_5},$$

или с хорошим приближением

$$R_2 = R_1 + R_5/(1 + \omega^2 C_1^2 R_5^2), \tag{5.2}$$

так как в обычной ячейке для измерения электропроводности $R_1 \gg R_5$.

Это соответствует модели, предложенной Айвсом, Приором и Фитсом, применимой к ячейкам для измерения электропроводности с серыми платинированными электродами; такая модель также соответствует поведению ячейки с гладкими платиновыми электродами в водном растворе.

Хотя уравнение (5.2) и не очень удобно для графической экстраполяции на конечную частоту, на опыте [17] было установлено, что R_1, полученное решением этого уравнения для трех частот, хорошо согласуется с величиной, полученной при линейной экстраполяции R_2 относительно ω^{-1}.

3. Если емкость C_1 очень велика, в связи с чем ее импеданс мал по сравнению с импедансом фарадеевской утечки, то $R_2 = R_1$ при всех частотах. Как было найдено, весьма близко к этому случаю приближается поведение сильно платинированных платиновых электродов.

4. Если варбурговский импеданс велик по сравнению с R_5, но мал по сравнению с R_1, то приближенно можно получить:

$$R_2 = R_1 + k/\sqrt{\omega}. \tag{5.3}$$

С таким примером столкнулись Джонс и Кристиан [7] при изучении электродной поляризации, в особенности в случае серебряных электродов в растворе нитрата серебра или платиновых электродов в кислых растворах. Такое поведение, по-видимому, не обычно для гладких платиновых электродов как это предполагали раньше. Сами Джонс и Кристиан нашли заметную кривизну на графике зависимости R_2 от $1/\sqrt{\omega}$ для электродов в растворе хлорида калия, а Броди и Фуос [12] сообщают о ряде случаев, когда R_2 имело квадратичную зависимость от $1/\omega$. По-видимому, эти случаи являются промежуточными между 2 и 4.

Суммируя сказанное выше, можно заметить, что при использовании гладких платиновых электродов необходимо проводить измерения при разных частотах, желательно выше обычных 2 *кгц*, и экстраполировать данные на бесконечную частоту в соответствии с видом наблюдающейся частотной зависимости.

Стандарты удельной электропроводности

Реальные измерения представляют собой измерения сопротивления между двумя электродами заданной формы и размера в ячейке, заполненной раствором. Естественно, что это сопротивление зависит от геометрии ячейки, размеров электродов и межэлектродного расстояния, поэтому на практике неизменно производят калибровку ячейки при помощи раствора с заданным удельным сопротивлением.

Обычно константу ячейки a определяют из уравнения

$$K_{sp}=a/R,$$

где R — сопротивление ячейки, измеренное при заполнении ее раствором с удельной электропроводностью K_{sp}.

Для получения такого стандартного раствора было затрачено много кропотливого труда на определение удельного сопротивления растворов хлористого калия. В основном в настоящее время применяют стандарты Джонса и Бредшоу [6]. Поскольку эти стандарты очень важны, рассмотрим методы их получения.

Во время выполнения работы Джонса и Бредшоу [6] принятой единицей электрического сопротивления был международный ом, определенный как измеренное при помощи постоянного тока сопротивление столбика ртути с постоянным сечением длиной 106,300 *см* и массой 14,4521 *г* при температуре тающего льда. Таким образом, ячейка для измерения электропроводности могла быть прокалибрована в международных омах при измерении ее сопротивления, если она была наполнена ртутью при 0°. Джонс и Брэдшоу изготовили ячейки, имеющие сопротивление примерно в 1 *ом*, заполнили ртутью при 0° и измерили их сопротивления на постоянном токе в международных омах на мосте Кельвина. Однако было невозможно использовать эти ячейки непосредственно для определения удельной электропроводности стандартных растворов хлористого калия, так как одномолярный раствор имел бы сопротивление порядка 100 000 *ом*, которое слишком велико для точного измерения мостами переменного тока. Поэтому авторы измерили электропроводность относительно концентрированного раствора (6 н.) серной кислоты при 0°, который затем был применен для калибровки меньших ячеек. В этих меньших ячейках была определена удельная электропроводность демальных растворов (см. ниже) при 0, 18 и 25° с учетом термического расширения ячейки при повышенных температурах. Демальный раствор хлорида калия затем использовали для калибровки еще меньших ячеек, в которых была измерена электропроводность 0,1 D раствора хлористого калия, и, наконец, 0,1 D раствор был использован для калибровки еще меньшей ячейки, в которой была определена электропроводность 0,01 D раствора хлористого калия. Таким образом, последовательные этапы определения стандартных величин для хлористого калия можно представить в виде

$$\text{Международный ом} \rightarrow Hg \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow 1D\ KCl \rightarrow 0{,}1D\ KCl \rightarrow 0{,}01D\ KCl.$$

В этих измерениях не требовалось точного знания концентрации серной кислоты, так как она служила только промежуточным стандартом. Концентрация хлорида калия была очень тщательно определена путем точного взвешивания навески соли на 1000 *г* раствора. В приложении 5.1 приведены состав и удельная электропроводность трех стандартных растворов, определенные Джонсом и Брэдшоу.

Термин «демальный» был введен Е. Паркер и Г. Паркером [18] в более ранних определениях стандартов; вообще такой термин не является обычным при определении концентрации, но Джонс и Брэдшоу сохранили это удобное название для стандартных составов. Заметим, что стандарты Джонса и Брэдшоу, основанные только на взвешивании в вакууме, не зависят от стандартов объема и атомных весов, изменения в которых вызвали значительную путаницу с тех пор, как Кольрауш предложил первые стандарты. К сожалению, в Международных критических таблицах приводятся многочисленные данные по электропроводности, основанные на более ранних стандартах Е. Паркер и Г. Паркера, которые вообще нельзя считать удовлетворительными. Практически все последние работы, по крайней мере в странах, где пользуются английским языком, основываются, однако, на стандартах Джонса и Брэдшоу (приложение 5.1), и ради согласованности эти стандарты следует сохранить, даже если в будущем окажется, что они содержат некоторую неточность. Одно изменение уже произошло, что подчеркивает трудность определения стандарта с высокой степенью точности. Международный ом больше не является рекомендованной единицей сопротивления. Он заменен абсолютным омом, который определяется на основании основных единиц системы C.G.S.E.M. Абсолютный ом и международный ом связаны между собой соотношением:

$$1\ \text{международный ом} = 1{,}00050\ \text{абсолютный ом}.$$

Следовательно, значение данного сопротивления в абсолютных омах на 0,050% больше, чем его значение в международных омах, а значение данной электропроводности в абсолютных омах на сантиметр на 0,050% меньше, чем в международных омах на 1 сантиметр. Однако, по-видимому, нет смысла пересчитывать все имеющиеся в литературе значения электропроводности электролитов в абсолютные омы на сантиметр, так как мы нуждаемся, скорее, в знании изменения электропроводности с концентрацией, чем в знании точного значения этой величины до пятой значащей цифры. Теория не в состоянии предсказать априори электропроводности даже до двух значащих цифр, хотя возможности теории намного шире, когда речь идет об *изменении* электропроводности с концентрацией. Тот факт, что в настоящее время мосты сопротивления калибруют в абсолютных омах, не должен вызывать каких-либо трудностей, так как обычное экспериментальное определение заключается не в измерении фактической удельной электропроводности, а в определении отношения удельной электропроводности данных растворов к удельной электропроводности стандартных растворов, связанных через константу ячейки. Следовательно, если стандарт определен в международных омах, то электропроводность изучаемого вещества будет определена в тех же самых единицах. Отметим, что удельные электропроводности стандартных растворов, приведенные в приложении 5.1, исправлены на удельную электропроводность воды, использованной для приготовления растворов. Так как электропроводность воды обычно имеет порядок $1 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$, то поправка несущественна для демального стандарта, но она должна быть введена, если для калибровки ячейки используют 0,1 *D* и особенно 0,01 *D* растворы; в последнем случае поправка вызывает изменения константы ячейки на величину порядка 0,1%.

Изменение константы ячейки с температурой

Стандартные растворы Джонса и Брэдшоу имеют точно известные электропроводности при 0, 18 и 25°. Для работы при других температурах в константу ячейки, измеренную при одной из стандартных температур, следует внести некоторую поправку, чтобы учесть расширение стекла и платиновых электродов. Не следует надеяться на то, что поправочный множитель не зависит от геометрии ячейки.

Действительно, если считать, что объем ячейки между электродами складывается из объема ряда секций, в каждой из которых плотность тока равномерна, константу ячейки можно представить в виде

$$a = \sum \frac{l}{A},$$

где l — длина каждой секции, A — площадь поперечного сечения, перпендикулярного направлению тока. Можно рассмотреть два предельных вида конструкции ячеек.

1. Длинная узкая цилиндрическая ячейка с большими электродами в расширениях на концах. Можно считать, что

в этой конструкции почти все сопротивление создается в узкой трубке. Если коэффициент линейного расширения стекла α_g, то относительное изменение константы ячейки a с температурой (t) определяется по формуле

$$\frac{1}{a}\cdot\frac{da}{dt}\approx\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}-\frac{1}{A}\frac{dA}{dt}=\alpha_g-2\alpha_g=-\alpha_g.$$

2. Ячейка с двумя электродами большой поверхности A и с малым межэлектродным расстоянием l. Электроды укреплены платиновыми проволоками, впаянными в стекло ячейки; расстояние между местами впая равно S, длина проволоки между электродом и спаем для каждого электрода равна d, следовательно, расстояние между электродами $l = S - 2d$ (рис. 5.4а). Термическое расширение вызывает три различных эффекта:

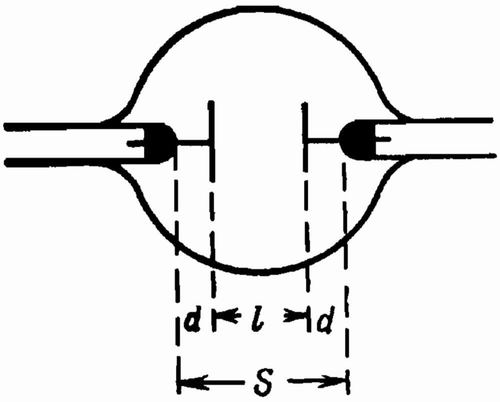


Рис. 5.4а.

а) поверхность A электрода увеличивается;

б) расстояние S увеличивается;

в) расстояние d увеличивается.

Константу ячейки можно приближенно выразить уравнением

$$a=\frac{l}{A}=\frac{S-2d}{A}.$$

После логарифмического дифференцирования по температуре можно получить следующее выражение для температурного коэффициента:

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dt}=\alpha_g\frac{S}{S-2d}-2\alpha_{Pt}\frac{S-d}{S-2d}.$$

Если коэффициенты расширения стекла и платины равны, что примерно выполняется в случае ячейки из натриевого стекла, то справедливо уравнение:

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dt}=-\alpha_g,$$

так же как и для длинной цилиндрической ячейки. Следовательно, в этом случае поправка на расширение одинакова для обоих вариантов. Очевидно, этот вывод можно обобщить на ячейки любой формы, но при использовании стекла пайрекс дело обстоит иначе.

Принимая

$$\alpha_g = 3{,}6 \cdot 10^{-6}\ \textit{град}^{-1} \quad \text{и} \quad \alpha_{Pt} = 9 \cdot 10^{-6}\ \textit{град}^{-1},$$

получим для двух указанных случаев:

$$1.\ \frac{1}{a}\frac{da}{dt} = -3{,}6 \cdot 10^{-6}\ \textit{град}^{-1}.$$

2. Если $S = 10$ *мм* и $d = 2$ *мм*.

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dt} = -18 \cdot 10^{-6}\ \textit{град}^{-1},$$

так что при изменении температуры на 100° константы ячеек изменяются соответственно на 0,04 и 0,18%.

Очень большой температурный коэффициент может наблюдаться для ячейки с электродами, расположенными на малом расстоянии один от другого и укрепленными относительно длинными проволоками, впаянными в стекло пайрекс; например, если $S = 20$ *мм*, $d = 9$ *мм*, что дает межэлектродное расстояние 2 *мм* при длине поддерживающих проволок 9 *мм*, то

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dt} = 63 \cdot 10^{-6}\ \textit{град}^{-1},$$

что соответствует изменению константы ячейки на 0,63% при изменении температуры на 100°.

Измерение электропроводности при помощи постоянного тока

Из описанного выше ясно, что применение переменного тока для измерения электропроводности хотя и дает максимальную точность, однако связано с введением большого числа усложнений, вызванных емкостными эффектами в схеме. Эти усложнения компенсируются устранением поляризации, тем обстоятельством, что в контур индикатора можно легко включить электронные усилители, а также тем, что для магазинов сопротивления не играют существенной роли термоэлектрические эффекты и контактные разности потенциалов.

Следовательно, метод с применением постоянного тока в принципе проще и требует только пропускания стабилизированного тока через раствор и через стандартное сопротивление, включенное последовательно, и сравнения падения напряжения между двумя фиксированными точками в растворе с падением напряжения на стандартном сопротивлении. Так как потенциометрические измерения можно провести с точностью до 0,001%, то этот метод по точности должен быть сравнимым с лучшими методами с применением переменного тока. Однако необходимо для измерений падения напряжения в растворе применять идеально обратимые электроды. Наибольшего успеха в применении метода постоянного тока для этих целей достигли Гордон и сотрудники [19] в разбавленных водных и метанольных растворах галогенидов металлов.

Несколько видоизмененная ячейка Гордона, описанная Элиасом и Шиффом, показана на рис. 5.5.

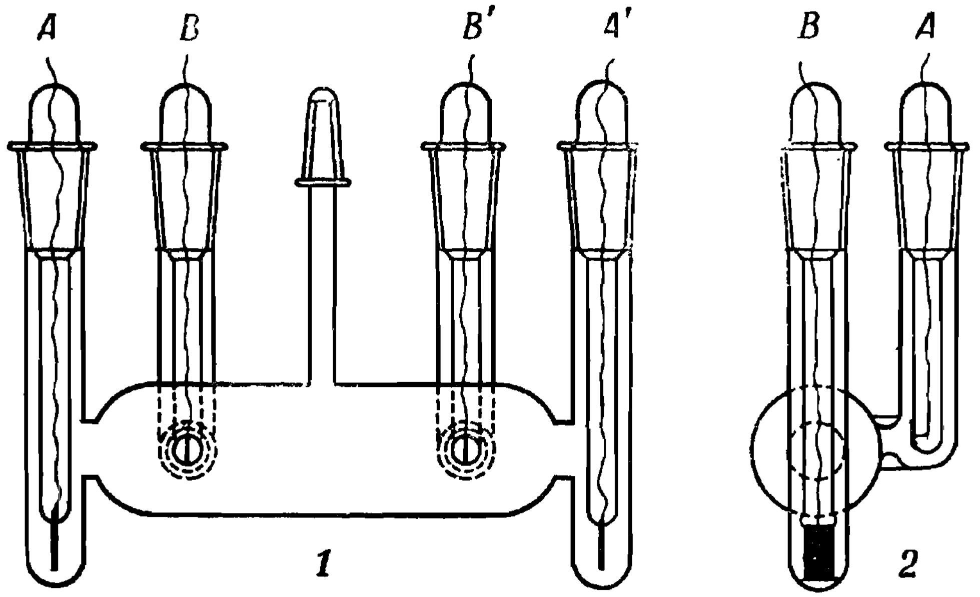


Рис. 5.5. Ячейка Гордона для измерения электропроводности при помощи постоянного тока.
1 — вид спереди; 2 — вид сбоку

Цилиндрическая пайрексовая трубка длиной примерно 20 *см* и диаметром около 5 *см* снабжена двумя боковыми трубками, расположенными одна от другой на расстоянии ~ 10 *см*, в которых находятся измерительные электроды B и B', представляющие собой платиновые диски диаметра 8 *мм*. Конструкция этих электродов обеспечивает сохранение их относительного взаимного расположения во всей серии измерений. Каждый электрод оплавлен стеклом, за исключением узкой полоски размером 1×6 *мм*. Эта полоска гальванически покрывается серебром и хлорируется (или бромируется). Электроды A и A' для подвода тока помещены в узких трубках на концах; электроды представляют собой платину, покрытую толстым слоем серебра, на который нанесен хлорид (или бромид) серебра путем погружения в расплавленную соль. Через ячейку, последовательно с которой включено калиброванное сопротивление 500 *ом*, пропускают ток от источника постоянного тока, применяемого при определениях чисел переноса. Сначала измеряют падение напряжения на сопротивлении 500 *ом*, а затем падение напряжения между измерительными электродами. Для надежности рекомендуется изменить направление тока, снова измерить падение напряжения между измерительными электродами и, наконец, для контроля повторно определить падение напряжения на стандартном сопротивлении.

Так как в конструкции Гордона около измерительных электродов существует градиент напряжения, то важно, чтобы эти электроды имели небольшой размер и занимали точно фиксированное положение. Этим условиям удовлетворяют только галогеносеребряные электроды. Айвс и Сварупа [19b] применяли ячейку, в которой измеряемый раствор сообщался с двумя хингидронными электродами посредством подводов, расположенных так, что в них отсутствовал градиент напряжения; это сделало возможным использование жидкостного соединения между хингидронным электродом и раствором, что расширило область применения этого метода. Элиас и Шифф [19а] предложили более совершенный прибор, основанный на этом же принципе. Их ячейка аналогична ячейке, изображенной на рис. 5.5, но вместо трубок B и B', в которых находятся измерительные электроды, используются приспособления, изображенные на рис. 5.6.

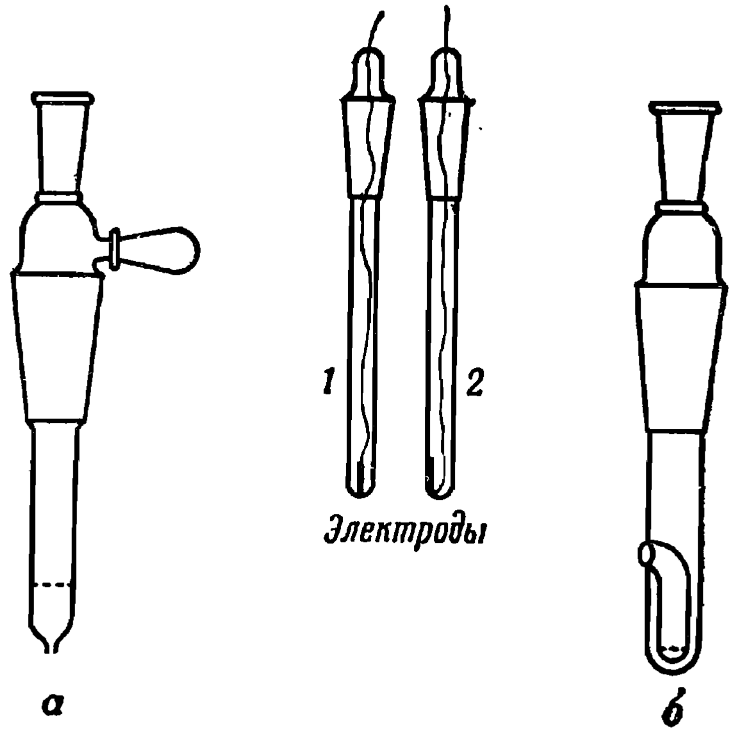


Рис. 5.6. Сосуды для электродов с жидкостным соединением (из работы Элиаса и Шиффа [19а]).

1 — вид спереди; *2* — вид сбоку.

Галогеносеребряные электроды, расположенные в небольших центральных трубках, погружены в раствор галогенида щелочного металла, который находится в трубках *а* или *б*, причем жидкостное соединение этого раствора с раствором основной ячейки происходит на границе, отмеченной пунктиром. Конструкция *а* используется в случае, когда плотность раствора ячейки больше, чем плотность вспомогательного раствора, а конструкция *б* применяется при обратном соотношении. Падение напряжения между измерительными электродами пропорционально сопротивлению раствора ячейки, так как ток электролиза не проходит через боковой отвод *а*.

Токоподводящими электродами служат платиновые электроды, гальванически покрытые серебром. Требование обратимости электрода по отношению к какому-либо иону изучаемого электролита отсутствует, так что этот метод имеет широкую область применения.

Измерение электропроводности на радиочастотах

Применение мостов переменного тока при звуковых частотах и использование методов, основанных на постоянном токе, удовлетворяют требованиям высокой точности, которая необходима физико-химику, занимающемуся изучением природы растворов электролитов и математической интерпретацией их поведения. Однако измерение электропроводности представляет большую ценность также для повседневной аналитической практики: для таких целей, как, например, кондуктометрический анализ, редко необходимо применять все усовершенствования, описанные выше. Многие приборы, имеющиеся в продаже, например для кондуктометрического титрования, работают на гораздо более низких частотах электрической сети (примерно 50 *гц*), давая точность 1—2%, что вполне достаточно для этих целей. Очень интересно с точки зрения применения для аналитического и технологического контроля предложенное в последние годы использование радиочастот для измерений электропроводности. Большим достоинством этого метода является отсутствие контакта электродов с раствором, что полностью устраняет ошибки, связанные с поляризацией. В качестве ячейки можно использовать просто трубку или колбу, помещенную в катушку или между пластинами конденсатора, причем катушка или конденсатор служат элементами колебательного контура. Наличие электролитического сопротивления изменяет частоту колебаний или, в другом методе, взаимосвязь между двумя колебательными контурами, что и регистрируется соответствующими приборами.

Измерение чисел переноса

Экспериментальные методы измерения чисел переноса можно разделить на три категории*:

а) метод Гитторфа;

б) метод движущейся границы;

---

* См. также Константинов Б. П., Каймаков Е. А., ЖФХ, **36**, 842 (1962); Константинов Б. П., Каймаков Е. А., Варшавская Н. А., ЖФХ, **36**, 1028, 1034 (1962). — *Прим. перев.*

в) метод, основанный на применении концентрационных гальванических цепей с переносом.

Первый из этих методов настолько известен, что требует мало пояснений. Предложенный в 1858 г., этот метод использовался в чрезвычайно обширных исследованиях в течение более чем 50 лет и, хотя он был вытеснен другими методами, каждому следует оценить его значение. Особенно удивительно то, что многие из этих измерений были выполнены еще до появления ионной теории Аррениуса. Было предложено несколько конструктивных оформлений прибора Гитторфа, но во всех случаях прибор имеет катодное, анодное и третье, промежуточное, отделения. Количество прошедшего электричества измеряется кулометром, а изменение состава в каждом отделении определяется аналитически; если время пропускания тока не слишком велико и состав в среднем отделении не меняется, то убыль в катодном или анодном отделениях дает одно из двух чисел переноса.

Применение метода Гитторфа ограничено в основном двумя факторами: по меньшей мере один или, желательно, оба электрода должны быть обратимы, и необходима чрезвычайная точность анализов раствора до и после электролиза. Существует несколько типов электродов, через которые возможно пропустить значительное количество электричества, например 20 *кулон*, без газовыделения или других нежелательных побочных реакций. Тщательно прокаленное очень чистое серебро ведет себя удовлетворительно в водном растворе нитрата серебра в отсутствие кислорода; в водных растворах хлоридов и бромидов можно применять галогеносеребряные электроды. Следует также учитывать возможность реакции с участием растворителя на электродах. Трудности анализа уменьшаются, если можно пропустить значительное количество электричества, что дает большие изменения концентраций, однако это связано или с большой длительностью опыта, вследствие чего возникает опасность взаимной диффузии анодного и катодного растворов, или с пропусканием тока значительной силы, что ведет к перегреву раствора и, следовательно, к турбулентному перемешиванию. На рис. 5.7 представлен современный вид прибора Гитторфа, предложенный Стилом и Стоксом [20] для изучения растворов бромидов щелочных металлов в смешанных растворителях. Характерной особенностью этого прибора является наличие в нем ячейки для измерения электропроводности, что делает возможным анализ католита непосредственно в приборе. После первоначального измерения электропроводности через бромосеребряные электроды пропускают ток до тех пор, пока изменение концентрации раствора вблизи электродов не составит 10—20%. Затем закрывают кран, весь католит тщательно перемешивают в колбе C и переливают обратно для повторного измерения электропроводности. Для контроля обратимости электродных реакций кран снова открывают, католит и анолит перемешивают в колбе, после чего определяют конечное значение электропроводности, которое должно совпадать с исходным значением. Объем катодного раствора определяют при помощи калиброванного горлышка колбы, в которой производят перемешивание. Стенки колбы покрыты водоотталкивающей силиконовой пленкой, что обеспечивает хорошее стекание растворов. «Кажущееся» число переноса катиона равно $v\Delta cF/Q$, где v — объем католита, Δc — изменение концентрации католита в эквивалентах на единицу объема, Q — количество пропущенного электричества. Это выражение пересчитывают по системе отсчёта Гитторфа (движение по отношению к растворителю), используя данные по плотности. Некоторые результаты, полученные этим методом, рассмотрены в гл. 11. Хотя по точности этот метод несколько уступает методу движущейся границы, однако он имеет некоторые перспективы в случае неводных растворов, значение чисел переноса в которых исключительно важно.

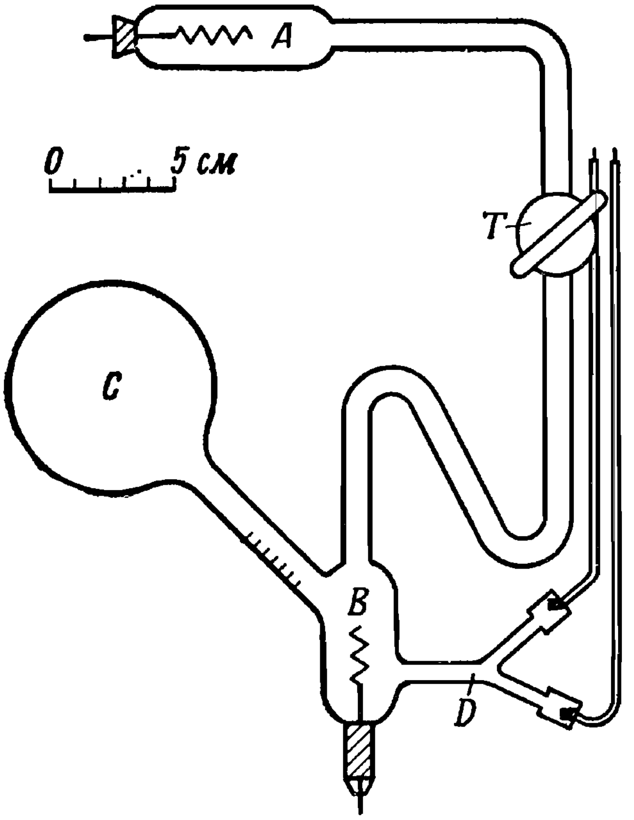


Рис. 5.7. Схема прибора для определения чисел переноса, по Стилу и Стоксу [20].

Метод движущейся границы

Этот метод основан на следующих простых соображениях. Пусть растворы двух солей (имеющих общий анион X^-) образуют границу раздела ab и пусть под действием электрического поля катионы перемещаются вверх, а анионы — вниз (рис. 5.8) Граница, оставаясь четкой при соблюдении соответствующих условий, перемещается вверх. Через определенный отрезок времени граница занимает положение cd. За этот интервал времени все катионы M^+ объема между cd и ab должны пройти через плоскость cd. Если количество пропущенного электричества Q *кулон*, то количество электричества, перенесенное катионами вверх, равно t_1Q. Если V представляет собой объем между ab и cd, а концентрация раствора M^+X^- равна c *ион-экв* M^+ на единицу объема, то количество электричества, перенесенное катионами вверх, составляет $V[c]F$, откуда:

$$t_1 = VcF/Q.$$

В основном все варианты метода движущейся границы сводятся к различным способам измерения этого объема на единицу пропущенного электричества, и успешность применения метода определяется тремя факторами:

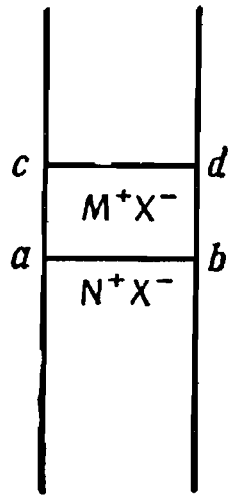


Рис. 5.8.

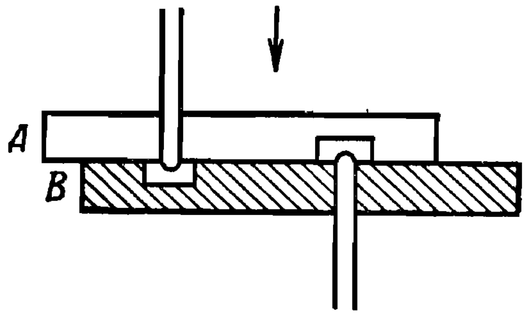


Рис. 5.9

ми: 1) конструкцией прибора, позволяющей получить четкую границу; 2) правильным выбором соли N^+X^- (называемой индикатором) и концентрации последней; 3) небольшой поправкой на изменение положения границы, обусловленное изменениями объема.

Четкую границу можно получить одним из трех методов. Первый метод, разработанный Мак-Инессом и Брайтоном [21], носит название метода срезанной границы. В простейшем варианте этого метода (рис. 5.9) верхняя половина трубки, содержащей два раствора и разделенной на две части, входит в отверстие диска A, которое расположено над углублением в другом диске, так что на конце трубки висит капля раствора. Другая половина трубки укреплена в диске B, непосредственно под углублением в диске A. Эта половина трубки заполняется другим раствором так, что на конце также выступает капля раствора. Если оба диска имеют плоские поверхности и путем смещения их устанавливают так, что обе половины трубки совпадают, то избыток жидкости срезается и образуется резкая граница.

Вторым методом является метод «самопроизвольно возникающей границы» Франклина и Кэди [22]. Индикаторный раствор образуется в этом методе благодаря тому, что на дно трубки, в которой находится исследуемый раствор, например раствор хлористого калия, помещают анод из соответствующего металла, например кадмия. При пропускании тока образуется раствор хлористого кадмия и возникает граница между этим раствором и раствором хлористого калия. В качестве анода также можно применять серебро, чтобы получить границу между раствором нитрата серебра и раствором нитрата калия.

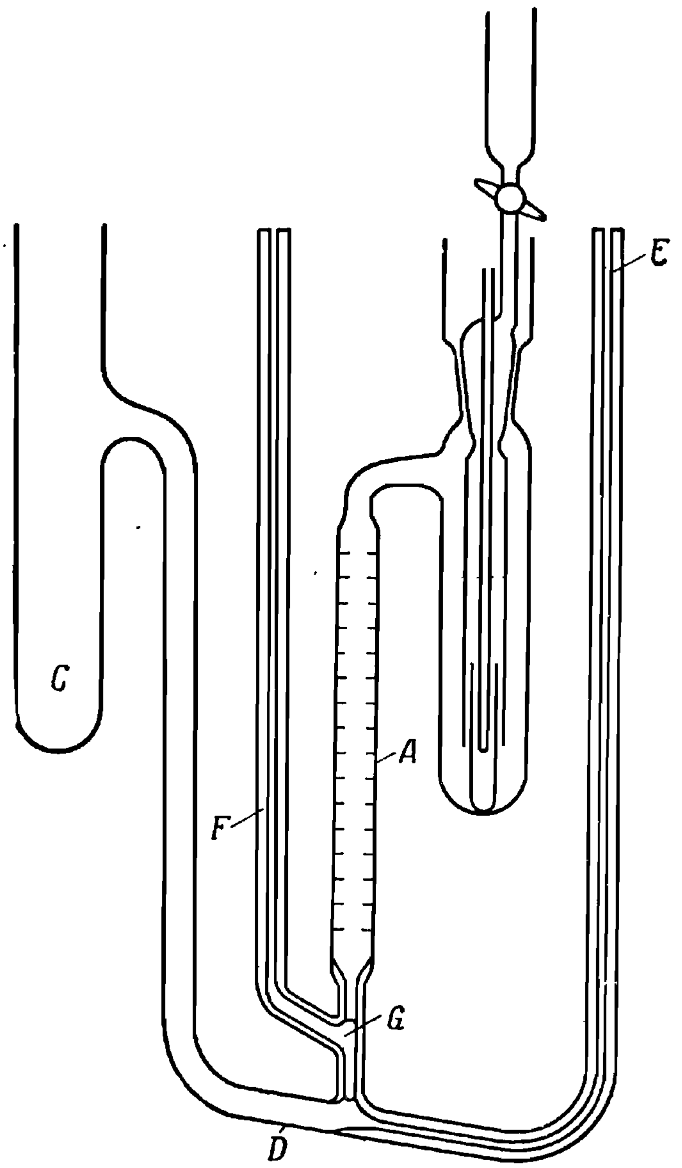


Рис. 5.10. Взят из работы Хартлея и Доналдсона [23].

Третьим методом является метод «воздушной пробки» [23]. Прибор, применяемый в данном случае, показан на рис. 5.10. В верхней части капиллярной трубки F находятся два зажима: один закрытый, другой наполовину открытый; перед началом эксперимента весь прибор заполняют исследуемым раствором и, закрывая зажим, выдавливают пузырек воздуха в капилляр F; пузырек помещают там, где капилляр F соединен с A (точка G), разделяя раствор на две части. Раствор из C, D и E удаляют, эти части прибора несколько раз промывают водой и заполняют индикаторным раствором. Отвинчивая зажим, пузырек воздуха можно перевести в F, при этом в G образуется граница раздела.

Если граница перемещается вверх по трубке, то следует применять индикаторный раствор с более высокой плотностью, чем плотность исследуемого раствора, и, наоборот, если индикаторный раствор должен находиться над исследуемым раствором, а граница должна перемещаться вниз, то индикаторный раствор должен быть легче. Кроме того, независимо от направления движения границы ион индикаторного раствора должен обладать более низкой подвижностью, чем ион исследуемого раствора. Весьма благоприятно то, что в случае нарушения четкости границы по какой-либо причине происходит ее самовосстановление. Рассмотрим, какой должна быть концентрация индикаторного иона N^+ за движущейся границей. Мы уже видели, что при пропускании *Q кулон* электричества все ионы M^+, находящиеся между *cd* и *ab*, должны пройти через границу *cd*. Пусть пропущено еще *Q кулон*. Тогда все ионы N^+, находящиеся между *ab* и *cd*, должны пересечь плоскость, проходящую через *cd* и

$$t'_t = \frac{Vc_{N^+}F}{Q},$$

где t' представляет собой число переноса иона N^+ при концентрации c_{N^+}, которая соответствует концентрации в объеме V ниже границы.

Тогда

$$t_1/t'_1 = c_{M^+}/c_{N^+}.$$

Иногда это уравнение называют регулирующим соотношением Кольрауша. Итак, величина t'_1 должна быть меньше, чем t_1, и поэтому значение c_{N^+} должно быть меньше, чем c_{M^+}. Таким образом, если рассматривать падение напряжения вдоль трубок (рис. 5.11), то можно заметить, что в индикаторном растворе происходит более резкое падение напряжения по сравнению с падением напряжения в исследуемом растворе, вследствие как более низкой подвижности, так и более низкой концентрации иона индикатора. Если по какой-либо случайности исследуемый ион попадает в индикаторный раствор, то из-за своей относительно высокой подвижности этот ион снова выстреливается вперед под действием относительно высокого градиента потенциала; наоборот, если индикаторный ион продвинулся слишком далеко вперед, то его движение тормозится как из-за его более низкой подвижности, так и из-за меньшего градиента напряжения; в любом случае четкость границы восстанавливается. Эти же эффекты регулируют концентрацию индикаторного раствора c_{N^+}; если концентрация c_{N^+} первоначально слишком велика, то градиент напряжения меньше, чем требуется для соблюдения соотношения $t_1/t'_1 = c_{M^+}/c_{N^+}$, и ион N^+ перемещается медленнее до тех пор, пока не достигается правильное значение c_{N^+}. Обратные соотношения справедливы в случае, если первоначальная концентрация c_{N^+} слишком мала. Естественно, нельзя ожидать, что этот «саморегулирующий механизм» может исправить большие отклонения от идеальных условий. Однако, как было показано Мак-Иннесом экспериментально, концентрацию индикаторного раствора достаточно устанавливать с точностью 6—10% от требуемой величины.

Во время пропускания тока могут происходить изменения объема из-за электродных реакций и других процессов. За исключением концентрированных растворов, поправка на этот эффект мала, но ее следует здесь рассмотреть несколько подробнее, так как эта поправка приводит к различию между числами переноса, полученными по методам Гитторфа и движущейся границы (причина указана Льюисом [24] еще

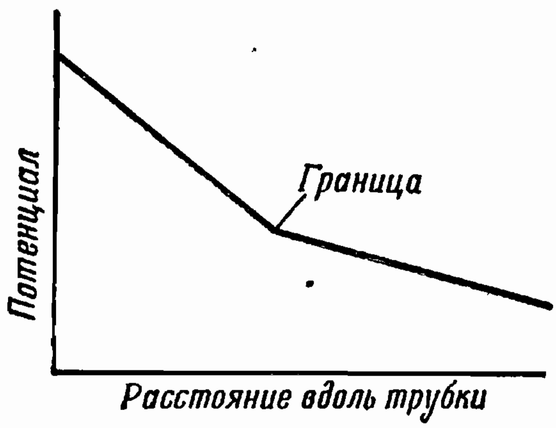


Рис. 5.11.

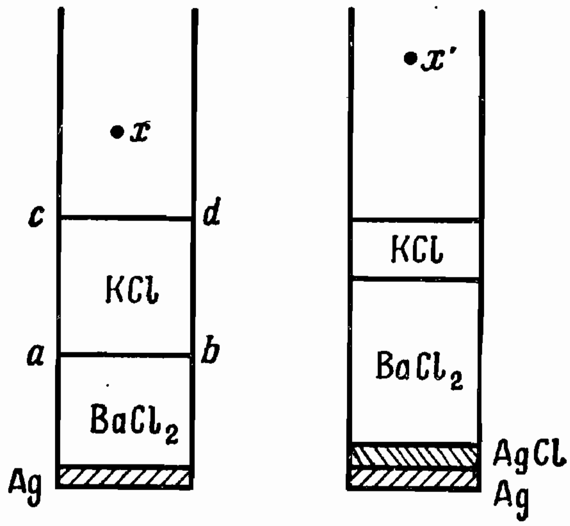


Рис. 5.12. По Мак-Иннесу и Лонгсворту [25].

в 1910 г.). Метод движущейся границы дает подвижность иона относительно фиксированной стеклянной трубки, в которой производят измерения. По методу Гитторфа определяют число ионов, прошедших через плоскость, фиксированную по отношению к гипотетической плоскости в растворителе, которая, конечно, перемещается, если перемещается растворитель. Мак-Иннес и Лонгсворт [25] проиллюстрировали это положение следующим экспериментом (рис. 5.12), в котором хлористый калий является исследуемым раствором, хлористый барий служит индикаторным раствором, а в дно трубки впаян серебряный электрод. Буквой x отмечено положение гипотетической молекулы воды (гипотетической в том смысле, что у этой молекулы предполагается отсутствие броуновского движения). cd представляет собой плоскость в области, в которой не происходит изменения концентрации. При пропускании электричества в количестве 1 *фарадей* происходят следующие изменения:

I. t_1 эквивалентов K^+ проходит через плоскость по направлению вверх, вызывая уменьшение объема $t_1 \overline{V}_{K^+}^{KCl}$, равное произведению парциального молярного объема иона калия в растворе хлорида калия на t_1.

2. t_2 эквивалентов Cl^- проходит через плоскость сверху вниз, вызывая увеличение объема $t_2 \overline{V}^{KCl}_{Cl^-}$.

3. Исчезает один эквивалент металлического серебра, что вызывает уменьшение объема $\overline{V}_{Ag}$.

4. Образуется один эквивалент хлористого серебра, что вызывает увеличение объема $\overline{V}_{AgCl}$.

5. На реакцию с серебром расходуется один эквивалент Cl^-, что вызывает уменьшение объема $\overline{V}^{BaCl_2}_{Cl^-}$.

6. Так как число ионов Ba^{2+} ниже границы раздела остается неизменным, то исчезновение эквивалента Cl^- за счет реакции с серебром должно быть точно компенсировано переносом эквивалента Cl^- вниз через границу, что вызывает увеличение объема $\overline{V}^{BaCl_2}_{Cl^-} - \overline{V}^{KCl}_{Cl^-}$.

Окончательное увеличение объема равно:

$$\Delta V = \overline{V}_{AgCl} - \overline{V}_{Ag} - t_1 \overline{V}^{KCl}_{K^+} - (1 - t_2)\, \overline{V}^{KCl}_{Cl^-} =$$

$$= \overline{V}_{AgCl} - \overline{V}_{Ag} - t_1 \overline{V}_{KCl}.$$

Число переноса, определенное по движению границы,

$$t_1 = Vc_{K^+},$$

но из-за увеличения объема ΔV молекула воды переместилась из положения x в положение x'. По отношению к этой молекуле изменение положения границы меньше, и число переноса, по Гитторфу, равно:

$$t_1 = (V - \Delta V)\, c_{K^+}.$$

В тех случаях, когда растворитель сам переносит заметную долю тока, следует вводить еще одну поправку. Как было показано [26], эта поправка имеет вид

$$(1 + K_{sp} \text{ растворителя}/K_{sp} \text{ раствора})$$

и играет существенную роль в очень разбавленных растворах.

Хотя для измерения количества электричества используют микрокулометры, однако обычно поддерживают заданный ток с возможно большим постоянством в течение известного интервала времени. Сотрудники института Рокфеллера [28] пользовались довольно сложным приспособлением для поддерживания постоянства тока, хотя другие исследователи [23, 29] предпочитали более простое устройство.

Точность измерений по методу движущейся границы определяется в значительной мере точностью, с которой можно определить положение границы в данный момент. Обычно для этого используют различие в показателях преломления исследуемого и индикаторного растворов, причем изображение границы методом шлир получают при помощи системы линз. Однако не всегда возможно обеспечить ясно видимую границу при одновременном соблюдении других требований метода; Гордон и сотрудники [30] предложили определять границу по резкому изменению электропроводности, которое происходит при прохождении границы через пару микроэлектродов, впаянных в стенки трубки.

Числа переноса, определенные при помощи аналитического метода движущейся границы

В этом варианте метода движущейся границы (рис. 5.13) трубка разделена на два отделения при помощи пористого стеклянного диска; в одном отделении находится исследуемый раствор, в другом — индикаторный раствор. При пропускании Q *кулон* электричества граница, проходившая первоначально по диску, перемещается в положение cd через объем V, определяемый по уравнению

$$FV = \frac{Qt_1}{c_{M^+}} = \frac{Qt_1'}{c_{N^+}},$$

где t_1' относится к N^+, а t_1 к M^+. Таким образом, $c_{N^+}V$ представляет собой количество ионов N^+, прошедших через диск; оно может быть определено обычными аналитическими методами. Эта величина равна Qt_1'/F. Верхний раствор теперь является индикаторным, и метод позволяет определить число переноса иона следующего за ним раствора. Прибор, примененный Спиро и Партоном, представлен на рис. 5.13. Индикаторный раствор, содержащий нитрат натрия или калия, помещают в трубку A диаметром 20,5 *мм*, диск D имеет поры диаметром 20—30 μ; катод C представляет собой кусок платиновой сетки, помещенный в раствор нитрата железа (III) (последняя соль вводится для снижения газовыделения); E — крупнопористый диск, предназначенный для предотвращения диффузии нитрата железа (III) в A; T_1 и T_2 — краны для заполнения. Электродом R, работающим без газовыделения, служит небольшой серебряный стержень. В отделении B находится 0,1 *м* раствор нитрата серебра. Количество ионов серебра, мигрирующих в отделение A, определяется тщательным потенциометрическим титрованием. Подробное описание регулятора тока приведено в оригинальной работе. Спиро и Партон нашли, используя в качестве индикатора нитрат калия, что в области концентрации индикатора около 0,11*м* (концентрация, удовлетворяющая соотношению Кольрауша для 0,1*м* $AgNO_3$) число переноса не зависит от силы тока, времени и концентрации индикатора. Найденная величина составила 0,4676, что следует сравнить с принятой величиной

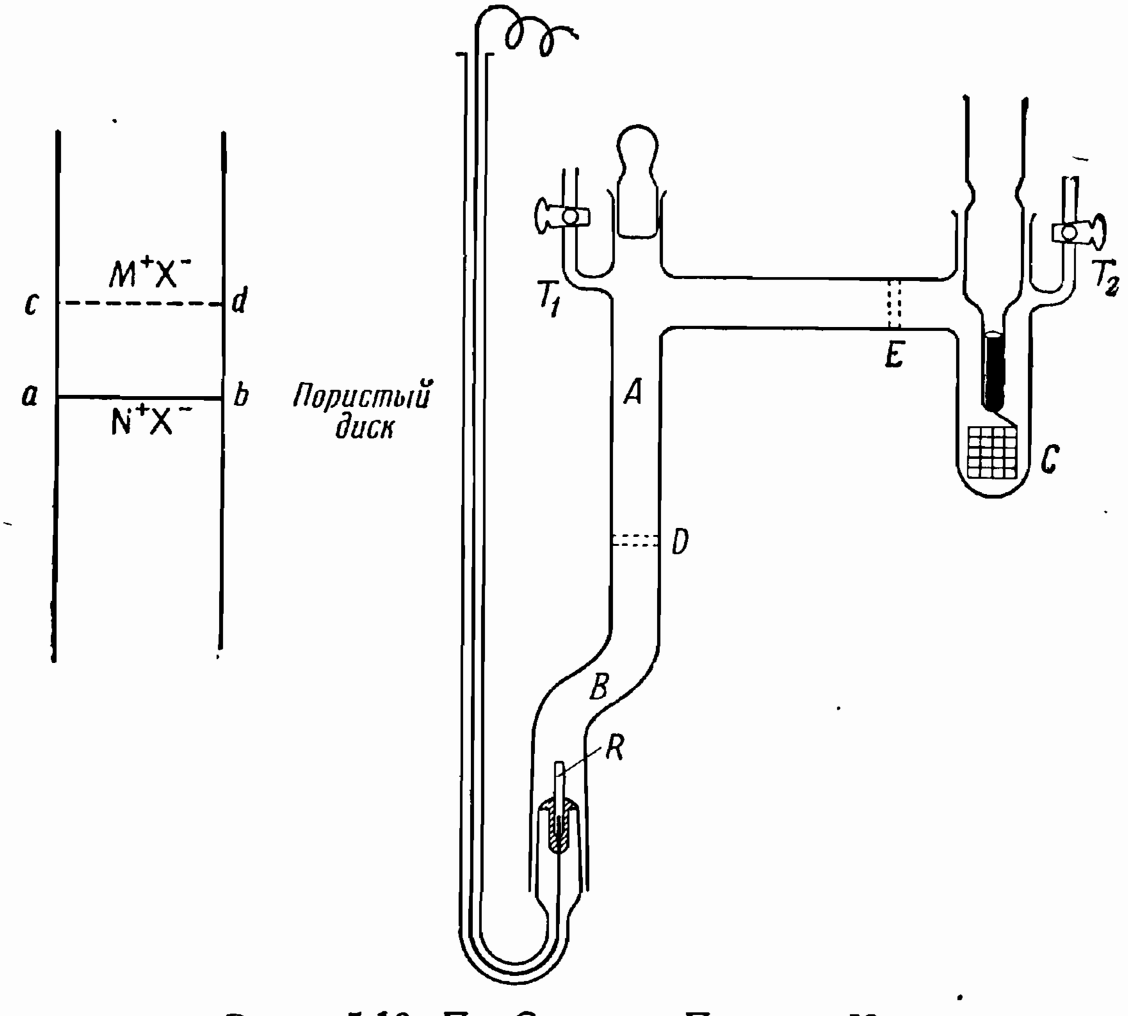


Рис. 5.13. По Спиро и Партону [31].

0,4682. При использовании в качестве индикатора нитрата натрия, т. е. при применении катиона индикатора с меньшей подвижностью, чем у иона серебра, они не обнаружили такой области концентрации индикатора, в пределах которой число переноса остается постоянным. Правильный результат был получен не при концентрации, удовлетворяющей соотношению Кольрауша, а при концентрации, обеспечивающей одинаковую удельную электропроводность обоих растворов. Такое совпадение может быть случайным, и для выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования. Интересна работа Брэди, который в одной серии опытов применил радиоактивные индикаторы и провел анализ при помощи счетчика. Брэди разработал метод для работы с коллоидными электролитами, к которым нельзя применить обычный метод движущейся границы, и в последующей работе [32] он описал определение чисел переноса четырех поверхностно-активных веществ.

Определение чисел переноса из электродвижущих сил

Число переноса катиона t_1

$$t_1 = E_t/E$$

можно определить, зная электродвижущую силу цепи I:

$$\mathrm{Ag,\ AgCl\,|\,MCl}\,(m')\,|\,\mathrm{M}\,|\,\mathrm{MCl}\,(m)\,|\,\mathrm{Ag,\ AgCl}$$

и электродвижущую силу цепи II:

$$\mathrm{Ag,\ AgCl\,|\,MCl}\,(m')\,|\,\mathrm{MCl}\,(m)\,|\,\mathrm{Ag,\ AgCl}.$$

Выражение $t_1 = E_t/E$ хорошо известно как соотношение Гельмгольца, однако определение концентрации, к которой относится t_1, требует более детального теоретического изучения. Легко показать, что $t_1 = dE_t/dE$ в том случае, если m' остается фиксированным, а m изменяется, причем измерения E и E_t выполняются в некотором интервале значений m. Системы, аналогичные цепи II, были применены Мак-Иннесом и Шедловским, а также Гордоном для определения коэффициентов активности. В связи с тем, что гальваническая цепь I не очень удобна для измерений из-за экспериментальных трудностей, связанных с электродом М, эти авторы предпочитали определять число переноса одним из других методов, описанных в этой главе, и вычислять коэффициент активности, используя этот результат и электродвижущую силу гальванической цепи II. Таким образом была выполнена очень ценная работа, в частности, для растворов с концентрацией меньше 0,1*м*. Ссылка на эту работу будет дана в гл. 8. Здесь мы ограничимся описанием применения цепи II для измерений чисел переноса, например, цинка в перхлорате цинка [33]. В то время как известно, что амальгамный цинковый электрод работает очень хорошо и может заменить хлоросеребряные электроды гальванической цепи I, неизвестен электрод, обратимый по отношению к перхлорат-иону, которым нужно заменить электрод М. Однако, используя изопиестический метод определения давления пара, можно найти коэффициент активности перхлората цинка в широком интервале концентраций, откуда можно рассчитать электродвижущую силу гипотетической цепи:

$$\mathrm{Zn}_x\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Zn\,(ClO_4)_2}\,(m')\,|\,X\,|\,\mathrm{Zn\,(ClO_4)_2}\,(m)\,|\,\mathrm{Zn}_x\mathrm{Hg},$$

где X — электрод, обратимый по отношению к перхлорат-иону. Ячейка с переносом представлена на рис. 5.14. Сначала в сосуд A заливают более разбавленный раствор и свежеприготовленную жидкую 5%-ную амальгаму цинка. Для удаления воздуха раствор предварительно продувают водородом. В сосуд B заливают более концентрированный раствор до указанной отметки, затем вводят амальгаму; обе части прибора соединяют шлифом C. Электродвижущая сила принимает постоянное значение через час и в течение дня сохраняет это значение в пределах 0,03 *мв*. Было найдено, что электродвижущая сила гальванической цепи с переносом E_t связана с электродвижущей силой цепи без переноса E при той же концентрации соотношением:

$$E_t = aE + bE^2 + cE^3,$$

откуда можно легко определить $\mathrm{d}E_t/\mathrm{d}E$. При изучении чисел переноса иодистого цинка [34] этим методом не удалось получить какого-либо простого соотношения между E и E_t, и для расчета производной был применен метод Рутледжа [35].

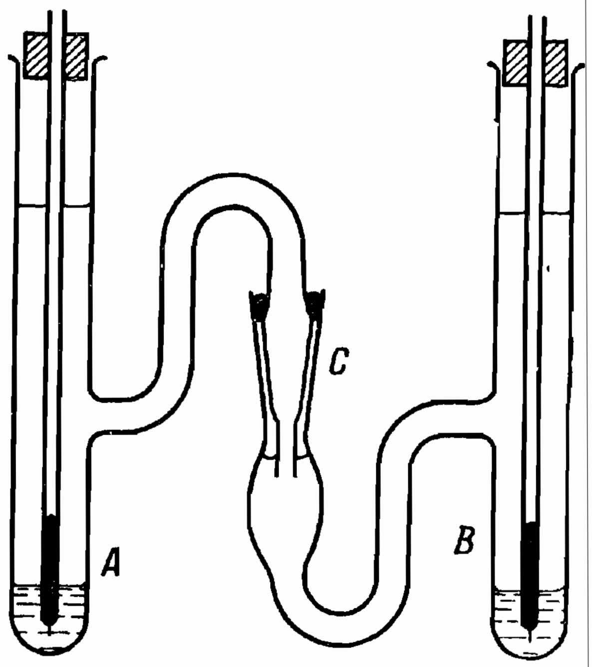


Рис. 5.14. Ячейка с переносом для определения чисел переноса в растворах перхлората цинка (Стокс и Левиен [33]).

Числа переноса, полученные при помощи этих амальгамных цепей, не отвечают числам переноса ни иона цинка, ни галогенида, вследствие чего можно сделать предположение об образовании аутокомплексов. Например, если предположить, что концентрированный раствор иодистого цинка состоит только из ионов цинка и комплексных ионов ZnJ_4^{2-} в равных количествах, то найдем, рассматривая подробно реакции в гальванической цепи, что:

$$t_1\ (\text{наблюд.}) = 1 - \mathrm{d}E_t \,|\, \mathrm{d}E = 1 - 2t_{ZnJ_4^{2-}} = t_{Zn^{2+}} - t_{ZnJ_4^{2-}}.$$

Керкер и Эспеншид [36] приводят интересное обсуждение цепей

$$Hg,\ Hg_2HPO_4 \,|\, H_3PO_4(m') \,|\, H_2{-}Pt{-}H_2 \,|\, H_3PO_4(m'') \,|\, Hg_2HPO_4,\ Hg \qquad (I)$$

и

$$Hg,\ Hg_2HPO_4 \,|\, H_3PO_4(m') \,||\, H_3PO_4(m'') \,|\, Hg_2HPO_4,\ Hg, \qquad (II)$$

причем ртутно-кислофосфорнокислый электрод обратим не непосредственно по отношению к иону $H_2PO_4^-$ — единственному аниону, концентрация которого может быть задана, а к иону HPO_4^{2-}, находящемуся в равновесии с ионом $H_2PO_4^-$.

При используемых концентрациях присутствует очень малое количество ионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}, и ток переносится ионами H^+ и $H_2PO_4^-$.

Пропускание через цепь I ($m'' < m'$) 2 *фарадей* электричества отвечает реакции

$$Hg_2HPO_4 + H_2 \rightarrow H_3PO_4(m'') + 2Hg$$

в правой части ячейки и

$$H_3PO_4(m') + 2Hg \rightarrow Hg_2HPO_4 + H_2$$

в левой части ячейки. Суммарная реакция выражается уравнением

$$H_3PO_4(m') \rightarrow H_3PO_4(m''),$$

и электродвижущую силу гальванической цепи можно представить в виде

$$-2EF = \Delta G = RT \ln a''/a'.$$

При пропускании 2 *фарадей* через цепь II следует рассмотреть три процесса:

а) $$2Hg + HPO_4^{2-} \rightarrow Hg_2HPO_4 + 2e^-,$$

т. е. потеря моля HPO_4^{2-} в левом отделении;

б) соответствующее увеличение в правом отделении;

в) перенос $2t_{H^+} = 2\lambda_{H^+}/(\lambda_{H^+} + \lambda_{H_2PO_4^-})$ молей иона водорода слева направо через жидкостное соединение и перенос $2t_{H_2PO_4^-} = 2\lambda_{H_2PO_4^-}/(\lambda_{H^+} + \lambda_{H_2PO_4^-})$ ионов дигидрофосфата в обратном направлении.

В каждом отделении происходит какая-либо реакция для сохранения равновесия между различными видами ионов, но так как $t_{H^+} + t_{H_2PO_4^-} = 1$, то стехиометрический результат сводится к переносу $(2t_{H^+} - 1)$ молей фосфорной кислоты из левого отделения в правое, так что

$$-E_t F = (2t_{H^+} - 1) RT \ln \frac{a''}{a'},$$

и в пределе, когда m' и m'' отличаются только на бесконечно малую величину, получим

$$t_{\text{наблюд.}} = \mathrm{d}E_t/\mathrm{d}E = (2t_{\mathrm{H}^+} - 1) \equiv \left(1 - 2t_{\mathrm{H_2PO_4^-}}\right) = t_{\mathrm{H}^+} - t_{\mathrm{H_2PO_4^-}}.$$

Таким образом, «наблюдаемые числа переноса» соответствуют не истинным числам переноса, а их разности.

При применении этого метода желательно разобраться во всех деталях реакции цепи для каждого отдельного случая, а не использовать вслепую формулу $t = \mathrm{d}E_t/\mathrm{d}E$, которая, очевидно, имеет ограниченное применение.

Числа переноса, определенные при помощи центрифугирования

Первые измерения на гравитационных ячейках и ячейках для центрифугирования были выполнены Де-Кудром [37]*. Эффект в гравитационной ячейке имеет порядок нескольких микровольт на метр, но Гриннел и Кёниг [38] увеличили точность измерений, применив потенциометр особой конструкции, и нашли для чисел переноса катиона значения 0,4900 и 0,4893 в 0,975 и в 0,712*м* растворе иодистого калия при 20°. Толмэн [39] работал с мощной центрифугой, соответствующей гравитационной ячейке высотой 1200 *м*, и получил электродвижущую силу порядка нескольких милливольт.

В последние годы много внимания ячейкам подобного типа уделял Мак-Иннес [40].

В ячейке для центрифугирования типа $\mathrm{Pt/J_2}$ в $M\mathrm{J/Pt}$ (M — катион; два одинаковых электрода иод-иодид расположены на расстояниях r_1 и r_2 от точки, вокруг которой происходит вращение ячейки) возникает электродвижущая сила E. Если внутри ячейки ток протекает от внешнего электрода к внутреннему, то реакцию цепи можно записать в виде

$$\mathrm{J}^- \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{J}_2 + e^- \quad \text{на внешнем электроде,}$$

$$\frac{1}{2}\mathrm{J}_2 + e^- \rightarrow \mathrm{J}^- \quad \text{на внутреннем электроде.}$$

В то же время на каждый фарадей пропущенного электричества t_1 эквивалентов катиона переходит из области, окружающей внешний электрод, в область, окружающую

* Приоритет открытия и исследования гравитационного элемента принадлежит Р. А. Колли, ЖРФХО, ч. физ. **7**, 333 (1875); Ann. Phys. Chem., **157**, 624 (1876). Приоритет Колли полностью признавался Де-Кудром и Толмэном. — *Прим. ред.*

внутренний электрод, и t_2 эквивалентов ионов иода переходит в противоположном направлении.

Конечным результатом является перенос одного эквивалента иода от внутреннего электрода к внешнему и t_1 эквивалентов соли MJ в обратном направлении.

Мак-Иннес и Рей дали строгий вывод уравнения для электродвижущей силы такой цепи. Это же уравнение можно вывести менее строго следующим образом.

Кинетическая энергия, обусловленная вращением эквивалента иода на внешнем электроде, равна $2\pi^2 r_2^2 \omega^2 W_J$, где ω — число оборотов в секунду и W_J — атомный вес иода. Увеличение кинетической энергии иода при переносе эквивалента его от внутреннего электрода к внешнему, следовательно, равно $2\pi^2\omega^2\left(r_2^2 - r_1^2\right) W_J$; аналогичное выражение справедливо для t_1 эквивалентов соли, перенесенной в противоположном направлении. Так как объемы иода и соли не могут быть равны, то для компенсации этого может происходить движение раствора как единого целого, что вызывает перенос $\rho(\overline{V}_J - t_1\overline{V}_{MJ})$ граммов раствора, где ρ — плотность раствора. Приравнивая электрическую работу суммарному изменению кинетической энергии, получим

$$EF = 2\pi^2\omega^2\left(r_2^2 - r_1^2\right)\left[\left(W_J - t_1 W_{MJ}\right) - \rho\left(\overline{V}_J - t_1\overline{V}_{MJ}\right)\right]. \qquad (5.4)$$

Прибор, примененный Мак-Иннесом и сотрудниками, изображен на рис. 5.15. Ротор R представляет собой диск из магния диаметром 23 *см* и толщиной 5 *см*, приводимый во вращение фрикционной передачей от диска D на диск P, который вращается синхронным мотором M. Электродвижущая сила измеряется при помощи ртутных контактов G_1 и G_2, а контакты G_2 и G_3 служат для определения температуры ротора термопарой медь — константан (J). Второй спай термопары J опущен в тающий лед.)

Для возможно более полного устранения радиального градиента температуры в пространстве, окружающем диск, поддерживают вакуум 10^{-5} *мм рт. ст.*, что устраняет трение в газе, и, кроме того, охлаждают вакуумный подшипник циркулирующей холодной водой. Еще одна важная особенность этого метода связана с тем, что, несмотря на все меры предосторожности, в растворе ячейки образуются мельчайшие взвешенные частицы, что ведет к неустойчивости значений электродвижущей силы. Связанную с этим ошибку можно устранить, если в качестве электродов E_1 и E_2 использовать платиновые кольца, впаянные на расстоянии нескольких миллиметров от концов ячейки C. Тогда центробежная сила удаляет частицы с электродов, они собираются у основания ячейки и уже не вызывают ошибки измерения. Используют скорости вращения от 40 до 120 *об/сек*. Важно понять, что электродвижущая сила ячейки возникает из-за различия центробежных потенциалов двух электродов, а не из-за градиента концентрации, возникающего в растворе благодаря действию центробежной силы. Теория предполагает равенство концентраций. При длительном центрифугировании должен

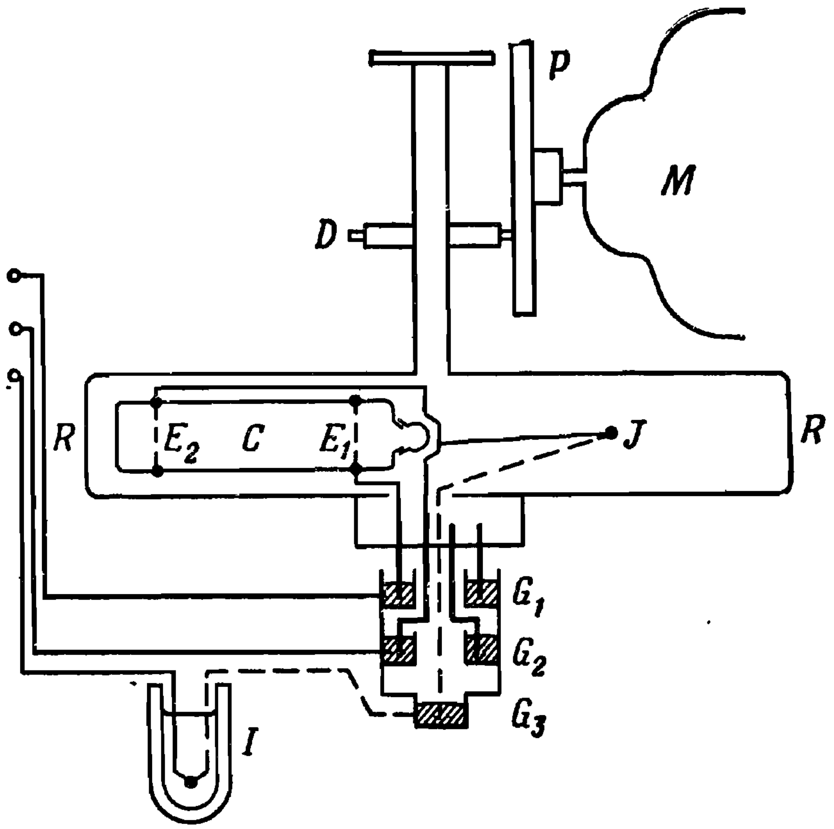


Рис. 5.15. Схема прибора по Мак-Иннесу и Дейхоффу [40 b].

возникнуть градиент концентрации, достаточный для уменьшения электродвижущей силы ячейки до нуля; и действительно, при высоких скоростях вращения ротора Мак-Иннес наблюдал медленное падение электродвижущей силы при достаточной длительности опыта. Педерсен [41] получил аналогичную седиментацию некоторых солей, применяя ультрацентрифугу со значительно более высокими скоростями.

Работа Мак-Иннеса находится пока на этапе разработки тонкой техники эксперимента: до сих пор экспериментально определены только числа переноса $t_{Na^+} = 0{,}3827$ для 0,1911 н. раствора иодида натрия и $t_{K^+} = 0{,}4873$ для 0,1941 н. раствора иодида калия, в то время как для последней величины Лонгсворт [42] нашел значение 0,4887. Позже были измерены числа переноса иодидов лития, рубидия и цезия. Этот метод разрабатывается для применения к неводным растворам, в которых применение других методов затруднено из-за выделения джоулева тепла [43].

Следует добавить, что экспериментальные данные необходимо интерпретировать, учитывая дальнейшее усложнение, связанное с образованием комплексных ионов иода; предположение, что комплексный ион имеет формулу J_3^-, согласуется с запутанными на первый взгляд результатами, полученными при различных концентрациях иодидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones G., Josephs R. C., J. Am. chem. Soc., **50**, 1049 (1928).
2. Kohlrausch F., Wied. Ann., **60**, 315 (1897).
3. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **51**, 2407 (1929).
4. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **53**, 411 (1931).
5. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **53**, 1207 (1931).
6. Jones G., Bradshaw B. C., J. Am. chem. Soc., **55**, 1780 (1933).
7. Jones G., Christian S. M., J. Am. chem. Soc., **57**, 272 (1935).
8. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **57**, 280 (1935).
9. Jones G., Prendergast M. J., J. Am. chem. Soc., **59**, 731 (1937).
10. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **52**, 1793 (1930).
11. Feates F. S., Ives D. J. G., Pryor J. H., J. electrochem. Soc., **103**, 580 (1956).
12. Brody O. V., Fuoss R. M., J. phys. Chem., **60**, 177 (1956).
13. Calvert R., Cornelius J. A., Griffiths V. S., Stock I. D., J. phys. Chem., **62**, 47 (1958).
14. Ives D. J. G., Pryor J. H., J. chem. Soc., 2104 (1955); Feates F. S., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 2798 (1956).
15. Grahame D. C., Ann. Rev. phys. Chem., **6**, 346 (1955).
16. Randles J. E. B., Disc. Faraday Soc., **1**, 11 (1947).
17. Steel B. J., Stokes R. H., неопубликованная работа (1958).
18. Parker H. C., Parker E. W., J. Am. chem. Soc., **46**, 312 (1924).
19. Gunning H. E., Gordon A. R., J. chem. Phys., **10**, 126 (1942); **11**, 18 (1943); Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 470 (1945); Jervis R. E., Muir D. R., Butler J. P., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **75**, 2855 (1953).

19a. Elias L., Schiff H. I., J. phys. Chem., **60**, 595 (1956).

19b. Ives D. J. G., Swaroopa S., Trans. Faraday Soc., **49**, 788 (1953).

20. Steel B. J., Stokes R. H., J. chem. Phys., **62**, 450 (1958).
21. MacInnes D. A., righton T. B., J. Am. chem. Soc., **47**, 994 (1925).
22. Franklin E. C., Cady H. P., J. Am. chem. Soc., **26**, 499 (1904); Cady H. P., Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **51**, 1656 (1929).

23. Hartley G. S., Donaldson G. W., Trans. Faraday Soc., **33**, 457 (1937).
24. Lewis G. N., J. Am. chem. Soc., **32**, 862 (1910).
25. MacInnes D. A., Longsworth L. G., Chem. Rev., **11**, 171 (1932).
26 Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **54**, 2741 (1932).
27. Reeveley W. O., Gordon A. R., Trans. Electrochem. Soc., **63**, 167 (1933).
28. MacInnes D. A., Cowperthwaite I. A., Blanchard K. C., J. Am. chem. Soc., **48**, 1909 (1926).
29. Le Roy D. J., Gordon A. R., J. chem. Phys., **6**, 398 (1938); см. также Hopkins D. T., Covington A. K., J. sci. Instr., **34**, 20 (1957).
30. Lorimer J. W., Graham J. R., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **79**, 2347 (1957).
31. Brady A. P., J. Am. chem. Soc., **70**, 911 (1948); Spiro M., Parton H. N., Trans. Faraday Soc., **48**, 263 (1952).
32. Brady A. P., Salley D. J., J. Am. chem. Soc., **70**, 914 (1948).
33. Stokes R. H., Levien B. J., J. Am. chem. Soc., **68**, 333 (1946).
34. Stokes R. H., Levien B. J., J. Am. chem. Soc., **68**, 1852 (1946).
35. Rutledge G., Phys. Rev., **40**, 262 (1932).
36. Kerker M., Espenschied W. F., J. Am. chem. Soc., **80**, 776 (1958).
37. DesCoudres T., Ann. Phys., **49**, 284 (1893); **55**, 213 (1895); **57**, 232 (1896).
38. Grinnell S. W., Koening F. O., J. Am. chem. Soc., **64**, 682 (1942).
39. Tolman R. C., J. Am. chem. Soc., **33**, 121 (1911).
40a. MacInnes D. A., Ray B. R., J. Am. chem. Soc., **71**, 2987 (1949).
40b. MacInnes D. A., Dayhoff M. O., Symposium on Electrochemical Constants, Washington (1951); J. chem. Phys., **20**, 1034 (1952).
41. Pedersen K. O., Z. phys. Chem., **170A**, 41 (1934).
42. Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **57**, 1185 (1935).
43. Ray B. R., Beeson D. M., Grandall H. F., J. Am. chem. Soc., **80**, 1029 (1958).
44*. Daggett H. M., Bair E. J., Kraus C. A., J. Am chem. Soc., **73**, 799 (1951).

Глава 6

ПРЕДЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ

Перенос электричества через электролиты принципиально отличается от переноса электричества в металлах тем, что размеры и масса ионов, переносящих ток в электролитах, много больше размеров и массы электронов, обеспечивающих металлическую проводимость. Ионы, конечно, принимают участие в общем броуновском движении жидкости. Можно ожидать, что они обладают произвольно направленными мгновенными скоростями порядка 10^4 *см/сек*, но, естественно, с крайне малыми значениями средней длины свободного пробега, характерными для жидкого состояния. В отсутствие внешнего поля или градиента концентрации броуновское движение полностью беспорядочно и не ведет к смещению ионов в каком-либо одном определенном направлении. При наличии электрического поля (прохождение тока) или градиента концентрации (диффузия) броуновское движение приобретает направленный характер.

Средняя скорость ионов в направлении поля с напряженностью в 1 *в/см* имеет порядок 10^{-3}—10^{-4} *см/сек*, следовательно, беспорядочность движения ионов нарушается очень незначительно. Действительный путь иона в электрическом поле обычной напряженности, таким образом, очень причудлив и очень мало похож на путь бильярдного шара, падающего в воде. Тем не менее большое упрощение, состоящее в замене хаотического в действительности движения равномерным движением всех ионов одного типа с одинаковыми скоростями в направлении поля оказалось весьма плодотворным: броуновское движение необходимо принимать во внимание только с точки зрения его влияния на силы межионного взаимодействия.

Благоприятно то обстоятельство, что имеется большой экспериментальный материал высокой степени точности, по крайней мере для низких концентраций, относящихся к электропроводности. Как правило, данные лучших работ разных авторов совпадают между собой с точностью до 0,01%. Измерения электропроводности намного проще, чем определения активности, особенно в неводных растворах и смешанных растворителях. Именно эти измерения дают нам основные сведения о поведении электролитов в таких растворах. Кроме того, определение электропроводности можно проводить вплоть до чрезвычайно низких концентраций при условии, если приняты соответствующие меры предосторожности. В то время как измерения электродвижущих сил обычно становятся ненадежными при концентрациях ниже примерно 0,001 *м* даже в наиболее благоприятных случаях, точные измерения электропроводности можно провести при концентрациях до примерно 0,00003 *м*. Технику эксперимента мы уже обсудили в гл. 5, здесь же рассмотрим теоретическую интерпретацию полученных результатов.

Было найдено, что эквивалентная электропроводность сильных электролитов при низких концентрациях — строго линейная функция корня квадратного из концентрации, уменьшающаяся с ростом последней. Экстраполяция на нулевую концентрацию дает предельную эквивалентную электропроводность Λ^0, поэтому эквивалентная электропроводность при очень низких концентрациях выражается уравнением

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}, \tag{6.1}$$

что было установлено Кольраушем.

Следовательно, общая теория электропроводности должна быть в состоянии:

а) предсказать значение Λ^0, исходя из размеров, зарядов и других свойств ионов и окружающих их молекул растворителя;

б) предсказать величину константы A в уравнении (6.1);

в) количественно объяснить отклонения от уравнения (6.1) при более высоких концентрациях. Из этих трех задач первая наиболее далека от решения, вторая решена, а в отношении третьей недавно были достигнуты значительные успехи.

Предельные значения эквивалентной электропроводности

При бесконечном разбавлении, к которому относится Λ^0, движение ионов ограничено исключительно их взаимодействием с окружающими их молекулами растворителя, в то время как другие ионы находятся на бесконечном расстоянии. В этих условиях справедливость закона Кольрауша о независимом движении ионов почти не требует доказательств. Согласно этому закону, ионы каждого вида при бесконечном разбавлении вносят определенный вклад в общую эквивалентную электропроводность независимо от природы других присутствующих ионов. Так, для электролита, распадающегося на два иона, справедливо:

$$\Lambda^0 = \lambda_1^0 + \lambda_2^0. \qquad (6.2)$$

Значение λ_1^0 и λ_2^0 можно определить путем измерения чисел переноса t, к которым также применима линейная экстраполяция к бесконечному разбавлению в функции корня квадратного из концентрации

$$\begin{aligned} \lambda_1^0 &= t_1^0 \Lambda^0, \\ \lambda_2^0 &= t_2^0 \Lambda^0. \end{aligned} \qquad (6.3)$$

Точность, с которой такие измерения подтверждают закон Кольрауша о независимом движении ионов, можно проиллюстрировать данными табл. 6.1 для водных растворов хлоридов калия и натрия, взятыми из работ Гордона и сотрудников [1]. Эти измерения являются, вероятно, самой точной проверкой закона Кольрауша, выполненной до сих пор. Нужно отметить, что даже при 45°, когда экспериментальные трудности оказываются сильнее всего, два значения $\lambda_{Cl^-}^0$ полученные независимыми методами, совпадают в пределах 0,04%. Таким образом, величину λ^0 для отдельных ионов можно вполне надежно определить из Λ^0 для соли при условии, если известны точные значения чисел переноса при концентрациях, достаточно низких, чтобы обеспечить экстраполяцию к нулевой концентрации. Объяснение полученных значений λ^0 с точки зрения других свойств ионов представляет собой, однако, гораздо более трудную задачу; в настоящее время возможна только качественная трактовка.

В приложении 6.1 приведены предельные эквивалентные электропроводности для ряда ионов в воде при 25°. Эти величины были получены следующим путем: из литературных источников, указанных в сносках, были выбраны лучшие данные для Λ^0 различных солей. В случае хлоридов подвижности катионов λ_1^0 были вычислены как $\lambda_1^0 = \Lambda^0 - \lambda_{Cl^-}^0$, причем для $\lambda_{Cl^-}^0$ было принято значение 76,35, взятое из работ Гордона (табл. 6.1). Затем были вычислены значения для других анионов как $\lambda_2^0 = \Lambda^0 - \lambda_1^0$ при использовании всюду, где возможно, значения Λ^0 для солей калия или натрия и табличных значений $\lambda_{Na^+}^0$ и $\lambda_{K^+}^0$. Это делалось для обеспечения самосогласованности табличных данных, однако, в некоторых случаях это означает, что значения λ^0 не совпадают точно со

Таблица 6.1

Проверка закона Кольрауша о независимом движении ионов

Температура, °C	15	25	35	45
Λ^0 KCl [a]	121,07	149,85	180,42	212,41
t_2^0 (KCl)	0,5072	0,5095	0,5111	0,5128
λ_2^0 (KCl)	61,41	76,35	92,21	108,92
Λ^0 NaCl	101,18	126,45	153,75	182,65
t_2^0 (NaCl)	0,6071	0,6038	0,5998	0,5961
λ_2^0 (NaCl)	61,43	76,35	92,22	108,88

[a] Λ^0 [*см²·межд. ом*$^{-1}$·*эквив*$^{-1}$].

значениями, найденными авторами в цитированных работах, из-за различного выбора предельных чисел переноса. Таблица, однако, позволяет рассчитать Λ^0 на основании λ^0 в пределах экспериментальных ошибок.

Интерпретация предельной эквивалентной электропроводности ионов

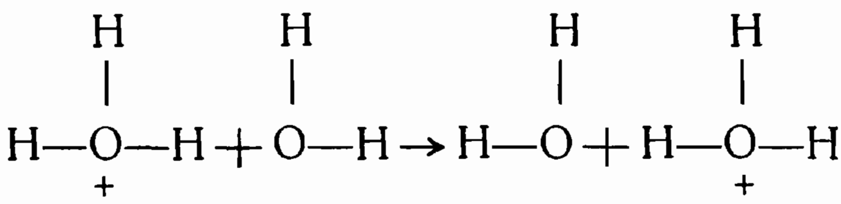
Наиболее удивительной особенностью электропроводностей ионов, приведенных в приложении 6.1, является чрезвычайно высокая подвижность иона водорода, что непосредственно наводит на мысль о существовании особого механизма его движения. Едва ли можно представить себе, что через раствор перемещается свободный протон, так как это привело бы к почти бесконечной подвижности. Также невозможно рассматривать движение протона как движение иона H_3O^+ (хотя эту формулу часто пишут для водородного иона в воде), так как такой ион имел бы размеры, близкие к размерам молекулы воды, а известно, что подвижность молекул воды, определенная в опытах по самодиффузии, близка к подвижностям простых ионов, таких, как K^+ и Cl^- *.

Приемлемое объяснение этого явления можно найти в рамках гипотезы о «перескоке протона». Предполагают, что

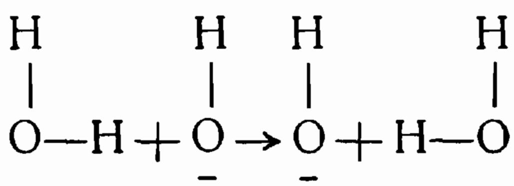
* Подвижность иона H_3O^+ можно примерно рассчитать в единицах эквивалентной электропроводности из уравнения $D^* = RT\lambda(|z|F^2)$, где D^* — коэффициент самодиффузии воды ($\sim 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$ при 25°). Отсюда можно получить $\lambda_{H_3O^+} \approx 90$ *см*$^2 \cdot$ *ом*$^{-1} \cdot$ *экв*$^{-1}$.

протон переходит от одной молекулы воды к другой, соседней молекуле воды, ориентированной определенным образом; при этом ориентация молекул после перескока уже не благоприятна для другого перескока.

В любой данный момент времени только несколько протонов раствора участвуют в этих «перескоках». Основное количество протонов связано с той или иной молекулой воды, и в этом смысле законно изображать ион водорода как H_3O^+. Однако можно предположить, что этот ион может входить в нормальную структуру воды почти так же легко, как и обычная молекула воды, поэтому заряженная молекула может стать центром достаточно прочно связанной группы молекул воды, т. е. фактически гидратироваться дальше. Этим можно объяснить близкое совпадение коэффициентов активности хлорида, бромида, иодида и перхлората лития с коэффициентами активности соответствующих кислот. Такое совпадение указывает, что с термодинамической точки зрения гидратированные ионы лития и водорода имеют примерно одинаковые размеры и связаны с примерно одинаковым числом молекул воды, в то время как механизм перескока протона объясняет тот факт, что подвижность иона водорода при наложении электрического поля примерно в десять раз превышает подвижность иона лития. Механизм перескока протона можно представить схематически (по Глесстону, Лейдлеру и Эйрингу [2]) следующим образом:



Аномально высокую подвижность гидроксильного иона в воде, которая уступает только подвижности иона водорода, можно также объяснить процессом перехода протона:



Если $(\Lambda^0_{HCl} - \Lambda^0_{KCl})/\Lambda^0_{KCl}$ принять как меру аномальной подвижности водородного иона, то данные, приведенные в приложении 6.2, дают для этого отношения значения 2,26, 1,84 и 1,07 при 0, 25 и 100° соответственно. Следовательно, можно предположить, что нарушение структуры воды уменьшает аномальную подвижность. Давление в 3000 *атм* [2а], однако, увеличивает аномальную подвижность; при этом давлении указанное выше отношение равно 2,15 по сравнению с 1,84 при 1 *атм.*

Эквивалентная электропроводность соляной кислоты, равная 426,1 в воде при 25°, составляет только 198,5 *$см^2 \cdot ом^{-1} \cdot экв^{-1}$* в метаноле, причем минимальное значение наблюдается в водно-метанольной смеси, содержащей 10 вес. % воды [3]. В этом смешанном растворителе ее электропроводность близка к электропроводности хлорида натрия. Очевидно, перескок протона через комплекс $CH_3OH_2^+$ менее эффективен, чем перескок через комплекс H_3O^+, и аномальная подвижность в 90%-ном метаноле отсутствует.

Если исключить эти два крайних случая, то из рассмотрения данных приложения 6.1 можно сделать некоторые дальнейшие интересные обобщения. Максимальная подвижность одновалентных ионов (при 25° в воде) равна примерно 75 ед. эквивалентной электропроводности; подвижности K^+, Tl^+, NH_4^+, Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, ClO_4^- близки к этой величине. По-видимому, размеры этих ионов являются критическими: если бы эти размеры были меньше (в смысле кристаллографических радиусов), то они приобрели бы постоянную гидратную оболочку и их окончательный размер стал бы больше, что уменьшило бы их подвижность. Это мы и наблюдаем в случае ионов натрия, лития и фтора. Если бы ионы имели бо́льшее значение кристаллографических радиусов, то они бы не были гидратированы, но двигались бы медленнее из-за своих размеров, как, например, в случае анионов карбоновых кислот.

Последовательность изменения подвижностей катионов щелочных металлов обратна последовательности изменения их кристаллографических размеров. Это согласуется с предположением о том, что ионы с наибольшим поверхностным зарядом гидратированы сильнее всего. Та же самая закономерность справедлива для двухвалентных катионов, хотя практически совпадающие значения для Ca^{2+} и Sr^{2+} наводят на мысль, что эти гидратированные ионы имеют очень близкие размеры (это совпадение не так заметно в случае коэффициентов активности солей кальция и стронция). Подвижности двухвалентных катионов колеблются в очень узких пределах — от 53 до 63 единиц; это может быть связано с тем, что все они имеют только один прочно связанный слой молекул воды и лишь несколько молекул во втором слое. Среди нескольких двухвалентных анионов, для которых имеются данные, симметричный тетраэдрический сульфат-ион обладает значительно более высокой подвижностью, чем другие анионы и даже двухвалентные катионы. Это заставляет предположить, что сульфатный ион «защищен» атомами кислорода, которые предупреждают значительную гидратацию. Сравнение радиусов, определенных по закону Стокса $r = 0{,}820\,|z|/(\lambda^0\eta^0)$, ионов сульфата и перхлората, структуры которых довольно близки, указывает, однако, что сульфат-ион имеет значительно больший «радиус» (примерно на 70%), чем ион ClO_4^-.

Все трехвалентные катионы редкоземельных элементов, как и следует ожидать, имеют очень близкие значения подвижности, равные примерно 70; очевидно, все ионы одинаково сильно гидратированы. Этот вывод согласуется с тем фактом, что все данные по коэффициентам активности для хлоридов редкоземельных элементов требуют для параметра a, характеризующего размер иона, значений, лежащих в пределах 5,6—6,0 Å. Подвижность трехвалентных катионов значительно ниже, чем подвижность трехвалентных комплексных ионов $Co(NH_3)_6^{3+}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$, равная примерно 100 единицам; в этих ионах молекулы воды первого слоя замещены NH_3 и CN^- соответственно. Молекулы воды, очевидно, взаимодействуют с этими инородными группами не так легко, как с другими молекулами воды. Различные полифосфатные ионы, тщательно исследованные Дейвисом и Монком [4], служат интересными примерами анионов с высокими отрицательными зарядами; следует также обратить внимание на исследование Джеймсом [5] шестивалентного катиона $[Co_2\,trien_3]^{6+}$ триэтилентетраминокобальтихлорида, четырехдентатного соединения, содержащего два атома кобальта и три молекулы триэтилентетрамина

$$(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2).$$

Ионы тетраалкилзамещенных солей аммония [6] представляют большой теоретический интерес, так как в них сочетаются большой размер и симметричная форма с низким зарядом и, кроме того, некоторые из солей, содержащие эти ионы, растворимы во многих неводных растворителях. Однако в других растворителях подвижности отдельных ионов известны менее точно, так как, во-первых, данные по электропроводности труднее экстраполировать на бесконечное разбавление и, во-вторых, предельные числа переноса редко определены экспериментально, хотя о значениях последних можно сделать некоторые разумные предположения. Значения λ^0, приведенные в приложении 6.1 для этих ионов в воде при 25°, представляют собой наиболее поздние данные, полученные Краусом и сотрудниками [7], которые проводили измерения с применением всех мер предосторожности в области концентраций до 10^{-4} *М*. Именно эти значения следует предпочесть многочисленным более ранним данным, встречающимся в литературе. Данные Крауса и сотрудников имеют большое значение для проверки справедливости закона Стокса для ионов в водных растворах. Из рассмотрения температурной зависимости подвижностей ионов (см. стр. 58), можно с уверенностью предположить, что для ионов большого размера с низким зарядом поверхности или для ионов с большим зарядом поверхности, достаточным для образования прочно гидратированной частицы, закон Стокса имеет обычный вид, хотя числовая константа может быть и не равна 6π.

Произведение $\lambda^0\eta^0$ для этих ионов почти постоянно в воде в широком интервале температур. Следовательно, имеется возможность использовать подвижности в воде ионов четырехзамещенного аммония для вычисления поправочных коэффициентов в формуле Стокса. Затем, используя эти поправочные коэффициенты, можно рассчитать размеры сильно гидратированных ионов на основании их подвижностей. Конечно, для этого необходимо знать размеры ионов замещенного аммония. Эти размеры можно получить с удовлетворительной точностью из следующих соотношений:

1. Эффективный радиус иона $N(CH_3)_4^+$ можно определить из межъядерного расстояния N—C, равного 1,47 Å, прибавив к нему радиус Ван-дер-Ваальса метильной группы, равный, по Полингу, 2,0 Å, что в общем дает 3,47 Å.

2. Для иона $N(C_2H_5)_4^+$ аналогичный расчет по длине связей и углам между ними дает максимальный радиус примерно 4,2 Å, в то время как объемная модель дает средний радиус около 4,0 Å. Значение максимального радиуса иона в некоторой степени зависит от конфигурации, принятой для связей C—C—H. Вероятно, следует предпочесть последнюю величину.

3. Для более высоких гомологов трудно определить радиус, исходя из длины связей или моделей, поскольку существует слишком много возможных конфигураций. Можно попытаться применить следующий довольно приближенный метод: два первых члена этого ряда аналогичны в структурном отношении симметричным парафинам $C(CH_3)_4$ и $C(C_2H_5)_4$, молярный объем которых равен соответственно 120 и 170 *см*^{3}. Следует ожидать, что радиусы прямо пропорциональны корню кубическому из молекулярных объемов, и действительно можно убедиться, что эмпирическое соотношение

$$r \approx 0{,}72\,\overline{V}^{1/3}$$

(r в Å и $\overline{V}$ в *см³/моль*) дает для первых двух членов $r = 3{,}55$ Å и $r = 3{,}99$ Å, что хорошо согласуется со значениями, приведенными выше. Затем по этой формуле можно приближенно оценить радиусы для более высокомолекулярных гомологов, предполагая, что плотность соответствующих парафинов имеет значение 0,75, что характерно для более высокомолекулярных парафинов. Радиусы ионов, рассчитанные таким образом, приведены в столбце под рубрикой r табл. 6.2.

Таблица 6.2

Ион	r, Å	r_S, Å	r/r_S
$N(CH_3)_4^+$	3,47	2,04	1,70
$N(C_2H_5)_4^+$	4,00	2,81	1,42
$N(C_3H_7)_4^+$	4,52	3,92	1,15
$N(C_4H_9)_4^+$	4,94	4,71	1,05
$N(C_5H_{11})_4^+$	5,29	5,25	1,01

r — радиус, определенный из молекулярных объемов или моделей;
r_S — стоксовский радиус, рассчитанный на основании предельных подвижностей.

Радиусы, полученные на основании закона Стокса с использованием предельных подвижностей (Приложение 6.1) приведены в колонке под рубрикой r_S; так как вязкость воды при 25° равна 0,008903 *пз*, то уравнение (2.49) дает $r_S = 91{,}5/\lambda^0$ для одновалентных ионов. Соотношение r/r_S можно рассматривать как поправочный коэффициент для закона Стокса в воде. Из этой таблицы можно сделать вывод, что закон применим для частиц с радиусом, бóльшим ~ 5 Å, но дает слишком заниженные значения радиусов при применении к частицам меньших размеров. На рис. 6.1 представлена зависимость поправочного коэффициента от радиуса, полученного по закону Стокса. Этот график можно попытаться применить для определения радиусов сильно гидратированных ионов на основании их предельных подвижностей, считая введение этих поправок законным. Результаты для ряда ионов приведены в табл. 6.3. Расчеты, конечно, ограничены случаями симметричных ионов со стоксовскими радиусами $r_S = 0{,}820\ |z|/(\lambda^0\eta^0)$, превышающими примерно 2,0 Å.

Таблица 6.3

Вычисление радиусов гидратированных ионов по видоизмененному закону Стокса

$$r = \frac{0{,}820\,|z|}{\lambda^0 \eta^0}\left(\frac{r}{r_S}\right), \ \text{Å}$$

Ион	λ^0	r_S	r	r, кристаллографический	$\frac{4}{3}\pi r^3$, Å³	h
Na^+	50,10	1,83	3,3	0,97	150	5
Li^+	38,68	2,37	3,7	0,60	210	7
Be^{2+}	45	4,08	4,6	—	410	13—14
Mg^{2+}	53,05	3,46	4,4	0,65	360	12
Ca^{2+}	59,50	3,09	4,2	0,99	310	10
Sr^{2+}	59,45	3,09	4,2	1,13	310	10
Ba^{2+}	63,63	2,88	4,1	1,35	290	9—10
Zn^{2+}	53,0	3,46	4,4	0,74	360	12
La^{3+}	69,75	3,95	4,6	1,15	410	13—14

Поправочный множитель $\frac{r}{r_S}$ для величины r_S, приведенной в третьем столбце, определяют по графику рис. 61.

Радиусы гидратированных ионов, вычисленные по «исправленному» закону Стокса, затем можно использовать для

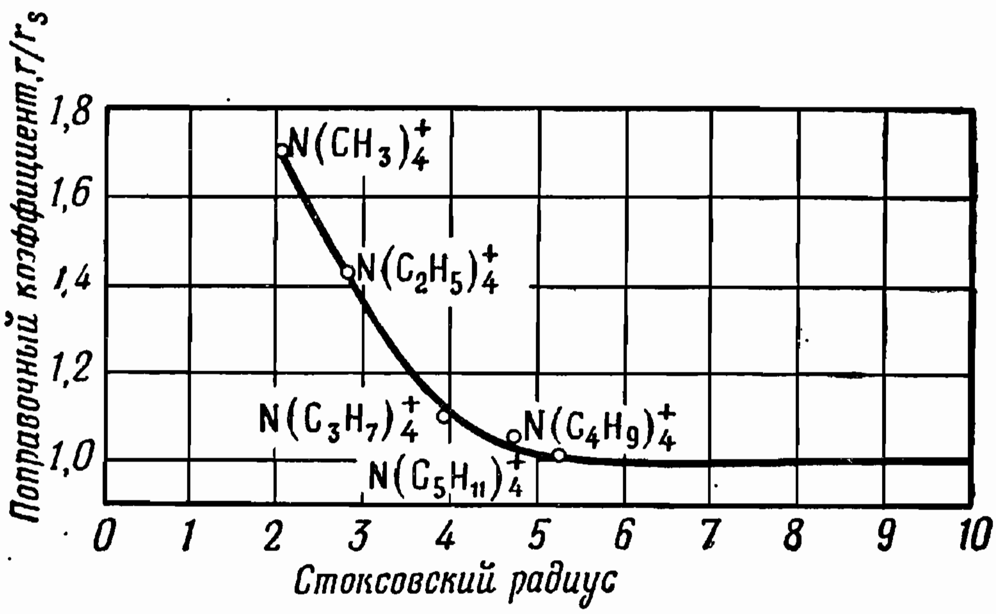


Рис. 6.1. Опытные поправочные коэффициенты для закона Стокса в воде при 25°.

определения их объема. Так как объем свободного иона незначителен по сравнению с общим объемом гидратированной частицы, то можно грубо оценить среднее число молекул воды, входящих в гидратную оболочку, пренебрегая электрострикцией этих молекул и принимая объем каждой молекулы равным 30 Å^3 (обычный объем молекулы воды в жидком состоянии). Числа гидратации h, определенные таким образом, приведены в последнем столбце табл. 6.3; можно признать, что эти величины вполне приемлемы.

Изменение предельной электропроводности ионов с температурой

Данные, приведенные в приложении 6.1, ограничены главным образом теми случаями, когда точные значения предельных электропроводностей солей были определены при 25° посредством измерений вплоть до очень низких концентраций, например 10^{-3}—10^{-4} н., что дает возможность проводить надежную экстраполяцию для Λ^0. Для полноты картины в таблицу также включены некоторые менее надежные результаты, например, для Be^{2+}. Вальденом [8] собран обширный материал, включающий данные для других температур. Большое число данных относится к 18°. Эта температура была стандартной для многих физико-химических исследований в Англии и Европе до 1920 г., когда стала общепринятой американская практика применения 25° в качестве стандартной температуры. Имеется также довольно много данных для температур от 0 до 100°. Однако применение точного метода движущейся границы для определения чисел переноса было ограничено в основном 25°, вследствие чего числа переноса при других температурах известны менее точно.

Самые точные сведения об изменении подвижности ионов с температурой дают работы Гордона и сотрудников [1, 9]. Они измеряли электропроводность и числа переноса хлоридов калия, натрия и кальция и электропроводность бромида калия при 15, 25, 35 и 45°. Эти измерения были выполнены до достаточно низких концентраций, чтобы обеспечить надежную экстраполяцию на нулевую концентрацию.

Полученные ими числа переноса иона хлора в растворе хлорида калия в зависимости от температуры, при бесконечном разбавлении представлены на рис. 6.2. (Эти результаты не согласуются с более ранними утверждениями, что числа переноса с ростом температуры стремятся к значению 0,5.) Используя эту кривую, интерполяцией можно получить $\overset{0}{t}_{Cl^-} = 0,5079$ при 18°. По четырем точкам этого графика можно ожидать, что экстраполяция на 0° даст $\overset{0}{t}_{Cl^-} \approx 0,504$. Вальден, до того как появились данные Гордона, нашел для этой величины значение 0,507. Оуэн [10] представил температурную зависимость электропроводности для ряда электролитов в виде кубического уравнения. Если использовать уравнение Оуэна для экстраполяции, то оказывается, что при низких температурах числа переноса уменьшаются быстрее с уменьшением температуры, чем это можно предположить в соответствии с данными для интервала 15—45°. На основании этого для 0 и 5° можно принять значение 0,502 и 0,504 соответственно и использовать их для дальнейших расчетов. При высоких температурах положение менее удовлетворительно. Экстраполяция данных Гордона на температуры ниже 10 и 45° ненадежна. Но, вероятно, даже при 100° значение $t^0_{Cl^-}$ должно лежать между 0,51 и 0,53. Уравнения Оуэна дают 0,522; Вальден на основании «Таблиц» Ландольта — Бернштейна принимает значение 0,509; мы примем, что $t^0_{Cl^-}(100°) = 0{,}52$; различие не играет роли при рассмотрении температурной зависимости подвижности ионов, но рис. 6.2, по-видимому, лучше согласуется с медленным увеличением, установленным Гордоном для интервала 15—45°. Обосновав значения для чисел переноса иона хлора в хлориде калия и зная предельные электропроводности хлорида калия, можно вычислить значения предельной электропроводности иона хлора при различных температурах.

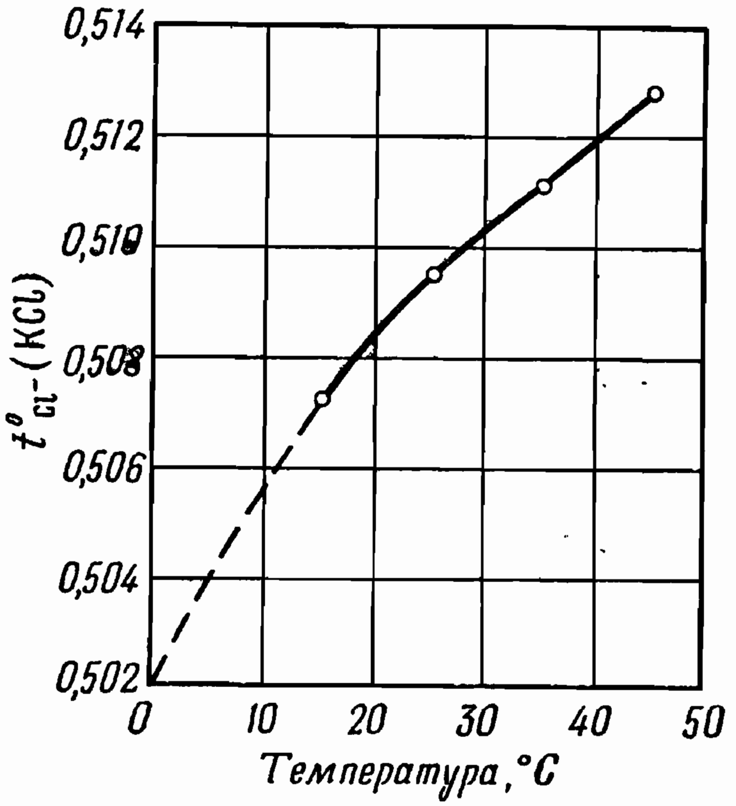


Рис. 6.2. Предельное число переноса иона хлора в водном растворе хлорида калия в зависимости от температуры.

Используя эти значения для иона хлора как основу, можно вычислить предельные электропроводности многих отдельных ионов, исходя из значений Λ^0 для различных солей. Некоторые примеры с указанием литературного источника приведены в приложении 6.2.

С изменением температуры электропроводность ионов изменяется очень резко, в 5—6 раз в интервале от 0 до 100°. Несомненно, что рост электропроводности имеет непосредственное отношение к увеличению текучести воды, что подтверждается кривыми зависимости произведения $\lambda^0\eta^0$ (η^0 — вязкость воды) от температуры (рис. 6.3). Интересно, что постоянство $\lambda^0\eta^0$ лучше всего сохраняется для ионов большого размера, причем большой размер может быть обусловлен

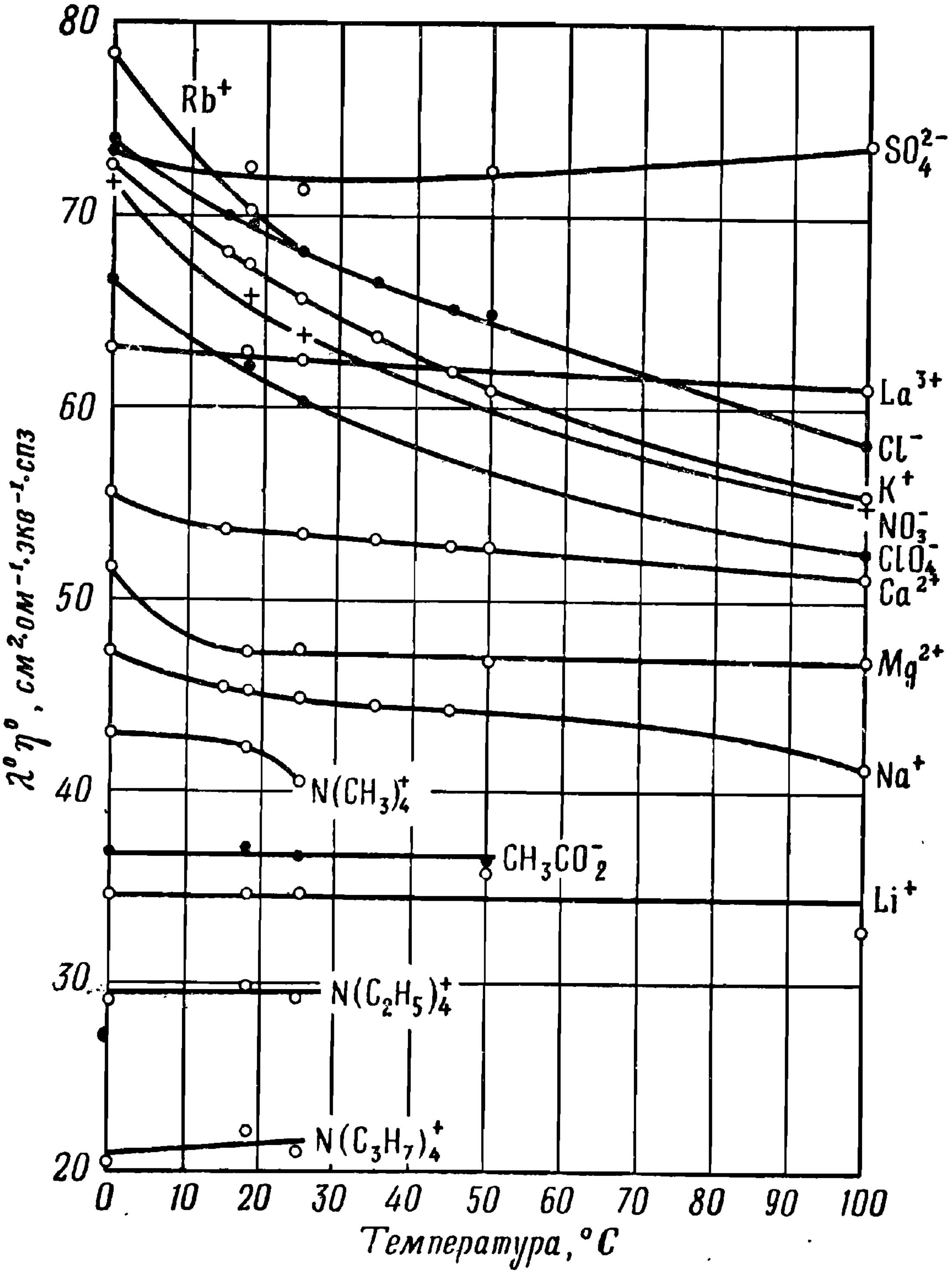


Рис. 6.3. Изменение произведения $\lambda^0\eta^0$ с температурой.

как многоатомностью ионов (например, ацетат-ион и ионы замещенного аммония), так и энергичной гидратацией (например, Li^+, Ca^{2+}, La^{3+}). Это наблюдение хорошо подтверждает предпосылки, положенные в основу определения размера сильно гидратированных ионов, если в качестве исходных величин принимается размер ионов замещенного аммония (стр. 156).

Для одноатомных ионов K^+, Rb^+, Cl^-, Br^-, J^- и ClO_4^-, NO_3^- наблюдаются близкие значения подвижности и сходное изменение произведения $\lambda^0\eta^0$ с температурой; это ясно видно на рис. 6.3 в противоположность примерно постоянной величине $\lambda^0\eta^0$ для ионов большего размера. Однако следует заметить, что даже для одноатомных ионов наблюдается изменение $\lambda^0\eta^0$ с температурой порядка только 30% в интервале температур от 0 до 100°. Отсюда следует, что обычные силы вязкости обусловливают существенную долю сопротивления движению этих ионов в воде, хотя, очевидно, имеются и некоторые другие силы, действующие в том же направлении; влияние этих сил достаточно велико, чтобы сделать невозможным определение размеров этих ионов на основании закона Стокса.

Подвижность ионов в неводных растворителях

Измерить электропроводность неводных растворов трудно, при этом основное требование предъявляется к чистоте исходных веществ и исключению влияния атмосферной влаги. Работа Крауса и его школы [11] может служить примером наиболее точных измерений. Однако получить точные значения *предельной* электропроводности ионов из экспериментальных данных намного труднее. Во-первых, низкая диэлектрическая постоянная большинства неводных растворителей приводит к более резкому уменьшению эквивалентной электропроводности с ростом концентрации, чем в случае водных растворов; кроме того, теория, необходимая для экстраполяции электропроводности на нулевую концентрацию, осложняется из-за образования ионных пар. Однако эти трудности можно частично преодолеть проведением измерений до очень низких концентраций и введением константы диссоциации при конечных концентрациях в формулы электропроводности. Последний метод широко применял Фуос (гл. 14). Более серьезная трудность состоит в том, что в настоящее время практически отсутствуют точные данные по числам переноса в неводных растворах. Для водных растворов измерения чисел переноса достигли высокого уровня точности, при этом метод движущейся границы Лонгсворта является стандартным для разбавленных растворов. Гордон и сотрудники [12] успешно применили этот метод для хлоридов натрия и калия в чистом метаноле и в смесях метанол — вода (гл. 7). Харнед и Дреби [13] определили числа переноса соляной кислоты в смесях диоксан — вода на основании изучения электродвижущих сил. Измерения в смешанных растворителях хотя и представляют интерес, но выдвигают новые теоретические проблемы, связанные с преимущественной сольватацией ионов одним компонентом растворителя, и поэтому менее интересны по сравнению с соответствующими данными, относящимися к индивидуальным неводным растворителям.

Были предприняты многочисленные попытки определить электропроводность отдельных ионов из электропроводности солей на основании гидродинамических соображений. Вальден [14] нашел, что предельная эквивалентная электропроводность тетраэтиламмонийпикрата для большого числа растворителей, в том числе и для воды, хорошо подчиняется уравнению

$$\Lambda^0\eta^0 = \text{const},$$

которое можно вывести из закона Стокса. Оно известно под названием правила Вальдена *.

Данные Вальдена, иллюстрирующие постоянство произведения $\Lambda^0\eta^0$ для этой соли при различных температурах и в различных растворителях, поразительны. Аналогичное постоянство было найдено для тетраметиламмонийпикрата, но в случае более высокомолекулярных гомологов, например для тетраизоамиламмонийпикрата, произведение $\Lambda^0\eta^0$ довольно существенно отклоняется от постоянной величины. Вальден считал, что постоянство, обнаруженное в случае тетраэтиламмонийпикрата, подтверждает предположение о постоянстве значения произведения $\lambda^0\eta^0$ для отдельного иона пикрата; на этом основании Вальден сделал вывод о значениях λ^0 для иона пикрата в неводных растворителях, основываясь на значении λ^0 в воде — единственном растворителе, для которого известны точные значения чисел переноса; для воды было найдено, что $\lambda^0\eta^0 = 0{,}270$ *см*$^2\cdot$*ом*$^{-1}\cdot$*экв*$^{-1}$.

Отсюда можно рассчитать предельную электропроводность других катионов путем вычитания соответствующего значения для иона пикрата из известной величины Λ^0 для различных пикратов в других растворителях. Краус [6] оспаривал предположение Вальдена о постоянном значении $\lambda^0\eta^0$ для иона пикрата, предпочитая определять числа переноса на основании предположения, что большие ионы тетра-*н*-бутиламмония и трифенилборфторида должны иметь равные

* До Вальдена эта зависимость была найдена Л. В. Писаржевским, Н. Лемке [Z. phys. Chem., **52**, 479 (1905); ЖРФХО, **37**, **492** (1905)]. — *Прим. перев.*

значения $\lambda^0\eta^0$ в каждом из растворителей: это позволяет определить эквивалентную электропроводность отдельных ионов. Предполагается, что надежность определения составляет 5%. Полученные таким образом значения электропроводности ионов пикрата и тетраэтиламмония не сохраняют постоянства произведения $\lambda^0\eta^0$, как предполагал Вальден. В случае иона пикрата это произведение изменяется от $\approx 0{,}24$ в дихлорэтане до 0,30 в пиридине. Кроме того, Краус приводит данные, показывающие, что само произведение $\Lambda^0\eta^0$ для тетраэтиламмонийпикрата вовсе не постоянно, как считал Вальден: этот довод не зависит от произвольного выбора чисел переноса. В частности, в пиридине электропроводность имеет аномально высокое значение. Хотя правило Вальдена и полезно для предсказания электропроводности, однако его нельзя считать надежным в количественном отношении. В крайнем случае оно представляет ценность для объяснения изменения электропроводности ионов с температурой в одном растворителе, что и было рассмотрено на стр. 159 для случая ионов в водных растворах. Для дальнейшего изучения взаимодействия ионов с неводными растворителями необходимо получить точные экспериментальные данные по числам переноса в этих растворителях.

Электропроводность электролитов в метаноле, цианистом водороде и некоторых амидах рассмотрена в следующей главе; гл. 13 посвящена концентрированной серной кислоте как растворителю. В растворителях с более низкой диэлектрической постоянной электролиты легко образуют ионные пары. Этому вопросу посвящена гл. 14. Следует также упомянуть приложение 14.2, где собраны значения предельной эквивалентной электропроводности и константы диссоциации ряда электролитов в неводных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allgood R. W., LeRoy D. J., Gordon A. R., J. chem. Phys., **8**, 418 (1940); Allgood R. W., Gordon A. R., J. chem. Phys., **10**, 124 (1952); Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 473 (1945).

2. Bernal J. D., Fowler R. H., J. chem. Phys., **1**, 515 (1939); см. также С. Глесстон, К. Ледлер, Г. Эйринг, «Теория абсолютных скоростей реакций», глава X, М., Издатинлит, 1948.

2а. Hamann S. D., Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworths Scientific Publications, London, 1957, p. 123.

3. Shedlovsky T., Kay R. L., J. phys. Chem., **60**, 151 (1956); Erdey-Gruz T., Kugler E., Reich A., Magyar Kem. Folyoirat,

63, 242 (1957); Erdey-Gruz T., Majthenyi L., Magyar Kem. Folyoirat., **64**, 212 (1958); Tourky A. R., Mikhail S. Z., Egypt. J. Chem., **1**, 1, 13 (1958).

4. Davies C. W., Monk C. B., J. chem. Soc., 413 (1949); Monk C. B., J. chem. Soc., 423, 427 (1949).
5. James J. C., Trans. Faraday Soc., **47**, 392 (1951).
6. Kraus C. A., Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 789 (1949).
7. Daggett H. M., Bair E. J., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 799 (1951).
8. Walden P., Landolt-Börnstein, «Tabellen» Eg. III, Julius Springer, Berlin (1936), p. 2059.
9. Keenan A. G., McLeod H. G., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 466 (1945).
10. Owen B. B, J. chim. phys., **49**, C 72 (1952).
11. Hnizda V. F., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **71**, 1565 (1949).
12. Davies J. A., Kay R. L., Gordon A R., J. chem. Phys., **19**, 749 (1951).
13. Harned H. S., Dreby E. C., J. Am. chem. Soc., **61**, 3113 (1939).
14. Walden P., Ulich H., Busch G., Z. phys Chem., **123**, 429 (1926); Walden P., Birr E. J., Z. phys. Chem., **153A**, 1 (1931).

Глава 7

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

В предыдущей главе мы рассмотрели эквивалентную и ионную электропроводности при бесконечном разбавлении, т. е. в том случае, когда ионы находятся настолько далеко один от другого, что их взаимным влиянием можно пренебречь. Сейчас мы займемся исследованием зависимости электропроводности от концентрации, для чего необходимо воспользоваться всеми ресурсами теории взаимодействия ионов. Существует два основных эффекта взаимодействия между электрическими зарядами ионов: *электрофоретический эффект и релаксационный эффект*.

Электрофоретический эффект

Электрофоретический эффект возникает следующим образом. При движении иона через вязкую среду он стремится увлечь за собой часть раствора, находящуюся вблизи него. Следовательно, соседние ионы перемещаются не в покоящейся среде, а вместе с потоком или против потока в зависимости от того, перемещаются ли они в том же направлении, что и первый ион, или в противоположном направлении. Ясно, что этот эффект зависит от концентрации и при бесконечном разбавлении исчезает полностью. Для расчета электрофоретического эффекта необходимо пользоваться функцией распределения, зависящей от расстояния между ионами. В равновесном случае, когда на раствор не действуют внешние силы (электрические поля и градиенты концентраций), в качестве функций распределения следует пользоваться формулой (4.9) для несимметричных электролитов и формулой (4.14) для симметричных электролитов. Эти формулы соответствуют закону распределения Больцмана настолько, насколько это позволяет принцип линейной суперпозиции полей, и приводят к выражению (4.13) для потенциала ψ_j. Если ионы перемещаются под действием внешних сил, эти распределения, вообще говоря, искажаются. Однако при диффузии бинарного электролита все ионы должны двигаться с одной и той же скоростью и симметрия распределения не нарушается. Следовательно, для расчета электрофоретического эффекта в этом случае с полным основанием можно пользоваться этими функциями распределения. При прохождении тока симметрия нарушается, что приводит к возникновению релаксационного эффекта, рассмотренного в следующем параграфе. При расчете электрофоретического эффекта в процессе электропроводности мы пренебрегаем нарушением симметрии. Кроме того, ради общности воспользуемся законом распределения Больцмана (4.5) вместо формул (4.9) и (4.14), чтобы облегчить исследование проблемы сходимости; результаты, соответствующие распределениям (4.9) и (4.14), тогда можно получить как частный случай общей формулы. Однако для потенциала ψ_j по-прежнему будем пользоваться простой формулой (4.13). Данное в этой главе рассмотрение электрофореза по существу совпадает с подходом Онзагера и Фуоса [1], но в отличие от последнего используется общий вид закона распределения Больцмана. Мы ограничимся рассмотрением растворов, содержащих только бинарный электролит; индексы 1 и 2 относятся соответственно к катионам и анионам, а индекс A — к растворителю.

Для рассматриваемых здесь процессов объемное движение раствора как целого не играет никакой роли. Отсюда следует, что силы k_1 и k_2, действующие на ионы, должны уравновешиваться силами k_A, действующими на молекулы растворителя. Обозначив соответствующие объемные концентрации через n_1, n_2 и n_A, получим

$$n_A k_A = -n_1 k_1 - n_2 k_2. \tag{7.1}$$

Локальные концентрации ионов, находящихся на расстоянии r от данного катиона, можно найти из формулы Больцмана (4.5). Следовательно, результирующая сила, действующая на сферический слой радиуса r и толщиной $\mathrm{d}r$, равна

$$\left(n_1' k_1 + n_2' k_2 + n_A k_A\right) 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r.$$

Если предположить, что n_A в этой точке не отличается от объемного значения (это приближение хорошо выполняется в разбавленных растворах), то при помощи соотношения (7.1) можно исключить $n_A k_A$ и результирующую силу, действующую на сферической слой, переписать в виде

$$\left[\left(n_1' - n_1\right) k_1 + \left(n_2' - n_2\right) k_2\right] 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r.$$

Под действием этой силы сферический слой вместе со всеми точками, находящимися внутри него, перемещается со скоростью, которую можно определить из закона Стокса, если силу поделить на $6\pi\eta r$. Таким образом, каждый сферический слой создает электрофоретическое приращение скорости центрального иона, и полное приращение Δv_1 получается интегрированием по всем слоям, начиная от $r = a$ (радиус сферы, в которую никакие другие ионы не могут проникнуть и внутри которой электрофоретическая скорость остается постоянной):

$$\Delta v_1 = \frac{2}{3\eta} \int\limits_{r=a}^{\infty} \left[(n_1' - n_1) k_1 + (n_2' - n_2) k_2 \right] r \, dr. \tag{7.2}$$

Если для n_1' и n_2' воспользуемся распределением Больцмана (4.5), то после разложения экспонент в ряд получим

$$\left. \begin{aligned} n_1' - n_1 &= n_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{z_1 e \psi}{kT} \right)^n, \\ n_2' - n_2 &= n_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{z_2 e \psi}{kT} \right)^n. \end{aligned} \right\} \tag{7.3}$$

Для дальнейшего будет удобно в этих формулах концентрации n_1 и n_2 выразить через величину $(\varkappa a)$. Используя условие электронейтральности $n_1 z_1 + n_2 z_2 = 0$, из уравнения (4.12) имеем

$$n_1 = \frac{(\varkappa a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^{-1} = \frac{1}{z_1 (z_1 - z_2)},$$

$$n_2 = \frac{(\varkappa a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^{-1} = \frac{1}{z_2 (z_2 - z_1)}.$$

После подстановки в (7.3) полученных формул для n_1 и n_2 и выражения для потенциала ψ из (4.13) уравнение (7.2) принимает вид

$$\Delta v_1 = \frac{1}{6\pi\eta} \frac{(\varkappa a)^2}{a^2} \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \left[z_1^n \frac{z_1^{n-1} k_1 - z_2^{n-1} k_2}{z_1 - z_2} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^n \left(\frac{e^{\varkappa a}}{1 + \varkappa a} \right)^n \int\limits_a^{\infty} \frac{e^{-n\varkappa r}}{r^{n-1}} \, dr \right]. \tag{7.4}$$

Для вычисления интеграла, стоящего в (7.4), можно воспользоваться формулой *

$$\int\limits_a^\infty \frac{e^{-n\varkappa r}}{r^{n-1}}\,\mathrm{d}r = \frac{S_n(\varkappa a)}{a^{n-2}}, \tag{7.5}$$

где $S_n(\varkappa a)$ является функцией только $(\varkappa a)$. Поэтому формулу (7.4) можно записать в более краткой форме:

$$\Delta v_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{6\pi\eta n!}\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)^{n-1} \frac{z_1^n}{a^n}\,\frac{z_1^{n-1}k_1 - z_2^{n-1}k_2}{z_1 - z_2}\,\varphi_n(\varkappa a), \tag{7.6}$$

где функция $\varphi_n(\varkappa a)$ зависит только от $(\varkappa a)$ и определяется согласно соотношению

$$\varphi_n(\varkappa a) = (\varkappa a)^2\left(\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\right)^n S_n(\varkappa a).$$

Соответствующее выражение для электрофоретического приращения скорости аниона Δv_2 получается простой перестановкой индексов 1 и 2 всюду в уравнении (7.6). Удобно ввести сокращенное обозначение

$$\Delta v_1 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{z_1^n\left(z_1^{n-1}k_1 - z_2^{n-1}k_2\right)}{a^n(z_1 - z_2)}, \tag{7.7}$$

где величина A_n зависит только от $(\varkappa a)$, температуры и свойств растворителя и определяется из формулы

$$A_n = \frac{(-1)^n}{n!\,6\pi\eta}\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)^{n-1}\varphi_n(\varkappa a). \tag{7.8}$$

Для действующих на ионы сил k_1 и k_2, которые входят в уравнение (7.7), мы (еще) не написали конкретных выражений. При изучении электропроводности эти силы выражаются в виде произведения напряженности поля на заряд иона. В процессе диффузии роль k играет величина, которая представляет совокупность виртуальной силы, возникающей за счет градиента химического потенциала и электростатической силы, обусловленной «диффузионным потенциалом» и связанной с электростатическим притяжением быстро движущегося иона к медленно движущемуся иону. Применение уравнения (7.7) к этим явлениям обсуждается ниже.

* См. приложение к настоящей главе, стр. 205.

«Релаксационный эффект» в электропроводности

Вообще говоря, при движении ионов под действием внешних сил симметричное распределение ионов искажается, поэтому следует ожидать, что в результате нарушения симметрии скорость ионов уменьшится. В равновесных условиях в растворе «ионная атмосфера» (которая представляет собой удобное описание целого ансамбля ионов вне выбранного центрального иона) после усреднения по времени обладает сферически симметричным распределением и поэтому не создает результирующей силы, действующей на центральный ион. При смещении на центральный ион действует возвращающая сила, которая, однако, быстро убывает, если «атмосфера» успевает перестраиваться под влиянием теплового движения составляющих ее ионов. Таким образом, молекулярная картина содержит концепцию «релаксации ионной атмосферы». Средняя возвращающая сила, действующая на ион, называется релаксационным эффектом. При изучении электропроводности внешнюю силу, действующую на ион, можно рассматривать как поле с напряженностью X, действующее вдоль оси x; «релаксационное поле», очевидно, направленное тоже вдоль оси x, но действующее в противоположном направлении, обозначим ΔX. Расчет ΔX, основанный на использовании теории межионного взаимодействия в сочетании с уравнением непрерывности гидродинамики, с математической точки зрения является наиболее сложной частью в теории электролитов. Ввиду неизбежной сложности такого рассмотрения ниже мы изложим лишь основные результаты, не останавливаясь на подробностях вычислений.

Впервые проблема релаксационного эффекта была рассмотрена Дебаем и Хюккелем [2], однако более успешным оказался подход Онзагера [3], который получил следующий предельный закон для релаксационного эффекта при изучении электропроводности крайне разбавленных растворов бинарного электролита, диссоциированного на ионы 1 и 2:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3\varepsilon kT} \cdot \frac{q\varkappa}{1+\sqrt{q}}. \tag{7.9}$$

Величина q здесь определяется из формулы

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{|z_2|\lambda_1^0 + |z_1|\lambda_2^0} = \frac{|z_1 z_2|}{(|z_1| + |z_2|)(|z_2|t_1^0 + |z_1|t_2^0)} =$$

$= \dfrac{1}{2}$ для симметричных электролитов, у которых $|z_1| = |z_2|$. (7.10)

Полная электростатическая сила, действующая на ион, таким образом, равна $Xz_je\left(1+\frac{\Delta X}{X}\right)$ и сообщает ему скорость (относительно раствора)

$$v'_j = Xz_jeu_j^0\left(1+\frac{\Delta X}{X}\right), \tag{7.11}$$

где u_j^0— абсолютная подвижность иона. При бесконечном разбавлении скорость иона, возникающая под действием поля X, равна

$$v_j^0 = Xz_jeu_j^0. \tag{7.12}$$

Следовательно, подставляя (7.9) в (7.11), получим формулу Онзагера для скорости иона с учетом релаксационного эффекта

$$v'_j = v_j^0\left(1+\frac{z_1z_2e^2}{3\varepsilon kT}\cdot\frac{q\varkappa}{1+\sqrt{q}}\right).$$

Прежде чем заняться вычислением дальнейших поправок, необходимых для учета электрофоретического эффекта, рассмотрим более позднее развитие теории релаксационного эффекта. В теории Онзагера делаются следующие допущения: а) потенциал ψ_j дается выражением

$$\psi_j = \frac{z_je}{\varepsilon}\,\frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

т. е. множитель $\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}$ опущен в уравнении (4.13). Это означает, что теория Онзагера справедлива только для крайне разбавленных растворов, когда величина $\varkappa a$ много меньше единицы; б) делаются различные другие приближения, содержащие условие $\Delta X \ll X$. Эти приближения также справедливы при сильном разбавлении, когда релаксационный эффект мал.

В течение почти 25 лет, прошедших после появления теории Онзагера, в изучении релаксационного эффекта не было достигнуто значительного прогресса. Однако после 1952 г. повился ряд работ, в которых теория была усовершенствована и расширена главным образом в направлении учета конечного размера иона. Введение параметра размера иона a позволило значительно расширить область применимости теории.

В работе 1952 г. Фалькенгагена, Лейста и Кельбга [4] вместо обычной функции распределения Больцмана была использована рассмотренная нами в гл. 4 функция распределения Эйгена — Викке. Это распределение привело лишь к не-значительному изменению величины $\varkappa$, и поэтому в дальнейшем мы не будем его рассматривать. Для релаксационного эффекта при учете конечности размера иона они получили формулу

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3\varepsilon kT} \cdot \frac{q}{1-q} \cdot \frac{\varkappa}{(1+\varkappa a)\varkappa a}\left[e^{\varkappa a(1-\sqrt{q})} - 1\right]. \qquad (7.13)$$

Разлагая в этой формуле экспоненту в ряд и ограничиваясь членами первого порядка по ($\varkappa a$), получим

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3\varepsilon kT} \cdot \frac{q}{1+\sqrt{q}} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \qquad (7.14)$$

Полученный результат отличается от формулы Онзагера (7.9) множителем $(1 + \varkappa a)$ в знаменателе. Таким образом, они нашли, что учет конечности размера иона в релаксационном эффекте приводит к поправкам такого же типа, что и в расчете свободной энергии и электрофоретического эффекта [см. (9.5) и (7.27)].

Приблизительно в это же время Питтс [5] исследовал электропроводность симметричных электролитов, воспользовавшись «более высокими членами» в выражении для потенциала, полученными Гронволлом, Ла-Мером и Сендведом [6]. Для релаксационного эффекта Питтс получил следующий результат:

$$-\frac{\Delta X}{X} = \frac{z^2 e^2}{3\varepsilon kT} \cdot \frac{q}{1+\sqrt{q}} \cdot \frac{\varkappa}{(1+\varkappa a)(1+\varkappa a\sqrt{q})} + \left(\frac{z^2 e^2 \varkappa}{\varepsilon kT}\right)^2 \frac{S_1}{3}. \qquad (7.15)$$

Второй член в правой части (7.15) возникает в результате учета «более высоких членов». Величина S_1 является функцией от ($\varkappa a$) и протабулирована в оригинальной статье. Отвлекаясь от этого члена, который может быть исключен при помощи «самосогласованного» рассмотрения проблемы потенциала, как это обсуждалось в гл. 4, мы видим, что формула (7.15) отличается от (7.14) наличием лишнего множителя $(1 + \varkappa a\sqrt{q})$ в знаменателе.

В последующих работах [7] школы Фалькенгагена было использовано другое граничное условие, согласно которому нормальная составляющая относительной скорости движения двух ионов, находящихся в непосредственном контакте, равна нулю на поверхности ионов, поскольку они рассматриваются как жесткие сферы. Для релаксационного эффекта в 1-1-электролитах на этой основе они получили формулу

$$\frac{\Delta X}{X} = -\frac{e^2}{3\varepsilon kT} \cdot \frac{q}{1+\sqrt{q}} \cdot \frac{\varkappa}{(1+\varkappa a)[1+\varkappa a\sqrt{q}+\varkappa^2 a^2/6]}, \qquad (7.16)$$

где $q = 0{,}5$. Эта формула полностью совпадает с членом первого порядка в формуле Питтса (7.15), если отбросить член $(\varkappa a)^2/6$ в знаменателе.

В 1953 г. была опубликована также работа Мирцхулавы [8], в которой был использован такой же подход к этой проблеме, как и в работе Питтса. Полученный результат для релаксационного эффекта дан в виде сложных степенных рядов {уравнение (38) работы [8]} и содержит интегральную показательную функцию. Последнее представляет особый интерес ввиду того, что при низких концентрациях, как и предсказывали Онзагер и Фуос [1], это приводит к члену $(c \lg c)$.

Наиболее общее рассмотрение было дано недавно Фуосом и Онзагером [9]; в этой работе имеются также численные таблицы некоторых трансцендентных функций, связанных с интегральными показательными функциями. Конечная формула, полученная ими, содержит вклады как релаксационного, так и электрофоретического эффектов, причем, так же как и результат первоначального предельного закона Онзагера, она выражается через очень сложные функции от $\varkappa$ и a, для ознакомления с которыми необходимо обратиться к оригинальной работе. Фуос и Онзагер показали, что полученные трансцендентные функции действительно могут приводить к членам типа $(c \lg c)$, хотя для этого следует пользоваться приближениями, которые справедливы только при крайне низких концентрациях. Вклад от трансцендентных членов довольно мал, но его относительное значение возрастает при низких концентрациях. Фуос и Онзагер показали, что пренебрежение этими членами при экстраполяции данных по электропроводности может привести к небольшим ошибкам. Как они подчеркивают, из того факта, что их трансцендентные члены при низких концентрациях приводят к выражению вида $(c \lg c)$, не следует, что при более высоких концентрациях можно пользоваться такими членами с произвольными коэффициентами для описания данных по электропроводности, как это делалось ранее многими авторами. Перед любителями математики стоит трудная, но весьма интересная задача выяснить, в какой степени согласуются формулы Фуоса и Онзагера с формулами Мирцхулавы, которые, насколько нам известно, не противоречат экспериментальным результатам.

Мы не считаем нужным приводить здесь детальное рассмотрение теории Фуоса — Онзагера; даже в оригинальных работах дается лишь сжатое изложение выводов формул. Поэтому для иллюстрации общей теории мы воспользуемся выражением Фалькенгагена для релаксационного эффекта (7.16).

Влияние электрофореза на электропроводность

При изучении электропроводности можно пользоваться общим уравнением (7.7) для электрофоретического приращения скорости иона, при этом действующие на ионы силы k_1 и k_2 следует заменить суммой сил, создаваемых внешним полем X и релаксационным полем ΔX:

$$k_1 = (\mathrm{X} + \Delta\mathrm{X})\, z_1 e, \quad k_2 = (\mathrm{X} + \Delta\mathrm{X})\, z_2 e. \tag{7.17}$$

Тогда уравнение (7.7) примет вид

$$\left.\begin{aligned} \Delta v_1 &= (\mathrm{X} + \Delta\mathrm{X})\, e \sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)}, \\ \Delta v_2 &= (\mathrm{X} + \Delta\mathrm{X})\, e \sum_n A_n \frac{z_1^n z_2^n - z_2^{2n}}{a^n (z_1 - z_2)} \end{aligned}\right\} \tag{7.18}$$

Объединив уравнения (7.11) и (7.18), получим окончательное выражение для скорости ионов с учетом эффектов электрофореза и релаксации:

$$v_1 = v_1' + \Delta v_1 = (\mathrm{X} + \Delta\mathrm{X})\, z_1 e u_1^0 + (\mathrm{X} + \Delta\mathrm{X})\, e \sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)} \tag{7.19}$$

Но абсолютная подвижность по-прежнему выражается при помощи уравнения (7.12) через скорость v_1^0, приобретаемую ионом под действием поля X в бесконечно разбавленном растворе:

$$v_1^0 = \mathrm{X} z_1 e u_1^0. \tag{7.20}$$

Поделив уравнение (7.19) на (7.20), получим

$$\frac{v_1}{v_1^0} = \left(1 + \frac{\Delta\mathrm{X}}{\mathrm{X}}\right)\left[1 + \frac{1}{z_1 u_1^0} \sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)}\right]. \tag{7.21}$$

Поскольку величины v_1 и v_1^0 представляют собой скорости ионов, приобретаемые под действием одного и того же внешнего поля X соответственно в реальном и в бесконечно разбавленном растворах, отношение v_1/v_1^0 можно заменить отношением эквивалентных электропроводностей ионов λ_1/λ_1^0. Множитель, стоящий перед суммой в правой части уравнения (7.21), $\frac{1}{z_1 u_1^0}$, может быть выражен через λ_1^0 при помощи соотношения [см. (2.46)]

$$u_1^0 = N\lambda_1^0/(F^2|z_1|).$$

В результате (7.21) можно записать в виде

$$\lambda_1 = \left(\lambda_1^0 + \frac{F^2}{N}\sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n(|z_1| + |z_2|)}\right)\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right). \quad (7.22)$$

Релаксационный член $\frac{\Delta X}{X}$ можно вычислить из уравнений (7.9), (7.14) или (7.16) в зависимости от желаемой степени приближения. Аналогично (7.22) находим эквивалентную электропроводность анионов

$$\lambda_2 = \left(\lambda_2^0 + \frac{F^2}{N}\sum_n A_n \frac{z_2^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n(|z_1| + |z_2|)}\right)\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right). \quad (7.23)$$

Следовательно, эквивалентная электропроводность электролита $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ равна

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 + \frac{F^2}{N}\sum_n A_n \frac{(z_1^n - z_2^n)}{a^n(|z_1| + |z_2|)}\right]\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right). \quad (7.24)$$

Хотя мы и сохранили общее выражение [10] для электрофоретических членов при выводе этих формул, но следует помнить, что распределение Больцмана, на котором основано это выражение, математически несовместимо с уравнением Пуассона и что для совместимости необходимо прервать ряды таким образом, чтобы для несимметричных электролитов оставался член первого порядка, а для симметричных — второго порядка. Кроме того, из формул (7.22), (7.23) и (7.24) очевидно, что для симметричных электролитов ($z_1 = -z_2$) электрофоретический член второго порядка ($n = 2$) исчезает. Таким образом, во всех случаях реально приходится учитывать только член первого порядка. Несмотря на это, исследование сходимости рядов может оказаться весьма полезным, так как оно позволит выяснить степень точности приближения к распределению Больцмана.

Электрофоретический член первого порядка в уравнении электропроводности

Оставив только член с $n = 1$ и использовав определения A_n, φ_n и S_n, данные на стр. 162—163, получим

$$A_1 = -\frac{1}{6\pi\eta}\cdot\frac{\varkappa a}{1 + \varkappa a}.$$

Следовательно, уравнения (7.22), (7.23) и (7.24) можно переписать в виде

$$\lambda_1 = \left(\lambda_1^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N}\,|z_1|\,\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right)\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right), \tag{7.25}$$

$$\lambda_2 = \left(\lambda_2^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N}\,|z_2|\,\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right)\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right), \tag{7.26}$$

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N}(|z_1| + |z_2|)\,\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right]\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right). \tag{7.27}$$

Предельный закон Онзагера для электропроводности

В теории Онзагера приближенно полагается, что в знаменателе электрофоретической поправки первого порядка можно пренебречь величиной $\varkappa a$ по сравнению с единицей, а для релаксационного члена $\frac{\Delta X}{X}$ — пользоваться предельным законом (7.9). Кроме того, при расчете электрофоретического эффекта в качестве сил k_1 и k_2 Онзагер принимал Xz_1e и Xz_2e, а не $(X + \Delta X)z_1e$ и $(X + \Delta X)z_2e$, что эквивалентно пренебрежению в (7.25)—(7.27) перекрестными членами, возникающими в результате электрофоретического и релаксационного эффектов. Все эти приближения, конечно, вполне оправданы при выводе предельного закона, но ясно, что полученное таким образом выражение применимо только к крайне разбавленным растворам, так как при обычных концентрациях величина $(\varkappa a)$ перестает удовлетворять условию $\varkappa a \ll 1$ и с уменьшением концентрации убывает только как $\sqrt{c}$. Окончательное выражение предельного закона Онзагера имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{|z_1 z_2|\,e^2}{3\varepsilon kT}\cdot\frac{\Lambda^0 q \varkappa}{1+\sqrt{q}} - \frac{F^2}{6\pi\eta N}(|z_1| + |z_2|)\,\varkappa. \tag{7.28}$$

Согласно (4.12) величину $\varkappa$ можно записать как

$$\varkappa = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000\varepsilon kT}\right)^{1/2}\sqrt{I},$$

где «ионная сила» I определяется из формулы

$$I = \frac{c}{2}\left(\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2\right).$$

В этой формуле концентрация c, как обычно, измеряется в молях на литр. В результате подстановки численных значений всех физических констант, входящих в уравнение (7.28), имеем

$$\Lambda=\Lambda^0-\left[\frac{2{,}801\cdot 10^6\,|z_1z_2|\,q\Lambda^0}{(\varepsilon T)^{3/2}(1+\sqrt{q})}+\frac{41{,}25\,(|z_1|+|z_2|)}{\eta\,(\varepsilon T)^{1/2}}\right]\sqrt{I}, \qquad (7.29)$$

где η измеряется в пуазах, а T — в градусах Кельвина.

Этот предельный закон, который был предложен Кольраушем для описания зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации в разбавленных растворах, имеет вид

$$\Lambda=\Lambda^0-A\cdot\sqrt{c}. \qquad (7.30)$$

Если для водных растворов при 25° подставить в (7.29) $\varepsilon = 78{,}30$, $T = 298{,}16°$ K и $\eta = 0{,}008903$ *пз*, то получим величину Λ, *см*$^2\cdot$*ом*$^{-1}\cdot$*экв*$^{-1}$:

$$\Lambda=\Lambda^0-\left[0{,}7852\,|z_1z_2|\,\frac{q\Lambda^0}{1+\sqrt{q}}+30{,}32\,(|z_1|+|z_2|)\right]\sqrt{I}. \qquad (7.31)$$

Уравнения электропроводности при более высоких концентрациях

Для выражения данных по электропроводности при концентрациях выше 0,001 н., когда предельный закон Онзагера уже не справедлив, в течение многих лет применяли уравнение (7.29), к которому добавляли члены, пропорциональные c, $c^{3/2}$, $c\lg c$ и т. д. Для экстраполяционных целей широко использовали уравнение, предложенное Шедловским [11]. Уравнение (7.29) можно записать в следующей форме:

$$\Lambda=\Lambda^0-(B_1\Lambda^0+B_2)\sqrt{c},$$

где параметры B_1 и B_2 определяются из теории. Преобразовав эту формулу к виду

$$\Lambda^0=(\Lambda+B_2\sqrt{c})/(1-B_1\sqrt{c}), \qquad (7.32)$$

Шедловский обнаружил, что для водных растворов сильных 1-1-электролитов величина, стоящая в правой части (7.32), не постоянная, как это имело бы место, если бы уравнение (7.29) выполнялось точно, а меняется почти линейно с c, вплоть до концентраций около 0,1 н. Поэтому он ввел экстраполяционную функцию $\Lambda^{0'}$ посредством соотношения

$$\Lambda^{0'}=(\Lambda+B_2\sqrt{c})/(1-B_1\sqrt{c}), \qquad (7.33)$$

которая при приближении c к нулю стремилась бы к истинной предельной электропроводности Λ^0. Это значит, что данные по электропроводности могут быть экстраполированы на область концентраций вплоть до 0,1 н. при помощи формулы

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2)\sqrt{c} + bc(1 - B_1\sqrt{c}), \qquad (7.34)$$

где коэффициент b выбирается таким образом, чтобы имело место согласие с опытом. Хотя с практической точки зрения эта формула весьма полезна, она обладает большим недостатком, связанным с ее эмпирическим характером, что не позволяет вложить какой-либо простой смысл в коэффициент b. Фуос и Онзагер [9] показали, что приближенное постоянство величины b можно объяснить как случайное следствие численных значений некоторых членов их полной теории.

Обозначив коэффициенты релаксационного и электрофоретического членов в формуле (7.29) соответственно через B_1 и B_2 и объединив уравнение Фалькенгагена (7.16) с уравнением (7.27), получим

$$\Lambda = \left(\Lambda^0 - \frac{B_2\sqrt{c}}{1+\varkappa a}\right)\left[1 - \frac{B_1\sqrt{c}}{(1+\varkappa a)(1+\varkappa a\sqrt{q}+\varkappa^2a^2/6)}\right]. \qquad (7.35)$$

Если это произведение разложить в ряд по степеням $\sqrt{c}$ и обозначить $\varkappa a$ через $Ba\sqrt{c}$, то

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2)\sqrt{c} + \\ + c(aBB_2 + B_1B_2 + 1{,}707\Lambda^0BB_1) - 2{,}707aBB_1B_2c^{3/2} + \ldots$$

Ввиду того что для большинства водных растворов 1-1-электролитов $Ba \approx 1$ (*моль*$^{-1/2}\cdot$*л*$^{1/2}$), а $B_1 \approx 0{,}2$, $B_2 \approx 60$ и $\Lambda \approx 100$, коэффициенты при c и $B_1c^{3/2}$ имеют один и тот же порядок величины. В этом смысле этот результат можно рассматривать как некоторое подтверждение формулы Шедловского.

Другая полезная приближенная формула была предложена авторами [12] настоящей книги вскоре после появления более раннего уравнения Фалькенгагена (7.13). Если объединить формулы (7.14) и (7.27) и пренебречь перекрестным членом релаксационного и электрофоретического эффекта, окажется, что

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{B_1\Lambda^0 + B_2}{1+\varkappa a}\sqrt{c}, \qquad (7.36)$$

т. е. мы должны просто поделить член с корнем квадратным в первоначальном предельном законе Онзагера на $(1 + \varkappa a)$, чтобы учесть конечность размера иона. Уравнение (7.36) дает очень хорошую точность при определении электропроводности водных растворов 1-1-электролитов вплоть до концентраций 0,05 или 0,1 н. Эту формулу можно записать в более удобном для определения Λ^0 виде

$$\Lambda^0 = \Lambda + \frac{B_1\Lambda + B_2}{1 + (Ba - B_1)\sqrt{c}}\sqrt{c}, \tag{7.37}$$

где $\varkappa = B\sqrt{c}$. Преимущество (7.37) перед функцией Шедловского состоит в том, что параметр a имеет простой физический смысл и по величине, вероятно, лежит в области 3—5,5 Å. Для полностью диссоциированных 1-1-электролитов оказалось, что a практически не зависит от температуры для любого данного электролита (табл. 7.3).

Каждому из этих уравнений (7.29), (7.35), (7.36) для Λ, конечно, соответствует пара уравнений для λ_1 и λ_2 в отдельности. Последние получаются из формул (7.25) и (7.26) тем же методом и отличаются только заменой Λ на λ_1 или λ_2, Λ^0 на λ_1^0 или λ_2^0 и заменой суммы $(|z_1| + |z_2|)$ в электрофоретическом члене на $|z_1|$ или $|z_2|$. Релаксационный член для отдельных ионов в уравнениях, соответствующих (7.33) и (7.34), оказывается в точности таким же, как и в уравнениях для определения Λ.

Сходимость ряда, выражающего электрофоретический эффект

Теперь вернемся к уравнению (7.24), в котором вклад от электрофоретического эффекта имеет вид ряда

$$\frac{F^2}{N}\sum_n A_n \frac{\left(z_1^n - z_2^n\right)^2}{a^n(|z_1| + |z_2|)}.$$

Входящие в этот ряд коэффициенты A_n определяются из соотношения

$$A_n = \frac{(-1)^n}{n!\,6\pi\eta}\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)^{n-1}\varphi_n(\varkappa a).$$

Коэффициенты A_n имеют размерность (вязкость$^{-1}\cdot$длина$^{n-1}$). В табл. 7.1 содержатся численные значения безразмерной функции $\varphi_n(\varkappa a)$ при $n = 1, 2, 3, 4$ и 5. Для вывода уравнений электропроводности мы пользовались только электрофоретическим членом первого порядка, полагая в верхней формуле $n = 1$, чем достигалась самосогласованность задачи. Вопрос о том, сходятся ли эти ряды достаточно быстро, чтобы успешно пользоваться ими, был исследован Стоксом [10], который показал, что для водных растворов при 25° сходимость рядов зависит не от величины A_n, а от параметра

$$\frac{\left(z_1^n - z_2^n\right)^2}{a^n\left(|z_1| + |z_2|\right)}.$$

В табл. 7.2 показано поведение этого параметра для ряда типов валентности.

Таблица 7.1

Значения функции $\varphi_n(\varkappa a) = (\varkappa a)^2\left(\dfrac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\right)^n S_n(\varkappa a)$ при округленных значениях $(\varkappa a)$. $S_n(\varkappa a) = a^{n-2}\displaystyle\int_a^\infty \frac{e^{-n\varkappa r}}{r^{n-1}}\,\mathrm{d}r$.

(По данным Стокса [10].)

$\varkappa a$	$100\,\varphi_1(\varkappa a)$	$100\,\varphi_2(\varkappa a)$	$100\,\varphi_3(\varkappa a)$	$100\,\varphi_4(\varkappa a)$	$100\,\varphi_5(\varkappa a)$
0,0	0	0	0	0	0
0,05	4,762	0,4566	0,1609	0,0884	0,0584
0,1	9,091	1,235	0,4761	0,2624	0,1693
0,2	16,67	2,911	1,166	0,6192	0,3764
0,3	23,08	4,405	1,734	0,876	0,499
0,5	33,33	6,628	2,425	1,100	0,552
0,7	41,18	7,987	2,686	1,096	0,491
1,0	50,00	9,032	2,678	0,938	0,37
1,2	54,55	9,327			
1,4	58,33	9,434			
1,5	60,00	9,429			
1,6	61,54	9,411			
1,8	64,29	9,316			
2,0	66,67	9,170			
2,5	71,43	8,692			
3,0	75,00	8,172			
3,5	77,78	7,662			
4,0	80,00	7,187			
4,5	81,82	6,753			
5,0	83,33	6,359			
5,5	84,62	6,002			
6,0	85,71	5,681			

Вспоминая, что параметр ионного размера a для большинства простых ионов приблизительно равен 4 Å, на основании табл. 7.2 можно прийти к выводу, что ряды, представляющие электрофоретический вклад в (7.24), будут удовлетворительно сходиться для водных растворов 1-1-электролитов, поэтому полученные нами формулы для электропроводности с учетом только члена $n = 1$ в этом случае должны оказаться адекватными. Несмотря на то что для 2-2-электролитов члены четного порядка исчезают, сходимость рядов все же неудовлетворительна, так как члены третьего и пятого порядков оказываются сравнимыми по величине с первым членом. Для несимметричных электролитов все члены ряда отличны от нуля, и хотя ряды знакопеременные, сходятся они все же медленно. В неводных растворителях диэлектрическая постоянная обычно имеет более низкое значение, чем в воде (исключением является синильная кислота), поэтому параметр $\frac{e^2}{\varepsilon kT}$, который в выражении для A_n стоит в степени $(n-1)$, больше, в результате чего еще больше ухудшается сходимость рядов. Следовательно, мы действительно не можем рассчитывать на количественный успех настоящей теории, за исключением случая водных растворов 1-1-электролитов, если только нет каких-либо серьезных оснований приписать ионам больший эффективный размер a. Этот вывод подтверждается и экспериментальными данными. Нельзя выйти из этого затруднительного положения путем сохранения электрофоретических членов более высокого порядка, так как формулы, из которых эти члены были вычислены, являются самосогласованными только для членов первого порядка для несимметричных электролитов и членов второго порядка для симметричных электролитов. Полученные выше выражения для членов более высокого порядка могут оказаться полезными только тогда, когда они пренебрежимо малы, в остальных же случаях они служат для демонстрации неадекватности теории, а не для получения более точных формул.

Таблица 7.2

Значения множителя $\dfrac{\left(z_1^n - z_2^n\right)^2}{a^n\left(|z_1| + |z_2|\right)}$

Тип валентности	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
1-1	$2/a$	0	$2/a^3$	0	$2/a^5$
2-2	$4/a$	0	$64/a^3$	0	$1024/a^5$
1-2 и 2-1	$3/a$	$3/a^2$	$27/a^3$	$75/a^4$	$363/a^5$

Экспериментальная проверка теории электропроводности

Предельный закон Онзагера (7.29) был исчерпывающе проверен весьма прецизионными экспериментальными измерениями, и окончательно установлена его справедливость в условиях, когда выполняются использованные при выводе теории предпосылки. В общем эти условия сводятся к следующим требованиям. Безразмерный параметр $(\varkappa a)$ должен быть значительно меньше по сравнению с единицей, а электролит полностью диссоциирован на ионы. Для водных растворов при обычных температурах $\varkappa$ приблизительно равна $0{,}3 \cdot 10^8 \sqrt{I}$ (см. приложение 7.1), а средний диаметр иона a составляет $3 \cdot 10^{-8} — 5 \cdot 10^{-8}$ *см*, поэтому величина $(\varkappa a)$ имеет тот же порядок, что и $\sqrt{I}$. При концентрации, соответствующей значению ионной силы $I = 0{,}001$, $(\varkappa a)$ приблизительно составляет 0,03, в результате пренебрежение этой величиной в факторе $(1 + \varkappa a)$ приводит к ошибке около 3% в величине $(\Lambda^0 — \Lambda)$. Для 1-1-электролитов при таком значении ионной силы величина $(\Lambda^0 — \Lambda)$ оказывается равной приблизительно трем единицам эквивалентной электропроводности и имеет несколько большее значение для электролитов более высокого типа валентности. Это приводит к погрешности порядка 0,1 единицы при вычислении Λ, что в несколько раз превосходит погрешность лучших экспериментальных работ и показывает, что верхней границей области применимости предельного закона даже для водных растворов 1-1-электролитов следует считать концентрацию 0,001 н. Для других растворителей и для электролитов более высокого типа валентности эта граница отодвигается в сторону еще более низких значений концентрации. Однако электропроводность в благоприятных случаях может быть измерена точно при концентрациях вплоть до 0,00003 н. Несмотря на то что электропроводность при таких концентрациях имеет значение, очень близкое к предельной величине бесконечно разбавленного раствора, высокая точность эксперимента позволяет измерять отклонение от предельного закона. Очень тщательные измерения Шедловского и соавторов [13] показали, что для водных растворов хлористого натрия, хлористого калия, соляной кислоты, азотнокислого серебра, хлористого кальция и хлористого лантана в области концентраций 0,00003—0,001 н. формула Онзагера (7.29) выполняется в пределах экспериментальной ошибки.

Вычисленные из предельного закона значения электропроводности для азотнокислого серебра хорошо согласуются с опытными данными вплоть до существенно более высоких концентраций, что связано с эффектом образования ионных пар. При концентрациях ниже 0,001 н. ввиду очень незначительного количества ионных пар этим эффектом можно пренебречь, однако при более высоких концентрациях снижение электропроводности за счет образования ионных пар может скомпенсировать отклонение от предельного закона, связанное с пренебрежением ($\varkappa a$) по сравнению с единицей. Рис. 7.1 показывает, что вычисленные из предельного закона Онзагера значения электропроводности водного раствора соляной кислоты при концентрациях ниже $c = 0{,}003$ согласуются с экспериментальными данными Шедловского. Для 2-2-электролита и электролитов более высокого типа валентности предельный закон выполняется только при чрезвычайно низких концентрациях, так как в этом случае ионные пары образуются в значительном количестве даже при сильных разбавлениях. Только совсем недавно удалось обнаружить, что 2-2-электролиты также подчиняются предельному уравнению Онзагера. Приняв чрезвычайные меры предосторожности, Дойбнер и Гейзе [14] измерили электропроводность растворов сульфата кадмия при концентрации $c = 2 \cdot 10^{-6}$. На рис. 7.2 нанесены семь значений электропроводности, найденные Дойбнером и Гейзе, согласующиеся с величинами, предсказанными предельным уравнением

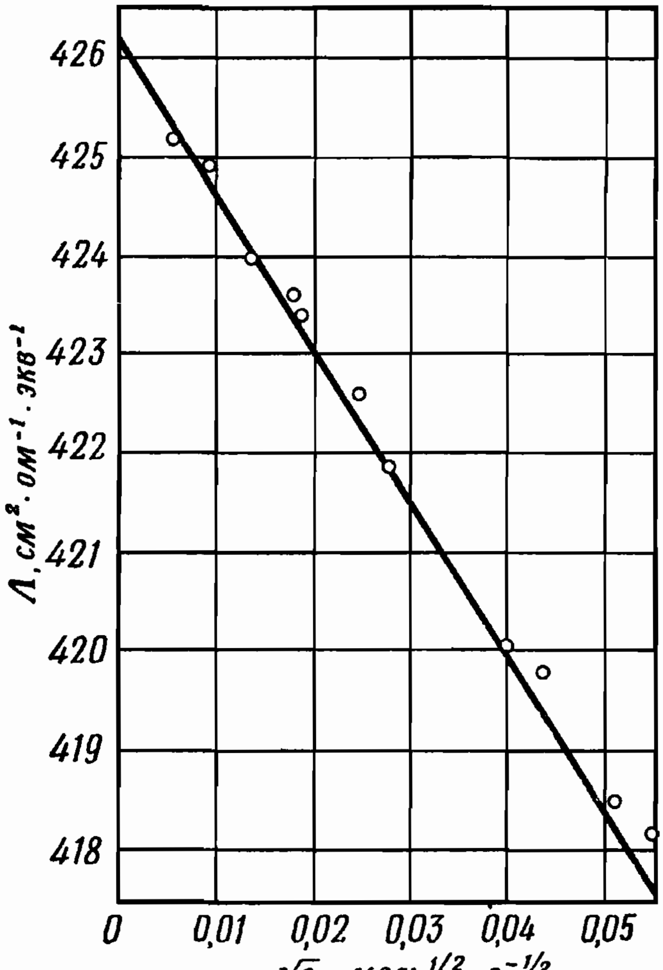


Рис. 7.1. Эквивалентная электропроводность соляной кислоты в сильно разбавленных водных растворах при 25°.

○ экспериментальные данные; —— вычисленные из предельного закона Онзагера.

$$\Lambda = 113{,}15 - 408{,}1\sqrt{c}.$$

Ясно, что по мере разбавления экспериментальные точки ложатся все ближе к теоретической кривой и дают хорошее согласие для четырех наиболее разбавленных растворов. При более высоких концентрациях экспериментальные точки ложатся ниже теоретической кривой. Как мы увидим в гл. 14, такое изменение электропроводности вообще характерно для солей, склонных к образованию ионных пар. Это отклонение направлено в противоположную сторону в неассоциированных солях. В качестве примера на рис. 7.3 нанесены экспериментальные значения электропроводности хлористого натрия вплоть до сравнительно высоких концентраций, полученные Шедловским.

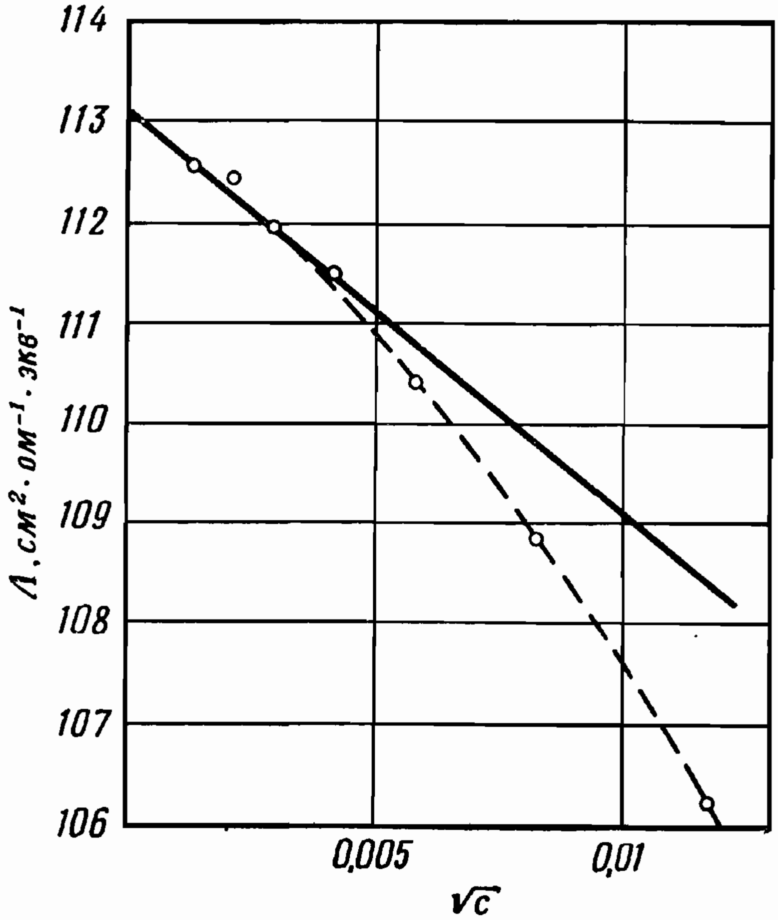


Рис. 7.2. Электропроводность сульфата кадмия при 18°.

О экспериментальные результаты Дойбнера и Гейзе; —— вычисленные из предельного закона Онзагера.

Хотя экспериментальное подтверждение предельного закона для сильно разбавленных растворов и очень важно, но с точки зрения практического использования теория, применимая только к таким растворам, не представляет большой ценности. Поэтому большую ценность представляют исследования более полных уравнений, в которых не опущены множители $(1+\varkappa a)$, применимые при более высоких концентрациях. Поскольку все эти уравнения при $\varkappa a \ll 1$ в точности переходят в уравнение Онзагера, то ясно, что, если они правильны, предельный закон Онзагера должен также выполняться при рассмотрении концентраций только в области ниже 0,001 н.

В большинстве точных экспериментальных работ исследовали раствор с концентрацией меньше 0,1 н., причем высоко прецизионный метод постоянного тока Гордона применялся только при концентрациях до 0,001 н. Результаты лучших измерений Λ, проведенных разными исследователями при концентрациях до 0,01 н., часто согласуются между собой с точностью до 0,03, но при более высоких концентрациях расхождения достигают нескольких десятых долей единицы. Например, измеренная Джонсом и Биккфордом [15] эквивалентная электропроводность 0,1 н. раствора бромистого калия при 25° оказалась равной 131,19, в то время как Лонгсворт [16] нашел эту величину равной 131,39. Но поскольку с точки зрения теории наиболее важна величина ($\Lambda^0 - \Lambda$), которая больше при более высоких концентрациях, указанные расхождения в данных не имеют большого значения. Тем не менее следует помнить, что отклонения при определении Λ при более высоких концентрациях могут оказаться порядка нескольких десятых долей.

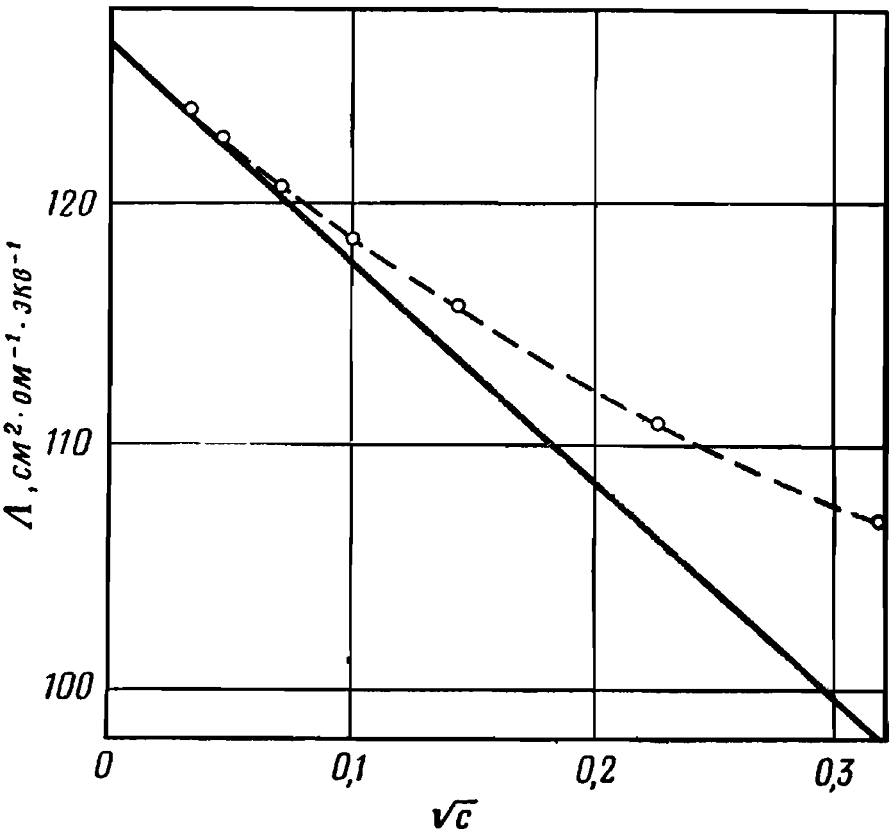


Рис. 7.3. Эквивалентная электропроводность растворов хлористого натрия при 25°.

— — — экспериментальная кривая; —— вычисленная из предельного закона Онзагера.

Все предложенные уравнения можно записать в единой форме:

$$\Lambda = \Lambda^0 + f(c, a).$$

Таким образом, проблема состоит в определении лучших значений двух постоянных, Λ^0 и a. Чтобы исследовать точность, с которой их уравнения воспроизводят экспериментальные результаты для сильных 1-1-электролитов, Фуос и Онзагер [9] детально изучили электропроводность водного раствора бромистого калия при 25°. С этой целью они использовали экспериментальные данные Оуэна и Зельдеса [17], полученные в интервале концентраций 0,0014—0,0072 н. Методом последовательных приближений были найдены следующие лучшие значения параметров: $\Lambda^0 = 151{,}75$ и $a = 3{,}6$ Å, причем соответствующее уравнение воспроизводит экспериментальные данные с точностью до 0,01 *см*^{2} · *ом*$^{-1}$ · *экв*$^{-1}$.

Таблица 7.3

Проверка уравнения (7.37) $\Lambda^\circ = \Lambda + \dfrac{(B_1\Lambda + B_2)\sqrt{c}}{1 + (Ba - B_1)\sqrt{c}}$

[По данным Робинсона и Стокса [12] (там же приведены аналогичные данные для четырех 1-1-электролитов при различных температурах)]

Температура, °С	Λ^0, уравнение (7.36)	Среднее значение δ, %	$\delta_{макс}$, %	Число точек	Интервал концентраций, *моль/л*	Авторы [а]	Λ^0 (ЭФШ) [б]
			HCl. $a = 4{,}3$ Å при всех температурах				
5	297,61	0,03	0,09	12	0,001 —0,083	О и С	297,6
15	361,89	0,04	0,09	11	0,001 —0,082	О и С	362,0
25	425,98	0,03	0,06	12	0,002 —0,086	О и С	426,2
25	426,10	0,03	0,05	11	0,00003—0,003	Ш [б]	426,16
35	489,02	0,02	0,06	14	0,001 —0,062	О и С	489,2
45	550,18	0,02	0,05	11	0,002 —0,090	О и С	550,3
55	609,34	0,02	0,05	11	0,002 —0,070	О и С	609,5
65	666,64	0,02	0,06	12	0,001 —0,072	О и С	666,8

[а] О и С — Оуэн и Сьютон [40]; Ш — Шедловский [18] (величины Λ° отнесены к 0,1 демальному стандартному раствору Джонса и Бредшоу).

[б] Величины, полученные соответствующими авторами при помощи экстраполяционной функции Шедловского (7.33).

Те же значения электропроводности получаются и из эмпирического уравнения Шедловского (7.34), если положить $\Lambda^0 = 151{,}68$, причем точность результатов оказывается лишь ненамного хуже. Наше уравнение (7.36) дает подобные результаты при $\Lambda^0 = 151{,}67$ и $a = 3{,}2$ Å. Уравнение (7.35), т. е. уравнение школы Фалькенгагена или Питтса, без учета «членов более высокого порядка» требует размер иона $a = 2{,}0$ Å и дает $\Lambda^0 = 151{,}71$. В табл. 7.4 приводится сравнение вычисленных из различных уравнений результатов с экспериментальными данными. Из этой таблицы видно, что теория Фуоса — Онзагера дает почти точное согласие с экспериментальными результатами, но следует подчеркнуть, что остальные менее точные с точки зрения теории уравнения дают максимальную ошибку только 0,02 *см*^{2} · *ом*$^{-1}$ · *экв*$^{-1}$ или 0,014%. Поэтому особенно интересно выяснить, действительно

Таблица 7.4

Эквивалентная электропроводность растворов бромистого калия при 25°, *см²·межд. ом⁻¹·экв⁻¹*

$c\cdot 10^4$, *моль/л*	$\Lambda_{эксп}$	$\Lambda_{Ф-О}$ [а]	$\Lambda_{Ш}$ [б]	$\Lambda_{Р-С}$ [в]	$\Lambda_{П-Ф}$ [г]
13,949	148,27	148,27	148,26	148,26	148,28
27,881	146,91	146,91	146,92	146,92	146,93
42,183	145,88	145,89	145,89	145,90	145,90
59,269	144,90	144,91	144,90	144,91	144,89
71,696	144,30	144,30	144,28	144,29	144,28
Λ^0	—	151,75	151,68	151,67	151,71
	—	$a = 3{,}6$ Å	$b = 91$ Å	$a = 3{,}2$ Å	$a = 2{,}0$ Å

[а] $\Lambda_{Ф-О}$ — вычисленные из теории Фуоса — Онзагера с учетом трансцендентных членов [9].

[б] $\Lambda_{Ш}$ — вычисленные из функции Шедловского [уравнение (7.34)].

[в] $\Lambda_{Р-С}$ — вычисленные из уравнения Робинсона — Стокса [уравнение (7.36)].

[г] $\Lambda_{П-Ф}$ — вычисленные из уравнения Фалькенгагена или Питтса без учета «членов более высокого порядка» [уравнение (7.35)].

ли величина Λ^0, вычисленная из теории Фуоса — Онзагера, более правильна, чем полученные другим способом величины, которые на 0,04—0,08 ниже. Метода абсолютного определения величины Λ^0 не существует. Эту величину всегда находят экстраполяцией, причем теория Фуоса — Онзагера требует, чтобы для сильно разбавленных растворов более простые экстраполяционные функции слегка изгибались кверху. Однако проверить, так ли это на самом деле, очень трудно, так как при высоких разбавлениях экспериментальная ошибка сильно возрастает. По-видимому, наиболее эффективно этот факт можно было бы проверить, используя данные для сильно разбавленной соляной кислоты, поскольку в этом случае поправка на растворитель менее существенна, чем для других электролитов, и соответственно данные для области высоких разбавлений должны оказаться более надежными. Если воспользоваться данными Шедловского [18] для области концентраций вплоть до 0,003 н., то из формул Фуоса — Онзагера можно получить $\Lambda^0 = 426{,}27$, в то время как Шедловский нашел $\Lambda^0 = 426{,}16$, и, наконец, при тех же данных из уравнения (7.36) с $a = 4{,}3$ Å получена $\Lambda^0 = 426{,}10$. Таким образом, величина Λ^0, вычисленная из формул Шедловского [11] или Робинсона — Стокса [12] при использовании экспериментальных данных в интервале концентраций 0,001—0,01 н., оказывается менее чем на 0,05% ниже, чем результат Фуоса — Онзагера.

Точность экспериментальных результатов, если только не приняты чрезвычайные меры предосторожности, не превосходит 0,02%; поэтому ясно, что в большинстве случаев можно ограничиваться применением более простых уравнений; теорией же Фуоса — Онзагера следует пользоваться только в тех случаях, когда необходима крайне высокая точность. Чтобы проиллюстрировать действительные экспериментальные ошибки, на рис. 7.4 приведены результаты измерений

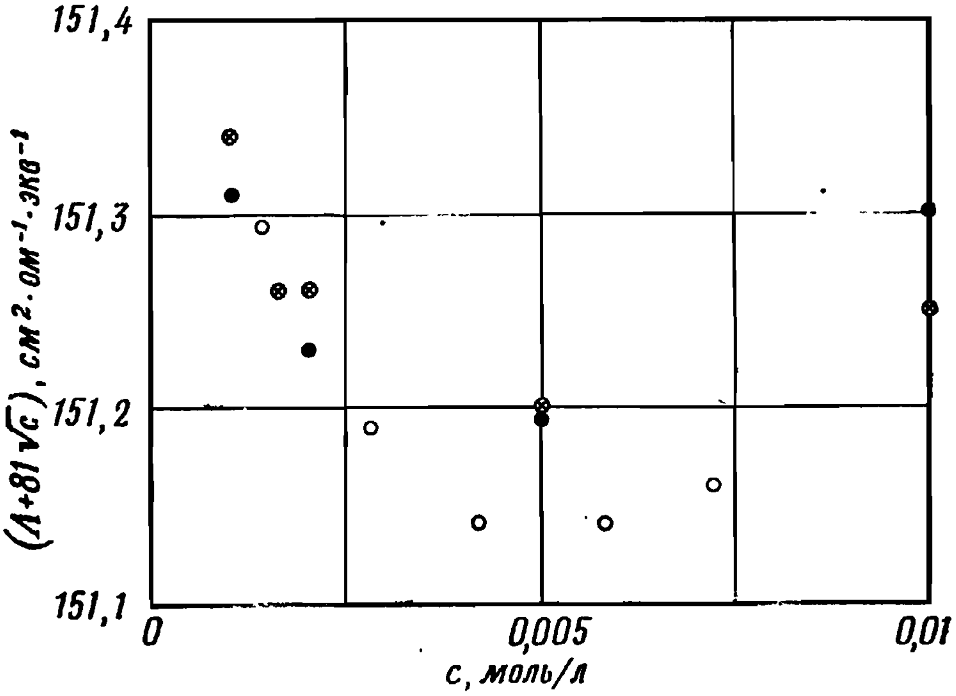


Рис. 7.4. Функция электропроводности для водных растворов бромистого калия при 25°.
○ Оуэн и Зельдес; ● Бенсон и Гордон; ⊗ Джонс и Бикфорд.

для бромистого калия при 25°, полученные тремя группами исследователей; Оуэном и Зельдесом [17], Бенсоном и Гордоном [19] и Джонсом и Бикфордом [15]. На рисунке дана произвольная функция отклонения $(\Lambda + 81\sqrt{c})$. Очевидно, что различия в результатах измерений различных исследователей имеют тот же порядок, что и между величинами Λ^0, вычисленными из различных уравнений, проверка которых дана в табл. 7.4.

Уравнение (7.36) особенно удобно для изображения электропроводности в области концентраций вплоть до 0,1 н., несмотря на то что выбор параметров a и, следовательно, Λ^0 несколько зависит от концентрации. Сравнение экспериментальных значений электропроводности хлористого натрия с вычисленными из этого уравнения величинами $a = 4$ Å приведено в табл. 7.5; расхождения оказываются меньше 0,05%

вплоть до концентраций 0,05 н. Некоторая теоретическая неадекватность этого уравнения по сравнению с более точным выражением Фуоса и Онзагера компенсируется тем, что с точки зрения расчетов оно столь же просто, как и предельный закон (7.29).

Таблица 7.5

Электропроводность растворов хлористого натрия при 25°

c, *моль/л*	$\Lambda_{эксп}$	Λ [a] [уравнение (7.36)]	$\Lambda_{П. З.}$ [б] [уравнение (7.29)]
0	(126,45)	(126,45)	(126,45)
0,0005	124,51	124,51	124,45
0,001	123,74	123,75	123,63
0,002	122,66	122,68	122,46
0,005	120,64	120,68	120,14
0,01	118,53	118,57	117,53
0,02	115,76	115,81	113,83
0,05	111,06	111,03	106,50
0,1	106,74	106,52	98,23

[a] Λ [уравнение (7.36)] вычислено при $a = 4$ Å.
[б] $\Lambda_{П. З.}$ вычислены из предельного закона Онзагера.

Ограничения, налагаемые на уравнения электропроводности

При выводе различных уравнений электропроводности, рассмотренных выше, были сделаны следующие предположения, которые налагают ограничения на область применимости окончательных уравнений.

а) Предполагается, что электролит полностью диссоциирован; однако эти формулы могут быть использованы для диссоциированной части слабых электролитов и «неспаренной» части электролитов, в которых может происходить ассоциация ионов. Практически только небольшое число 1-1-электролитов, растворенных в воде и, возможно, в некоторых других растворителях с высоким значением диэлектрической постоянной, можно рассматривать как полностью диссоциированные. Фуос и Онзагер указывают, что уже сам факт введения параметра размера иона *a* подразумевает наличие в некоторой степени ассоциации ионов, так как введение параметра *a* основано на возможности сближения некоторых ионов до взаимного контакта. Ионы, находящиеся в непосредственном контакте, не дают никакого вклада в электропроводность. (Нам кажется, что это не совсем так, поскольку за счет относительного движения ионов они могут вносить какой-то вклад в электропроводность даже при непосредственном контакте.)

б) В теориях Фуоса — Онзагера и Фалькенгагена используется формула Дебая — Хюккеля (4.13) для потенциала в отсутствие внешнего поля. Соответствующие ограничения, которые налагаются на получаемые при этом результаты, обсуждались в гл. 4. Это приближение хорошо согласуется с термодинамическими данными (гл. 9) и наиболее точно выполняется для ионов с низким зарядом, находящихся в среде с высоким значением диэлектрической постоянной. Более сложная формула для потенциала, предложенная Питтсом и Мирцхулава, является сомнительным улучшением ввиду того, что она не удовлетворяет условию самосогласованности.

Таблица 7.6

Электропроводность растворов хлористого кальция и хлористого лантана при 25°

$CaCl_2$ [а]				$LaCl_3$ [б]			
c	$\Lambda_{эксп}$	$\Lambda_{выч}$	$\Lambda_{П. З.}$	c	$\Lambda_{эксп}$	$\Lambda_{выч}$	$\Lambda_{П. З.}$
0	(135,85)	—	—	0	(145,9)	—	—
0,00025	131,90	132,02	131,88	0,000167	139,6	139,6	139,6
0,0005	130,32	130,52	130,23	0,000333	137,0	137,6	137,0
0,0010	128,20	128,47	127,91	0,00167	127,5	128,8	126,0
0,0015	126,61	126,95	126,12	0,00333	121,8	123,0	117,8
0,0025	124,23	124,65	123,29	0,00667	115,3	115,9	106,2
0,0035	122,47	122,85	120,99	0,0167	106,2	104,3	83,1
0,0050	120,36	120,69	118,09	0,0333	99,1	94,3	57,1
0,01	115,65	115,65	110,73				
0,025	108,47	107,19	96,14				
0,05	102,46	99,52	79,68				
	($a = 4{,}31$ Å)				($a = 4{,}9$ Å)		

[а] Данные для концентраций $c = 0{,}005$ взяты из работы Бенсона и Гордона (41); для концентраций свыше 0,005 — из работы Шедловского и Брауна [13].

[б] Джонс и Бикфорд [15]; Лонгсворт и Мак-Иннес [42].

Особенно слаба во всех отношениях теория для несимметричных электролитов. Действительно, выражение для потенциала менее точно, так как в уравнении (4.7) член ψ^2 не исчезает; ряды, связанные с электрофоретическим эффектом, сходятся неудовлетворительно; не удалось правильно развить теорию релаксационного эффекта, которая бы учитывала последующие приближения, кроме первого, приводящего к уравнению (7.9). Поэтому для этих случаев нельзя пользоваться никакими формулами, кроме предельного закона Онзагера (7.29), к которому можно добавлять члены, пропорциональные c, $c \ln c$, $c^{3/2}$ и т. д., только ради удобства. Все же, если в уравнении (7.29) $\sqrt{I}$ просто поделить на $(1 + \varkappa a)$ и выбрать приемлемые параметры размера иона, то получается некоторое грубое улучшение теории, хотя расхождение с опытными данными при этом значительно превосходит экспериментальную ошибку. В табл. 7.6 приведено два примера использования такой формулы.

Применение теории для области концентраций порядка 0,1 н. даже для водных растворов 1-1-электролитов сопряжено с очень трудоемкими математическими расчетами; что же касается растворов с более высокими концентрациями, то для них можно воспользоваться только приближенными вычислениями. Некоторые методы приближенного рассмотрения обсуждены в гл. 11.

Зависимость чисел переноса от концентрации

Как показывает опыт, числа переноса, вообще говоря, зависят от концентрации, что может быть успешно использовано для проверки теории. Для неассоциированных одно-одновалентных электролитов концентрационная зависимость имеет следующий характер:

а) если число переноса катиона близко 0,5, то оно очень слабо меняется с концентрацией (например, хлористый калий);

б) если число переноса катиона меньше 0,5 (например, хлористый литий), то оно далее убывает с ростом концентрации;

в) если число переноса катиона больше 0,5, то оно растет с концентрацией (например, соляная кислота).

Такая зависимость количественно полностью объясняется теорией межионного взаимодействия [20]. Согласно уравнениям (7.25), (7.27) и (7.36), число переноса катиона t_1 дается выражением

$$t_1 = \frac{\lambda_1}{\Lambda} = \frac{\lambda_1^0 - {}^1/_2 \, |z_1| \, B_2 \sqrt{I}/(1 + \varkappa a)}{\Lambda^0 - {}^1/_2 \, (|z_1| + |z_2|) \, B_2 \sqrt{I}/(1 + \varkappa a)}, \tag{7.39}$$

где

$$B_2 = \frac{82{,}5}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}} \quad \text{и} \quad \varkappa a = Ba\sqrt{T}.$$

Для 1-1-электролитов (7.39) можно упростить и записать в виде

$$t_1 = \frac{\lambda_1^0 - {}^1/_2 B_2 \sqrt{c}/(1+\varkappa a)}{\Lambda_0 - B_2\sqrt{c}/(1+\varkappa a)}. \tag{7.40}$$

Таким образом, в выражении для числа переноса релаксационный фактор полностью исключен при помощи (7.25) и (7.27) и остаются только электрофоретические члены; из формулы (7.39) видно, что если предельное число переноса $t_1^0 = \frac{\lambda_1^0}{\Lambda^0}$ в точности равно 0,5, то t_1 остается постоянным. Кроме того, (7.39) хорошо передает зависимость чисел переноса от концентрации для случаев, описанных в пунктах б) и в). Вычисленные из уравнения (7.39) числа переноса очень хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Для водных растворов 1-1-электролитов при 25° $B_2 = 60{,}65$ и $\varkappa a = 0{,}3291\, a\sqrt{c}$. Сравнение теоретических величин для t_1 с опытными значениями дано в табл. 7.8. Высокая точность, с которой помещенные в табл. 7.7 теоретические значения совпадают с экспериментальными результатами, убедительно доказывает правильность рассмотрения электрофоретического эффекта для 1-1-электролитов. Использованные для определения чисел переноса значения параметра размера иона имеют правильный порядок величины и находятся в хорошем количественном согласии с найденными из данных по коэффициентам активности величинами. Например, оба иона хлористого калия, согласно данным по подвижности, имеют почти одинаковые эффективные размеры; учитывая, что кристаллографический радиус иона хлора равен 1,8 Å, для величины a, как и следовало ожидать, получим 3,7 Å. В гл. 6 при помощи модифицированной формулы Стокса мы нашли, что радиусы достаточно сильно гидратированных ионов натрия и лития соответственно равны 3,3 и 3,7 Å. Воспользовавшись этими данными, а также величиной 1,8 Å для иона хлора, получим следующие значения параметров ионного размера соответственно для хлористого натрия и хлористого лития: $a = 5{,}1$ Å, $a = 5{,}5$ Å. Этот результат следует сравнивать с величиной $a = 5{,}2$ Å, помещенной в табл. 7.7 для обеих солей. В случае иона водорода нельзя производить оценку по формуле Стокса ввиду аномального механизма переноса, тем не менее величина $a = 4{,}4$ Å для соляной кислоты очень хорошо

Таблица 7.7

Экспериментальные и теоретические значения чисел переноса водных растворов 1-1-электролитов при 25°; проверка уравнения (7.39)

	HCl [а]		LiCl [б]		NaCl [в]		CH_3COONa [г]		KCl [д]		CH_3COOK [е]	
	$t_{1\,эксп}$	$t_{1\,выч}$	$t_{1\,эксп}$	$t_{1\,выч}$	$t_{1\,эксп}$	$t_{1\,выч}$	$t_{1\,эксп}$	$t_{1\,выч}$	$t_{1\,эксп}$	$t_{1\,выч}$	$t_{1\,эксп}$	$t_{1\,выч}$
0	(0,8209)	0,8209	(0,3363)	0,3363	(0,3962)	0,3962	(0,5506)	0,5506	(0,4905)	0,4905	(0,6425)	0,6425
0,01	0,8251	0,8249	0,3289	0,3285	0,3918	0,3918	0,5537	0,5538	0,4902	0,4901	0,6498	0,6495
0,02	0,8266	0,8263	0,3261	0,3258	0,3902	0,3902	0,5550	0,5550	0,4901	0,4900	0,6523	0,6521
0,05	0,8292	0,8287	0,3211	0,3211	0,3876	0,3875	0,5573	0,5573	0,4899	0,4898	0,6569	0,6570
0,1	0,8314	0,8310	0,3168	0,3165	0,3854	0,3849	0,5594	0,5596	0,4898	0,4895	0,6609	0,6619
0,2	0,8337	0,8337	0,3112	0,3112	0,3821	0,3819	0,5610	0,5626	0,4894	0,4892	—	—
0,5	0,838	0,838	0,303	0,301	—	—	—	—	0,4888	0,4887	—	—
1,0	0,841	0,841	0,297	0,287	—	—	—	—	0,4882	0,4883	—	—
2,0	0,843	0,843	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	0,843	0,845	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
a (Å)	4,4		5,2		5,2		3,7		3,7		3,7	

[а] Лонгсворт [43]; Харнед и Дреби [21].
[б] Лонгсворт [43].
[в] Лонгсворт [44]; Оллгуд, Лерой и Гордон [45].
[г] Лонгсворт [44].
[д] Лонгсворт [43]; Оллгуд, Лерой и Гордон [45].
[е] Лерой и Гордон [46].

Примечание. Экспериментальные величины, имеющие точность до четвертого знака, получены методом движущейся границы; величины, имеющие точность до третьего знака, получены методом электродвижущей силы для соляной кислоты и методом Гитторфа — для хлористого лития.

согласуется с полученной из данных по активностям величиной $a = 4{,}47$ Å (гл. 9).

Таблица 7.8

Числа переноса катиона для сульфата кадмия при 18°

c, моль/л	0	0,01	0,09	0,25	0,49	1,00
$t_{1\ \text{эксп}}$	(0,396)	0,384	0,353	0,323	0,295	0,254
$t_{1\ \text{выч}}$	0,396	0,378	0,347	0,321	0,299	0,270

Для чисел переноса в неводных растворителях имеется очень мало данных, причем большинство из них получено в смешанных растворителях. Например, Харнед и Дреби [21] измерили число переноса для соляной кислоты в различных смесях диоксана с водой, а Гордон и его сотрудники [22] методом движущейся границы определили число переноса хлористого натрия и хлористого калия в эквимолярных смесях метанола с водой. Полученные для соляной кислоты результаты достаточно хорошо согласуются с требованиями теории при низких концентрациях и менее удовлетворительно — при более высоких концентрациях. Этого и следовало ожидать, поскольку сходимость рядов, связанных с электрофоретическим эффектом, должна быть менее удовлетворительной для среды с низким значением диэлектрической постоянной.

Теория оказывалась также неадекватной в случае электролитов с более высоким типом валентности даже в водном растворе. Например, для хлористого кальция уравнение (7.39) хотя и обладает большей точностью, чем предельный закон, но вычисленные из него числа переноса оказываются все же существенно меньше экспериментальных результатов. Экспериментальное значение числа переноса катиона в 0,05 *м* растворе хлористого кальция при 25° составляет 0,4070, в то время как из уравнения (7.39) с $a = 5$ Å получается 0,3952 и из предельного закона [т. е. из уравнения (7.39) при $a = 0$] — 0,3545. Таким образом, учет конечности ионных размеров заметно улучшает результаты, но не приводит к такому же количественному согласию с опытом, как это имеет место в случае 1-1-электролитов. По-видимому, это объясняется тем, что для несимметричных электролитов теория межионного взаимодействия обладает меньшей степенью самосогласованности.

Теория должна быть применима к дву-двувалентным электролитам (т. е. электролитам типа сульфата цинка), но трудность в этом случае связана с тем, что большая часть ионов в них присутствует в виде ассоциированных ионных пар. Этот эффект играет довольно большую роль и при самой низкой концентрации, а именно около 0,005 *м*, при которой числа переноса еще могут быть измерены экспериментально. К сожалению, 2-2-электролиты не изучались методом движущейся границы, поэтому приходится полагаться на старые, менее точные измерения методом Гитторфа. Лучшие из имеющихся экспериментальных данных получены Яном и его сотрудниками [23] для сульфата кадмия при 18°. Измеренные ими числа переноса, по-видимому, обладают точностью до третьего знака. Кривая зависимости t_1 от $\sqrt{c}$ очень хорошо согласуется с результатами, полученными методом электродвижущей силы [24] для сульфата цинка всюду, кроме области высоких разбавлений, в которой метод Гитторфа может обладать большей надежностью.

Оказалось, что число переноса иона кадмия с ростом $\sqrt{c}$ почти линейно убывает от $t_1^0 = 0{,}396$ при $c = 0$ до $t_1 = 0{,}254$ при $c = 1$ *моль/л*, причем отклонения от линейной зависимости лишь немного превосходят экспериментальную ошибку. Если в качестве предельных эквивалентных электропроводностей при 18° принять величины $\lambda^0_{Cd^{2+}} = 44{,}8$, $\lambda^0_{SO_4^{2-}} = 68{,}4$ и подставить соответствующие численные значения всех входящих в уравнение (7.39) параметров при 18°, получим

$$t_1 = \frac{44{,}8 - 101{,}7\sqrt{c}/(1 + 0{,}6546 \cdot 10^8 a\sqrt{c})}{113{,}2 - 203{,}4\sqrt{c}/(1 + 0{,}6546 \cdot 10^8 a\sqrt{c})}. \qquad (7.41)$$

Как следует из табл. 7.8, при $a = 3{,}5$ Å уравнение (7.41) дает очень хорошее согласие с опытом. Для симметричной соли образование ионных пар не приводит к появлению каких-либо новых ионов, поэтому все влияние этого эффекта на число переноса должно сводиться просто к «разбавлению» раствора за счет того, что некоторые ионы образуют электрически нейтральные пары, причем роль фактора «разбавления» α играет величина степени диссоциации ионных пар. Тот факт, что уравнение (7.41), при выводе которого не учитывался эффект образования ионных пар, хорошо передает поведение чисел переноса, наблюдаемое на опыте, по-видимому, связан с частичной компенсацией «фактора разбавления», выбором довольно малой величины (3,5 Å) параметра размера иона.

Отрицательные числа переноса катионов

Поведение чисел переноса хлористого кальция или перхлората цинка можно считать нормальным для 2-1-электролитов, несмотря на то что теоретически описать его не удается.

Таблица 7.9

Числа переноса катионов в водных растворах 2-1-электролитов при 25°; эффект образования аутокомплексов в галогенидах цинка

m [а]	$Zn(ClO_4)_2$ [б]	ZnJ_2 [в]	$ZnBr_2$ [г]	$ZnCl_2$ [д]
0	(0,440)	$(0{,}408_5)$	$(0{,}404_1)$	$(0{,}409_7)$
0,05	—	0,382	0,366	0,365
0,1	0,409	0,363	0,349	0,350
0,2	0,389	0,345	0,331	0,335
0,5	0,361	0,320	0,306	0,331
1,0	0,335	0,291	0,286	0,171
2,0	0,303	0,178	0,181	0,000
3,0	0,281	0,056	—0,059	—0,137
4,0	0,271	—0,050	—0,151	—0,256
5,0	—	—0,190	—0,233	—0,364
8,0	—	—0,444	—0,445	—0,562
10,0	—	—0,550	—0,563	—0,559

[а] m — число молей соли на 1 *кг* воды.
[б] Стокс и Левиен [26].
[в] Стокс и Левиен [25].
[г] Партон и Митчелл [25].
[д] Гаррис и Партон [25].

Однако для многих галогенидов переходных металлов [25] было обнаружено совершенно иное поведение, показанное в табл. 7.9; при высоких концентрациях число переноса катиона быстро падает до нуля и далее становится отрицательным. Это полностью противоположно поведению числа переноса цинка в перхлорате цинка [26], который может рассматриваться при более высоких концентрациях как нормальный 2-1-электролит. Такая аномалия объясняется тем, что ион металла в значительной степени присутствует в виде отрицательного комплексного иона, по-видимому, главным образом иона типа ZnX_4^{2-}.

Данная точка зрения подтверждается результатами измерений [27] давления пара смесей ZnX_2 — KX. Хотя мы не можем дать количественной трактовки этого эффекта, но нам представляется (см. стр. 141), что для получения отрицательного кажущегося числа переноса металлического иона необходимо, чтобы отрицательный комплексный ион обладал более высокой подвижностью, чем нормальный (гидратированный) ион металла. Поскольку двухвалентные катионы, как известно, сильно гидратированы, вполне возможно, что дело обстоит именно так.

Электропроводность в неводных растворителях

Существует большое количество экспериментальных данных по измерению электропроводности в неводных растворителях. Обычно такие растворители обладают значительно более низкой электропроводностью, чем вода, в результате чего они могут быть использованы в экспериментах при более низких концентрациях без какого-либо ущерба для точности. В то же время их труднее получить в чистом виде и они могут требовать тщательной защиты от атмосферной влаги; кроме того, простые соли часто лишь слабо растворяются в неводных растворителях, что налагает соответствующее ограничение на изучаемую область концентраций. Теоретическое истолкование полученных результатов в настоящее время затруднено ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных для чисел переноса в неводных растворителях. Можно надеяться, что развитие метода центрифугирования по Мак-Иннесу в скором времени позволит преодолеть это затруднение. В то же время Гордон и его сотрудники положили ценное начало, проведя точные измерения чисел переноса в растворах хлористого натрия и хлористого калия в безводном метаноле методом движущейся границы. Эти измерения наряду с проведенным ими изучением электропроводности в том же растворителе [28] на постоянном токе дают наиболее точную информацию, которой мы располагаем относительно процессов переноса ионов в неводных растворителях. Результаты их измерений помещены в табл. 7.10. Числа переноса катионов и анионов были измерены для нескольких случаев, причем сумма их отличалась не более чем на 0,0003 единицы, что дает очень ценную проверку этих результатов.

Школой Гордона [29] были проведены также измерения чисел переноса и электропроводностей раствора хлористого лития, хлористого натрия и хлористого калия в безводном этаноле. Ввиду слабой растворимости (максимальная концентрация составляла 0,0025 н.) и ассоциации ионов

Таблица 7.10

Числа переноса в метаноле при 25°
(По данным Дейвиса, Кея и Гордона [28])

c, *моль/л*	t_1 (NaCl)	t_1 (KCl)
0	(0,4633)	(0,5001)
0,003	0,4603	—
0,005	0,4595	0,5007
0,007	0,4588	0,5009
0,01	0,4582	0,5013
0,02	—	0,5012

Эквивалентная электропроводность Λ в метаноле и этаноле при 25°
(По данным Батлера, Шиффа и Гордона [28], Джервиса, Мюира, Батлера и Гордона [28])

$c \cdot 10^4$, *моль/л*	LiCl	NaCl	NaBr	KCl	KBr	KJ
0	(92,20)	(97,61)	(101,76)	(104,78)	(108,95)	(115,15)
1	89,74	—	99,19	—	106,34	112,52
2	88,70	94,11	98,11	101,16	105,26	111,43
5	86,65	92,09	96,04	99,07	103,10	109,29
10	84,52	89,87	93,80	96,72	100,71	106,94
20	81,74	86,91	90,86	93,56	97,51	103,74
30	79,73	84,84	88,80	91,24	95,19	101,50
50	76,73	81,80	85,66	87,79	91,80	98,16
70	—	79,43	—	85,28	—	—
100	—	76,71	—	82,32	—	—

Предельная электропроводность ионов в метаноле и этаноле при 25°

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	J^-
λ^0 (CH_3OH)	39,82	45,22	52,40	52,38	56,55	62,75
λ^0 (C_2H_5OH)	17,05	20,31	23,55	21,85	—	—
r, Å	0,60	0,95	1,33	1,81	1,95	2,16

в табл. 7.10 приведены только значения предельной электропроводности ионов.

Проверяя данные по предельной электропроводности ионов, в первую очередь мы замечаем, что величины λ^0 как анионов, так и катионов с *ростом* кристаллографического радиуса возрастают, хотя соответствующие значения λ^0 для анионов и катионов не ложатся на одну и ту же кривую. В этом случае закономерность носит несколько более регулярный характер, чем это имеет место для тех же ионов в воде, где порядок роста подвижности анионов не связан с кристаллографическими радиусами. Поскольку наличие постоянной сольватной оболочки в метаноле у какого-либо аниона маловероятно, увеличение подвижности с ростом размера можно объяснить уменьшением взаимодействия более крупного иона с дипольными моментами молекул растворителя. Поскольку молярный объем метанола приблизительно равен 41 *см*^{3}, «радиус» молекулы метанола должен быть существенно больше «радиуса» молекулы воды. Из этого следует, что условия применимости закона Стокса для рассматриваемых ионов небольшого размера не реализуются. При прохождении иона вблизи дипольной молекулы растворителя последняя может приобрести некоторое вращательное движение, что приводит к диссипации энергии и, следовательно, к увеличению эффективного сопротивления среды, причем в согласии с экспериментальными данными это взаимодействие резко возрастает с сокращением расстояния между ионом и дипольной молекулой растворителя. Такого рода эффект может оказаться более существенным в метаноле, чем в воде, где «структура» растворителя выражена более определенно. Выяснение существования и роли этого эффекта требует дальнейших исследований.

В растворах хлористого калия в метаноле число переноса практически не зависит от концентрации, как этого требует теория в случае, когда предельное значение числа переноса приблизительно равно 0,5. Концентрационную зависимость числа переноса для хлористого натрия можно надежно проверить теоретически. Вязкость метанола при 25° составляет 0,005445 *пз*, а диэлектрическая постоянная — 31,52 *, что приводит к следующим значениям постоянных, входящих в уравнение (7.36): $B = 0{,}5188 \cdot 10^8$, $B_1 = 0{,}9004$, $B_2 = 156{,}2$; или в уравнении для числа переноса (7.39) постоянная $B_2 = 156{,}2$,

* Согласно более новым данным, эта величина равна 32,63.

и $\varkappa a = 0{,}5188 \cdot 10^8 a \sqrt{c}$. Уравнение

$$t_1 = \frac{45{,}22 - 78{,}1\sqrt{c}/(1 + 3{,}06\sqrt{c})}{97{,}61 - 156{,}2\sqrt{c}/(1 + 3{,}06\sqrt{c})}$$

с точностью до 0,0001 воспроизводит найденные значения чисел переноса в области концентраций вплоть до 0,01 н Значению $\varkappa a = 3{,}06\sqrt{c}$ соответствует размер иона $a = 5{,}9$ Å, что представляет довольно большую величину, если ион натрия не сольватирован. Величину такого порядка для параметра a следует ожидать в том случае, если при максимальном сближении ионов между ними остается только одна молекула метанола.

В такой среде, как метанол, диэлектрическая постоянная которого равна 31,52, следует ожидать образования значительного количества ионных пар даже для 1-1-электролитов, так как критическое расстояние Бьеррума составляет 8,9 Å. Как отмечалось ранее, в симметричных электролитах образование ионных пар будет влиять на числа переноса только через посредство некоторого эффекта «разбавления». В то же время снижение эквивалентной электропроводности почти прямо пропорционально числу образовавшихся ионных пар, поэтому эффект «разбавления» гораздо сильнее влияет на электропроводность, чем на числа переноса. Поэтому не удивительно, что электропроводность растворов галогенидов щелочных металлов в метаноле скорее слишком хорошо согласуется с предельным законом Онзагера. В частности, для хлористого натрия предельный закон можно записать в виде

$$\Lambda = 97{,}61 - 244{,}1\sqrt{c}.$$

При концентрации 0,001 н. из этой формулы получается $\Lambda = 89{,}89$ в согласии с экспериментальной величиной $\Lambda = 89{,}87$.

Учитывая, что величина ($\varkappa a$) должна быть равна по крайней мере 0,05, полученное согласие следует считать слишком хорошим для полностью диссоциированного электролита. Обычно при более высоких концентрациях электропроводность оказывается всегда выше, чем соответствующая величина, вычисленная из предельного закона, но не настолько, как это должно было бы иметь место для полностью диссоциированных электролитов. Эти величины не могут быть получены точно из уравнения (7.36); некоторое грубое приближение (с точностью около 0,5 в Λ) можно получить, если предположить, что для хлористого натрия $a = 3{,}2$ Å, но это значение параметра ионного размера не согласуется с величиной, требуемой для уравнения чисел переноса.

Большой интерес как растворитель для электролитов представляет жидкий цианистый водород, диэлектрическая постоянная которого приблизительно равна 160 при 0° и 120 при 18°, в результате чего эффект образования ионных пар в нем должен быть меньше, чем в воде. Кроме того, этот растворитель обладает значительно меньшей вязкостью, чем вода: при 0° вязкость цианистого водорода равна 0,00232 *пз*, а воды 0,01787 *пз*. Коутс и Тейлор [30] произвели исследование некоторых солей щелочных металлов в этом растворителе при 18°, а Ланге, Бергэ и Конопик [31] изучали некоторые калиевые и тетразамещенные аммониевые соли при 0°. Все измерения при 18° проводили при низких концентрациях (0,0001—0,0025 *моль/л*); полученные результаты согласуются с соотношениями типа:

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}.$$

Значения Λ^0 и A даны в табл. 7.11. Эти линейные соотношения выполнялись во всей изученной области концентраций (для большинства случаев до 0,002 или 0,003 н.). Исключение составляли хлористый литий, азотнокислый литий, тиоцианат лития и азотнокислый натрий, для которых кривые

Таблица 7.11

Электропроводность солей в жидком цианистом водороде при 18°

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}$$

(По данным Коутса и Тейлора [30].)

	Λ^0	A [a]		Λ^0	A [a]
$LiCl$	345,4	335	Пикрат натрия	266,9	195
$LiBr$	346,9	270	KCl	363,4	280
LiJ	348,0	258	KBr	363,2	248
$LiNO_3$	336,6	402	KJ	363,9	235
$LiClO_4$	336,9	230	KNO_3	353,9	253
$LiCNS$	340,6	400	$KClO_4$	353,3	275
$NaBr$	343,8	243	$KCNS$	358,0	243
NaJ	344,9	238	$RbCl$	363,2	195
$NaNO_3$	333,8	250	$CsCl$	368,2	200
$NaClO_4$	335,5	235	Пикрат $N(C_2H_5)_4$	282,3	215
$NaCNS$	337,7	230			

[a] Приведенные величины A представляют собой экспериментально измеренные наклоны кривых; теоретические значения A лежат в интервале 259—269.

изгибались книзу, вероятно указывая на образование ионных пар. Это искривление наиболее заметно в случае тиоцианата лития. Полученные предельные электропроводности довольно хорошо согласуются с принципом Кольрауша, что видно из приблизительного постоянства разностей

$$\Lambda^0_{\mathrm{LiX}} - \Lambda^0_{\mathrm{NaX}} \approx 3,$$

$$\Lambda^0_{\mathrm{KX}} - \Lambda^0_{\mathrm{NaX}} \approx 19{,}6.$$

Интервал значений Λ^0 заметно более ограничен, чем в воде, и имеются указания, что реальная сольватация ионов в данном случае происходит в меньшей степени, чем в воде. Величины наклона (A) кривых зависимости Λ от $\sqrt{c}$ не очень хорошо согласуются с теоретическими значениями предельного закона, который для цианистого водорода при 18° имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - [0{,}1271\Lambda^0 + 233]\sqrt{c}.$$

Поскольку электрофоретический член в этом случае значительно превосходит релаксационный, все теоретические наклоны имеют почти одинаковые значения, лежащие в интервале $A = 259$—269. В тех случаях, когда отклонение от линейной зависимости указывает на образование ионных пар, экспериментальные кривые в области наибольших разбавлений наклонены значительно круче, чем теоретические, что вполне естественно. Остальные же, предположительно «нормальные» соли дают прямые линии, лежащие выше теоретического наклона. Это особенно заметно для пикратов и хлоридов рубидия и цезия, ионы которых имеют большой размер. Для таких солей, как бромистый натрий, у которого экспериментальные точки ложатся лишь несколько выше прямой, соответствующей предельному закону, введение множителя $(1 + \varkappa a)$ в знаменатель, как этого требует более полная теория, приводит к удовлетворительным результатам. В данном растворителе при 18° $\varkappa = 0{,}2703 \cdot 10^8 \sqrt{c}$ и для бромистого натрия из уравнения

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(0{,}1271\Lambda^0 + 223)}{(1 + \varkappa a)}\sqrt{c}$$

получаем вполне приемлемую величину для параметра размера иона $a = 5{,}1$ Å. Однако для хлористого цезия a оказывается порядка 28 Å, что совершенно абсурдно, так как разница предельных электропроводностей ионов невелика, что указывает на близкие с ионами бромистого натрия размеры. К сожалению, слишком низкие значения концентрации не позволяют точно оценить параметр a.

Значительно больший интерес представляют измерения при 0° в цианистом водороде, поскольку они были доведены до концентраций, достаточно высоких для того, чтобы произвести существенную проверку уравнения (7.36), в котором учитывается поправка на конечность размера ионов.

Таблица 7.12

Электропроводность растворов иодистого калия в цианистом водороде при 0°

(По данным Ланге, Бергэ и Конопик [31])

c, моль/л	$\Lambda_{эксп}$	$\Lambda_{выч}$ [a]
0	(310,3)	(310,3)
0,001	304,4	304,2
0,002	301,8	301,8
0,003	300,2	300,0
0,005	297,3	297,1
0,007	294,9	294,9
0,010	292,1	292,1
0,015	288,1	288,4
0,02	284,9	285,4
0,05	269,6	273,2
0,10	252,2	261,0

[a] $a = 3{,}5$ Å.

В табл. 7.12 содержатся данные для растворов иодистого калия [31], интерполированные при округленных значениях концентраций. При 0° вязкость (η) цианистого водорода равна 0,00232 *пз*, а диэлектрическая постоянная (ε) равна 161. (Последняя величина, однако, еще не установлена точно.) Воспользовавшись этими данными, получим следующие значения постоянных, входящих в уравнение (7.36):

$$B_1 = 0{,}0890, \quad B_2 = 169{,}6, \quad B = 0{,}240 \cdot 10^8.$$

Если в цианистом водороде ионы иодистого калия несольватированы, расстояние максимального сближения можно оценить из кристаллографических радиусов $a \approx 1{,}33 + 2{,}16 \approx 3{,}5$ Å. Приняв в качестве предельной электропроводности величину $\Lambda^0 = 310{,}3$, из уравнения (7.35) для данного раствора получим

$$\Lambda_{выч} = 310{,}3 - \frac{197{,}2 \sqrt{c}}{1 + 0{,}84 \sqrt{c}}.$$

В табл. 7.12 помещены вычисленные по этой формуле значения $\Lambda_{выч}$. Согласие с опытом имеет количественный характер при концентрациях до 0,01 н. и удовлетворительно вплоть до 0,02 н., но при дальнейшем увеличении концентрации разность между $\Lambda_{выч}$ и $\Lambda_{эксп}$ начинает постоянно увеличиваться. Измерения электропроводности в цианистом водороде в целом подтверждают теорию, но имеется ряд аномальных случаев, которые, очевидно, требуют дальнейших исследований. Очень большое значение имело бы определение чисел переноса, уточнение величины диэлектрической постоянной и изучение влияния растворенного вещества на вязкость среды.

Амиды низших алифатических кислот и их N-метилпроизводные образуют класс жидкостей с крайне высоким значением диэлектрической постоянной (приложение 1.2), в частности, для N-метилформамида $HCONH(CH_3)$ $\varepsilon = 182{,}4$ при 25°. Сиэрс и Доусон с сотрудниками и Френч и Гловер недавно произвели обширное исследование электропроводности в этих растворителях. Было проведено также приближенное измерение предельного числа переноса в случае формамида методом Гитторфа, причем оказалось, что при 25° $t_{K^+} = 0{,}406$, так что индивидуальные значения подвижности ионов известны для этого растворителя. Для других растворителей этого класса в настоящее время еще отсутствуют экспериментальные результаты измерений чисел переноса, но на основании данных о поведении очень больших ионов в зависимости от вязкости растворителя эти величины были оценены приближенно. В табл. 7.13 собраны некоторые основные результаты очень большого числа оригинальных экспериментальных работ. Ради компактности приведены значения Λ^0 только для иона иода с различными катионами и иона калия с различными анионами. Не все приведенные в таблице величины соответствуют фактически изученным в оригинальных работах солям; некоторые из них были получены применением принципа Кольрауша к результатам исследований соответствующих солей.

Характерная особенность состоит в том, что величины Λ^0 для сильных кислот и соответствующих солей имеют один и тот же порядок, очевидно, ион водорода в этих растворителях не имеет особого механизма переноса в отличие от воды и низших спиртов.

Как и следовало ожидать, экспериментальные кривые зависимости электропроводности от концентрации обычно стремятся сверху к прямой, соответствующей предельному закону Онзагера. Однако для ди-N-метиламидов, диэлектри-

Таблица 7.13

Предельная электропроводность в амидах

Λ^0, *см*$^2 \cdot$ *ом*$^{-1} \cdot$ *экв*$^{-1}$; η, *пз*

Растворитель	Температура, °C	η	ε	HJ	NaJ	KJ	CsJ	$(CH_3)_4NJ$	$(C_2H_5)_4NJ$	$(C_4H_9)_4NJ$
Формамид [32]	25	0,0330	109,5	27,4	26,8	29,3	—	—	—	23,5
N-метилформамид [33]	25	0,0165	182,4	—	44,4	45,0	47,2	—	49,0	—
N-N-диметилформамид [33, 34] . . .	25	0,00796	36,7	—	82,0	82,6	—	91,0	87,5	77,7
N-N-метилацетамид [35, 36]	40	0,0302	165,5	23,7	22,8	23,0	(LiJ 21,2)	26,6	26,2	22,4
N-N-диметилацетамид [37]	25	0,00919	37,8	—	67,6	67,1	—	—	74,5	64,6
N-метилпропионамид (30, 60°) [38] .	30	0,0457	164,3	—	13,4	13,7	—	—	—	—
N-метилбутирамид (30°—60°) [38] . .	30	0,0747	124,7	—	6,3 (NaCl)	—	—	—	—	—

Растворитель	Температура, °C	$(CH_3)_3C_6H_5NJ$	KCl	KBr	Пикрат калия	KSCN	KNO_3	$KC_6H_5SO_3$	$KClO_4$
Формамид [32]	25	27,3	29,8	—	—	—	—	23,1	—
N-метилформамид [33]	25	—	41,9	43,7	35,3	—	—	—	—
N-N-диметилформамид [33, 34] . . .	25	—	—	84,1	—	90,3	88,1	—	82,8
N-метилацетамид [35, 36]	40	24,8	19,9	21,2	20,2	24,5	22,9	18,7	25,2
N-N-диметилацетамид [37]	25	70,1	—	68,5	56,8	74,1	71,6	56,3	68,1
N-метилпропионамид (30—60°) [38] .	30	—	11,6	12,4	—	—	—	—	—
N-метилбутирамид (30—60°) [38] . .	30	—	6,5	—	—	—	—	—	—

ческая постоянная которых в два раза меньше, чем у воды, кривые ложатся очень близко к прямым предельного закона и для некоторых солей даже опускаются ниже, указывая на слабую степень ассоциации ионов.

Большинство других обычно используемых неводных растворителей имеет более низкое значение диэлектрической постоянной, чем метанол, и ассоциация ионов настолько сильно влияет на электропроводность растворов, что бессмысленно было бы пытаться рассматривать соответствующие электролиты как сильные. Обширные исследования, проведенные Краусом и его сотрудниками, во многом способствовали выяснению поведения ионных агрегатов в этих растворах. Результаты этих работ более подробно обсуждаются в гл. 14.

Приложение к теории электрофоретического эффекта

Вычисление интеграла $S_n\,(\varkappa a)$, входящего в уравнение (7.5)

Этот интеграл принимает элементарный вид только при $n = 1$. В этом случае

$$S_1(\varkappa a) = \frac{1}{a}\int\limits_{x}^{\infty} e^{-\varkappa r}\,\mathrm{d}r = \frac{e^{-\varkappa a}}{\varkappa a}.$$

При $n \geqslant 2$ $S_n(\varkappa a)$ выражается через интегральную показательную функцию $Ei(x)$, которая определяется при помощи формулы

$$Ei(x) = \int\limits_{a}^{\infty} e^{-y} y^{-1}\,\mathrm{d}y,$$

где y — просто переменная интегрирования. Эта функция известна из таблиц [39] для различных значений x.

При $n = 2$

$$S_2(\varkappa a) = \int\limits_{a}^{\infty} e^{-2\varkappa r} r^{-1}\,\mathrm{d}r = \int\limits_{a}^{\infty} e^{-2\varkappa r}(2\varkappa r)^{-1}\,\mathrm{d}\,(2\varkappa r) = Ei\,(2\varkappa a).$$

В случае $n > 2$ общее выражение для $S_n(\varkappa a)$ следует интегрировать по частям до тех пор, пока не получится интегральная показательная функция.

Таким образом, получаем

$$S_3(\varkappa a) = e^{-3\varkappa a} - 3\varkappa a Ei\,(3\varkappa a),$$

$$S_4(\varkappa a) = e^{-4\varkappa a}\left(\frac{1}{2} - 2\varkappa a\right) + 8\,(\varkappa a)^2\,Ei\,(4\varkappa a).$$

В общем случае $n > 2$

$$S_n(\varkappa a) = e^{-n\varkappa a}\left[\frac{1}{n-2} + \frac{(-n\varkappa a)}{(n-2)(n-3)} + \right.$$

$$\left. + \frac{(-n\varkappa a)^2}{(n-2)(n-3)(n-4)} + \ldots + \frac{(-n\varkappa a)^{n-3}}{(n-2)!}\right] + \frac{(-n\varkappa a)^{n-2}}{(n-2)!} Ei(n\varkappa a),$$

где ряд, стоящий в квадратных скобках, содержит $(n-2)$ члена. Если теория рассматривается только в «самосогласованном» приближении, то ограничиваются рассмотрением только $S_1(\varkappa a)$ и $S_2(\varkappa a)$; остальные же появляются только в теории диффузии симметричных электролитов. Члены высшего порядка были вычислены для облегчения исследования вопросов сходимости.

Список уравнений для электропроводности и чисел переноса

1 — катион, 2 — анион

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{(|z_1| + |z_2|)(|z_1| t_2^0 + |z_2| t_1^0)} = \frac{1}{2}$$

для симметричных электролитов.

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}(n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2) = \frac{8\pi N e^2}{1000 \varepsilon kT} I, \qquad (7.10)$$

где

$$I = (\text{ионная сила}) = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \ (c,\ \textit{моль/л}); \qquad (4.12)$$

$$\varkappa = 50{,}29 \cdot 10^8 (\varepsilon T)^{-1/2} \sqrt{I}.$$

Эквивалентная электропроводность

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[\frac{2{,}801 \cdot 10^6 |z_1 z_2| q \Lambda^0}{(\varepsilon T)^{3/2}(1+\sqrt{q})} + \frac{41{,}25(|z_1| + |z_2|)}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}}\right]\sqrt{I}. \qquad (7.29)$$

(Предельный закон Онзагера для сильных разбавлений.)

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[\frac{2{,}801 \cdot 10^6 |z_1 z_2| q \Lambda^0}{(\varepsilon T)^{3/2}(1+\sqrt{q})} + \frac{41{,}25(|z_1| + |z_2|)}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}}\right]\frac{\sqrt{I}}{1+\varkappa a}. \qquad (7.36)$$

(Справедливо при умеренных концентрациях при подходящем выборе параметра a, особенно для 1-1-электролитов.)

Формулы, приведенные для случая 1-1-электролитов

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2)\sqrt{c} \quad \text{(предельный закон Онзагера)}$$

или

$$\left.\begin{aligned} \Lambda &= \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2)\sqrt{c}/(1 + Ba\sqrt{c}) \\ \Lambda_0 &= \Lambda + \frac{(B_1\Lambda + B_2)\sqrt{c}}{1 + (Ba - B_1)\sqrt{c}} \end{aligned}\right\} \qquad (7.36)$$

(при умеренных концентрациях).

Значения B, B_1 и B_2 для водных растворов указаны в приложении 7.1. Для других растворителей

$$B = 50{,}29\,(\varepsilon T)^{-1/2}\cdot 10^8,$$

$$B_1 = 8{,}204\cdot 10^5\,(\varepsilon T)^{-3/2},$$

$$B_2 = 82{,}5/\left[\eta\,(\varepsilon T)^{1/2}\right],$$

где η выражено в пуазах и T — в градусах Кельвина.

Числа переноса (с учетом только членов первого порядка в выражении для электрофоретического эффекта):

$$t_1 = \frac{\lambda_1^0 - {}^1/_2\,|z_1|\,B_2\sqrt{I}/(1 + \varkappa a)}{\Lambda^0 - {}^1/_2\,(|z_1| + |z_2|)\,B_2\sqrt{I}/(1 + \varkappa a)}. \qquad (7.39)$$

Для 1-1-электролитов это уравнение принимает вид

$$t_1 = \frac{\lambda_1^0 - {}^1/_2 B_2\sqrt{c}/(1 + Ba\sqrt{c})}{\Lambda^0 - B_2\sqrt{c}/(1 + Ba\sqrt{c})}, \qquad (7.40)$$

где B и B_2 были даны выше.

Предельный закон для чисел переноса, справедливый при сильных разбавлениях:

$$t_1 = t_1^0 + \frac{B_2}{2\Lambda^0}\left[(|z_1| + |z_2|)\,t_1^0 - |z_1|\right]\sqrt{I}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L., Fuoss R. M., J. phys. Chem., **36**, 2689 (1932).
2. Debye P., Hückel E., Phys. Z., **24**, 305 (1923).
3. Onsager L., Phys. Z., **28**, 277 (1927).
4. Falkenhagen H., Leist M., Kelbg G., Ann. Phys., Lpz. **[6]**, **11**, 51 (1952).
5. Pitts E., Proc. Roy. Soc., **217A**, 43 (1953).
6. Gronwall T. H., LaMer V. K., Sandved K., Phys. Z., **29**, 358 (1928).
7. Kelbg G., Diss., Rostock (1954); Falkenhagen H., Kelbg G., Z. Elektrochem., **58**, 653 (1954).

8. Мирцхулава И. А., ЖФХ, **27**, 840 (1953).
9. Fuoss R. M., Onsager L., J. phys. Chem., **61**, 668 (1957).
10. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **75**, 4563 (1953).
11. Shedlovsky T., J. Amer. chem. Soc., **54**, 1405 (1932).
12. Robinson R. A., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **76**, 1991 (1954).
13. Shedlovsky T., Brown A. S., MacInnes D. A, Trans, electrochem. Soc., **66**, 165 (1934); Shedlovsky T., J. Amer. chem. Soc., **54**, 1411 (1932); Shedlovsky T., Brown A. S., J. Amer. chem. Soc., **56**, 1066 (1934).
14. Deubner A., Heise R., Ann. Phys. Lpz. [6] **9**, 213 (1951).
15. Jones G., Bickford C. F., J. Amer. chem. Soc., **56**, 602 (1934).
16. Longsworth L. G., J. Amer. chem. Soc., **57**, 1186 (1935).
17. Owen B. B., Zeldes H., J. chem. Phys., **18**, 1083 (1950).
18. Shedlovsky T., J. Amer. chem. Soc., **54**, 1411 (1932).
19. Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 473 (1945).
20. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **76**, 1988 (1954).
21. Harned H. S., Dreby E. C., J. Amer chem. Soc., **61**, 3113 (1939).
22. Shemilt L. W., Davies J. A., Gordon A. R., J. chem. Phys., **16**, 340 (1948).
23. Jahn H., Z. phys. Chem., **58**, 641 (1907).
24. Purser E. P., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **73**, 5650 (1951).
25. Parton H. N., Mitchell J. W., Trans. Faraday Soc., **35**, 758 (1939); Harris A. C., Parton H. M., Trans. Faraday Soc., **36**, 1139 (1940); Stokes R. H., Levien B. J, J. Amer. chem. Soc., **68**, 1852 (1946).
26. Stokes R. H., Levien B J., J. Amer. chem. Soc., **68**, 333 (1946).
27. Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **44**, 137 (1948).
28. Butler J. P., Schiff H. I., Gordon A. R., J. chem. Phys., **19**, 752 (1951); Jervis R. E., Muir D. R., Butler J. P., Gordon A. R., J. Amer. chem. Soc., **75**, 2855 (1953); Davies J. A., Kay R. L., Gordon A. R., J. chem. Phys., **19**, 749 (1951).
29. Graham J. R., Gordon A. R., J. Amer chem. Soc., **79**, 2350 (1957); Graham J. R., Kell G. S., Gordon A. R., J. Amer. chem. Soc., **79**, 2352 (1957); см. также Smisko J., Dawson L. R., J. phys. Chem., **59**, 84 (1955).
30. Coates J. E., Taylor E. G., J. chem. Soc., 1245 (1936).
31. Lange J., Berga J., Konopik N., Monatch., **80**, 708 (1949).
32. Dawson L. R., Wilhoit E. D., Sears P. G., J. Amer. chem. Soc., **79**, 5906 (1957); Dawson L. R., Berger C., J. Amer. chem. Soc., **79**, 4269 (1957) (числа переноса); Dawson L. R., Newell T. M., McGreary W. J., J. Amer. chem. Soc., **76**, 6024 (1954).
33. French C. M., Glover K. H., Trans. Faraday Soc., **51**, 1418 (1955). Приведены также данные при 15°.

34. Ames D. P., Sears P. G., J. phys. Chem., **59**, 16 (1955); Sears P. G., Wilhoit E. D., Dawson L. R., J. phys. Chem., **59**, 373 (1955).
35. Dawson L. R., Wilhoit E. D., Holmes R. R., Sears P. G., J. Am. chem. Soc., **79**, 3004 (1957).
36. French C. M., Glover K. H., Trans. Faraday Soc., **51**, 1427 (1955); в работе содержатся обширные данные для метилацетамида при 35 и 45°.
37. Lester G. R., Gover T. A., Sears P. G., J. phys. Chem., **60**, 1076 (1956).
38. Dawson L. R., Graves R. H., Sears P. G., J. Am. chem. Soc., **79**, 298 (1957).
39. Янке Е., Эмде Ф., «Таблицы функций», Гостехиздат, 1948. Заметим, что функция, обозначенная в приложении через $Ei(x)$, соответствует функции $-Ei(-x)$ в книге Янке и Эмде.
40. Owen B. B., Sweeton F. H., J. Am. chem. Soc., **63**, 2811 (1941).
41. Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 470 (1945).
42. Longsworth L. G., MacInnes D. A., J. Am chem. Soc., **60**, 3070 (1938).
43. Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **54**, 2741 (1932).
44. Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **57**, 1185 (1935).
45. Allgood R. W., LeRoy D. J., Gordon A. R., J chem. Phys., **8**, 418 (1940); **10**, 124 (1942).
46. LeRoy D. J., Gordon A. R., J. chem. Phys., **6, 398** (1938).

Глава 8

ИЗМЕРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Определение химических потенциалов компонентов раствора электролита обычно производят либо путем измерения активности растворителя и вычисления коэффициента активности растворенного вещества по уравнению Гиббса — Дюгема, либо в обратном порядке. Методы, которые обычно используются, таким образом, удобно разделить на две основные группы:

I. Методы, основанные на измерении активности растворителя.

А. Измерение давления пара:

а) статический метод,

б) динамический метод,

в) изопиестический метод.

Б. Определение понижения точек замерзания. Этому способу аналогичен метод определения повышения точки кипения, но последний не нашел широкого применения.

II. Методы на основе измерения активности растворенного вещества, обычно измерение электродвижущих сил соответствующих цепей с переносом или без переноса.

Дополнительно к этим имеются некоторые другие методы, которые вследствие экспериментальных трудностей или по причине ограниченной применимости не получили широкого распространения:

а) измерение осмотического давления,

б) измерение растворимости,

в) измерение давления пара растворенного вещества,

г) распределение растворенного вещества между двумя растворителями,

д) седиментация при ультрацентрифугировании.

Измерение давления пара прямым статическим методом

Основой этого метода является прямое манометрическое измерение. На рис. 8.1 показана схема прибора Джибсона и Адамса [1], который прост по устройству, но при соблюдении некоторых предосторожностей позволяет получить высокую точность. Одной из особенностей этого прибора является использование в качестве манометрической жидкости *н*-бутилфталата. Его давление пара еще ниже, чем у ртути, в то время как плотность равна 1,0418 при 25°, поэтому при измерениях разности давления пара смещения в коленах манометра во много раз больше, чем смещения в ртутном манометре. Это позволяет значительно увеличить точность измерений. Однако при использовании *н*-бутилфталата необходимы некоторые предосторожности, поэтому Шенкман и Гордон [2] предпочитают использовать в качестве манометрической жидкости масло для форвакуумных насосов (плотность при 25° 0,895). Весьма существенно тщательное обезгаживание; это достигается повторными замораживанием и плавлением в процессе откачки колбы через кран *S*. После этого колбу соединяют с манометром шлифом *C*. Чистый растворитель обрабатывают таким же способом, но один раз, после чего его соединяют с манометром на все время работы. Растворитель, таким образом, соединен трехходовым краном *A* с одним коленом манометра, в то время как другое колено присоединено к вакуумной линии через кран *B*. В этом случае смещение жидкости в манометре позволяет определить давление пара растворителя. Поворотом кранов *A* и *B* раствор может быть соединен с одним из колен манометра, в то время как другое остается соединенным с вакуумной линией, так что можно измерить давление пара раствора. Наконец, соответствующим поворотом кранов с манометром соединяют раствор и растворитель, в результате чего может быть измерена разность давления пара между растворителем и

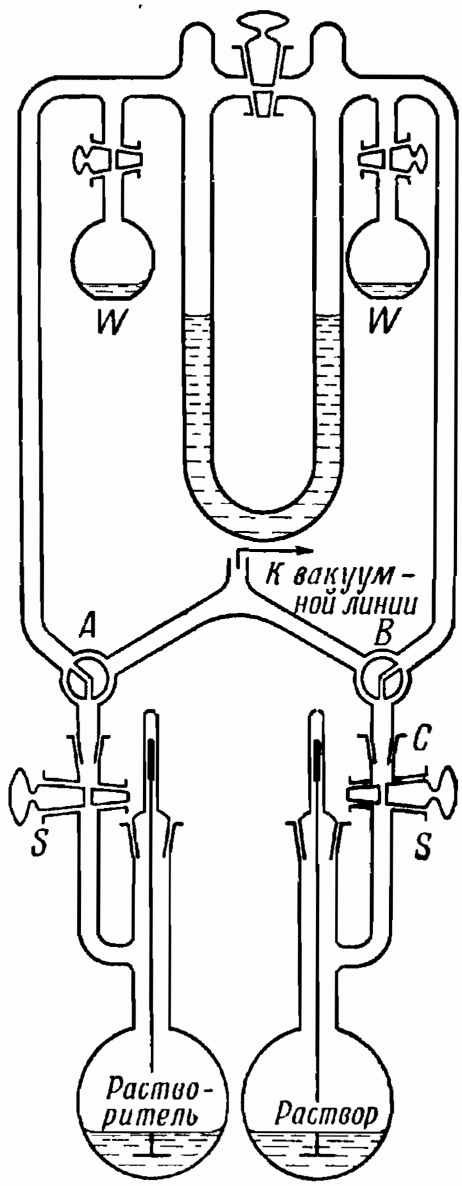


Рис. 8.1. Взят из работы Джибсона и Адамса [1].

раствором. Когда открыт кран B, колено манометра заполняется паром благодаря испарению из раствора. Это приводит к некоторому охлаждению, поэтому равновесное давление достигается медленно. Для преодоления этого затруднения используют дополнительный сосуд W, который содержит растворитель. Открывая ненадолго кран этого сосуда, можно заполнить колено манометра паром растворителя, так что после поворота крана B только небольшое количество пара конденсируется в раствор перед установлением равновесия. Вследствие потери растворителя из раствора в процессе обезгаживания необходимо производить анализ раствора после измерений.

Хотя небольшие колебания температуры и могут стать причиной заметного изменения давления пара растворителя и раствора, этот прибор дает хорошее согласие для величин активности воды. В одном из опытов Шенкмана и Гордона соответствующие величины имели значения $p^0 = 361{,}1$; $p = 207{,}45$ и $\Delta p = 153{,}75$ *мм масл. ст.* для давления пара растворителя, раствора и разности давлений соответственно, так что можно получить три значения для активности воды: $p/p^0 = 0{,}5745$, $\frac{p^0 - \Delta p}{p^0} = 0{,}5742$ и $\frac{p}{p + \Delta p} = 0{,}5743$ в зависимости от сочетаний двух величин из трех измерений. Через двадцать четыре часа были получены следующие значения: $p^0 = 360{,}1$; $p = 206{,}7$ и $\Delta p = 153{,}4$ *мм*, что приводит к величине активности воды 0,5740. Таким образом, хотя отдельные измеренные величины изменяются примерно на одну трехсотую, активность воды изменяется только на три единицы на пятьдесят семь сотен.

Измерение давления пара динамическим методом

Принцип метода весьма прост: если сухой инертный газ пропускать последовательно через 1) воду, 2) поглотитель воды, 3) водный раствор и 4) второй поглотитель, то в этом случае при соблюдении необходимых условий опыта количество воды, поглощенное первым поглотителем, пропорционально давлению пара растворителя, а количество воды, поглощенное вторым поглотителем, пропорционально давлению пара раствора. В современной аппаратуре, сконструированной Бехтольдом и Ньютоном [3], применяются в качестве поглотителя воды последовательные слои перхлората бария и перхлората магния. Скорость барботажа воздуха поддерживают постоянной при помощи маностата. Воздух барботирует через пять сатураторов, после чего проходит над поверхностью жидкости в последнем сатураторе для того, чтобы установилось равновесие струи воздуха с растворителем. После поглощения паров воды поглотителем струя воздуха насыщается парами воды при давлении пара над раствором путем пропускания через аналогичный набор сатураторов, содержащих раствор. Общее давление над чистым растворителем несколько больше, чем давление над раствором, так как имеется некоторое понижение давления благодаря сопротивлению поглотителей. Можно легко показать, что если общее давление на выходных концах двух серий сатураторов равно P^0 и P, а давления пара воды равны p^0 и p, то

$$\frac{p}{p^0} = \frac{wP}{w^0P^0 - w^0p^0 + wp^0},$$

где w и w^0 — количества пара воды, поглощенные двумя поглотителями. Ясно, что во время опыта желательно сохранить главным образом постоянство давлений P^0 и P для того, чтобы избежать ряда трудоемких регистраций давления в течение эксперимента с соответствующими ошибками, вносимыми процессом усреднения. Поэтому обычно устанавливают второй маностат в месте, где струя воздуха выходит из последнего сатуратора. По данным, полученным Бехтольдом и Ньютоном для растворов хлоридов кальция и бария, этот метод, по-видимому, дает активность воды с вероятной ошибкой порядка 0,0001 в a_w.

Измерение давления пара изопиестическим методом

Этот метод, предложенный Бузфильдом [4] в 1918 г. и улучшенный Синклером [5], является сравнительным методом, который основан на следующем принципе. Если два раствора нелетучего вещества поместить в замкнутую систему, то растворитель перегоняется от одного раствора к другому, пока концентрация обеих растворов не изменится так, что установится одинаковое давление пара. Сравнительный характер этого метода имеет тот недостаток, что кривая давление пара — концентрация для некоторого стандартного электролита должна быть известна с достаточно высокой точностью; но, отвлекаясь от этого неудобства, можно сказать, что этот метод позволяет быстро получать результаты, точность которых ограничена лишь точностью данных для стандартного электролита.

Обозначим X и Y два раствора, находящихся первоначально при одинаковой температуре, причем давление пара X вначале больше, чем давление пара Y; соединим эти растворы трубкой, через которую может проходить пар. Тогда растворитель перегоняется из раствора X в раствор Y, что приводит к охлаждению X и нагреванию Y благодаря теплоте испарения, выделяющейся в ходе этого процесса. Вследствие таких изменений температуры уменьшается давление пара X и увеличивается давление пара Y. Если создать идеальную теплоизоляцию между двумя растворами, возможно стабильное состояние с разностью температур между двумя растворами, достаточной для выравнивания давления пара. Например, для 4 *м* растворов хлоридов натрия и калия, различающихся по давлению пара на 0,4442 *мм рт. ст.* при 25°, достаточна разность температур около 0.32°. Метод, основанный на этом принципе, рассмотрен дальше, а сейчас мы обратимся к предельному случаю, когда между растворами осуществляется идеальный тепловой контакт, так что тепло может переходить от раствора Y к раствору X. В этом случае может продолжаться перегонка растворителя, ведущая к увеличению концентрации раствора X и разбавлению раствора Y, в результате чего давление пара над X уменьшается, а над Y возрастает, что приводит не к разности температур, а к разности концентраций растворов. Равновесие установится, когда разность концентраций достаточна, чтобы выравнять давления пара. Например, начнем с двух растворов, каждый из которых содержит 1 *г* воды и такие количества хлоридов натрия и калия, что каждый раствор имеет концентрацию 4 *м*; перегонка 61 *мг* воды увеличит концентрацию хлорида калия до 4,260 *м* и разбавит раствор хлорида натрия до 3,770 *м*; при этих концентрациях давления паров над растворами равны.

Достижение равновесия значительно ускоряется при откачке сосуда до давления пара раствора. Еще одной необходимой особенностью этого эксперимента является тепловой контакт между растворами. Это достигается выдерживанием растворов в чашках из металла высокой теплопроводности, такого, как серебро, хотя для корродирующих растворов могут быть использованы сосуды из платины или из нержавеющей стали. Для этой цели удобны круглые сосуды без шва, диаметром около 4 *см* с крышками на петлях, полученные центробежным литьем. Эти сосуды покоятся на толстом медном блоке (около 2,5 *см* толщиной), причем верхняя поверхность такого блока и основание каждого сосуда должны быть по возможности плоскими и гладкими. Тепловой контакт улучшается пленкой раствора между каждой чашкой и медным блоком. Если хотят измерить давление пара раствора хлорида натрия относительно раствора хлорида калия, то хлорид натрия обычно точно взвешивают в каждой из двух чашек в количестве, достаточном, чтобы с 1—2 *мл* воды (это количество точно знать необязательно) получился раствор приблизительно такой концентрации, при которой желательно измерить давление пара. Можно также установить вес хлористого натрия, взвесив 1—2 *мл* раствора при условии, что концентрация этого раствора точно известна. Аналогичным образом раствор хлористого калия наливают в две другие чашки. Четыре чашки помещают на медный блок, который покоится в стеклянном эксикаторе, после чего создают вакуум при помощи насоса. Эксикатор помещают в термостат и медленно покачивают, чтобы растворы осторожно перемешивались. Время, необходимое для достижения равновесия, зависит от концентрации растворов. Обычно для растворов концентрации выше 1 *м* достаточно 24 *час.*, для более низких концентраций время установления равновесия возрастает и при 0,1 *м* достигает трех-четырех суток. После достижения равновесия чашки повторно взвешивают и вычисляют концентрации растворов хлористого натрия и хлористого калия. Эти растворы имеют равные давления паров и называются «изопиестическими». Растворы могут быть разбавлены, опыт повторен и найдены концентрации другой пары изопиестических растворов. Внесение пятой чашки, содержащей более концентрированный раствор, позволяет получить пару изопиестических растворов с более высокими концентрациями. Можно сделать простое проволочное устройство, прикрепленное к входной трубке эксикатора таким образом, что в конце опыта крышки чашек могли быть закрыты перед впуском воздуха в эксикатор. Это помогает уменьшить ошибку, связанную с испарением растворов или попаданием загрязнений. Можно также путем небольшого видоизменения прибора [6] вносить раствор без контакта с воздухом. В этом случае доступно измерение с такими электролитами, как хлористое железо, которое легко окисляется при контакте с атмосферой. Описанная аппаратура была видоизменена таким образом, что ее можно было использовать для микроопределений молекулярных весов с навесками образцов от 3 до 7 *мг* [6а].

Такого рода измерения легче проводить с концентрированными растворами, причем пределом измерения является лишь насыщение одного из растворов. Нижней границей концентрационной шкалы является примерно 0,1 *м* раствор, хотя при соблюдении особых предосторожностей Гордон [7] использовал этот метод вплоть до концентраций около 0,03 *м*. Из серии измерений при различных концентрациях можно построить кривую изопиестического отношения в функции моляльности того или иного электролита. Изопиестическое отношение определяется уравнением

$$R = \frac{\nu_B m_B}{\nu_C m_C}, \tag{8.1}$$

где m_B — моляльность электролита B в растворе X, а m_C — моляльность электролита C в растворе Y. B является стандартным электролитом, давления пара растворов которого хорошо известны в требуемой области концентраций. Обычно удобно строить график R в функции m_C. Условие равенства давлений пара дается уравнением

$$\nu_B m_B \varphi_B = \nu_C m_C \varphi_C$$

или

$$\varphi_C = R\varphi_B. \tag{8.2}$$

Таким образом, φ_C может быть вычислено при известных R и φ_B.

Точность метода, таким образом, зависит от двух факторов: а) R зависит от точности взвешивания чашек и может быть легко измерено с точностью 0,1%; при определенных предосторожностях эта ошибка может быть уменьшена; б) полагая, что φ_B известно также с точностью 0,1% (к этому вопросу нам придется вернуться дальше), φ_C может быть определено с той же степенью точности.

По величине φ_C может быть вычислен коэффициент активности γ_C при помощи несколько видоизмененного уравнения Гиббса — Дюгема [8], например, по уравнению (2.27):

$$-\ln \gamma_C = h_C + \int_0^{m_C} h_C \mathrm{d} \ln m_C, \tag{8.3}$$

где $h_C = (1 - \varphi_C)$. Во многих случаях могут быть использованы различные формы интегралов, например, $2\int (h_C/\sqrt{m_C})\,\mathrm{d}\sqrt{m_C}$ или $\int (h_C/m_C)\,\mathrm{d}m_C$. Если известны коэффициенты активности стандартного электролита, то можно применить другой метод вычисления, а именно:

$$-55{,}51 \mathrm{d} \ln a_w = \nu_B m_B \mathrm{d} \ln m_B \gamma_B = \nu_C m_C \mathrm{d} \ln m_C \gamma_C,$$

где индекс B относится к стандартному электролиту, а индекс C — к электролиту, для которого определяют коэффициенты активности.

Тогда:

$$\nu_B m_B \mathrm{d} \ln \gamma_B + \nu_B m_B \mathrm{d} \ln m_B = \nu_C m_C \mathrm{d} \ln \gamma_C + \nu_C m_C \mathrm{d} \ln m_C,$$

$$\mathrm{d} \ln \gamma_C + \mathrm{d} \ln m_C = R \mathrm{d} \ln \gamma_B + R \mathrm{d} \ln m_B =$$
$$= \mathrm{d} \ln \gamma_B + \mathrm{d} \ln m_B + (R-1) \mathrm{d} \ln \gamma_B m_B$$

и

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_B + \int_0^{m_B} \mathrm{d} \ln m_B/m_C + \int_0^{m_B} (R-1) \mathrm{d} \ln \gamma_B m_B,$$

откуда получается, так как

$$\lim_{m_B \to 0} m_B/m_C = \nu_C/\nu_B,$$

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_B + \ln R + 2 \int_0^{m_B} \frac{R-1}{\sqrt{a_B}} \mathrm{d} \sqrt{a_B}. \tag{8.4}$$

Последний член может быть вычислен или графически, или по таблицам, причем эквивалентная форма $\int [(R-1)/a_B] \, \mathrm{d} a_B$ несколько легче для численного интегрирования, особенно в случае очень концентрированных растворов. Изопиестические измерения обычно не проводят с растворами, имеющими концентрацию ниже 0,1 *м*. Для многих 1-1-электролитов кривая, используемая для вычисления интеграла в уравнении (8.4), может быть экстраполирована на нулевую концентрацию достаточно надежно при условии, что стандартная соль B является также 1-1-электролитом. В таких случаях этот метод дает абсолютные величины γ_C, т. е. величины по отношению к $\gamma_C = 1$ при $m = 0$. Для электролитов более высоких типов валентности, однако, экстраполяция более сложна и менее надежна, так как кривая зависимости R от m часто имеет минимум, расположенный за нижним пределом экспериментальных измерений 0,1 *м*. Было предложено много методов вычисления γ при концентрации 0,1 *м*. Гуггенгейм и Стокс [8а] в 1958 г. предложили метод для 2-1- и 1-2-электролитов, основанный на том обстоятельстве, что изопиестический метод дает абсолютные величины осмотических коэффициентов φ. Если γ дается выражением Дебая — Хюккеля (которое предполагается справедливым до концентраций, по крайней мере, 0,3 *м*), то

$$-\ln \gamma = \frac{\alpha \sqrt{m}}{1 + \beta \sqrt{m}} - 2bm; \tag{8.4a}$$

соответствующее выражение для φ имеет вид

$$\varphi = 1 - \frac{\alpha \sqrt{m}}{3} \sigma(\beta \sqrt{m}) + bm \tag{8.4b}$$

(см. стр. 54). Функция

$$\varphi^0 = 1 - \frac{\alpha \sqrt{m}}{3} \sigma(\beta \sqrt{m})$$

табулирована для нескольких величин параметра в приложении 2.3. Величина β выбрана таким образом, что разность $(\varphi - \varphi^0)$ прямо пропорциональна m для m от 0,1 до 0,3, причем коэффициентом пропорциональности является другой параметр b. Подстановка этих параметров в уравнение (8.4a) для $m = 0{,}1$ дает искомую величину $\gamma_{0,1}$. Величины γ для 2 1- и 1-2-электролитов, приведенные в приложении 8.10, были вычислены по этому новому методу во всех случаях, когда это было практически приемлемо.

Измерение давления пара методом «битермического равновесия»

Мы уже отмечали, что если два раствора связаны пространством, по которому может переходить пар, но термически изолированы, то устанавливается стационарное состояние, при котором первоначальная разница в давлении пара между двумя растворами компенсируется возникающей разностью температур. Стокс [9] описал метод, который основан, по существу, на этом принципе. Вода, находящаяся при постоянной температуре t, через пар контактирует с раствором при 25°. Перегонка воды продолжается до тех пор, пока концентрация раствора станет такой, что его давление пара при 25° будет равно давлению пара воды при более низкой температуре t. Поскольку давление пара воды при t известно, то после анализа раствора по достижении стационарного состояния получаем давление пара раствора известной концентрации при 25°. Так, было найдено, что с водой при температуре, на 9,972° ниже, чем раствор едкого натра при 25°, изменение концентрации последнего продолжается до тех пор, пока раствор не превратится в 9,150 *м*. Давление пара воды при 25° равно 23,753 *мм*, а при 15,028° равно 12,807 *мм*, откуда следует, что активность воды этого раствора равна 12,807/23,753 = 0,5391. Если разность температур равна 9,977°, давление пара составляет 12,803 *мм* и активность воды раствора соответственно 0,5390, так что для обеспечения точности по активности воды ±0,0002 необходимо поддерживать разность температур между двумя жидкостями с точностью $\pm 0{,}005°$. Прибор, использованный Стоксом, показан на рис. 8.2. Медные колпаки *A* припаяны к латунным кольцам *B*, нижние поверхности которых обточены и тщательно пришлифованы к гладким медным плитам *C*. Получившиеся «колокола» соединены тонкостенной медной трубкой *D* так, чтобы каждую часть можно было поместить в отдельный термостат. Горизонтальная часть соединительной трубки имеет боковой отвод для создания вакуума и ручку *L* для покачивания прибора. Внутренняя поверхность прибора покрыта толстым слоем серебра. Термостаты имеют

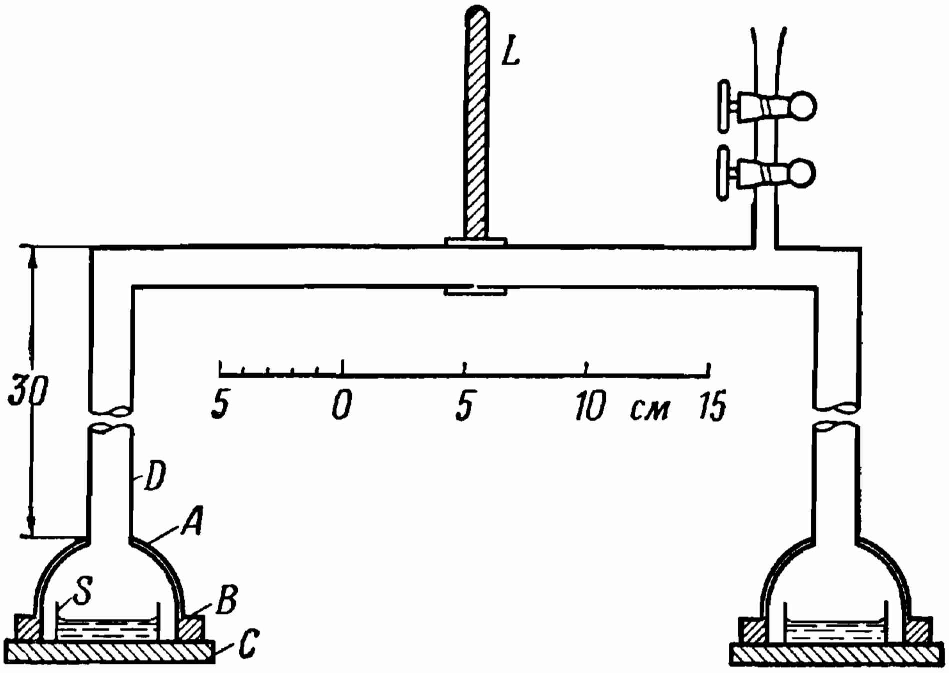


Рис. 8.2. Взят из работы Стокса [9].

специальные терморегуляторы [10], предназначенные для контроля температуры с точностью $\pm 0{,}001°$. Разность температур между двумя термостатами измеряют многоспайной термопарой медь — константан из 100 спаев. В начале опыта серебряную чашку, такую же, как и в изопиестическом методе, содержащую раствор, помещают на одну из плит *C*, тогда как чашку с водой помещают на другую плиту. Края «колоколов» смазывают вакуумной смазкой и прибор откачивают в течение часа форвакуумным насосом после предварительной десятиминутной откачки водоструйным насосом, соединенным с установкой через защитную колонку с пятиокисью фосфора. Прибор нужно выдерживать в термостате при слабом покачивании минимум 24 часа, после чего впускают воздух и раствор вынимают для анализа. Этот метод позволяет достигнуть высокой точности, но он очень громоздок. Метод был разработан для того, чтобы сделать возможным выбор между двумя сериями данных по давлению пара серной кислоты, одна из которых была получена статическим манометрическим методом Шенкманом и Гордоном [2], а другая — из измерений электродвижущих сил Харнедом и Хеймером [11]. Независимые измерения по методу битермического равновесия привели к принятию стандартных величин по давлению пара растворов серной кислоты, причем полученные вновь результаты находились в близком согласии с данными Шенкмана и Гордона. Эти результаты были использованы в качестве стандарта для измерений изопиестическим методом многочисленных концентрированных растворов электролитов.

Понижение точки замерзания

Условием существования льда в равновесии с чистой жидкой водой при температуре замерзания T_0 является равенство моляльных свободных энергий каждой фазы:

$$\overline{G}_{\text{лёд}\,(T_0)} = \overline{G}^0_{A\,(T_0)}.$$

Раствор имеет более низкую точку замерзания, T_F (мы рассматриваем системы, которые при замерзании не образуют твердых растворов). Тогда условие равновесия выражается в виде

$$\overline{G}_{\text{лёд}\,(T_F)} = \overline{G}_{A(T_F)} = \overline{G}^0_{A\,(T_F)} + \boldsymbol{R}T_F \ln a_A;$$

разность

$$\left[\overline{G}^0_{A\,(T_F)} - \overline{G}_{\text{лёд}\,(T_F)}\right]$$

равна увеличению свободной энергии при плавлении одного моля льда с образованием чистой жидкой воды при температуре T_F. Назовем эту величину $\Delta\overline{G}_{T_F}$; она является функцией от T. Из уравнения Гиббса — Гельмгольца

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\overline{G}}{T}\right) = -\frac{\overline{L}}{T^2},$$

где $\overline{L}$ — скрытая теплота плавления моля льда, следует, что

$$-\boldsymbol{R}\ln a_A = \frac{\Delta\overline{G}_{T_F}}{T_F} = -\int_{T_0}^{T_F} \frac{\overline{L}}{T^2}\,\mathrm{d}T,$$

отсюда $\Delta\overline{G} = 0$ при T_0.

Скрытая теплота плавления может быть записана как функция температуры:

$$\overline{L} = \overline{L}_0 + \overline{J}(T_F - T_0),$$

где $\overline{L}_0$ — скрытая теплота плавления при T_0, $\overline{J}$ — разность моляльных теплоемкостей жидкой воды и льда. В большинстве случаев можно предположить, что $\bar{J}$ не зависит от температуры, тогда:

$$-\ln a_A = \frac{1}{R}(\bar{L}_0 - \bar{J}T_0)\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\bar{J}}{R}\ln\frac{T_0}{T_F}. \quad (8.5)$$

Удобно исключить T_F введением величины понижения точки замерзания, $\theta = (T_0 - T_F)$, тогда (8.5) переходит в уравнение

$$-\ln a_A = \frac{\bar{L}_0}{RT_0^2}\theta + \left[\frac{\bar{L}_0}{RT_0} - \frac{\bar{J}}{2R}\right]\frac{\theta^2}{T_0^2}. \quad (8.6)$$

При 0° скрытая теплота плавления льда равна 1435,5 *кал · моль*$^{-1}$, в то время как теплоемкости льда и жидкой воды равны соответственно 0,5026 и 1,0081 *кал · град*$^{-1}$ · *г*$^{-1}$ [11а]. Для водных растворов уравнение (8.6) имеет вид

$$-\lg a_A = 0{,}004207\theta + 2{,}1 \cdot 10^{-6}\theta^2.$$

Для получения этого приближения было использовано разложение по степеням θ/T_0 и взяты члены лишь до второй степени θ/T_0. В очень точных работах необходимо рассмотрение членов более высокой степени, но, если это делается, требуется, кроме того, учесть возможное изменение $\bar{J}$ с температурой. Активность воды a_A, получаемая по этой формуле, соответствует, конечно, температуре T_F. Один из способов вычисления a_A, который особенно удобен для концентрированных растворов, состоит в следующем. Известны величины давления пара льда и переохлажденной жидкой воды при различных температурах ниже 0°. Тогда, поскольку при температуре T_F раствор находится в равновесии со льдом, его давление пара равно $p_{\text{лёд}}$, и активность воды в растворе, таким образом, равна

$$a_A(T_F) = p_{\text{лед}\,(T_F)}/p_{\text{вода}\,(T_F)}.$$

Например, если точка замерзания раствора равна —10°, активность воды в нем при —10° равна a_A = 1 950/2,149 = = 0,9074.

Когда раствор становится более разбавленным,

$$a_A \to N_A \quad (N_A = 1 - \nu N_B) \quad \text{и} \quad -\ln a_A \approx \nu N_B,$$

так что мы можем написать:

$$\lim_{m \to 0}\left(\frac{\theta}{m}\right) = \nu\frac{RT_0^2}{\bar{L}_0}\frac{W_A}{1000} = \nu\lambda. \quad (8.7)$$

Величина $\lambda = \frac{RT_0^2 W_A}{1000\overline{L}_0}$ называется моляльным понижением точки замерзания. Для воды эта величина равна 1,860.

Вычисление коэффициентов активности из данных по точкам замерзания

Если a_A не зависит от температуры, то вычисление коэффициента активности растворенного вещества несложно, так как по уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$\mathrm{d}\ln a_B = \frac{1000\overline{L}_0}{W_A R T_0^2} \cdot \frac{\mathrm{d}\theta}{m} + \frac{2000}{W_A R T_0^2}\left[\frac{\overline{L}_0}{T_0} - \frac{\overline{J}}{2}\right]\frac{\theta\,\mathrm{d}\theta}{m} = \frac{\mathrm{d}\theta}{\lambda m} + \xi\,\frac{\theta\,\mathrm{d}\overline{\theta}}{m},$$

где ξ — некоторый параметр, не зависящий от θ. Относительные величины этих членов можно оценить, подставив значения соответствующих величин для воды как растворителя, что дает: $\xi = 0{,}00054$ при $\lambda = 1{,}860$, так что первый член, несомненно, является наиболее значительным *. Интегрирование облегчается введением функции [11a] вида

$$j = 1 - \frac{\theta}{\nu m \lambda}.$$

Тогда:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\nu m\lambda} = -\,\mathrm{d}j + (1 - j)\,\mathrm{d}\ln m,$$

$$\mathrm{d}\ln\gamma = -\,\mathrm{d}j - j\,\mathrm{d}\ln m + \xi\,\frac{\theta\,\mathrm{d}\theta}{\nu m},$$

$$-\ln\gamma = j + \int_0^m j\,\mathrm{d}\ln m - \xi\int_0^\theta \frac{\theta\,\mathrm{d}\theta}{\nu m}. \qquad (8.8)$$

Последний член эквивалентен $\xi\lambda\int_0^\theta (1 - j)\,\mathrm{d}\theta$, причем интегрирование выполняется в интервале θ, соответствующем интервалу m от нуля до соответствующей моляльности. Поэтому функция j используется в основном таким же способом, как и функция h при вычислении результатов измерения давления пара. В действительности эти функции идентичны, если член с ξ равен нулю. По крайней мере для большинства 1-1-электролитов этот член с ξ дает вклад лишь в несколько единиц в четвертом десятичном знаке $\lg\gamma$.

* Параметр ξ очень чувствителен к выбранным значениям для теплоемкостей льда и жидкой воды. Мы использовали данные Вашбёрна, приведенные в работе Дорсея [11a].

В табл. 8.1 приведены вычисления коэффициентов активности хлорида натрия по измерениям точек замерзания [12].

Таблица 8.1

Вычисление коэффициентов активности хлорида натрия в точке замерзания

m	j	Первый член	Второй член	Третий член	$-\lg \gamma$
0,1	0,0663	0,0288	0,0753	0,0002	0,1039
0,2	0,0785	0,0341	0,0971	0,0003	0,1309
0,3	0,0843	0,0366	0,1114	0,0004	0,1476
0,4	0,0876	0,0380	0,1222	0,0006	0,1596
0,5	0,0895	0,0389	0,1308	0,0007	0,1690
0,6	0,0904	0,0393	0,1380	0,0009	0,1764
0,7	0,0907	0,0394	0,1442	0,0010	0,1824
0,8	0,0902	0,0392	0,1491	0,0011	0,1872
0,9	0,0896	0,0389	0,1539	0,0013	0,1915
1,0	0,0884	0,0384	0,1578	0,0014	0,1948

Первый член $= 0{,}4343j$; второй член $= \int_0^m j \, d \lg m$.

Третий член $= 0{,}4343\xi \int_0^\theta \frac{\theta \, d\theta}{\nu m}$.

Из этой таблицы можно видеть, что третий член довольно незначителен, и преобладает именно второй член. Основное внимание, таким образом, должно быть направлено на табличное или графическое вычисление этого интеграла, особенно в области низких концентраций. Уравнение (8.6) для водных растворов записывается в виде

$$\nu m\lambda\varphi = \left(1 + 4{,}9 \cdot 10^{-4}\theta\right)\theta,$$

и тогда, используя метод, аналогичный описанному на стр. 217, получаем

$$\left(1 + 4{,}9 \cdot 10^{-4}\theta\right)\theta - \nu\lambda m\varphi^0 = \nu\lambda b m^2.$$

Следовательно, график левой части уравнения в функции m^2 должен дать прямую линию, по наклону которой определяют параметр b, и отсюда — коэффициент активности при концентрации 0,1 *м* по уравнению, аналогичному (8.4а). Гуггенгейм и Тюржен проделали такие вычисления для ряда 1-1-электролитов с $\beta = 1$ в уравнении (8.46).

Вычисление коэффициентов активности при температурах, отличных от точки замерзания

Если, как это бывает обычно, a_A изменяется с температурой, поправка при переходе от точки замерзания T_F к некоторой температуре T_S представляет более сложную задачу. Часто бывает необходимо вычисление коэффициентов активности при $T_S = 298{,}16°$ K, поскольку при этой температуре чаще всего производят измерения другими методами. Для этой цели напишем уравнение

$$\overline{L}_A = \overline{L}_{A\,(T_S)} + \overline{J}_A (T - T_S),$$

где $\overline{L}_A$ — относительное парциальное моляльное теплосодержание при переменной температуре T, $\overline{L}_{A\,(T_S)}$ — та же самая величина при фиксированной температуре T_S и J_A — относительная парциальная моляльная теплоемкость растворителя, которую обычно принимают независящей от температуры. $\overline{L}_A$ и $\overline{J}_A$ должны быть отличны от членов $\overline{L}_0$ и $\overline{J}$, которыми пользовались в прежних вычислениях. В отличие от скрытой теплоты плавления $\overline{L}_A$ и $\overline{J}_A$ являются парциальными моляльными свойствами раствора и зависят от концентрации. По уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right) = -\frac{\overline{L}_A}{RT^2}; \tag{2.34}$$

отсюда:

$$\ln \frac{a_{A\,(T_S)}}{a_{A\,(T_F)}} = -\int_{T_F}^{T_S} \frac{\overline{L}_A}{RT^2}\, dT =$$

$$= -\overline{L}_{A\,(T_S)} \left(\frac{T_S - T_F}{RT_S T_F}\right) + \overline{J}_A \left(\frac{T_S}{R} \cdot \frac{T_S - T_F}{T_S T_F} - \frac{1}{R} \ln \frac{T_S}{T_F}\right)$$

или

$$\lg \frac{a_{A\,(T_S)}}{a_{A\,(T_S)}} = -\overline{L}_{A\,(T_S)}\, y + \overline{J}_A z = x_A,$$

где

$$y = \frac{T_S - T_F}{2{,}303 R T_S T_F} \quad \text{и} \quad z = T_S y - \frac{1}{R} \lg \frac{T_S}{T_F}.$$

Функции y и z были табулированы для некоторого интервала величин T_F [11b, 14], так что вычисление $a_{A\,(T_S)}$, например, при 25°, из той же величины в точке замерзания нетрудно. Поскольку

$$\nu m \partial \ln \frac{\gamma_{T_S}}{\gamma_{T_F}} = -\frac{1000}{W_A} \partial \ln \frac{a_{A(T_S)}}{a_{A(T_F)}},$$

то

$$\lg \gamma_{T_S} = \lg \gamma_{T_F} - \frac{1000}{\nu W_A} \int_0^m \frac{\mathrm{d}x}{m}. \qquad (8.9)$$

Интегрирование должно быть выполнено по всей области величин y и z, которая соответствует интервалу моляльности от нуля до той величины, при которой нужно вычислить γ_{T_S}. Величину γ_{T_F} получают методами, описанными выше. Уравнение (8.9) можно легко преобразовать в следующее:

$$\lg \gamma_{T_S} = \lg \gamma_{T_F} + \frac{x_B}{\nu},$$

где x_B определяется через относительные парциальные моляльные теплосодержание и теплоемкость растворенного вещества:

$$x_B = -\bar{L}_B y + \bar{J}_B z.$$

Это можно проиллюстрировать на примере хлорида натрия (табл. 8.2), коэффициенты активности которого были определены в точке замерзания Скэтчардом и Прентисом.

Таблица 8.2

Вычисление коэффициентов активности хлорида натрия при 25° из данных по точкам замерзания [a]

m	$-\lg \gamma_{T_F}$	$\bar{L}_B$	$\bar{J}_B$	$y\bar{L}_B$	$z\bar{J}_B$	$-\lg \gamma_{25°}$
0,1	0,1039	102	5,0	0,0069	0,0055	0,1051
0,2	0,1309	90	7,0	0,0062	0,0064	0,1308
0,3	0,1476	62	8,7	0,0043	0,0082	0,1456
0,4	0,1596	28	10,0	0,0020	0,0097	0,1557
0,5	0,1690	—10	11,1	—0,0007	0,0111	0,1631
0,6	0,1764	—48	12,2	—0,0035	0,0124	0,1684
0,7	0,1824	—85	13,2	—0,0063	0,0139	0,1723
0,8	0,1872	—120	14,1	—0,0090	0,0152	0,1751
0,9	0,1915	—156	14,9	—0,0119	0,0164	0,1773
1,0	0,1948	—188	15,8	—0,0145	0,0179	0,1786

[a] Данные по теплосодержанию и теплоемкости взяты из работы Гульбрансена и Робинсона, J. Am. chem. Soc., 56, 2637 (1934); интерполированные данные по теплосодержанию приведены в монографии Харнеда и Оуэна [14], стр. 502—504; данные по теплоемкости описываются уравнением $\bar{J}_B = 15{,}8\sqrt{m}$.

Определение точек замерзания с требуемой точностью довольно сложно. Уравнение (8.8) показывает, что если $\lg \gamma$ должен быть определен с точностью 0,0001, то j должно быть известно с точностью 0,0002. Для достижения этого при концентрации 1 *м* нужно измерить понижение точки замерзания с точностью $\pm 0{,}0007°$. Допустимая ошибка измерения уменьшается пропорционально моляльности. Скэтчард после тщательного изучения точности измерений, достигаемой при помощи современной техники с термопарами, пришел к выводу, что понижения точек замерзания могут быть измерены с точностью примерно 0,00002° и что концентрация 0,001 *м* является примерно самым низким пределом, при котором целесообразно проводить измерения. Так, при концентрации 1 *м* термометрические ошибки незначительны, но при 0,001 *м* ошибка $2 \cdot 10^{-5}$ в измерении температуры соответствует ошибке около 0,005 в j и примерно 0,002 в $\lg \gamma$. Таким образом, успешные измерения требуют высококвалифицированной экспериментальной работы. Скэтчард и сотрудники получили ценные результаты для 26 солей. Их результаты даны в приложении 8.7 в виде величин коэффициентов активности, приводимых до третьей значащей цифры. В оригинальных статьях значения $\lg \gamma$ приведены до четвертой значащей цифры. Ими следует пользоваться, если требуются данные по коэффициентам активности с точностью до четвертого знака.

В работе Скэтчарда и сотрудников определялись разности между температурой льда в равновесии с чистой водой и льдом в равновесии с раствором. Использовали два позолоченных серебряных контейнера диаметром 8 *см* и высотой 20 *см*. Контейнеры разделены на три части: центральная часть шириной 4 *см*, а две наружные — более узкие. В центральной части находился лед, и под действием давления исследуемый раствор передавливали через него из каждого из внешних контейнеров. Эти контейнеры помещали в посеребренные сосуды Дьюара для того, чтобы обеспечить по мере возможности адиабатические условия. Поскольку растворимость азота в воде в два раза меньше, чем кислорода, растворенный воздух, который обычно оказывает влияние на точку замерзания, удаляли пропусканием через растворы струи азота. Температуру измеряли термоколонкой медь — константан из 48 спаев, а концентрацию раствора после установления равновесия со льдом определяли по удельной электропроводности при 10° последовательными пробами из равновесной смеси.

Повышение точки кипения

Теория этого эффекта во многом сходна с теорией понижения точки замерзания, однако моляльное повышение точки кипения для воды равно только 0,513°, т. е. примерно в четыре раза меньше, чем моляльное понижение точки замерзания. Таким образом, точки кипения должны быть измерены с точностью, примерно в четыре раза превышающей точность измерения точки замерзания, чтобы получить коэффициенты активности с такой же точностью. Кроме того, экспериментальные трудности представляются более значительными. Это не позволяет измерить повышение точек кипения, что могло бы дать весьма полезную информацию при температурах, при которых другие методы неприемлемы. В отличие от точки замерзания точка кипения чрезвычайно чувствительна к давлению, и путем проведения измерений при ряде пониженных давлений можно получить данные в определенном интервале температур. В последнее время этому методу уделяли очень мало внимания. Исключением является выдающийся вклад Смита [15], работы которого могут быть с интересом прочитаны каждым, кто интересуется разработкой такого рода методики. Смит делает заключение, что его результаты согласуются с точностью ±0,0002°, что соответствует точности определения, равной ±0,0001 для осмотического коэффициента NaCl при концентрации 2 *м*, и лишь ±0,004 при концентрации 0,05 *м*. Эти результаты, суммированые в приложении 8.8, были получены для хлорида натрия и бромида калия в области температур от 60 до 100°.

Определение коэффициентов активности из измерения э.д.с. концентрационных цепей без переноса

Если через цепь вида

$$\mathrm{Ag,\ AgCl}\,|\,\mathrm{HCl}\,(m')\,|\,\mathrm{H_2\,(Pt)} - \mathrm{(Pt)\,H_2}\,|\,\mathrm{HCl}\,(m)\,|\,\mathrm{AgCl,\ Ag}$$

пропускать 1 *фарадей* электричества (положительный ток проходит справа налево через потенциометр, соединенный с внешними концами этой цепи), то в ячейке идут следующие реакции:

$$\mathrm{AgCl} + e^- \rightarrow \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl^-}\,(m),$$

$$\frac{1}{2}\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{H^+}\,(m) + e^-,$$

$$\mathrm{H^+}\,(m') + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H_2},$$

$$\mathrm{Ag} + \mathrm{Cl^-}\,(m') \rightarrow \mathrm{AgCl} + e^-.$$

Суммарной реакцией является:

$$HCl\,(m') \rightarrow HCl\,(m),$$

и увеличение свободной энергии равно:

$$\Delta\overline{G} = \overline{G}_{HCl\,(m)} - \overline{G}_{HCl\,(m')} = 2\boldsymbol{R}T \ln \frac{\gamma m}{\gamma' m'},$$

где γ' и γ — средние коэффициенты активности ионов при m' и m соответственно. Обратимая величина э. д. с. этой цепи (в предположении, что газообразный водород находится при одинаковом давлении на каждом электроде) дается формулой

$$E\boldsymbol{F} = -\Delta\overline{G},$$

или

$$E = 2\,\frac{2{,}303\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \lg \frac{\gamma' m'}{\gamma m} = 2k \lg \frac{\gamma' m'}{\gamma m}. \tag{8.10}$$

Выражение 2,303 $\boldsymbol{R}T/F$ фигурирует настолько часто, что его удобно обозначить символом k, который не следует путать с константой Больцмана. Значения 2,303 $\boldsymbol{R}T/F$ даны в приложении 8.1 для температур от 0 до 100°. По уравнению (8.10) можно определить коэффициент активности при одной концентрации относительно другой. На практике оказалось более удобным измерять э. д. с. (E) половины этой цепи:

$$(Pt)\,H_2\,|\,HCl\,(m)\,|\,AgCl,\ Ag.$$

Пусть E^0 — стандартная э. д. с. цепи

$$(Pt)\,H_2\,|\,HCl\,|\,AgCl,\ Ag,$$

в которой активность кислоты равна единице (стандартное состояние). Тогда

$$E = E^0 - 2k \lg \gamma m, \tag{8.11}$$

и задача сводится лишь к определению стандартной э. д. с. E^0. Самый простой метод решения этой задачи состоит в построении графика величины $E' = [E + 2k \lg m]$ относительно некоторой функции концентрации, например корня квадратного. Тогда предельная величина E' при $m \rightarrow 0$ равна E^0. Такого рода экстраполяция показана на рис. 8.3 для э. д. с. аналогичной цепи:

$$H_2\,|\,HCl\,|\,HgCl,\ Hg,$$

для которой недавно Хиллсом и Айвесом [16] выполнены очень тщательные измерения. Нетрудно видеть, что E^0 имеет величину, близкую к 0,2680, но точность измерений в этой работе позволяет получить лучшие результаты, чем величина, полученная при таком методе экстраполяции. Поэтому мы ищем функцию, улучшающую экстраполяцию, и находим (гл. 9), что теория Дебая — Хюккеля дает для коэффициентов активности в очень разбавленных растворах:

$$\lg \gamma \approx -A\sqrt{(md_0)},$$

где $A \approx 0{,}5$ *моль*$^{-1/2} \cdot$*л*$^{1/2}$. В это выражение входит и плотность воды d_0, поскольку теория Дебая — Хюккеля дает коэффициенты активности, выраженные через молярности (или,

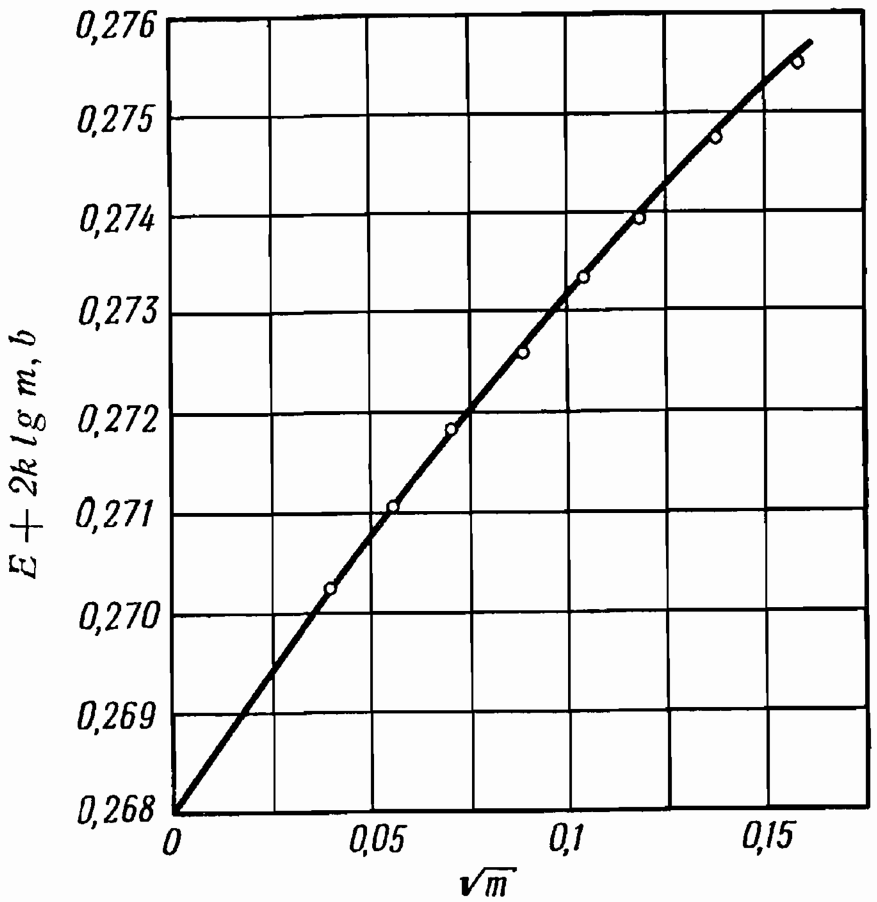


Рис. 8.3. Экстраполяция для вычисления E^0 цепи $H_2 \mid HCl \mid HgCl, Hg$.

точнее, коэффициенты активности в шкале мольных долей, но в разбавленных растворах различие незначительно). Тогда можно написать:

$$E' = E + 2k \lg m - 2kA\sqrt{(md_0)}$$

и построить график этой величины в функции моляльности (нижняя кривая рис. 8.4). В пределах той же самой области концентраций новая экстраполяционная функция охватывает теперь интервал лишь 0,002 *в* по сравнению с 0,007 *в* на рис. 8.3. Этот способ иногда называют методом Хичкока [17]. Абсциссой на рис. 8.3 является $\sqrt{m}$, а на рис. 8.4 — m, поскольку член с $\sqrt{m}$ включен в экстраполяционную функцию, а отклонения от уравнения Дебая — Хюккеля должны быть приблизительно пропорциональны m.

Экстраполяцию можно еще облегчить, используя более полную форму уравнения Дебая — Хюккеля, соответствующего уравнению (9.7):

$$\lg \gamma \approx -\frac{A\sqrt{(md_0)}}{1+Ba\sqrt{(md_0)}},$$

т. е. мы строим график величины

$$E' = E + 2k\lg m - 2kA\sqrt{(md_0)}/[1+Ba\sqrt{(md_0)}]$$

в функции моляльности, выбрав при этом приемлемую величину a (средний диаметр ионов). Этот способ представлен

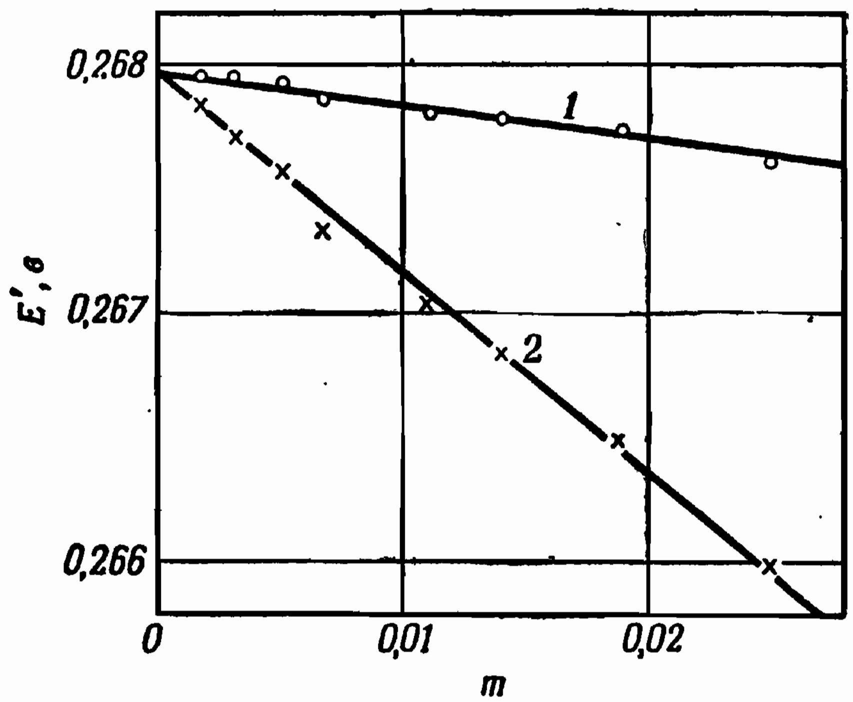


Рис. 8.4. Экстраполяция для вычисления E° цепи H_2 | HCl | HgCl, Hg.

1 — член уравнения Дебая — Хюккеля = $= 0{,}06007\sqrt{m}/(1+1{,}310\sqrt{m})$; *2* — член уравнения Дебая — Хюккеля $= 0{,}06007\sqrt{m}$.

верхней кривой рис. 8.4 при использовании $a = 4$ Å. Теперь эта функция распространяется на область лишь 0,0003 *в* и, без сомнения, эту область можно еще уменьшить, если использовать несколько большую величину a. Если это сделано, то легко провести экстраполяцию, что приводит к $E^0 = 0{,}26796$ *в*. Поскольку известно E^0, достаточно знать измеренную э. д. с. при данной моляльности, чтобы сразу получить коэффициент активности при этой моляльности по уравнению (8.11).

По э. д. с. цепи $H_2|HCl|AgCl, Ag$ были выполнены обширные измерения [18], которые охватывают область концентраций от 0,003 до 4 *м* и область температур от 0 до 90°. В другой работе [19] эти измерения были продолжены до концентрации примерно 16 *м* в области температур от 0 до 50°. Аналогичная цепь

$$H_2 | HBr | AgBr, Ag$$

была измерена [20] для концентраций от 0,0001 до 0,004 *м* при 25° и между 0,001 и 1 *м* в области температур от 0 до 60°, что позволяет вычислить коэффициенты активности бромистоводородной кислоты [21]. Кроме того, была произведена независимая проверка [22] стандартной э. д. с. цепи.

Другой метод определения стандартной э. д. с. цепи принадлежит Оуэну [23]. В гл. 12 будет показано, что э. д. с. цепи E_1:

$$H_2 | HA(m), NaA(m), KCl(m) | AgCl, Ag, \qquad \text{цепь I}$$

где HA — очень слабая кислота (в этой работе — борная кислота) и, для простоты, моляльности трех компонентов положены равными друг другу, равна:

$$E_1 = E^0_{HCl} - k \lg K - k \lg \frac{\gamma_{Cl^-} \gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} - k \lg m,$$

где K — константа диссоциации кислоты, γ_{Cl^-}, γ_{A^-} — ионные коэффициенты активности и γ_{HA} — коэффициент активности недиссоциированной кислоты. Цепи такого типа были широко использованы для определения констант диссоциации слабых кислот, если известна стандартная э. д. с. E^0_{HCl} цепи

$$H_2 | HCl | AgCl, Ag.$$

Это можно проделать и в обратном порядке. Если известно K, то цепь $H_2|HCl|AgCl, Ag$ можно использовать для определения E^0_{HCl}. Эта стандартная э. д. с. уже хорошо известна, но стандартная э. д. с. цепи, содержащей иодистоводородную кислоту, не определена, так что цепь

$$H_2 | HA(m), NaA(m), KJ(m) | AgJ, Ag | \qquad \text{цепь II}$$

где последний член с коэффициентами активности может несколько отличаться от члена с коэффициентами активности в первой цепи, может быть измерена при ряде значений m, и величина $E + k \lg (mK)$, экстраполированная на бесконечное разбавление, дает E^0_{HJ}.

Еще легче сделать параллельные измерения обеих цепей I и II вместе, тогда:

$$E_1 - E_2 = E^0_{\text{HCl}} - E^0_{\text{HJ}}.$$

Это уравнение точно, если можно пренебречь небольшой разностью членов с коэффициентами активности при достаточно низких концентрациях. Например, при $m = 0{,}003$ этот член меньше 0,01 *мв*, т. е. лежит за пределами экспериментальной ошибки. Таким образом, измерения производят в растворах, достаточно разбавленных, чтобы пренебречь членом с коэффициентами активности, но все же в буферном растворе такой концентрации, чтобы получить устойчивые потенциалы.

Использование проточных амальгамных цепей типа

$$\text{Ag, AgX} \mid \text{MX}(m') \mid \text{M}_x\text{Hg} \mid \text{MX}(m) \mid \text{AgX, Ag}$$

позволило определить коэффициенты активности ряда галогенидов щелочных металлов. В числе других солей были изучены хлорид лития [24], хлорид натрия [27], хлорид калия [28], хлорид цезия [26], бромид лития [24], бромид натрия [29], бромид калия [24], иодид натрия [25] и иодид калия [25].

Сочетание водородных и амальгамных электродов

$$(\text{Pt})\,\text{H}_2 \mid \text{MOH}(m') \mid \text{M}_x\text{Hg} \mid \text{MOH}(m) \mid \text{H}_2\,(\text{Pt})$$

дает коэффициенты активности гидроокисей. Теория такой цепи несколько сложнее, поскольку растворитель принимает участие в суммарной реакции

$$\text{MOH}(m') + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH}(m) + \text{H}_2\text{O},$$

причем вода левой части уравнения исчезает из правой половины цепи и вновь появляется в левой части. Поэтому должно быть учтено изменение активности воды, так что

$$E = 2k \lg \frac{\gamma' m'}{\gamma m} + k \lg \frac{a_w}{a'_w}.$$

На стр. 234—235 рассмотрены общие вопросы, касающиеся цепей, в которых растворитель участвует в суммарной реакции. Для цепей такого типа в качестве электролитов были использованы гидроокиси лития [30], натрия [31] калия [32, 33] и цезия [26].

Если электролит многовалентен, должно быть принято во внимание, что ионы имеют многократные заряды. Например, была измерена [34] э. д. с. следующей цепи:

$$\text{In} \mid \text{In}_2(\text{SO}_4)_3(m) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4,\ \text{Hg}.$$

Обратимая работа цепи обусловлена реакциями

$$2\mathrm{In} \to 2\mathrm{In}^{3+} + 6e^-,$$

$$3\mathrm{Hg_2SO_4} + 6e^- \to 6\mathrm{Hg} + 3\mathrm{SO_4^{2-}}.$$

Электрическая работа на моль сульфата индия должна быть $6EF$, и

$$E = E^0 - \frac{RT}{6F}\ln a_{\mathrm{In_2(SO_4)_3}} = E^0 - \frac{5RT}{6F}\ln\sqrt[5]{108}\, m\gamma_\pm,$$

так как

$$a_{\mathrm{In_2(SO_4)_3}} = \gamma^2_{\mathrm{In}}\gamma^3_{\mathrm{SO_4}} m^2_{\mathrm{In}} m^3_{\mathrm{SO_4}} = \gamma^5_\pm (2m)^2 (3m)^3 = 108 m^5 \gamma^5_\pm,$$

где $\gamma_\pm$ — средний ионный коэффициент активности. В общем для электролита, диссоциирующего на ν_1 положительных и ν_2 отрицательных ионов, где $\nu_1 + \nu_2 = \nu$, у электродов на каждую реагирующую молекулу приходится n электронов и m — стехиометрическая моляльность электролита:

$$E = E^0 - \frac{\nu RT}{nF}\ln\left[\left(\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2}\right)^{1/\nu} m\gamma_\pm\right].$$

Следующие две цепи:

амальгама цинка $|\mathrm{ZnSO_4}|\mathrm{Hg_2SO_4}, \mathrm{Hg}$,

амальгама кадмия $|\mathrm{CdSO_4}|\mathrm{Hg_2SO_4}, \mathrm{Hg}$

служат примерами систем, которые дают воспроизводимые потенциалы, устойчивые в течение длительного промежутка времени. Если взять насыщенные амальгамы и растворы, то получим известные стандартные элементы Кларка и Вестона. Первая цепь была измерена [35] просто в некоторой области концентраций, тогда как один из вариантов второй цепи

$$\mathrm{Cd}_x\mathrm{Hg}|\mathrm{CdSO_4}|\mathrm{PbSO_4}, \mathrm{Pb}_x\mathrm{Hg}$$

был использован для определения коэффициента активности сульфата кадмия. Хлориды, бромиды и иодиды как цинка, так и кадмия были изучены с использованием сочетания цинковых или кадмиевых амальгамных электродов с соответствующими галогеносеребряными электродами [37]. Бариевый амальгамный электрод, по-видимому, удовлетворительно работает в растворах хлорида бария [38] или гидроокиси бария [39], а стронциевый амальгамный электрод — в растворах хлорида стронция [40]. Остается под сомнением, дает ли кальциевый амальгамный электрод истинные обратимые потенциалы. Для определения коэффициента активности сульфата натрия пригодна следующая цепь [41]:

$$Na_xHg \mid Na_2SO_4 \mid PbSO_4,\ Pb_xHg;$$

аналогичные цепи были использованы для сульфатов лития и калия [42]. В заключение следует отметить две цепи [11, 43]:

$$(Pt)\,H_2 \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4,\ Hg,$$

$$(Pt)\,H_2 \mid H_2SO_4 \mid PbSO_4,\ PbO_2\,(Pt),$$

которые дают коэффициент активности серной кислоты. В последней цепи имеет место реакция:

$$H_2 + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O.$$

Поэтому формула для э. д. с. цепи включает член, зависящий от активности воды. Теперь мы можем сделать общее рассмотрение таких цепей [44]. Полная концентрационная цепь может быть записана:

Электрод A | Раствор (m_{cm}) | Электрод B | Раствор (m) | Электрод A

Суммарную реакцию можно представить в виде четырех процессов:

а) Потеря одной молекулы электролита из правой части раствора концентрации m.

б) Приобретение одной молекулы электролита левой частью раствора концентрации m_{cm}.

в) Потеря r молекул воды из левой части раствора.

г) Приобретение r молекул воды правой частью раствора.

Приращение свободной энергии на моль реагирующего электролита равно:

$$\Delta\overline{G} = [\overline{G}_{B(cm)} - \overline{G}_{B(m)}] + r\,[\overline{G}_{w\,(m)} - \overline{G}_{w\,(cm)}],$$

где индекс B относится к растворенному веществу. Если в реакции принимают участие n электронов, то:

$$nEF = -\Delta\overline{G} = [\overline{G}_{B\,(m)} - \overline{G}_{B\,(cm)}] + r\,[\overline{G}_{w\,(cm)} - \overline{G}_{w\,(m)}]$$

или

$$nF\,\mathrm{d}E = \mathrm{d}\overline{G}_{B\,(m)} - r\,\mathrm{d}\overline{G}_{w\,(m)} = RT\,\mathrm{d}\ln a_B - rRT\,\mathrm{d}\ln a_w =$$
$$= -RT\,\frac{55{,}51}{m}\,\mathrm{d}\ln a_w - rRT\,\mathrm{d}\ln a_w = -RT\,\frac{55{,}51 + rm}{m}\,\mathrm{d}\ln a_w.$$

Таким образом,

$$\ln\frac{a_w}{a_{w\,(cm)}} = -\frac{F}{RT}\int\limits_{m\,(cm)}^{m}\left(\frac{nm}{55{,}51 + rm}\right)\mathrm{d}E.$$

Полагая $m' = \frac{nm}{55{,}51 + rm}$,

$$\lg \frac{a_w}{a_{w\,(cm)}} = -\frac{F}{2{,}303RT} \int\limits_{m_{(cm)}}^{m} m'\,\mathrm{d}E.$$

В каждом из до сих пор изученных случаев было найдено, что может быть определена простая функция, удобная для экстраполяции, $x = E + f(m')$, таким способом, чтобы значение x изменялось лишь на несколько милливольт в такой области концентраций, где E изменяется на несколько сотен милливольт. Вид функции $f(m')$ подбирается методом проб. Так, логарифмическая функция, $x = E + a \lg m'$, обычно применима для концентраций ниже 1 *м*, тогда как при более высоких концентрациях более пригодной может оказаться функция вида $x = E + b\sqrt{m'}$ или $x = E + cm'$.

В любом случае:

$$\int m'\,\mathrm{d}E = \int m'\,\mathrm{d}x - \int m'\,[\mathrm{d}f(m')/\mathrm{d}m']\,\mathrm{d}m'.$$

Второй член справа является простым аналитическим интегралом, а первый член может быть получен графическим или табличным интегрированием. Поскольку первый член дает вклад лишь в несколько процентов от общей величины $\int m'\,\mathrm{d}E$, то он легко вычисляется с той точностью, с которой измеряется электродвижущая сила. Такой точности не удается получить, если попытаться прямо интегрировать m' по E или m по $\lg\gamma$. При желании можно использовать уравнение Гиббса — Дюгема для исключения $\overline{G}_w$ вместо $\overline{G}_B$. Тогда коэффициенты активности растворенного вещества можно вычислить без последовательных приближений.

Концентрационные цепи без переноса в неводных растворителях

Было выполнено много измерений э. д. с. цепей, содержащих хлористоводородную кислоту в неводных средах или в смешанных растворителях, одним из компонентов которых была вода. Харнед и сотрудники [45] провели обширное исследование водно-диоксановых смесей, содержавших 82 вес.% диоксана и имеющих диэлектрическую постоянную около 10. Измерения были сделаны также в таких растворителях, как чистый метанол [46, 47], этанол [48—50], муравьиная и уксусная кислоты [51] и в водных растворителях, к которым были добавлены метанол [47, 52], этанол [49, 53, 53а], *н*-пропанол

[54], изопропанол [53, 54а], ацетон [55], глицерин [50, 55а], гликоли [56, 56а], глюкоза [57], фруктоза [57а] или сахароза [58].

Экспериментальные измерения

Для измерения э. д. с. цепи $H_2|HCl|AgCl, Ag$ обычно используют Н-образную ячейку, в одну из вертикальных трубок которой помещен платиновый электрод, омываемый током газообразного водорода. Водород может быть взят из баллона, но в этом случае из него необходимо удалить следы кислорода пропусканием над нагретой медью. Кроме того, водород можно получить электролизом концентрированного раствора гидроокиси натрия. Газ должен проходить через сатуратор, содержащий тот же самый раствор, что и ячейка, так чтобы пропускание газа через ячейку не привело к изменению концентрации вследствие испарения растворителя. Платиновые электроды удобно взять размером $0{,}5 \times 2{,}5$ *см* и покрыть платиновой чернью электролизом в растворе платинохлористоводородной кислоты (рекомендуется раствор, содержащий 0,5 *г* платины в 100 *мл*, и плотность тока 200 *ма/см²* в течение 10 *мин.*). Необходимо уменьшить количество платиновой черни путем кратковременного покрытия в течение, например, минуты, для тех случаев, когда электроды используют в очень разбавленных растворах кислоты, так как электроды с толстым слоем покрытия очень медленно приходят в равновесие в сильно разбавленном растворе.

Нормальные потенциалы, которые приведены в таблицах, относятся к парциальному давлению водорода, равному 1 *атм*. На практике необходимы небольшие поправки, вызванные изменениями барометрического давления и наличием давления пара над раствором в ячейке.

В цепи:

$$H_2\ (\text{давление}\ \overline{P-p})\,|\,HCl\,|\,H_2\ (1\ \textit{атм}),$$

где P — общее давление, а p — давление пара, имеет место следующая реакция:

$$H_2\ (\text{давление}\ \overline{P-p}) \rightarrow H_2\ (1\ \textit{атм}).$$

Изменение свободной энергии на моль равно

$$-\boldsymbol{R}T\ln(\overline{P-p}),$$

так что потенциал цепи равен $\frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln(P-p)$, и наблюдаемый потенциал необходимо исправить вычитанием $^1/_2 k \lg(P-p)$.

При соответствующих предосторожностях стеклянный электрод дает такие же точные результаты, как и водородный. Кэвингтон и Пру [59] использовали цепи с переносом и без переноса для определения точных коэффициентов активности и чисел переноса хлористоводородной, хлорной и азотной кислот. Были выполнены важные исследования свойств стеклянного электрода в водно-метанольных смесях, в результате которого был сделан вывод о том, что точное измерение pH обеспечивается при следующих условиях: а) электрод хранится и находится в равновесии с растворителем такого состава, который используется для измерений pH; б) электрод калибруется буферным раствором в том же самом растворителе и в) вводится небольшая поправка на диффузионный потенциал.

Изучено несколько типов хлоросеребряных электродов. Один из них, который иногда называют типом Кармоди [61], изготовляется из куска платиновой сетки размером около 1 *см*^{2} покрытием серебром при электролизе в растворе аргентоцианида калия. Важно не иметь в растворе избытка цианида калия, как это имеет место для обычных покрытий серебром. Поэтому используется соль, дважды перекристаллизованная из воды. Рекомендуется ток 8 *ма* в течение 8 час. Электрод тщательно промывают несколько дней проточной водой и затем хлорируют в растворе соляной кислоты в течение часа током 3 *ма*. Желательно проводить эти операции с электродами, защищенными от прямого света.

Один из вариантов такого электрода был использован в цепях с переносом [62]. Размеры электрода были значительно уменьшены путем использования платиновой проволоки длиной 1 *см* и диаметром 0,045 *см*. Проволоку покрывали серебром электролитическим током 2—0,5 *ма* в течение 2—6 *час*, причем из раствора для электролиза был удален избыток цианида путем добавления небольших количеств нитрата серебра до появления опалесценции. После промывания электроды хлорировали в 0,1 н. соляной кислоте от получаса до часа током 2 *ма*.

Гюнтельберг [63] использовал спираль из платиновой проволоки, наполненную окисью серебра, причем окись превращалась в металлическое серебро при нагревании до 450—500°, после чего спираль покрывали кристаллическим хлоридом серебра путем упаривания аммиачного раствора хлорида серебра над серной кислотой. В третьем варианте [64] окись превращалась в металлическое серебро описанным выше способом, а слой хлорида образовывался при электролизе в 1 н. растворе соляной кислоты током 2 *ма*/*см*^{2} в течение

2 *час.* При этих операциях желательно избегать использования резиновых пробок, поскольку соединения серы вызывают образование сульфида серебра. Кроме того, желательно удалить из растворов растворенный воздух, особенно при работе с очень разбавленными растворами.

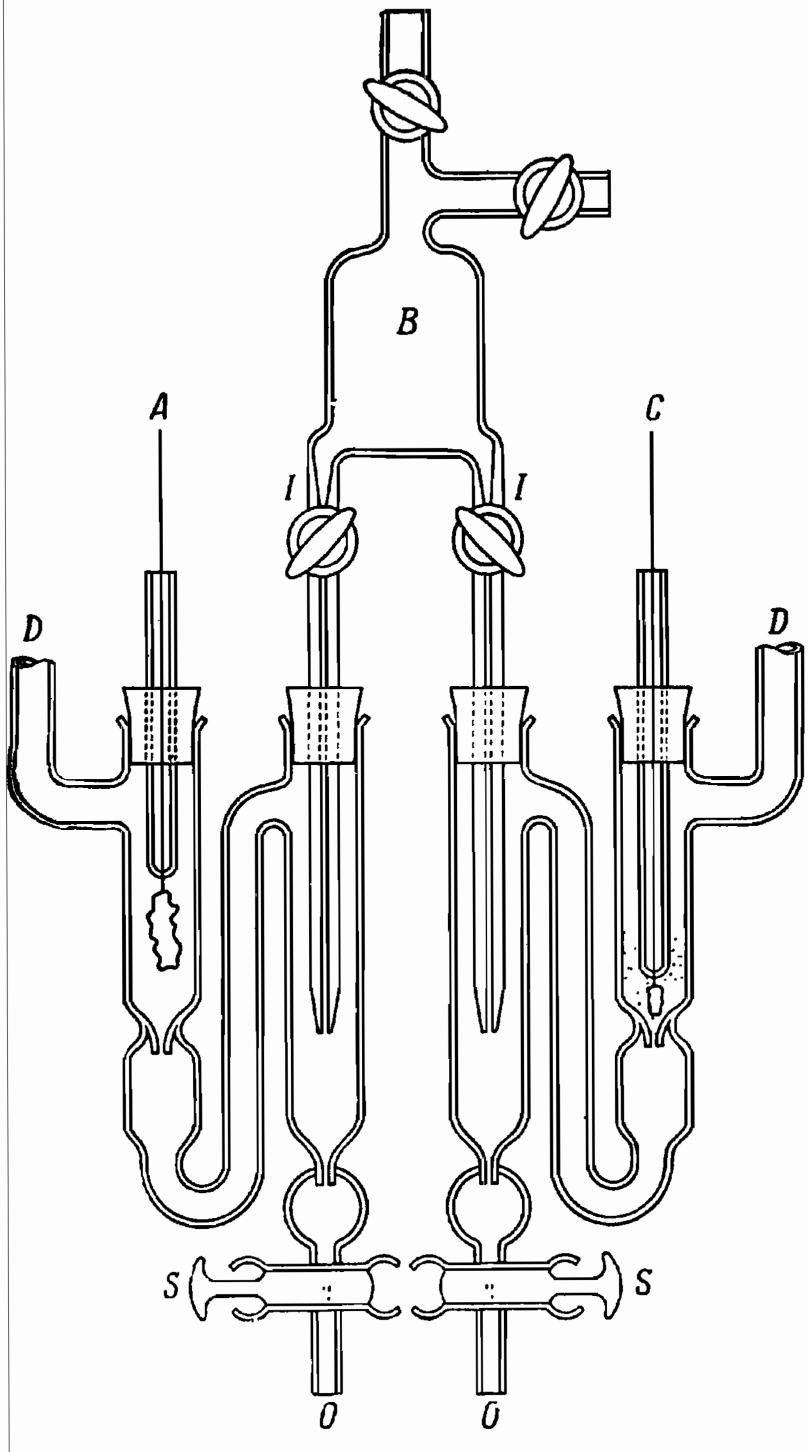


Рис. 8.5. Взят из работы Харнеда [24].

Каломельный или закисно-ртутный хлористый электрод в последнее время привлекает большее внимание после того, как в течение многих лет этот электрод был «немодным». Хиллс и Айвес [65] готовили каломель электролитическим методом и покрывали сосуды для электродов гидрофобизирующим реагентом (силиконовая жидкость Dow-Corning Silicone Fluid No 200, нанесенная из 1% раствора четыреххлористого углерода). Ими была получена прекрасная согласованность результатов при работе с растворами соляной кислоты вплоть до разбавлений 0,0016 *м*, как показано на рис. 8.4.

Бромосеребряные электроды готовятся несколько проще. Смесь, содержащую 90% окиси серебра и 10% бромата серебра, размалывают в агатовой ступке, замешивают с водой до густоты пасты, которую наносят на платиновую спираль и нагревают при 650° около 7 *мин.* [20].

Для изучения растворов галогенидов щелочных металлов невозможно использовать в качестве одного из электродов чистые щелочные металлы вследствие необратимой реакции с водой. Вместо них используют очень разбавленные (примерно 0,01%) амальгамы щелочных металлов. Для того чтобы избежать затруднений, связанных с изменением концентрации амальгамы, применяется полная концентрационная цепь вида

$$\mathrm{Ag,\ AgCl\,|\,KCl}\,(m')\,|\,\mathrm{K}_x\,\mathrm{Hg} - \mathrm{K}_x\,\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{KCl}\,(m)\,|\,\mathrm{AgCl,\ Ag},$$

причем амальгама из общего резервуара вытекает в растворы тонкой струйкой. Цепи такого типа были усовершенствованы и широко применялись Харнедом и сотрудниками.

На рис. 8.5 представлена простая схема ячейки [24] для работы с растворами галогенидов щелочных металлов. *A* и *C* — хлоросеребряные электроды, *D* — соединительные трубки, по которым отдельные части ячейки заполняются растворами, предварительно прокипяченными в вакууме. Амальгаму готовят электролизом раствора гидроокиси до получения примерно 0,1% амальгамы. После этого амальгаму сушат в вакууме и оставляют стоять до тех пор, пока загрязнения не соберутся на поверхности, после чего чистая амальгама выливается через отвод для слива в основной сосуд, содержащий ртуть, и разбавляется примерно до 0,01%. При помощи вакуума амальгаму заливают в сосуд *B* и при повороте кранов *I* вливают через капилляры в растворы со скоростью около 1 *см*^{3} за 20 *сек*. В процессе вытекания амальгамы краны *S* открывают таким образом, чтобы она удалялась из ячейки через трубки *O*. В процессе подачи амальгамы производятся потенциометрические измерения, причем стараются сделать по возможности больше измерений. Эта ячейка сконструирована таким образом, что в сосуд *B* может быть внесена новая порция амальгамы, растворы сливаются через трубку *O* и ячейки заполняются свежими растворами. Для нормальной работы таких цепей необходимо удаление кислорода.

Коэффициенты активности из измерений концентрационных цепей с переносом

Хорошим введением к этой теме является статья сотрудников Рокфеллеровского института [66]. Эта работа появилась как естественное следствие изучения чисел переноса, которое было выполнено в тех же лабораториях, и привела к быстрому прогрессу в области изучения коэффициентов активности в более разбавленных растворах (вплоть до 0,1 н.), так как, если числа переноса были определены в функции от концентрации, коэффициенты активности могут быть получены путем измерения э. д. с. сравнительно простой цепи. Так, для случая раствора хлорида натрия необходим лишь один тип электрода, а именно хлоросеребряный электрод, и не требуется сложная техника натриевого амальгамного электрода. Применение этого метода ограничено, однако, такими солями, по крайней мере для одного из ионов которых известен почти идеально обратимый электрод, и не удивительно, что этот метод до сих пор применялся почти исключительно к хлоридам. В цепи

$$\mathrm{Ag, AgCl} \mid \mathrm{NaCl}\,(m') \mid \mathrm{NaCl}\,(m) \mid \mathrm{AgCl, Ag}$$

при прохождении 1 *фарадея* электричества один эквивалент ионов хлора выделяется из раствора на левом электроде и переходит в раствор с правого электрода, в то время как t_1 эквивалентов ионов натрия проходят слева направо через место соединения между двумя растворами, а t_2 эквивалентов ионов хлора проходят в обратном направлении. Общим результатом является убыль t_1 молей хлорида натрия в «левом» растворе и соответствующее увеличение на t_1 молей в «правом» растворе.

В случае когда $m' = m + \mathrm{d}m$, э. д. с. равна

$$\mathrm{d}E_t = -2kt_1 \mathrm{d}\lg \gamma m. \tag{8.12}$$

Если числа переноса зависят от концентрации, как это имеет место в действительности, э. д. с. для конечной разности имеет вид

$$E_t = -2k \int_{m'}^{m} t_1 \mathrm{d}\lg \gamma m,$$

где интегрирование должно быть выполнено в пределах, отвечающих концентрациям в «левом» и «правом» растворах. Экспериментальная сторона работы не сложна. Используя хлоросеребряные электроды типа электродов Кармоди, но гораздо меньших размеров [62], и образуя жидкостное соединение по методу, аналогичному методу «срезанной границы» при изучении чисел переноса, можно получить очень устойчивые и воспроизводимые э. д. с.

В последующей работе электроды были модифицированы, а от метода «срезанной границы» отказались, поскольку в этом случае в растворы попадали следы смазки. На рис. 8.6 показана простая схема ячейки, использованной Гордоном [67], которая во многом сходна с ячейкой, примененной в Рокфеллеровском институте. Но платиновые электроды в ней гораздо массивнее, а граница образуется наполнением каждого полуэлемента и боковых трубок растворами, после чего промежуточный сосуд заполняется более тяжелым раствором.

Таким образом, местом соединения является одна из боковых трубок. При условии, что не наблюдается заметной теплоты смешения при соприкосновении растворов, эксперимент и теория согласуются с тем, что э. д. с. не зависит от размытости граничной области.

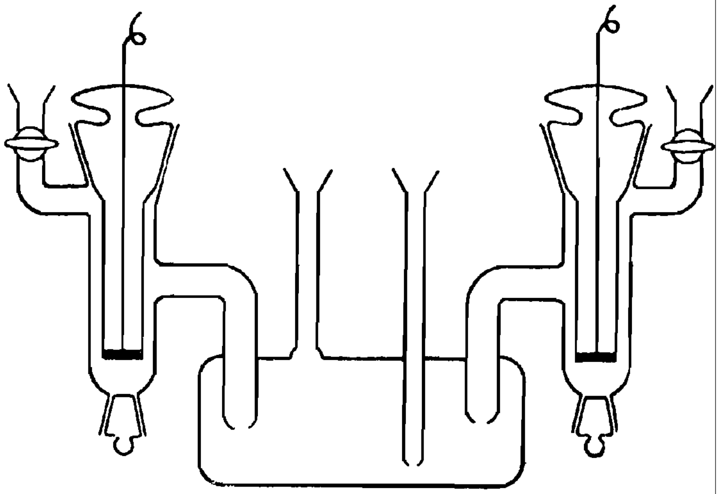


Рис. 8.6. Взят из работы Хорнибрука, Янца и Гордона [67].

Некоторые из опубликованных методов вычисления коэффициентов активности по экспериментальным данным для таких цепей требуют введения ряда приближений. Наиболее удобен следующий метод. Экспериментальные данные состоят из серии значений электродвижущих сил E_t цепи с переносом, причем моляльность одного из растворов имеет постоянную и известную величину m'. Э.д.с. связана с числом переноса и коэффициентами активности уравнением (8.12), т. е.

$$-d\lg(\gamma m)=\frac{dE_t}{2kt_1}.$$

Далее, t_1 обычно мало изменяется с m, так что, если мы определим величину x по уравнению

$$\frac{1}{t_1}=\frac{1}{t_1'}+x,$$

где t_1' — число переноса при m, x будет составлять лишь небольшую часть величины $1/t_1'$. Отсюда

$$-\mathrm{d}\lg(\gamma m)=\frac{1}{2k}\left(\frac{1}{t_1'}\mathrm{d}E_t+x\,\mathrm{d}E_t\right)$$

и, поскольку t_1' постоянная, уравнение можно интегрировать в пределах от m до m'. В результате интегрирования, так как $E_t = 0$ при $m = m'$, получим

$$-\lg\frac{\gamma m}{\gamma' m'}=\frac{E_t}{2kt_1'}+\frac{1}{2k}\int_{m'}^{m}x\,\mathrm{d}E_t$$

или

$$\lg\gamma=\lg\gamma'+\lg\frac{m'}{m}-\frac{E_t}{2kt_1'}-\frac{1}{2k}\int_{m'}^{m}x\,\mathrm{d}E_t$$

(нужно обратить внимание на то, чтобы E_t имело правильный знак).

Та часть этого выражения, которая включает в себя интеграл, теперь мала и может быть легко вычислена графически или при помощи таблиц без ущерба для точности вычисления. Коэффициент активности γ' при фиксированной концентрации m' можно определить теперь следующим образом, учитывая, что, по определению, $\gamma \to 1$ при $m \to 0$.

На рис. 8.7 график $\lg \gamma/\gamma'$ в функции $\sqrt{m}$, взятый из данных Янца и Гордона [68] для хлорида натрия, экстраполирован к нулевому значению m, и пересечение прямой с осью ординат дает величину $-\lg \gamma'$, равную приблизительно 0,11. Более точная экстраполяция может быть выполнена в предположении применимости уравнения Дебая—Хюккеля [8.4а].

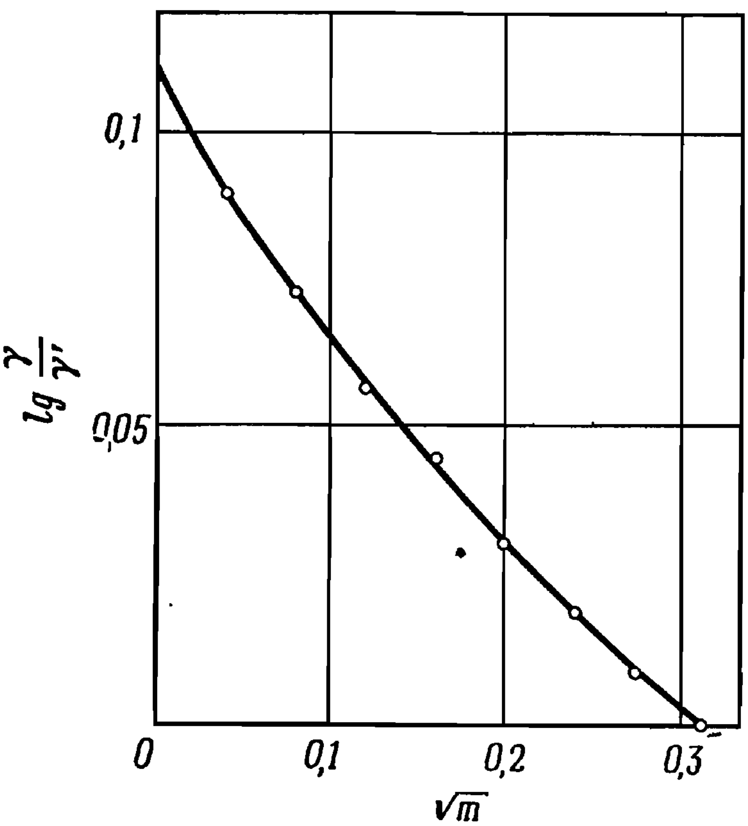


Рис. 8.7. Значения $\lg\gamma/\gamma'$ в функции $\sqrt{m}$ по данным Янца и Гордона для хлористого натрия. $m' = 0{,}1$.

В этом случае строят график зависимости функции

$$\lg \frac{\gamma}{\gamma'} + \frac{0{,}5107\sqrt{m}}{1 + 1{,}350\sqrt{m}}$$

от m, как показано на рис. 8.8, и находят, что величина, отсекаемая на оси ординат, равна $-\lg \gamma' = 0{,}1088$, откуда непосредственно можно определить $\lg \gamma$ при других концентрациях.

В последних работах сотрудники Рокфеллеровского института [66, 69] получили данные для растворов соляной кислоты, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция и хлорида лантана. Следует отметить, что их результаты выражены в молярной шкале концентрации и их коэффициент активности f, является средним мольным коэффициентом активности. В Торонто [67, 68, 70] были изучены только три соли: хлорид натрия, хлорид калия и хлорид кальция, но эти измерения были выполнены в области температур 15—45°. Совсем недавно были опубликованы результаты изучения хлоридов лантана, церия, празеодима, неодима, гадолиния, самария, европия, эрбия и иттербия и бромидов лантана, празеодима, неодима, гадолиния, гольмия и эрбия до концентраций примерно 0,03 *м* [71].

Эти результаты хорошо согласуются с данными других авторов. Так, для хлорида калия Хорнибрук, Янц и Гордон нашли значения $\gamma = 0{,}8172$ и $0{,}7697$ для растворов 0,05 и 0,1 *м* соответственно, а Шедловский и Мак-Иннес нашли значения 0,8172 и 0,7701. Для хлорида натрия в Торонто было получено $\gamma = 0{,}7784$ при 0,1 *м* в очень хорошем согласии с более ранними измерениями Брауна и Мак-Иннеса, хотя пересчет, произведенный Шедловским с использованием другой модификации уравнения Дебая — Хюккеля, привел к величине $\gamma = 0{,}7744$. Для хлорида кальция Мак-Леод и Гордон нашли $\gamma = 0{,}5769$ при 0,05 *м* по сравнению с величиной 0,5835 (после пересчета — 0,5826), полученной в Рокфеллеровском институте, причем это расхождение обусловлено, скорее, данными по числам переноса, чем данными по э. д. с. В приложении 8.9 мы приводим коэффициенты активности некоторых электролитов при концентрациях ниже 0,1 *м*; большинство результатов было получено в последние годы описанным здесь методом.

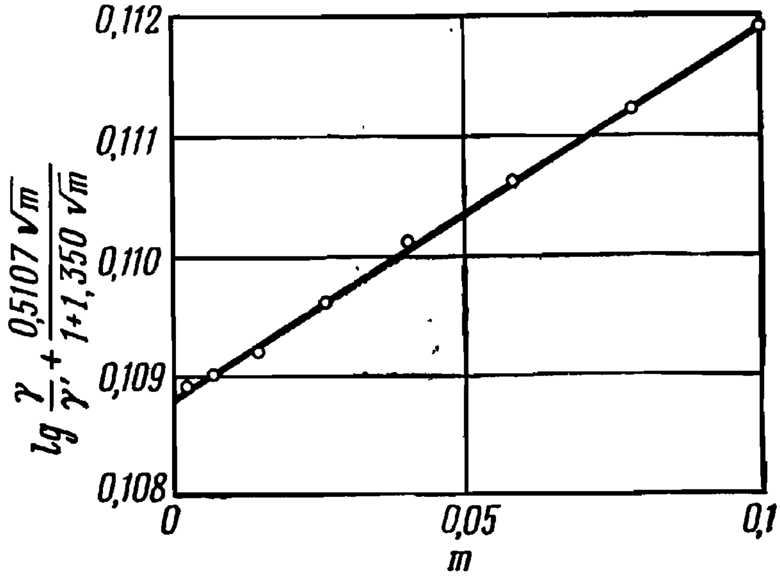


Рис. 8.8. График функции $\left[\lg \gamma/\gamma' + \frac{0{,}5107\sqrt{m}}{1+1{,}350\sqrt{m}}\right]$ относительно m для хлористого натрия.

Осмотическое давление

Осмотическое давление раствора определяется из условия, согласно которому при равновесии через полупроницаемую мембрану химический потенциал чистого растворителя с одной стороны мембраны должен быть равен химическому потенциалу растворителя в растворе с другой стороны мембраны, причем раствор подвергается гидростатическому давлению, равному осмотическому давлению. При таком давлении химический потенциал растворителя в растворе, $\overline{G}_A = \overline{G}_A^0 + RT \ln a_A$, после использования уравнения (2.36) и пренебрежения сжимаемостью принимает вид $\overline{G}_A^0 + \overline{V}_A \Pi + RT \ln a_A$.

Поскольку эта величина должна быть равна химическому потенциалу чистого растворителя, имеем $\overline{V}_A\Pi = -RT \ln a_A$, и так как осмотический коэффициент определяется из уравнения

$$\ln a_A = -\frac{\nu m W_A}{1000}\varphi, \tag{2.16}$$

то

$$\Pi = \frac{RT}{\overline{V}_A}\cdot\frac{\nu m W_A}{1000}\varphi.$$

В первое пятидесятилетие нашего века было затрачено много усилий экспериментаторов на создание аппаратуры для измерения осмотического давления и преодоление многочисленных экспериментальных трудностей данного метода. Осмотическое давление может быть очень велико, например, для одномолярного раствора сахарозы оно составляет около 27 *атм* при 25°, и, таким образом, для низких концентраций растворенного вещества осмотическое давление можно было бы измерить с достаточно высокой точностью. Но в противовес этому необходимо учитывать трудность изготовления действительно полупроницаемых мембран и необходимость предусматривать, по крайней мере для данных с концентрированными растворами, изменение $\overline{V}_A$ с концентрацией и с давлением. Было получено очень мало точных результатов, несмотря на энергичные попытки решить эту проблему в начале нашего века. Точность таких измерений можно проиллюстрировать данными табл. 8.3 по осмотическим коэффи-

Таблица 8.3

Осмотический коэффициент растворов сахарозы при 0°

m	П, *атм*	$\varphi^{(1)}$	$\varphi^{(2)}$	$\varphi^{(3)}$
1,651	43,84	1,182	1,179	1,185
2,373	67,68	1,259	1,262	1,273
3,273	100,43	1,354	1,351	1,369
4,120	134,71	1,437	1,433	1,459

$\varphi^{(1)}$ — получены из измерений давления пара;
$\varphi^{(2)}$ — из измерений осмотического давления, с учетом изменения $\overline{V}_A$ с концентрацией и давлением;
$\varphi^{(3)}$ — из измерений осмотического давления, полагая $\overline{V}_A = \overline{V}_A^0 = 18{,}01$ *мл/моль*.

циентам сахарозы, полученным путем прямых измерений давления пара динамическим методом, и по результатам измерения осмотического давления, которые исправлены на сжимаемость растворов [72]. Количество точных измерений для растворов 1-1-электролитов (в отличие от полиэлектролитов) невелико. Для ферроцианида кальция осмотическое давление и давление пара, измеренные при 0° (последнее динамическим методом), дают следующие значения осмотического коэффициента:

m	1,075	1,353	1,469	1,617	1,711
Π (*атм*)	41,22	70,84	87,09	112,84	130,66
φ (из осмотического давления)	0,557	0,756	0,853	0,995	1,086
φ (из давления пара) . . .	0,562	0,759	0,854	1,004	1,100

Осмометр с пористым стеклянным диском

Ограничения метода измерения осмотического давления при изучении простых электролитов возникают из-за трудности изготовления мембран, проницаемых для молекул растворителя, но непроницаемых для ионов, которые могут мало отличаться по размеру от молекул растворителя. Изящное решение этой проблемы обеспечивается в принципе осмометром с пористым стеклянным диском, в котором роль «мембраны» выполняет пар растворителя и которая поэтому абсолютно непроницаема для ионов. Согласно этому методу, который был разработан Вильямсоном [73], уменьшение химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества компенсируется приложением *отрицательного* давления к чистому растворителю. Это достигается наличием столбика растворителя, находящегося *в растянутом состоянии*, причем межмолекулярные силы сцепления предохраняют столбик от разрыва. Принцип этого метода показан на рис. 8.9. Раствор в сосуде A находится в равновесии с чистым растворителем, находящимся в растянутом состоянии во внутреннем сосуде B и сообщается с ним через газовую фазу. Капиллярные силы удерживают его в пористой диафрагме, а натяжение создается висящим столбиком жидкости.

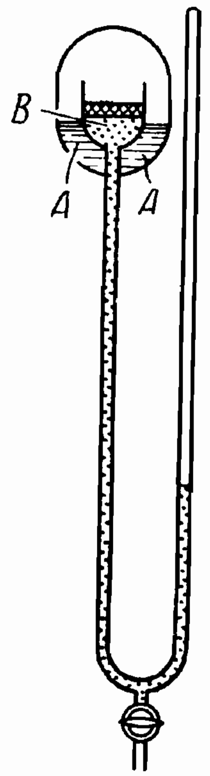


Рис. 8.9. Осмометр со стеклянным пористым диском. Из работы Вильямсона [73].

Благодаря огромной величине осмотического давления по сравнению с другими свойствами и практической трудности создания столбика жидкости при натяжении, соответствующем более чем нескольким дециметрам высоты столба растворителя, применимость этого метода ограничивается растворами очень низкой молярности, и он фактически был разработан для изучения полимеров. Однако именно этот метод имеет наибольшее потенциальное значение для крайне разбавленных растворов электролитов. Основная экспериментальная трудность состоит в необходимости создания предельно высокой однородности температуры во всем приборе, что можно наглядно показать следующим примером. Миллимолярный раствор идеального неэлектролита в воде при 25° должен иметь осмотическое давление, эквивалентное приблизительно столбику воды высотой 25 *см*. Понижение давления пара такого раствора должно быть приблизительно равно 0,0004 *мм рт. ст*. Так как давление пара воды изменяется примерно на 1 *мм/град* при 25°, то разность температур в 0,0004° между растворителем и раствором должна была бы свести на нет разность свободных энергий, которая и обусловливает указанное выше осмотическое давление. Для того чтобы получить количественные данные для растворов этой концентрации, необходимо поддерживать температуру однородной с точностью $5 \cdot 10^{-6}$°. Вильямсон описал трудоемкую методику, обеспечивающую такое постоянство температуры.

Измерения растворимости

Условием насыщения раствора является равенство химического потенциала растворенного вещества в твердом состоянии и в насыщенном растворе:

$$\overline{G}_{\text{тв}} = \overline{G}_B^0 + \nu RT \ln (Qm\gamma_{\pm}).$$

Если присутствует посторонний электролит, то растворимость первого электролита может измениться, но все равно она будет определяться условием:

$$\overline{G}_{\text{тв.}} = \overline{G}_B^0 + \nu RT \ln (Qm'\gamma'_{\pm}),$$

где значения Q приведены в приложении 2.1. Таким образом, отношение растворимостей в отсутствие и в присутствии постороннего электролита является мерой влияния прибавленного электролита на коэффициент активности первого:

$$\frac{m}{m'} = \frac{\gamma'_{\pm}}{\gamma_{\pm}}.$$

Этот метод является мощным средством для изучения изменения коэффициента активности трудно растворимой соли в смешанных растворах электролитов. Точность этого метода зависит главным образом от аналитической точности, с которой может быть определена растворимость. Излюбленными

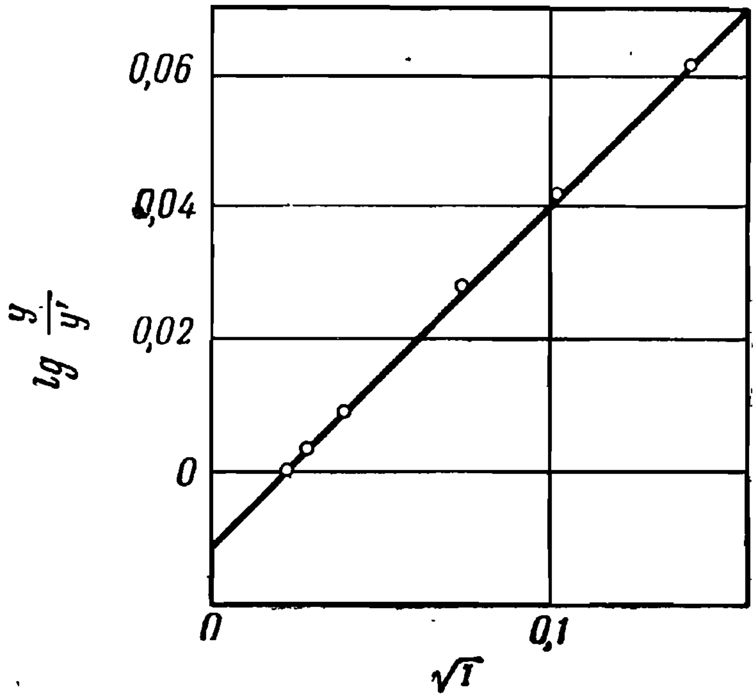


Рис. 8.10. Вычисление коэффициентов активности из измерений растворимости.

электролитами для таких измерений являются комплексные аммины соединений кобальта вследствие легкости и точности, с которой может быть измерено содержание аммиака.

Таблица 8.4

Коэффициенты активности $[Co(NH_3)_4C_2O_4]^+ [Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]^-$ в растворах хлорида натрия при 15°

Молярность NaCl	Растворимость, (*моль/л*)	lg y/y'	lg y/y'+0,0115	y
0	0,4900	0	0,0115	0,974
0,0003	0,4935	0,0031	0,0146	0,967
0,001	0,5000	0,0087	0,0202	0,954
0,005	0,5220	0,0275	0,0390	0,914
0,01	0,5396	0,0419	0,0534	0,885
0,02	0,5646	0,0615	0,0730	0,845

В табл. 8.4 представлены результаты по растворимости диамминодинитрооксалаткобальтиата тетрамминооксалата трехвалентного кобальта [74]:

$$[Co(NH_3)_4C_2O_4]^+ [Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]^-$$

в растворах хлорида натрия при 15°. Растворимости выражены в молярностях, что удобно для выражения коэффициентов активности в молярной шкале. Результаты представлены в виде отношения коэффициентов активности к коэффициенту активности при концентрации, соответствующей растворимости в отсутствие хлорида натрия, т. е. при $4{,}9 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* в этом случае. Зависимость $\lg y/y'$ от корня квадратного из общей ионной силы (рис. 8.10) выражается прямой линией, которая при экстраполяции дает величину 0,0115 при $I = 0$. Эту величину следует прибавить к каждому значению $\lg y/y'$ для получения коэффициентов активности, отнесенных к единице при бесконечном разбавлении.

Измерения давления пара растворенного вещества

Так же как отношение давления пара растворителя над раствором к давлению пара чистого растворителя измеряет активность растворителя, так и давление пара растворенного вещества измеряет его активность. Чрезвычайно мало электролитов имеет давление пара достаточно большое, чтобы этот метод оказался применимым. Хорошо известными примерами служат галогеноводородные кислоты [75]. Но даже у этих кислот лишь в сравнительно концентрированных растворах давление пара достигает таких значений, которые могут быть измерены, и поэтому результаты должны быть выражены по отношению к произвольно выбранному коэффициенту активности при одной концентрации, если, конечно, величина коэффициента при этой концентрации не может быть получена каким-либо другим методом.

Определение коэффициентов активности при помощи процесса «экстракции растворителем»

Хотя этот метод широко не использовался, он имеет определенную перспективу для некоторых специальных случаев и может быть описан благодаря работе Глюкауфа, Мак-Кея и Матийсона [76]. Через прибор, состоящий из шести трубок, заполненных водными растворами уранилнитрата и нитрата натрия в различных соотношениях, при помощи небольшого давления из контейнера пропускается раствор уранилнитрата в дибутиловом эфире. Эфирный раствор входит в нижнюю часть первой трубки, просачивается через нее и проходит через боковой отвод в нижнюю часть второй трубки, просачивается через второй раствор, и т. д. через все шесть растворов. При условии, что нитрат натрия нерастворим в эфире и что вода и эфир практически не смешиваются *даже в присутствии уранилнитрата*, пропускание эфирного раствора через водные растворы дает в результате увеличение или уменьшение количества уранилнитрата в водном растворе в зависимости от того, больше или меньше химический потенциал уранилнитрата в эфирном растворе. Никакого переноса нитрата натрия или воды из одной трубки в другую не может происходить, если соблюдаются указанные выше условия растворимости. Если пропущено достаточное количество эфирного раствора и достигнуто равновесие, то активность в каждом из шести водных растворов уранилнитрата равна активности этой соли в эфире, т. е. можно сказать, что уранилнитрат имеет одинаковую активность в каждом из шести водных растворов. Если m_B — моляльность уранилнитрата, а m_C — моляльность нитрата натрия в одной из трубок, то активность уранилнитрата равна $m_B(2m_B + m_C)^2\gamma_{\pm}^3$, и эта величина должна быть одинаковой в каждом водном растворе. Подобно тому как в изопиестическом методе достигается равенство во всех растворах активности воды, потому что она является переносимым компонентом, в этом методе становится равной во всех растворах активность уранилнитрата, потому что он является тем компонентом, который может переходить из одного раствора в другой.

Измерение коэффициентов активности путем седиментации в ультрацентрифуге

При обсуждении измерений чисел переноса мы отмечали, что если на раствор однородного состава действует центробежное поле, то между электродами, находящимися в различных точках этого поля, возникает электродвижущая сила. В этих опытах не создается никакого градиента концентрации (если только центробежное поле не действует более длительное время, чем обычно при измерениях чисел переноса этим методом). Однако такая система не находится в равновесии и через достаточно большой промежуток времени или, еще лучше, при применении ультрацентрифуги устанавливается градиент концентрации, а электродвижущая сила падает до нуля, т. е. центробежное поле компенсируется теперь градиентом концентрации, а не градиентом электрического потенциала. Более тяжелые частицы предпочтительно движутся к внешним частям трубки центрифуги, но в случае раствора электролита противоположно заряженные ионы не могут двигаться независимо один от другого в зависимости только от своих собственных масс, а должны передвигаться вместе, так как сколько-нибудь значительное разделение заряда невозможно.

Если мы заменим член EF в уравнении (5.4) на $-\Delta\overline{G}$, то получим

$$\nu RT \ln \frac{\gamma' m'}{\gamma m} = 2\pi^2\omega^2 (r_2^2 - r_1^2)(W_B - \rho \overline{V}_B),$$

где γ' и m' относятся к точке на расстоянии r_2, γ и m — к точке на расстоянии r_1.

Ультрацентрифуга вызывает, однако, очень высокие давления в трубке, поэтому уже недопустимо принимать $\rho\overline{V}_B$ независимым от положения в центробежном поле. Вместо этого напишем:

$$\ln \gamma' = \ln \gamma + \ln \frac{m'}{m} + \frac{2\pi^2\omega^2}{\nu RT}(r_2^2 - r_1^2) W_B - \frac{4\pi^2\omega^2}{\nu RT} \int_{r_1}^{r_2} \rho \overline{V}_B r \, dr.$$

Если точка r_1 соответствует открытому концу трубки, то это уравнение дает коэффициент активности γ' при атмосферном давлении и моляльности m' по отношению к γ при моляльности m, ρ и $\overline{V}_B$ есть функции от r; $\overline{V}_B$ должно быть взято как парциальный моляльный объем при выбранном значении m'.

Хотя общая теория этого явления была известна уже в течение нескольких лет и были выполнены некоторые эксперименты [77], недавно этот метод был усовершенствован, в результате чего он может найти широкое применение. Джонсон, Краус и Юнг использовали ультрацентрифугу со скоростью вращения около 30 000 *об/мин* и измерили градиент концентрации по изменению показателя преломления. Время, которое требуется для достижения равновесия, лежит в пределах от трех до десяти суток. Для иодистого кадмия они получили результаты в интервале концентраций 0,2—0,8 *м*, которые находятся в очень хорошем согласии с известными результатами из измерений электродвижущих сил; данные для фторида уранила не согласуются с более ранними данными из измерений точек замерзания, но расхождение в результатах приемлемо, если принять во внимание разность температур, при которых были выполнены эти две серии измерений, равную 30°.

Влияние температуры на коэффициент активности

Поскольку

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = -\frac{\overline{L}_B}{\nu RT^2}, \qquad (2.30)$$

а $\overline{L}_B$ может быть выражена как функция температуры в пределах точности экспериментальных измерений по уравнению

$$\overline{L}_B = \overline{L}_{B(T_s)} + \overline{J}_B (T - T_s),$$

где T_s — произвольно выбранная стандартная температура, то коэффициент активности может быть представлен как функция температуры выражением вида

$$\lg \gamma = -\frac{A_1'}{T} + A_2' - A_3' \lg T,$$

где A_1', A_2', и A_3' — параметры, зависящие от электролита и моляльности. Имеется лишь несколько электролитов, для которых измерения были выполнены в интервале температур, достаточном для тщательной проверки этого уравнения. Одним из таких электролитов является хлорид натрия [79]; в табл. 8.5 показано согласие между наблюдаемыми коэффициентами активности при концентрации 1 *м* и вычисленными по этому уравнению, принимая $A_2' = 11{,}4326$, $A_1' = 535{,}45$ и $A_3' = 3{,}9679$.

Таблица 8.5

Коэффициент активности хлористого натрия в 1 *м* растворе, вычисленный по уравнению $\lg \gamma = 11{,}4326 - 535{,}45/T - 3{,}9679 \lg T$

Температура, °C	$\gamma_{набл}$	$\gamma_{выч}$	Температура, °C	$\gamma_{набл}$	$\gamma_{выч}$
Точка замерзания	0,639	0,634	60	0,655	0,654
			70	0,648	0,648
0	0,638	0,638	80	0,641	0,640
15	0,654	0,653	90	0,632	0,631
25	0,658	0,658	100	0,622	0,621
40	0,655	0,660			

Сравнение коэффициентов активности

Изопиестический метод имеет тот недостаток, что он является сравнительным методом. В этом методе измеряют давление пара раствора по отношению к давлению пара другого раствора; или давление пара может быть выражено через осмотические коэффициенты, опять-таки основанные на значениях для некоторого выбранного стандарта или электролита сравнения. Следовательно, коэффициенты активности, вычисленные по результатам этих измерений, являются относительными. Сравнительный метод имеет то преимущество, что он дает возможность непосредственно сравнить осмотические коэффициенты для разных электролитов. Опыт показал, что в качестве стандартных электролитов в изопиестическом методе оказались удобными четыре электролита: хлорид калия, хлорид натрия, серная кислота и хлорид кальция. Кроме того, для работы с неэлектролитами можно использовать сахарозу. Хлорид калия доступен, без труда перекристаллизовывается и не обладает заметной гигроскопичностью. Однако его насыщенный раствор соответствует концентрации 4,8 *м* при 25° и поэтому его использование в качестве стандартного электролита ограничивается растворами с активностью воды 0,85 или более. Хлорид натрия до некоторой степени более гигроскопичен, но, имея растворимость до 6 *м*, может быть использован для активности воды вплоть до 0,76. Давления пара водных растворов этих электролитов известны со значительной точностью. Для растворов с a_w ниже 0,76 положение не столь благоприятно. Одним из стандартных электролитов в этом случае является серная кислота с активностью воды, снижающейся до 0,07 при 20 *м*. Такие растворы могут быть приготовлены из чистой исходной кислоты, и концентрация их может быть точно определена весовым титрованием. Вследствие образования промежуточного иона (HSO_4^-) ее растворы обнаруживают сложное поведение, и изопиестическое отношение растворов серной кислоты по отношению к растворам других электролитов редко может быть выражено сравнительно простой функцией. Если может быть найден стандартный электролит такого типа, что график изопиестического отношения в функции концентрации дает кривую простой формы, то можно избежать измерений при слишком большом числе концентраций. Для этих целей часто с успехом можно использовать хлорид кальция для измерений с другими 2-1-электролитами. Хотя его растворимость равна 7,4 *м* при 25°, он легко образует пересыщенные растворы и может быть использован для установления равновесия с растворами, имеющими активность воды вплоть до 0,18. Целесообразно готовить запас раствора хлорида кальция из карбоната кальция хорошего качества и соляной кислоты и затем, в качестве меры предосторожности, проверить его изопиестическое отношение относительно раствора хлорида натрия.

Осмотический коэффициент и коэффициент активности хлоридов натрия и калия

Для вывода средних значений этих коэффициентов мы используем результаты трех различных методов: прямые измерения давления пара, определение точек замерзания и измерение э. д. с. концентрационных цепей. Первым из них можно получить прецизионные результаты, но лишь при высоких концентрациях, и сомнительно, чтобы какие-либо результаты, полученные этим методом при концентрациях ниже 1 *м*, можно было сравнивать с другими данными, полученными непрямыми методами. В то же время точные измерения точек замерзания редко распространяются на область концентраций выше 1 *м*, тогда как измерения электродвижущих сил в концентрированных растворах должны трактоваться с некоторой осторожностью вследствие таких осложнений, как растворимость электрода.

Вначале можно рассмотреть коэффициент активности хлористого натрия при 0,1 *м*, поскольку эта величина является хорошей иллюстрацией совпадения результатов, которое может быть получено разными исследователями. Браун и Мак-Иннес [66], используя цепь с переносом и с помощью собственных измерений чисел переноса и данных Лонгсворта [80], нашли $-\lg\gamma_{NaCl} = 0{,}1088$. Оллгуд и Гордон [81] также провели измерения чисел переноса, хотя, по существу, тем же самым методом, в то время как Янц и Гордон [68] повторили измерения э. д. с. этих цепей. Использование этих результатов приводит к той же самой величине $-\lg\gamma_{NaCl} = 0{,}1088$. Харнед и Кук [82] исследовали цепи без переноса, содержащие амальгамные электроды, и, обрабатывая свои результаты при помощи расширенного уравнения Дебая — Хюккеля, получили величину 0,1085. Аналогичные исследования [28, 67, 69] хлорида калия при концентрациях 0,1 *м* дали три величины $-\lg\gamma_{KCl}$: 0,1134, 0,1137 и 0,1141. Изопиестическое отношение хлорида калия к хлориду натрия известно ниже концентраций 0,1 *м* и может быть экстраполировано к нулевой концентрации с некоторой уверенностью, что дает возможность получить для 0,1 *м* растворов значение $\lg(\gamma_{NaCl}/\gamma_{KCl})$, равное 0,0048. Отсюда можно найти коэффициенты активности хлористого натрия по коэффициентам для хлористого калия, что дает значение $-\lg\gamma_{NaCl}$, равное 0,1086; 0,1089; 0,1093. Мы использовали результаты четырех различных лабораторий и четырех различных методов для получения шести величин коэффициента активности хлорида натрия в 0,1 *м* растворе при 25°. Среднее значение $-\lg\gamma_{NaCl}$ равно 0,1088, а максимальное отклонение составляет лишь 0,0005.

При более высоких концентрациях, вплоть до 1 *м*, мы больше полагаемся на амальгамные цепи. Такие цепи, содержащие хлорид натрия, позволяют непосредственно получить коэффициент активности. Для других цепей с хлоридом калия [28], бромидом натрия [29] или бромидом калия [24] требуется знание изопиестических отношений между хлоридом натрия и этими солями. Такие отношения были измерены. Кроме того, мы имеем точные измерения точек замерзания для растворов хлорида натрия и данные по теплосодержанию и теплоемкости, достаточные для вычисления температурной поправки. В результате такой работы проведено пять различных определений для хлорида натрия и согласие между ними удовлетворительное. Среднее отклонение от средних величин составляет лишь 0,0014 единиц γ.

Для растворов концентрации выше 1 *м* лучше оперировать осмотическими коэффициентами. Негус [83], используя методику Ловлейса, Фрэзера и Сиза [84], и Олиник и Гордон [85] произвели прямые измерения давления пара вплоть до высоких концентраций. Кроме того, Джибсон и Адамс [1] измерили давление пара насыщенного раствора при 20,28°; поправка при пересчете на 25° невелика. Были проведены аналогичные измерения с растворами хлорида калия [84], хлорида бария [3] и серной кислоты [2, 86], а изопиестическое отношение каждого из этих электролитов относительно хлорида натрия было измерено настолько тщательно [5, 87], что измерение давления пара для этих электролитов может быть использовано для получения трех серий данных для давления пара (или осмотического коэффициента) хлорида натрия. Действительно, имеются две серии результатов для серной кислоты, полученные разными школами химиков, тогда как измерения с хлористым калием были сделаны при 20°. Необходимо специальное определение изопиестического отношения хлоридов натрия и калия при этой температуре и небольшая поправка при пересчете давления пара растворов хлорида натрия на интервал в 5°. В работе Харнеда и Кука, которые использовали амальгамную цепь, получены коэффициенты активности хлорида калия, и по э.д.с. этой цепи можно вычислить активность растворителя по методу, описанному на стр. 234—235. Комбинирование этих данных с изопиестическими приводит в результате к новой кривой давления пара для растворов хлорида натрия. Суммарный результат всех этих вычислений представлен на рис. 8.11 в виде зависимости $(\varphi - 0{,}07\ m)$ от моляльности, откуда можно получить осмотические коэффициенты при округленных концентрациях. Коэффициенты активности получают путем обычных вычислений, и далее, поскольку изопиестическое отношение хлоридов калия и натрия хорошо известно, получаются осмотические коэффициенты и коэффициенты активности для хлорида калия, опять же в результате довольно простого вычисления. В приложении 8.3 мы приводим значения ряда величин для активности воды, осмотического коэффициента, коэффициента активности и относительного моляльного понижения давления пара для этих двух солей, которые, по нашему мнению,

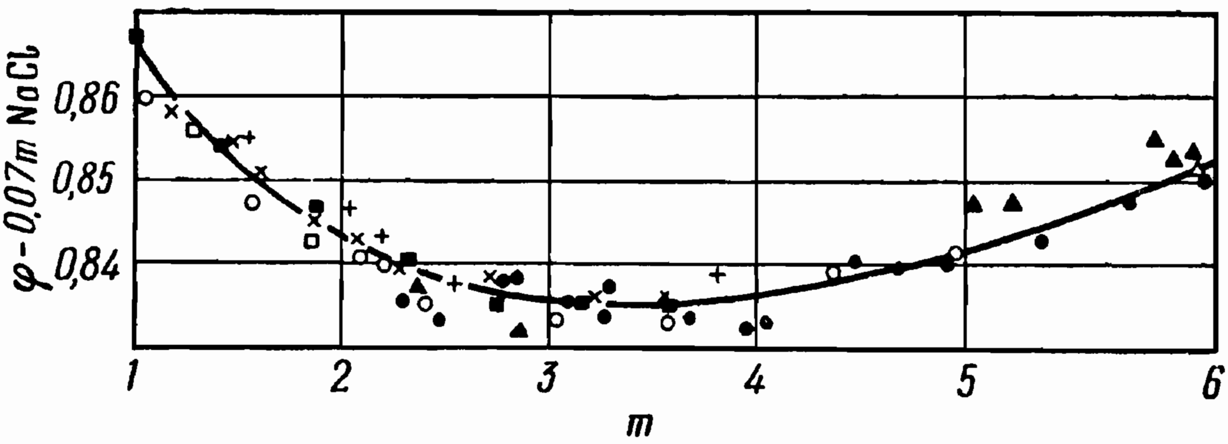


Рис. 8.11. Функция для осмотических коэффициентов хлористого натрия при 25°.

○ — Негус — хлористый натрий; ● Олиник и Гордон — хлористый натрий; × Ловлейс, Фрэзер и Сиз — хлористый калий; ■ Харнед и Кук — хлористый калий; □ Бехтольд и Ньютон — хлористый барий; △ Джибсон и Адамс — хлористый натрий; + Гроллмен и Фрэзер — серная кислота; ▲ Шенкман и Гордон — серная кислота.

наиболее надежны. Эти данные подтверждаются недавними измерениями [88] динамическим методом при 30° для хлорида калия в области концентраций 0,7—4 *м* и хлорида натрия в области 3,7—5 *м*. Эти данные после небольшой поправки при пересчете на температуру 25° показывают среднее отклонение от величин, приводимых в приложении 8.3, только на 0,0008 φ. Кроме того, была измерена [89] активность воды в растворах хлорида калия методом, в котором пар чистого растворителя отделялся от раствора при 25° чувствительным сильфоном, и температуру растворителя понижали до тех пор, пока не выравнивались давления пара раствора и растворителя. Особенно важны эти результаты для более концентрированных растворов. Они согласуются с данными приложения 8.3 в пределах 0,0010 в φ.

Активность воды в растворах серной кислоты

Как мы уже отмечали, серная кислота может быть наиболее удобным стандартным электролитом для изопиестического метода благодаря чистоте, легкости анализа и широкому интервалу активности воды в ее растворах. Однако существенным недостатком является необходимость работы с платиновыми чашками. К сожалению, вопрос о давлении пара растворов серной кислоты все еще окончательно не решен. Харнед и Хеймер [11] использовали две цепи, каждая из которых дает коэффициенты активности кислоты и может быть использована для получения активности воды с применением одной из форм уравнения Гиббса — Дюгема. Одна из этих цепей, содержащая водородный электрод и электрод из двуокиси и сульфата свинца, может быть использована до концентраций 7 *м*, в то время как другая, с водородным и сернокислым закисно-ртутным электродом, дает хорошие результаты до 17 *м*. В пределах области концентраций, общей для обеих цепей, наблюдалось очень хорошее совпадение результатов по активностям воды, полученным по данным для этих цепей.

Наибольшее расхождение имеет место для 7 *м* растворов, когда значения a_w равны соответственно 0,5453 и 0,5458; при других концентрациях совпадение еще лучше. Прямые измерения давления пара, произведенные Шенкманом и Гордоном [2], дают величины, несколько отличные: например, было найдено, что a_w при концентрации 7 *м* равна 0,5497. Результаты давления пара согласуются с данными по э. д. с. при концентрациях 2 и 3 *м*, завышены при концентрациях от 3 до 8 *м* и занижены при концентрациях выше 8 *м*. Выраженные в единицах a_w, эти разности могут показаться очень большими, но не следует придавать этому значение; эти расхождения соответствуют разнице в э. д. с. цепей, исследованных Харнедом и Хеймером, всего в 1—2 *мв*. Поскольку не имело смысла просто повторять эту, несомненно, очень тщательно выполненную работу, Стокс [9] разработал метод с длинным названием «битермическое уравновешивание через паровую фазу», который уже обсуждался выше. Серная кислота вызывала коррозию прибора, поэтому Стокс измерил давление пара растворов гидроокиси натрия в интервале концентраций от 5 до 14 *м*, а также сделал несколько измерений с растворами хлорида натрия и хлорида кальция. Последние соли ценны в том отношении, что позволяют показать надежность метода. Значение $a_w = 0{,}7464$ для 3,033 *м* раствора хлорида кальция хорошо сравнимо с $a_w = 0{,}7458$, полученным динамическим методом Бехтольдом и Ньютоном [3]. Таким образом, результаты Стокса для давления пара растворов гидроокиси натрия следует рассматривать как достаточно надежные, и, тщательно измерив изопиестическое отношение для серной кислоты и гидроокиси натрия, мы получаем несколько величин для серной кислоты. Интервал концентрации 5—14 *м* для едкого натра эквивалентен в смысле давления пара над растворами интервалу 4—11,5 *м* для серной кислоты, и на протяжении этого интервала можно сравнить результаты с работой Шенкмана и Гордона. Поскольку результаты Стокса оказываются примерно на 0,0008 единиц a_w выше результатов Шенкмана и Гордона, а эта разность лишь примерно вдвое превышает воспроизводимость опытов той или иной серии, то они являются существенным подтверждением данных Шенкмана и Гордона. Стокс пришел к заключению, что «наилучшие» величины для серной кислоты, по-видимому, нужно вычислять из изопиестических отношений хлорид натрия — серная кислота вплоть до 3 *м* кислоты. Между 3 и 11,5 *м* выбор между его собственными результатами и данными Шенкмана и Гордона затруднителен (хотя разница незначительна с точки зрения вероятности экспериментальной ошибки того или другого метода), но он предпочитает свои собственные результаты, поскольку они дают до некоторой степени более плавную кривую давления пара. Выше 11,5 *м* мы, конечно, полностью полагаемся на работу Шенкмана и Гордона, так как имеется хорошее согласие результатов в той области, где возможно сравнение. Дальнейшие измерения были сделаны [90] с растворами концентрации 24 *м* и выше методом, аналогичным методу Стокса [9], за исключением того, что чистый растворитель при более низкой температуре заменяли раствором серной кислоты, более разбавленным, чем раствор, находящийся с ним в равновесии при 25°. Эти данные для серной кислоты собраны в приложении 8.4. Они недавно были подтверждены [91] прямыми измерениями давления пара при 13,88; 18,51 и 27,74 *м*, которые дают $a_w = 0{,}2016$ (0,2016); 0,0993 (0,0996) и 0,0260 (0,0258) соответственно, причем величины в скобках были интерполированы по данным, приведенным в приложении 8.4.

Осмотический коэффициент и коэффициент активности хлорида кальция

Эти значения зависят от изопиестических измерений относительно растворов хлорида натрия и серной кислоты [92]. Они подтверждаются при концентрации 0,1 *м* осмотическим коэффициентом и коэффициентом активности, полученными Мак-Леодом и Гордоном [70], и данными при 3,033 *м*, упоминавшимися выше. Приложение 8.5 содержит данные для этой соли.

Осмотический коэффициент и коэффициент активности сахарозы

Изопиестическое отношение этого вещества относительно как хлорида натрия, так и хлорида калия было измерено неоднократно [5, 93], так что осмотический коэффициент и коэффициент активности сахарозы могут быть вычислены (см. приложение 8.6).

Общее рассмотрение коэффициентов активности электролитов

Приложение 8.10 содержит обширные данные для осмотического коэффициента и коэффициента активности электролитов при 25° для концентраций 0,1 *м* и выше. На рис. 8.12

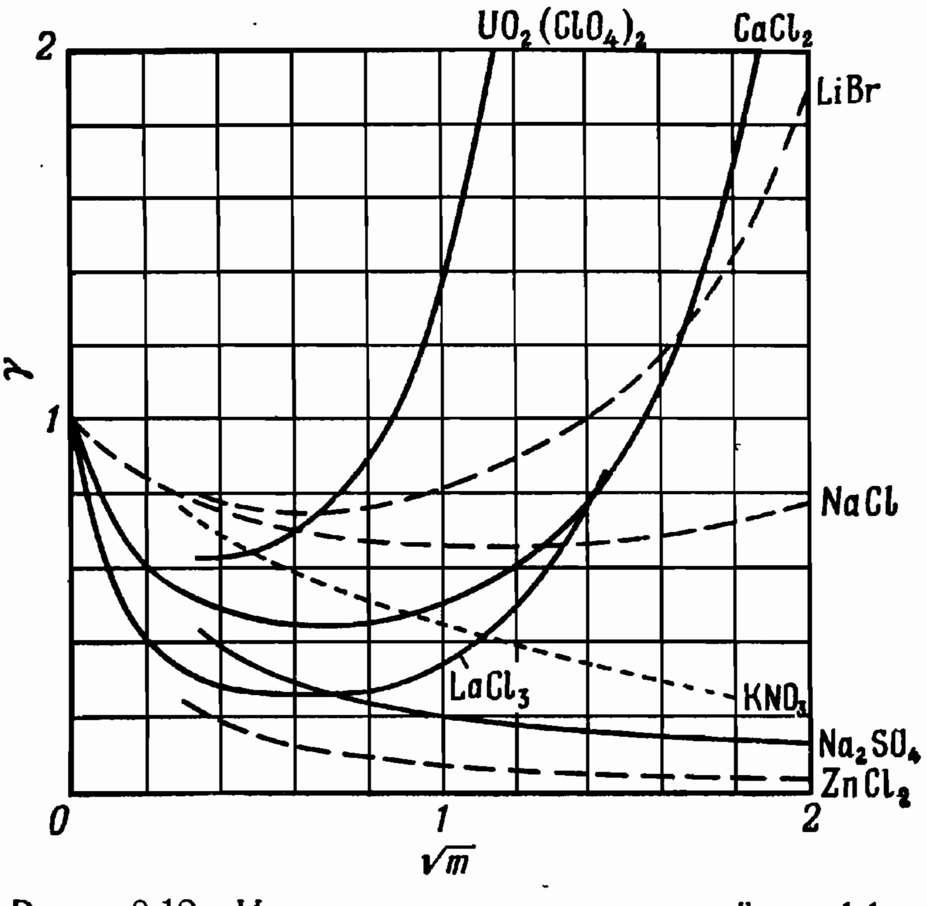


Рис. 8.12. Изменение с концентрацией коэффициента активности некоторых электролитов при 25°.

приведено изменение коэффициентов активности с концентрацией для некоторых электролитов.

Теперь можно сделать несколько замечаний относительно поведения коэффициентов активности при изменении концентрации.

1. В разбавленных растворах коэффициент активности уменьшается с ростом концентрации. Для многих, но не для

всех электролитов кривая зависимости коэффициента активности от концентрации имеет минимум, и при более высоких концентрациях коэффициент активности может достигать очень высоких величин. Найдено, что самое высокое значение коэффициента активности имеет перхлорат уранила, а именно $\gamma = 1457$ при 5,5 *м*. Самое низкое значение коэффициента активности найдено у иодистого кадмия, а именно $\gamma = 0{,}0168$ при 2,5 *м*. В общем мы можем установить существование трех типов зависимости: коэффициент активности достигает очень высоких значений, которые будут обсуждаться в следующей главе как доказательство существования сильной гидратации ионов; умеренно низкие значения коэффициента активности, которые объясняются образованием ионных пар по Бьерруму; очень низкие значения коэффициента активности, обусловленные образованием комплексных ионов.

2. Электролиты с многовалентными катионами обычно имеют гораздо более высокий коэффициент активности, чем электролиты аналогичного типа валентности, содержащие многовалентный анион. Очень контрастной парой в этом отношении является хлористый лантан и феррицианид калия. Это можно объяснить сильной гидратацией катионов и отсутствием гидратации больших поливалентных анионов.

3. Порядок расположения кривых коэффициента активности следующий: $Li > Na > K > Rb > Cs$ для хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов, хлоратов и перхлоратов. Порядок изменяется на обратный для гидроокисей, формиатов и ацетатов.

4. Порядок расположения кривых для галогенидов лития, натрия и калия следующий: $J > Br > Cl$. Обратный порядок — для галогенидов рубидия и цезия.

5. Калиевые соли оксикислот, такие, как нитраты, хлораты и перхлораты, имеют низкие значения коэффициента активности и, вероятно, образуют ионные пары. В противоположность им, перхлораты двухвалентных металлов имеют очень высокие коэффициенты активности.

В приложении 8.11 содержатся значения концентрации растворов (выраженные в моляльностях и весовых процентах) серной кислоты, хлорида кальция и гидроокиси натрия, в которых активности воды имеют округленные значения [94]. В приложении даны также значения активности воды ряда насыщенных растворов, которые могут быть использованы для создания камер с определенной влажностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibson R. E., Adams L. H., J. Am chem. Soc., **55**, 2679 (1933).
2. Shankman S., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **61**, 2370 (1939).
3. Bechtold M. F., Newton R. F., J. Am. chem. Soc., **62**, 1390 (1940).
4. Bousfield W. R., Trans. Faraday Soc., **13**, 401 (1918).
5. Sinclair D. A., J. phys. Chem., **37**, 495 (1933); Robinson R. A., Sinclair D. A., J. Am. chem. Soc., **56**, 1830 (1934); Scatchard G., Hamer W. J., Wood S. E., J. Am. chem. Soc., **60**, 3061 (1938).
6. Stokes R. H., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **37**, 419 (1941).

6a Morton J. E., Campbell A. D., Ma T. S., Analyst, **78**, 722 (1953).

7. Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **65**, 221 (1943).
8. Randall M., White A. M., J. Am. chem. Soc., **48**, 2514 (1926).

8a. Guggenheim E. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **54**, 1646 (1958).

9. Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **69**, 1291 (1947).
10. Stokes R. H., N. Z. J. Sci. Tech., **27**, 75 (1945).
11. Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. chem Soc., **57**, 27 (1935).

11a. Dorsey N. E., «Properties of ordinary water-substance», p. 562, Reinhold Publishing Corp., New York (1940); Giauque W. F., Stout J. W., J. Am. chem. Soc., **58**, 1144 (1936); Osborne N. S., Stimson H. F., Ginnings D. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **23**, 197 (1939).

11b*. Lemis G. N., Randall M., «Thermodynamics», McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1923).

12. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., **55**, 4355 (1933).
13. Guggenheim E. A., Turgeon J. C., Trans. Faraday Soc., **51**, 747 (1955).
14. Харнед Г., Оуэн Б., «Физическая химия растворов электролитов», ИЛ, М., 1952, стр. 118.
15. Smith R. P., J. Am. chem. Soc., **61**, **497** (1939).
16. Hills G. J., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 318 (1951).
17. Hitchcock D. I., J. Am. chem. Soc., **50**, 2076 (1928).
18. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem Soc., **54**, 1350 (1932); **55**, 2179 (1933); Bates R. G., Bower V. E., J. Res. nat. Bur. Stand., **53**, 283 (1954).
19. Åkerlöf C., Teare J. W., J. Am chem. Soc., **59**, 1855 (1937).
20. Keston A. S., J. Am. chem. Soc., **57**, 1671 (1935).
21. Harned H. S., Keston A. S., Donelson J. G., J. Am. chem. Soc., **58**, 989 (1936).

---

* Есть русский перевод: Льюис, Рендалл, «Химическая термодинамика», Химтеорет, Л., 1936. — *Прим. перев.*

22. Owen B. B., Foering L., J. Am. chem. Soc., **58**, 1575 (1936).
23. Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **57**, 1526 (1935).
24. Harned H. S., J. Am. chem. Soc., **51**, 416 (1929).
25. Harned H. S., Douglas S. M., J. Am. chem. Soc., **48**, 3095 (1926).
26. Harned H. S., Schupp O. E., J. Am. chem. Soc., **52**, 3886 (1930).
27. Harned H. S., Nims L. F., J. Am. chem. Soc., **54**, 423 (1932).
28. Harned H. S., Cook M. A., J. Am. chem. Soc., **59**, 1290 (1937).
29. Harned H. S., Crawford C. C., J. Am. chem. Soc., **59**, 1903 (1937).
30. Harned H. S., Swindells F. E., J. Am. chem. Soc., **48**, 126 (1926).
31. Harned H. S., J. Amer. chem. Soc., **47**, 676 (1925); Harned H. S., Hecker J. C., J. Am. chem. Soc., **55**, 4838 (1933); Åkerlöf G., Kegeles G., J. Am. chem. Soc., **62**, 620 (1940).
32. Harned H. S., Cook M. A., J. Am. chem. Soc., **59**, 496 (1937).
33. Åkerlöf G., Bender P., J. Am. chem. Soc., **70**, 2366 (1948); см. также Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **67**, 1686 (1945).
34. Hattox E. M., De Vries T., J. Am. chem. Soc., **58**, 2126 (1936).
35. Bray U. B., J. Am. chem. Soc., **49**, 2372 (1927).
36. LaMer V. K., Parks W. G., J. Am. chem. Soc., **53**, 2040 (1931).
37. Scatchard G., Tefft R. F., J. Am. chem. Soc., **52**, 2272 (1930); Robinson R. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **36**, 740 (1940); Parton H. N., Mitchell J. W., Trans. Faraday Soc., **35**, 758 (1939); Stokes R. H., Stokes J. M, Trans. Faraday Soc., **41**, 688 (1945); Bates R. G., Vosburgh W. C., J. Am. chem. Soc., **59**, 1583 (1937); Bates R. G., J. Am. chem. Soc., **60**, 2983 (1938); **61**, 308 (1939); Harned H. S., Fitzgerald M. E., J. Am. chem. Soc., **58**, 2624 (1936).
38. Tippetts E. A., Newton R. F., J. Am. chem. Soc., **56**, 1675 (1934).
39. Harned H. S., Mason C. M., J. Am. chem. Soc., **54**, 1439 (1932).
40. Lucasse W. W., J. Am. chem. Soc., **47**, 743 (1925).
41. Harned H. S., Hecker J. C., J. Am. chem Soc., **56**, 650 (1934).
42. Åkerlöf G., J. Am. chem. Soc., **48**, 1160 (1926).
43. Hamer W. J., J. Am. chem. Soc., **57**, 9 (1935).
44. Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **67**, 1686 (1945).
45. Harned H. S., Morrison J. O., Walker F., Donelson J. G., Calmon C., J. Am. chem. Soc., **61**, 49 (1939); В этой статье суммированы результаты и приведена полная библиография более ранних работ.
46. Nonhebel G., Hartley H., Phil. Mag., **50**, 729 (1925); Koskikallio J., Suomen Kem., **30b**, 38, 43, 111 (1957).
47. Austin J. M., Hunt A. H., Johnson F. A., Parton H. N., частное сообщение; Oiwa I. T., J. phys. Chem, **60**, 754 (1956).
48. Woolcock J. W., Hartley H., Phil. Mag., **5** (1928); Danner P. S., J. Am. chem. Soc., **44**, 2832 (1922); Taniguchi H., Janz G. J., J. phys. Chem., **61**, 688 (1957).

49. Harned H. S., Fleysher M. H., J. phys. Chem., **47**, 82 (1925).
50. Lucasse W. W., J. phys. Chem., **121**, 254 (1926).
51. Mukherjee L. M., J Am. chem. Soc., **79**, 4040 (1957).
52. Harned H. S., Thomas H. C., J. Am. chem Soc., **57**, 1666 (1935); **58**, 761 (1936).
53. Harned H. S., Calmon C., J. Am. chem. Soc., **61**, 1491 (1939); Patterson A., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **64**, 1478 (1942).
53a. Harned H. S., Allen D. S., J. phys. Chem., **58**, 191 (1954).
54. Claussen B. H., French C. M., Trans. Faraday Soc., **51**, 708 (1955).
54a. Moore R. L., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **69**, 1076 (1947).
55. Feakins D., French C. M., J. chem. Soc., 3168 (1956).
55a. Harned H. S., Nestler F. H M., J. Am. chem. Soc., **68**, 665 (1946); Knight S. B., Crockford H. D., James F. W., J. phys. Chem., **57**, 463 (1953).
56. Knight S. B., Masi J. F., Roesel D., J. Am. chem. Soc., **68**, 661 (1946).
56a. Claussen B. H., French C. M., Trans. Faraday, Soc., **51**, 1124 (1955).
57. Williams J. P., Knight S. B., Crockford H D., J. Am. chem. Soc., **72**, 1277 (1950).
57a. Crockford H. D., Sakhnovsky A. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 4177 (1951).
58. Scatchard G., J. Am. chem. Soc., **48**, 2026 (1926).
59. Covington A. K., Prue J. E., J chem. Coc., 3696, 3701 (1955); 1567, 1930 (1957).
60. Bacarella A. L., Grunwald E., Marshall H. P., Purlee E. L., J. org. Chem., **20**, 747 (1955); J. phys. Chem., **62**, 856 (1958).
61. Carmody W. R., J. Am. chem. Soc., **51**, 2901 (1929); **54**, 188 (1932); подробный обзор по хлоросеребряным электродам дан в работе Janz G. J., Taniguchi H., Chem. Rev., **53**, 397 (1953).
62. Brown A. S., J. Am. chem. Soc., **56**, 646 (1934).
63. Güntelberg E., Z. phys. Chem., **123**, 199 (1926).
64 Harned H. S., Morrison J. O., Amer. J. Sci., **33**, 161 (1937).
65. Hills G. J., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 311 (1951).
66. Brown A. S., MacInnes D. A., J. Am. chem Soc., **57**, 1356 (1935).
67. Hornibrook W. J., Janz G. J., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **64**, 513 (1942).
68. Janz G. J., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **65**, 218 (1943).
69. Shedlovsky T., MacInnes D. A., J. Am. chem. Soc., **58**, 1970 (1936); **59**, 503 (1937); **61**, 200 (1939); Shedlovsky T., J Am chem. Soc., **72**, 3680 (1950)
70. McLeod H. G., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **68**, 58 (1946).

71. Spedding F. H., Porter P. E., Wright J. M., J. Am. chem. Soc., **74**, 2781 (1952); Spedding F. H., Yaffe I. S., J. Am. chem Soc., **74**, 4751 (1952).
72. Earl of Berkeley, Hartley E. G. J., Burton C. V., Phil. Trans., **209**, 177 (1909); **218**, 295 (1919).
73. Williamson A. T., Proc. Roy. Soc, **195A**, 97 (1948).
74. Bronsted J. N., LaMer V. K., J. Am. chem. Soc., **46**, 555 (1924).
75. Bates S. J., Kirschman H D, J. Am. chem. Soc., **41**, 1991 (1919).
76. Glueckauf E., McKay H. A. C., Mathieson A. R., J. chem. Soc., 299 (1949).
77. Pedersen K. O., Z. phys. Chem., **170A**, 41 (1934); Svedberg T., Pedersen K. O., «The Ultracentrifuge», p. 53, Oxford University Press (1940); Drucker C., Z. phys. Chem., **180A**, 359 (1937).
78. Johnson J S, Kraus K. A., Young T. F., J. Am. chem. Soc., **76**, 1436 (1954); J. chem. Phys., **22**, 878 (1954).
79. Robinson R. A., Harned H. S., Chem. Rev., **28**, 419 (1941).
80. Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **54**, 2741 (1932).
81. Allgood R. W., Gordon A. R., J. chem. Phys., **10**, 124 (1942).
82. Harned H. S., Cook M. A., J. Am chem Soc., **61**, 495 (1939).
83. Negus S. S., Thesis Johns Hopkins University (1922).
84. Lovelace B. F., Frazer J. C. W., Sease V. B., J. Am. chem. Soc., **43**, 102 (1921).
85. Olynyk P., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **65**, 224 (1943).
86. Grollman A., Frazer J. C. W., J. Am. chem. Soc., **47**, 712 (1925).
87. Robinson R. A., Proc. Roy. Soc., N. Z., **75**, 203 (1945).
88. Smith H. A., Combs R. L., Googin J. M, J. phys. Chem., **58**, 997 (1954).
89. Brown O. L. I., Delaney C. L., J. phys Chem., **58**, 255 (1954); Robinson R. A., J. phys Chem., **60**, 501 (1956).
90. Glueckauf E., Kitts G. P., Trans. Faraday Soc, **52**, 1074 (1956).
91. Hornung E. W., Giauque W. F., J. Am. chem. Soc., **77**, 2744 (1955).
92. Stokes R H., Trans. Faraday Soc., **41**, 637 (1945).
93 Robinson R. A., Smith P. K., Smith E. R. B., Trans. Faraday Soc., **38**, 63 (1942).
94. Stokes R. H., Robinson R. A., Ind. Eng. Chem., **41**, 2013 (1949).

Глава 9

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИСТОЛКОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Основная трудность термодинамической теории растворов состоит в отыскании неидеальной части химического потенциала каждого компонента как функции состава, температуры, диэлектрической постоянной и других возможных переменных. Если эта функция известна, вычисление коллигативных и термических свойств растворов не представляет труда. Обычно оказывается более удобным пользоваться не химическим потенциалом, а коэффициентом активности растворенного вещества. Тогда задача состоит в нахождении теоретического выражения для коэффициента активности.

Особенности коэффициентов активности электролитов легче всего понять, сравнивая их с коэффициентами активности неэлектролитов. На рис. 9.1 отложен логарифм рационального коэффициента активности как функция мольной доли для случая водного раствора трех простых неэлектролитов. Из рисунка видно, что коэффициент активности может как возрастать, так и убывать с концентрацией. Однако в обоих случаях $\lg f_B$ стремится к нулю по линейному закону, т. е.

$$\frac{\partial \lg f_B}{\partial N_B} \to \text{const} \quad \text{при} \quad N_B \to 0.$$

Из уравнения Гиббса — Дюгема для неэлектролитов имеем

$$N_A \frac{\partial \bar{G}_A}{\partial N_B} = -N_B \frac{\partial \bar{G}_B}{\partial N_B}. \tag{9.1}$$

Подставляя коэффициенты активности и учитывая, что $N_A + N_B = 1$, получаем

$$\frac{\partial \ln f_A}{\partial N_B} \Big/ \frac{\partial \ln f_B}{\partial N_B} = -\frac{N_B}{1 - N_B},$$

откуда следует, что при $N_B \to 0$ либо

$$\frac{\partial \ln f_A}{\partial N_B} \to 0, \quad \text{либо} \quad \frac{\partial \ln f_B}{\partial N_B} \to -\infty.$$

Как показал Гуггенгейм [1], из статистической теории следует, что в растворах, в которых наблюдается второе предельное соотношение, должны существовать силы дальнодействия между частицами растворенного вещества. Силы взаимодействия между частицами неэлектролитов являются

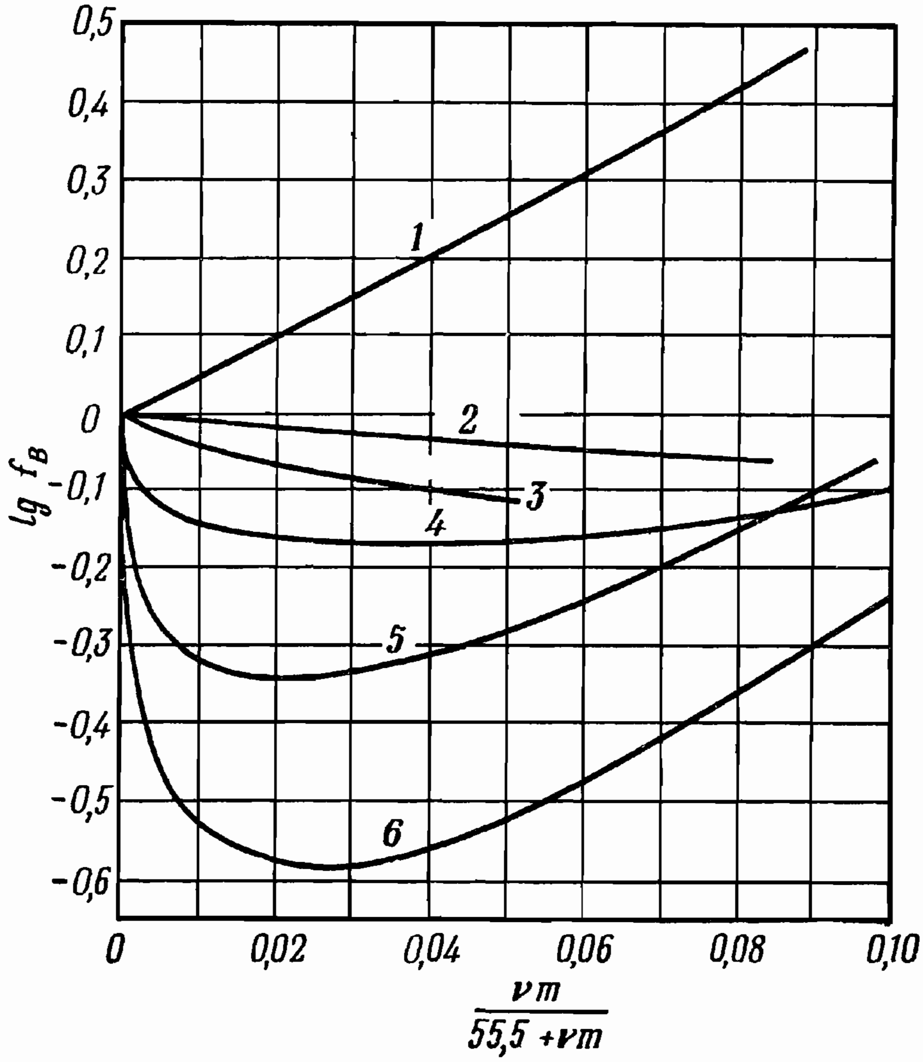


Рис. 9.1. Сравнение коэффициентов активности электролитов и неэлектролитов как функций концентрации.

1 — сахароза; *2* — гликольамид; *3* — глицин; *4* — NaCl; *5* — $CaCl_2$; *6* — $LaCl_3$.

короткодействующими, так что к ним применимо первое предельное соотношение. Следовательно, если представить $\ln f_A$ для неэлектролита в виде ряда по степеням N_B

$$\ln f_A = A_1 N_B^2 + A_2 N_B^3 + \dots ,$$

то в нем не будет членов более низкой степени, чем вторая степень N_B. В этом случае логарифм коэффициента активности растворенного вещества f_B в соответствии с уравнением (9.1) должен быть представлен таким степенным рядом, который начинается с первой степени N_B. Следовательно, кривая $\lg f_B$ как функция N_B в весьма разбавленных растворах близка к прямой, что действительно имеет место для трех неэлектролитов, кривые для которых приведены на рис. 9.1, — сахарозы, гликольамида и глицина. Однако если бы в растворе существовали дальнодействующие силы, свойства его были бы иными. Можно ожидать, что в растворе электролита наряду с короткодействующими силами Ван-дер-Ваальса, силами ион-дипольного взаимодействия и другими будет проявляться наличие дальнодействующих сил притяжения и отталкивания, которые следуют закону обратного квадрата. Если $\ln f_B$ представить в виде ряда

$$\ln f_B = aN_B^n + bN_B + cN_B^2 + \dots ,$$

где n заключено между нулем и единицей, то выражение $\partial \ln f_B / \partial N_B$ должно стремиться к бесконечности при $N_B \to 0$. Именно это и наблюдается на опыте.

На рис. 9.1 приведены кривые зависимости коэффициентов активности трех электролитов различной валентности от концентрации. По оси абсцисс отложена «мольная доля» электролита, вычисленная по общему числу растворенных ионов. Например, $N_B = \frac{3m}{55{,}5 + 3m}$ для хлорида кальция с моляльностью m. Это определение представляется наиболее удобным для сравнения с неэлектролитами, хотя оно не совпадает с определением (2.21). Кривые для электролитов при приближении концентрации к нулю характеризуются производными, которые бесконечно велики по величине и отрицательны по знаку. Это является следствием существования дальнодействующих сил. При более высоких концентрациях кривые могут либо сглаживаться, а затем становиться возрастающими примерно по линейному закону, либо оставаться убывающими. В этой области начинает существенно проявляться влияние короткодействующих сил, которые при еще более высоких концентрациях приобретают решающую роль.

Если первый член в разложении $\lg f_B$ пропорционален концентрации в дробной степени, то можно ожидать, что при небольших концентрациях $\lg f_B$ будет приблизительно линеен по концентрации в этой дробной степени. На рис. 9.2 приведены кривые зависимости $\lg \gamma_\pm$ для хлорида натрия от m, $m^{1/2}$, $m^{1/3}$. Из рисунка следует, что при выборе $m^{1/2}$ в качестве оси абсцисс наклон кривой приближается к постоянной весьма удовлетворительно, хотя при выборе в качестве оси абсцисс $m^{1/3}$ в экспериментально изученной области наклон также почти постоянен. Легко объяснить, почему можно ожидать линейности в последнем случае. Представим себе, что растворенное вещество образует в растворе правильную ионную решетку. Электрическую потенциальную энергию такой решетки можно вычислить так же, как это делается в кристаллах: подставить в знаменатель выражения для кулоновской энергии кристалла диэлектрическую постоянную (в предельном случае — диэлектрическую постоянную чистого растворителя). Эта энергия обратно пропорциональна расстоянию между ближайшими ионами и, следовательно, прямо пропорциональна $c^{1/3}$ или, для разбавленных растворов, пропорциональна $m^{1/3}$, где c измеряется в молях на литр, а m — моляльность. Действительно, если отождествить эту электрическую

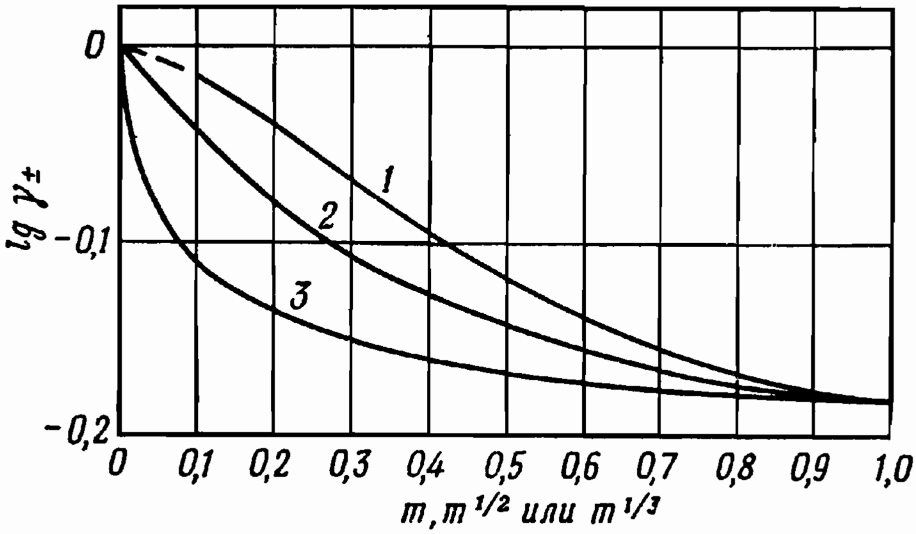


Рис. 9.2. Коэффициент активности хлорида натрия как функция моляльности, взятой в различных степенях.

1 — $\gamma_{NaCl}/m^{1/3}$; *2* — $\gamma_{NaCl}/m^{1/2}$; *3* — γ_{NaCl}/m.

потенциальную энергию с $2RT \ln \gamma_\pm$ и воспользоваться постоянной Маделунга для решетки хлорида натрия, можно получить формулу

$$\lg \gamma_\pm = -0{,}29c^{1/3},$$

в случае когда растворителем служит вода. Наклон самой верхней кривой на рис. 9.2 в интервале 0,001—0,05 *м* составляет —0,26. Подобные расчеты для хлорида кальция также приводят к наклону кривой зависимости $\lg \gamma_\pm$ от $c^{1/3}$, находящемуся в очень хорошем согласии с наблюдаемым при умеренных разбавлениях.

Такая решеточная модель, очевидно, несовершенна, так как она не учитывает тепловых возмущений решетки. Действительно, в этой модели предполагается, что действующие между ионами силы столь велики, что они могут стабилизовать регулярную структуру. Если это так, то трудно объяснить, почему ионы в растворе не притягиваются один к другому и не образуют кристаллов. Очевидно, при достаточно высоких разбавлениях энергия межионного взаимодействия становится меньше kT; в этой области концентраций уже применима теория Дебая — Хюккеля [2], учитывающая броуновское движение наряду с межионным взаимодействием. Более того, как будет показано, из этой теории следует, что наклон кривой зависимости $\lg f_{\pm}$ от *корня квадратного* из концентрации становится постоянным при очень больших разбавлениях и количественно согласуется с наблюдаемыми значениями предельного наклона.

Полный теоретический расчет термодинамических свойств растворов электролитов следует проводить с учетом как дальнодействующих межионных сил, так и короткодействующих сил между ионами и молекулами растворителя. Эта задача чрезвычайно трудна. Интуитивно ясно из качественных соображений, что суммарный эффект межионных притяжений и отталкиваний сводится к уменьшению свободной энергии растворенного вещества по сравнению со свободной энергией системы незаряженных частиц и к соответствующему уменьшению коэффициента активности; в то же время силы взаимодействия между ионами и диполями частиц растворителя стремятся удержать растворитель в растворе, что приводит к уменьшению давления пара растворителя по сравнению с давлением пара идеального раствора и к соответствующему росту коэффициента активности растворенного вещества. Эффекты увеличения и уменьшения коэффициентов активности, как показывает форма кривых рис. 9.1, часто сравнимы по величине. При концентрациях порядка одномоляльной, однако, зависимость эффектов короткодействия от концентрации приблизительно линейна, в то время как эффекты, связанные с межионным взаимодействием, приблизительно линейны в зависимости от корня квадратного из концентрации. Следовательно, должна существовать область, в которой неидеальность растворов обусловлена главным образом межионными взаимодействиями. Можно ожидать, что в 0,001 *м* растворах эффекты дальнодействия будут превосходить эффекты короткодействующих сил в отношении порядка $\sqrt{1000}$ раз. Такой численный коэффициент означает, что при концентрациях, меньших данной, влиянием сил короткодействия можно пренебречь с точностью до ошибок опыта. Следовательно, теории, построенные с учетом *лишь* межионных дальнодействующих сил, можно точно проверять по опытным данным для весьма разбавленных растворов. Хотя в этой области концентраций трудно получить точные данные для термодинамических величин, существует ряд электролитов, для которых были проведены надежные эксперименты. Теперь мы рассмотрим применения теории межионного взаимодействия к термодинамике разбавленных растворов электролитов.

Вклад межионных взаимодействий в свободную энергию

Потенциал ψ_j на расстоянии r от выделенного иона j определяется формулой

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\varepsilon} \cdot \frac{e^{\varkappa a}}{1 + \varkappa a} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{4.13}$$

Потенциал *изолированного* иона валентности z_j в среде с диэлектрической постоянной ε на расстоянии r имеет вид

$$\psi''_j = \frac{z_j e}{\varepsilon r}, \tag{9.2}$$

На основании принципа аддитивности электрических полей полный потенциал в точке r, определяемый из (4.13), можно рассматривать как сумму потенциала одного центрального иона ψ''_j и потенциала всех остальных ионов ψ'_j:

$$\psi_j = \psi'_j + \psi''_j.$$

Из (9.2) и (4.13) получаем

$$\psi'_j = \frac{z_j e}{\varepsilon r} \left[\frac{e^{\varkappa a}}{1 + \varkappa a} e^{-\varkappa r} - 1 \right]. \tag{9.3}$$

Это уравнение справедливо при всех $r > a$, т. е. в области применимости уравнения (4.13). В область $r < a$ не могут проникнуть другие ионы; поэтому потенциал сферически симметричного распределения остальных ионов при $r < a$ постоянен и равен значению потенциала при $r = a$. Последний, согласно (9.3), имеет вид

$$\psi'_j = \frac{-z_j e}{\varepsilon} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}. \tag{9.4}$$

Таким образом, влияние суммарного поля остальных ионов на потенциал центрального иона таково, как если бы остальные ионы были распределены по сферической поверхности радиуса $(a + 1/\varkappa)$. Результирующий заряд этой поверхности, конечно, должен быть равен и противоположен по знаку заряду центрального иона. Величину $\varkappa$ иногда называют «обратной толщиной ионной атмосферы». Следует отметить, что это определение точно только в том случае, если «толщина атмосферы» измеряется от $r=a$. В весьма разбавленных растворах, где величина $1/\varkappa$ велика по сравнению с a, это замечание несущественно. Однако в 1 *м* водном растворе 1-1-электролита величина $1/\varkappa$ составляет приблизительно 3 Å, т. е. $1/\varkappa$ оказывается меньше расстояния наибольшего сближения двух ионов. Применение теории Дебая — Хюккеля к концентрированным растворам иногда подвергают критике на том основании, что $1/\varkappa$ становится меньше радиуса иона. Говорят, что модель становится неприменимой, так как «ионная атмосфера» оказывается внутри «иона». Из уравнения (9.4) следует, что это не имеет места, так как «ионная атмосфера» всегда лежит вне сферы $r = a$.

Таким образом, электрическая энергия центрального иона уменьшается на величину, равную произведению его заряда $z_j e$ на потенциал (9.4), что является результатом его взаимодействия с окружающими ионами. Если бы мы применили это рассуждение к каждому иону в растворе, то каждый ион оказался бы учтенным дважды: один раз в качестве центрального, а другой раз в качестве элемента ионной атмосферы других ионов. Следовательно, изменение электрической энергии ΔG_j иона j благодаря взаимодействию с остальными ионами равно

$$\Delta G_j = -\frac{z_j^2 e^2}{2\varepsilon}\,\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \tag{9.5}$$

Этот же результат получается при проведении воображаемого процесса заряжения, при котором распределение ионов поддерживается постоянным, а их заряды одновременно и постепенно повышаются от нуля до их реальной величины. Наконец, можно получить эту формулу из теоремы электростатики, согласно которой взаимная энергия системы зарядов равна полусумме произведений заряда каждого иона на потенциал всех остальных ионов.

Если для ρ_j, как при выводе (4.13), используется линеаризованное уравнение (4.8), то другие гипотетические процессы заряжения, предложенные Дебаем и Гюнтельбергом [4], приводят к той же формуле для ΔG_j; однако это перестает быть справедливым, если для ρ_j используется нелинейное выражение (4.6).

Формула Дебая — Хюккеля для коэффициента активности

Вклад электрических взаимодействий с другими ионами в свободную энергию данного j-го иона дается уравнением (9.5); следовательно, соответствующая величина для одного моля ионов j равна

$$\Delta \bar{G}_j\ (\text{эл}) = -\frac{z_j^2 e^2 N}{2\varepsilon} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \tag{9.6}$$

При выводе этой формулы j-й ион рассматривался как сфера диаметра a. Если предположить, что в отсутствие межионных сил раствор ведет себя как идеальный, то парциальная свободная энергия одного моля ионов j может быть записана в виде

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j\ (\text{идеальн.}) + \Delta \bar{G}_j\ (\text{эл})$$

или

$$\bar{G}_j^0 + \boldsymbol{R}T \ln f + \boldsymbol{R}T \ln N_j = \bar{G}^0 + \boldsymbol{R}T \ln N_j + \Delta \bar{G}_j\ (\text{эл}),$$

где N_j — мольная доля, f_j — рациональный коэффициент активности ионов j; а G_j^0 относится к гипотетическому стандартному состоянию. Отсюда имеем

$$\ln f_j = \frac{\Delta \bar{G}_j\ (\text{эл})}{\boldsymbol{R}T} = -\frac{z_j^2 e^2}{2\varepsilon \boldsymbol{k} T} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}.$$

Это соотношение определяет величину коэффициента активности индивидуального иона j, которая не может быть измерена экспериментально. Средний рациональный коэффициент активности $f_\pm$ электролита, диссоциирующего на ν_1 катионов валентности z_1 и ν_2 анионов валентности z_2, определяется формулой (см. стр. 46)

$$\ln f_\pm = -\frac{e^2}{2\varepsilon \boldsymbol{k} T} \frac{\varkappa}{1+\varkappa a} \left(\frac{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}{\nu_1 + \nu_2} \right).$$

Исключая ν, согласно соотношению $\nu_1 z_1 = -\nu_2 z_2$, получаем

$$\ln f_\pm = -\frac{|z_1 z_2|\, e^2}{2\varepsilon \boldsymbol{k} T} \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}.$$

Подставляя вместо $\varkappa$ его определение: $\varkappa = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000 \varepsilon \boldsymbol{k} T} \right)^{1/2} \sqrt{I}$, можно переписать предыдущее уравнение в следующей форме:

$$\lg f_\pm = -\frac{A\, |z_1 z_2|\, \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}. \tag{9.7}$$

Постоянные A и B зависят от абсолютной температуры и диэлектрической постоянной растворителя согласно соотношениям

$$A = \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \cdot \frac{e^3}{2{,}303 k^{3/2}} \cdot \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} = \\ = \frac{1{,}8246 \times 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot (\text{град. } K)^{3/2} \quad (9.8)$$

$$B = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000 k}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(\varepsilon T)^{1/2}} = \frac{50{,}29 \times 10^8}{(\varepsilon T)^{1/2}} \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} (\text{град } K)^{1/2}. \quad (9.9)$$

Значения A и B для воды при различных температурах [3] приведены в приложении 7.1.

Необходимо отметить, что $B\sqrt{I}$ совпадает с важнейшим параметром $\varkappa$ теории межионного взаимодействия. Следовательно, приложение 7.1 и уравнение (9.9) найдут применение и в теории явлений переноса.

Предельный закон Дебая — Хюккеля

В уравнение (9.7), кроме функций температуры и концентрации, входит параметр a, определенный как «расстояние наибольшего сближения» ионов. Так как это расстояние *a priori* известно только по порядку величины, формула для коэффициента активности включает не только измеримые величины. Однако очевидно, что в случае весьма разбавленных растворов, которым соответствуют малые значения $\sqrt{I}$ член $Ba\sqrt{I}$ становится пренебрежимо малым по сравнению с единицей и формула (9.7) приближенно приобретает вид:

$$\lg f_{\pm} = -A\,|z_1 z_2|\,\sqrt{I}\ . \quad (9.10)$$

Это и есть *предельный* закон Дебая — Хюккеля, согласно которому $\lg f_{\pm}$ как функция от корня квадратного из концентрации при высоких разбавлениях приближается к прямой линии. Не следует думать, что этот закон выполняется точно при концентрациях, обычно встречающихся в опытах, так как произведение (Ba) практически всегда оказывается порядка единицы. Даже в 0,001 *м* растворе 1-1-электролита коэффициент $(1+\varkappa a)$ или $(1+Ba\sqrt{I})$ составляет приблизительно 1,03. Соответственно отличие $-\lg f_{\pm}$, вычисленного по (9.7) от значения, полученного из предельного закона (9.10), составляет 3%. Тем не менее соотношение (9.10) чрезвычайно полезно при изучении поведения коэффициентов активности в области высоких разбавлений.

Наблюдаемые коэффициенты активности большого числа водных растворов с весьма хорошей точностью описываются формулой (9.7), если параметру a придать физически приемлемое значение, не зависящее от концентрации. Это часто имеет место вплоть до значений ионной силы $I=0{,}1$, когда ионы в среднем отстоят не более чем на 20 Å. Следует ожидать, что при этом энергия их взаимодействия будет порядка kT. Таким образом, оказывается, что простая функция распределения, положенная в основу вывода уравнения (9.7), служит хорошим приближением.

Из вывода уравнения (9.7) следует, что числитель правой части, $-A\,|z_1z_2|\sqrt{I}$, описывает влияние дальнодействующих кулоновских сил, в то время как знаменатель $(1+Ba\sqrt{I})$ вносит поправку на силы короткодействия, существующие между ионами. Силы короткодействия учитываются в самом грубом возможном приближении: ионы рассматриваются как недеформируемые шарики одинакового радиуса. В любом реальном растворе существуют взаимодействия, которые не могут быть описаны в рамках модели твердых шаров. К этой категории взаимодействий могут относиться как силы между ионами, так и силы между ионами и молекулами растворителя. Как уже отмечалось, все эти взаимодействия приводят к линейной зависимости $\lg f_\pm$ от концентрации. Мы учтем их чисто эмпирически, добавляя к (9.7) член, линейный по концентрации:

$$\lg f_\pm = -\frac{|A\ z_1z_2|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} + bI. \tag{9.11}$$

Постоянные a и b подбирают путем сравнения (9.11) с экспериментальными кривыми. Уравнения, подобные (9.11), широко используются для аналитического представления коэффициентов активности, особенно в случае неассоциированных 1-1-электролитов, где вплоть до одномоляльной концентрации эти формулы обычно согласуются с опытом с точностью до ошибок эксперимента.

Для водных растворов Гюнтельберг [4] записывает уравнение (9.7) в более простой форме

$$\lg f_\pm = -\frac{A\,|z_1z_2|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}, \tag{9.12}$$

эквивалентной предположению: $a=3{,}04$ Å для всех электролитов при 25°. Хотя это уравнение не содержит произвольных постоянных, оно очень хорошо описывает поведение большого числа электролитов вплоть до $I=0{,}1$. Уравнение (9.12), несомненно, более совершенно, чем предельный закон (9.10). Однако это уравнение можно значительно улучшить, добавляя линейный по концентрации член:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A\,|z_1 z_2|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + bI. \tag{9.13}$$

В этом уравнении, предложенном Гуггенгеймом [5], b является произвольной постоянной. Табл. 9.1 показывает, к каким данным для коэффициента активности хлорида натрия приводят уравнения (9.12) и (9.13).

Таблица 9.1

Коэффициент активности хлорида натрия при 25°

m	$-\lg f$ (набл.)	$-\lg f$, [уравнение (9.10)]	$-\lg f$ [уравнение (9.12)]	$-\lg f$ [уравнение (9.13)]
0,001	0,0155	0,0162	0,0157	0,0155
0,005	0,0327	0,0362	0,0338	0,0330
0,01	0,0446	0,0511	0,0465	0,0449
0,05	0,0859	0,1162	0,0933	0,0853
0,1	0,1072	0,1614	0,1227	0,1067

$b = 0{,}16$ *л/моль*

Дэйвис [6] модифицировал уравнение (9.13), положив $b = 0{,}1\,|z_1 z_2|$. В такой форме этим уравнением удобно пользоваться в целях качественного описания поведения коэффициента активности электролита в тех случаях, когда нет никаких опытных данных. В табл. 9.2 представлены коэффициенты активности хлорида кальция.

Таблица 9.2

Коэффициент активности хлорида кальция при 25°

$\sqrt{m}$	0,04	0,12	0,20	0,28
f (набл.)	0,864	0,694	0,596	0,535
f [уравнение (9.13)]	0,862	0,682	0,579	0,519

$b = 0{,}200$ *л/моль*

Уравнение Дебая — Хюккеля для растворов смесей электролитов

Уравнения (9.7) и (9.10) были выведены для специального случая одного электролита, т. е. для такого вещества, каждый моль которого диссоциирует на ν_1 молей катионов валентности z_1 и ν_2 молей анионов валентности z_2. Рассмотрение растворов смесей электролитов (например, смеси соляной кислоты и хлорида кальция) связано с одной-единственной трудностью. Прослеживая вывод предельного закона (9.10), легко можно увидеть, что он справедлив для отдельного электролита из раствора смеси, если только $\varkappa$ определено при помощи суммы $\sum n_i z_i^2$, т. е. I принято равным $\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$. Таким образом, в растворе соляной кислоты и хлорида натрия (каждый 0,005 н. при 25°) средние коэффициенты активности обоих электролитов согласно предельному закону равны 0,889.

Однако в растворе соляной кислоты (0,004 *моль/л*) и хлорида кальция (0,002 *моль/л*), где величина I еще равна 0,01, коэффициенты активности электролитов не совпадают: $f_{HCl} = 0,889$, $f_{CaCl_2} = 0,790$. Кроме того, следует отметить, что ион, встречающийся у обоих электролитов, как это и было в предыдущем примере, вносит вклад в оба коэффициента активности.

Таким образом, f_{HCl} является средним коэффициентом активности для ионов водорода и всех ионов хлора, происходящих как от хлорида кальция, так и от соляной кислоты.

Уравнение (9.7) также применимо к растворам смесей электролитов, если только значениям z_1, z_2, I придан соответствующий смысл, хотя некоторые трудности могут возникнуть при определении смысла величины a.

Более точное рассмотрение электростатической составляющей свободной энергии

При выводе уравнения (9.7) для среднего коэффициента активности мы считали, что в электростатическую составляющую свободной энергии системы, состоящей из ионов и растворителя, вносит вклад только электролит. В действительности растворитель также вносит небольшой вклад в электростатическую свободную энергию системы. Мы можем толковать эту часть как свободную энергию растворителя в электрическом поле ионов, которая возникает благодаря наличию ион-дипольного взаимодействия. В теории Дебая — Хюккеля это обстоятельство учитывается диэлектрической постоянной растворителя.

Подробно рассмотрев термодинамику гипотетических процессов заряжения, которые состоят в одновременном повышении зарядов ионов от нуля до реальных величин, Фаулер и Гуггенгейм [7] показали, что полная электростатическая энергия всей системы дается формулой

$$G_{(\text{эл})} = -\frac{\sum_i s_i z_i^2 e^2}{3\varepsilon} \varkappa\tau(\varkappa a). \qquad (9.13a)$$

Здесь через s_i обозначено число ионов i во всей системе объема V:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \frac{\sum s_i z_i^2}{V},$$

а функция $\tau(\varkappa a)$ определяется соотношением

$$\tau(x) = \frac{3}{x^3}[\ln(1+x) - x + x^2/2].$$

Удобно также ввести функцию $\sigma(x)$ согласно равенству

$$\sigma(x) = \frac{3}{x^3}\left[1 + x - \frac{1}{1+x} - 2\ln(1+x)\right] = \frac{3}{x^3}\int_0^x \left(\frac{x}{1+x}\right)^2 dx.$$

Функция $\sigma(x)$ протабулирована в приложении 2.2.

Дифференцируя (9.13a) по s_i и учитывая, что V зависит от s_i, получаем

$$\overline{G}_j^{(\text{эл})} = -\frac{Nz_j^2 e^2}{2\varepsilon} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a} + \frac{\overline{V}_j \cdot kT}{24\pi N a^3}(\varkappa a)^3 \sigma(\varkappa a), \qquad (9.13b)$$

где через $\overline{V}_j$ обозначен молярный объем иона j. Эта формула отличается от (9.6) членом с $\overline{V}_j$ и приводит к следующему выражению для коэффициента активности:

$$\ln f_j = -\frac{z_j^2 e^2}{2\varepsilon kT} \frac{\varkappa}{1+\varkappa a} + \frac{\overline{V}_j}{24\pi N a^3}(\varkappa a)^3 \sigma(\varkappa a). \qquad (9.13c)$$

Для случая одного электролита получаем

$$\ln f_\pm = -\frac{|z_1 z_2| e^2}{2\varepsilon kT} \frac{\varkappa}{1+\varkappa a} + \frac{\overline{V}_B/\nu}{24\pi N a^3}(\varkappa a)^3 \sigma(\varkappa a).$$

Вторым членом можно пренебречь при значениях $(\varkappa a)$, малых по сравнению с единицей, так как в этом случае $\sigma(\varkappa a)$ близко к единице, а $(\varkappa a)^3$ весьма мало. Не ясно, справедлива ли теория при высоких концентрациях; если допустить, что она справедлива, то мы сможем отметить, что даже при $\varkappa a = 2$ (например, в 4 н. растворе 1-1-электролита) величина $(\varkappa a)^3 \sigma(\varkappa a) \approx 1{,}2$. Пренебрегая электрострикцией и полагая $\overline{V}_B \approx \pi a^3 \nu N/6$, находим значение коэффициента $\overline{V}_B/24\pi N a^3 \nu \approx \approx 1/144$. Таким образом, второй член в (9.13c) изменяет $f_\pm$ менее чем на 1%. Следовательно, им можно законно пренебречь почти во всех приложениях теории.

Активность растворителя a_A можно найти либо путем интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема с использованием уравнения (9.7), либо непосредственно дифференцируя $G_{\text{эл}}$ из (9.13a) по числу молекул растворителя в системе. В результате дифференцирования получаем выражение, зависящее от парциального моляльного объема растворителя $\overline{V}_A$:

$$\ln a_A = \ln N_A + \frac{\overline{V}_A}{8\pi N a^3}\left[1 + x - \frac{1}{1+x} - 2\ln(1+x)\right] = \\ = \ln N_A + \frac{\overline{V}_A}{24\pi N a^3}(\varkappa a)^3 \sigma(\varkappa a), \qquad (9.13d)$$

где N_A — мольная доля растворителя. Второе слагаемое в правой части сравнимо по величине с соответствующим членом в (9.13c). Однако здесь пренебречь этим членом нельзя, так как он представляет *все* отклонение активности растворителя от идеальности. Активность растворителя довольно слабо зависит от степени неидеальности раствора, так как растворитель всегда присутствует в большом избытке по сравнению с растворенным веществом. Поэтому растворитель обычно описывают осмотическим коэффициентом φ, который сильнее зависит от степени неидеальности. Для водных растворов одного электролита, используя (9.13d), получаем

$$\varphi = -(55{,}51/\nu m)\ln a_w = \\ = -\frac{55{,}51}{\nu m}\ln\frac{55{,}51}{55{,}51 + \nu m} - \frac{55{,}51}{\nu m}\frac{\overline{V}_A}{24\pi N a^3}(\varkappa a^3)\sigma(\varkappa a) \approx \\ \approx 1 - \frac{e^2 |z_1 z_2|}{6\varepsilon kT}\varkappa\sigma(\varkappa a).$$

Переход к последней приближенной формуле оправдан только в случае разбавленных растворов.

Параметр размера иона a

Сравнение предельного закона (9.10) с опытом показывает, что для полностью диссоциированных сильных электролитов, таких, как галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, наблюдаемые значения $\lg f$ лежат выше прямой с угловым коэффициентом $-A|z_1z_2|$, построенной в зависимости от $\sqrt{I}$; с ростом концентрации отклонения от прямой возрастают. Более полное уравнение (9.7) позволяет понять причину такого отклонения: действительно, из (9.7) следует, что, так как параметр размера иона a положителен, значения $\lg f$ превышают значения, полученные из предельного закона. Вплоть до ионной силы, близкой к 0,1, часто удается получить хорошее согласие с опытом, используя в уравнении (9.7) значение a порядка 4 Å. Однако при разных концентрациях лучшего согласия с опытом можно добиться, придавая a разные значения. Это говорит о том, что при более высоких концентрациях уравнение (9.7) перестает быть справедливым. Зависимость a от концентрации вынуждает нас принимать во внимание главным образом эффекты короткодействия, которые рассматривались ранее. Изменение a в разбавленных растворах должно привести к приблизительно линейным изменениям $\lg f$ с концентрацией и тем самым скомпенсировать эффекты, связанные с наличием короткодействующих сил. Чтобы убедиться в этом, продифференцируем (9.7) по a:

$$\delta \lg f = \frac{AB\,|z_1z_2|\,\delta a}{(1 + Ba\sqrt{I})^2}\,I. \tag{9.14}$$

Пока раствор настолько разбавлен, что знаменатель в (9.14) с точностью до 10—20% остается постоянным, $\delta \lg f$, хотя и весьма приближенно, зависит линейно от I.

Следовательно, изменения a с концентрацией, приводящие к наилучшему согласию с опытом, не следует трактовать как реальные изменения эффективных размеров ионов с концентрацией. По-видимому, целесообразно сразу определять a в более широкой области концентраций при помощи уравнения (9.11). В этом случае отпадает необходимость рассматривать a как переменную величину, приводящую к линейной зависимости $\lg f$ от концентрации. Правда, это потребует более точных опытных данных и более точного сравнения с теорией. Однако не следует брать слишком широкую область концентраций, так как имеются веские основания полагать, что линейность эффектов короткодействия ограничена областью умеренных разбавлений. Чтобы проиллюстрировать это и составить себе представление об эффективности этих формул для коэффициента активности, проанализируем их более подробно на примере водного раствора хлорида натрия при 25°. Опытные значения коэффициентов активности приведены в табл. 9.3 в виде $\lg f_{\pm}$; цифры для концентраций ниже 0,1 *м* взяты из очень точных опытов Брауна и Мак-Иннеса по измерению чисел переноса и э.д.с. гальванических цепей с переносом, результаты которых были обработаны Шедловским [7] с учетом новейших значений постоянных. Для концентраций 0,1 м и выше использованы результаты Робинсона [9] как наилучшие из имеющихся надежных данных. В первом и втором столбцах приведены значения моляльности и соответствующей ионной силы в молях на литр; в третьем и четвертом — значения средних моляльных и рациональных коэффициентов активности (следует отметить, что при более высоких концентрациях эти коэффициенты значительно отличаются). В пятом столбце помещены значения, полученные из предельного закона Дебая — Хюккеля (9.10).

Таблица 9.3

Коэффициенты активности хлорида натрия при 25°

m	$I\ (=c)$	$-\lg \gamma_{\pm}$ экспериментальные данные	$-\lg f_{\pm}$ экспериментальные данные	$A\sqrt{I}$	$\frac{A\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$, $a=4,8$ Å	$\frac{A\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$, $a=4,0$ Å	$-\lg f_{\pm}$ Уравнение (9.11)	$\delta \lg f_{\pm}\cdot 10^4$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
0,001	0,000997	0,0155	0,0155	0,0162	0,0154	0,0155	0,0154	0,1
0,002	0,001994	0,0214	0,0214	0,0229	0,0214	0,0216	0,0214	0
0,005	0,004985	0,0328	0,0327	0,0361	0,0325	0,0330	0,0327	0
0,01	0,009969	0,0447	0,0446	0,0510	0,0441	0,0451	0,0445	0,1
0,02	0,01993	0,0602	0,0599	0,0722	0,0590	0,0609	0,0598	0,1
0,05	0,04981	0,0866	0,0859	0,1142	0,0844	0,0882	0,0855	0,4
0,1	0,09953	0,1088	0,1072	0,1614	0,1077	0,1140	0,1085	1,3
0,2	0,1987	0,1339	0,1308	0,2280	0,1338	0,1437	0,1328	2,0
0,5	0,4940	0,1668	0,1593	0,3595	0,1703	0,1868	0,1596	0,3
1,0	0,9788	0,1825	0,1671	0,5060	0,1974	0,2198	0,1660	1,1
2,0	1,921	0,1755	0,1453	0,7089	0,2222	0,2510	0,1453	0
4,0	3,696	0,1061	0,0477	0,9831	0,2435	0,2786	0,0753	276
6,0	5,305	0,0060	0,0789	1,1780	0,2539	0,2922	0,0004	793

Цифры в столбце (8) получены из уравнения (9.11) с использованием следующих значений параметров: $a=4,0$ Å, $b=0,055$ *л/моль*, т. е.

$$\lg f_{\pm} = -\frac{0,5115\sqrt{I}}{1+1,316\sqrt{I}} + 0,055I.$$

Уже отмечалось, что предельный закон не является точным в пределах ошибок опыта даже при концентрации 0,001 *м*, а для 1 *м* растворов расхождение превышает 300%. Цифры в столбцах (6) и (7) табл. 9.3 получены из уравнения (9.7) при $a = 4{,}8\,Å$ и $a = 4{,}0\,Å$ соответственно. Значение $a = 4{,}8\,Å$ приводит к удовлетворительному согласию с опытом вплоть до 0,1 *м*, однако отклонения от опыта затем меняют знак и при бóльших концентрациях не пропорциональны концентрации. Значение $a = 4{,}0\,Å$ дает почти точное совпадение с опытом до 0,02 *м*, а далее отклонения растут точно пропорционально концентрации. В результате, как следует из восьмого и девятого столбцов, уравнение (9.11) с $a = 4{,}0\,Å$ и $b = 0{,}055$ вполне согласуется с опытом вплоть до 2*м*. При более высоких концентрациях экспериментальные значения коэффициентов активности ложатся над вычисленными. Очевидно, что, изменяя параметры a и b в уравнении (9.11), можно получить несколько более точное совпадение в более узкой области, либо, напротив, расширить область концентраций за счет снижения точности. Таким образом, найти точное значение a без точных экспериментальных данных невозможно; однако ясно, что значения в интервале $4{,}0\,Å \leq a \leq 4{,}8\,Å$ приемлемы.

Можно получить даже лучшее согласие с опытом, добавляя в выражении для $\lg f$ члены высших степеней по концентрации или ее логарифма и т. п.; параметры в этих более сложных уравнениях даже более гибки, однако полученные значения a близки к тем, которые следуют из (9.11) при умеренных интервалах концентрации.

При выводе уравнения (9.7) величина a была определена как радиус сферы, центр которой совпадает с центром данного иона, внутрь которой не могут попасть центры других ионов. Рассматривая столкновение двух, в особенности противоположно заряженных ионов, естественно предположить, что расстояние a зависит от компоненты скорости броуновского движения по линии центров. Броуновское движение иногда может привести к частичному проникновению ионов внутрь гидратной оболочки. Таким образом, можно ожидать, что среднее расстояние наибольшего сближения больше суммы кристаллографических радиусов «голых» ионов, но может быть меньше суммы радиусов ионов с гидратными оболочками. Обычно дело обстоит именно так: например, для хлорида натрия сумма радиусов составляет $0{,}95 + 1{,}81 = 2{,}8\,Å$, в то время как a заключено в пределах от 4 до 4,8 Å; для хлорида кальция имеем соответственно 2,8 и 5 Å; для хлорида лантана — 3,0 и 6—7 Å. Как можно было также ожидать, разность между суммой радиусов и a для сильно гидратированных ионов больше, чем для слабо гидратированных. Это дает возможность вычислять a из оценок гидратации ионов.

При введении величины a предполагалось, что она одинакова для всех ионов. Если же один из ионов, например катион, больше аниона, то вокруг каждого иона будет существовать область, проницаемая для анионов, но не проницаемая для катионов. Это приведет к некоторому изменению формул как для коэффициента активности ионов одного сорта, так и для среднего коэффициента активности. В действительности не ясно, можно ли обосновать эти формулы, так как далеко не очевидно, удовлетворяют ли они условию линейной суперпозиции электрических полей ионов. Вообще разумно считать, что, поскольку ионы противоположных знаков сталкиваются чаще, чем одноименно заряженные ионы, параметр a, по-видимому, должен быть примерно одинаков для анионов и катионов.

Влияние взаимодействия ионов с растворителем на коэффициент активности

В главах 3 и 6 было показано, что имеются все основания считать кинетической единицей растворенного вещества в большом числе растворов электролитов ион, окруженный несколькими сравнительно прочно связанными молекулами воды; дополнительные основания для такого суждения дает сравнение параметра размера иона a, входящего в уравнение Дебая—Хюккеля (9.7), с размерами «голого» иона. Из этого сравнения следует, что средний рациональный коэффициент активности, вычисленный по теории Дебая—Хюккеля, является коэффициентом активности *гидратированных* ионов. Однако при вычислении коэффициентов активности независимо от того, какими опытными данными при этом пользуются, принято определять состав раствора либо числом молей безводного растворенного вещества на определенную массу растворителя (моляльность), либо полным числом молей растворенного вещества и растворителя (мольная доля), либо, наконец, объемом раствора (молярность). Следует отметить, что, если пользоваться молярной шкалой, то концентрация раствора в численном выражении зависит от того, рассматривается ли растворенное вещество как сольватированное или нет. Это несомненное преимущество использования молярной шкалы обесценивается тем, что молярность раствора данного состава зависит от температуры.

Для случая моляльной шкалы и шкалы мольной доли состав раствора в численном выражении иной, если растворенное вещество рассматривается как сольватированное. Кроме того, химический потенциал растворенного вещества, которое рассматривается как сольватированное, отличается от химического потенциала этого вещества, если оно считается несольватированным. Однако полная свободная энергия Гиббса G определенного количества раствора постоянна и не зависит от способа выражения его состава. Химический потенциал растворителя $\overline{G}_A$, определенный равенством $\overline{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{n_B,\, T,\, P}$ также не зависит от способа измерения n_B. Величина $\overline{G}_A$ имеет смысл приращения свободной энергии при добавлении одного моля растворителя к бесконечно большому количеству раствора независимо от того, связывается действительно часть добавленного растворителя с растворенным веществом или нет. На этом основан простой метод установления связи между рациональным коэффициентом активности сольватированного вещества и обычными коэффициентами активности, при вычислении которых пренебрегают сольватацией. Этот метод вывода данного соотношения более прост, чем метод, описанный в оригинальной статье по этому вопросу авторами настоящей книги [10], и более фундаментален, чем ранние методы, предложенные для этой цели Бьеррумом [11] и Харнедом [12]. Рассмотрим некоторое количество раствора, содержащее один моль безводного растворенного вещества B, диссоциированного на ν_1 молей катионов и ν_2 молей анионов, растворенного в S молях растворителя A. Вычислим полную свободную энергию системы G двумя способами: а) считая растворенное вещество несольватированным; б) полагая, что h молей растворителя связаны с ν молями ионов. Эти h молей можно разделить при желании на h_1 молей воды, связанных с ν_1 молями катионов, и h_2 молей воды, связанных с ν_2 молями анионов. Растворитель мы будем обозначать подстрочным A, а химические потенциалы и коэффициенты активности, вычисленные в предположении о сольватированных ионах, будем отличать штрихом: G', f' и т. д.

Исходя из соображений, высказанных в предыдущих параграфах, мы можем написать:

$$G = S\overline{G}_A + \nu_1\overline{G}_1 + \nu_2\overline{G}_2$$

и

$$G = (S-h)\,\overline{G}_A + \nu_1\overline{G}_1' + \nu_2\overline{G}_2'.$$

Выражая каждый химический потенциал через соответствующую мольную долю и коэффициент активности, получаем

$$\begin{aligned} &\nu_1(\overline{G}_1^0 - \overline{G}_1^{0'})/RT + \nu_2(\overline{G}_2^0 - \overline{G}_2^{'0})/RT + n\overline{G}_A^0/RT + \\ &\qquad + h\ln a_A + \nu\ln\frac{S+\nu-h}{S+\nu} + \nu_1\ln f_1 + \nu_2\ln f_2 = \\ &\qquad = \nu_1\ln f_1' + \nu_2\ln f_2'. \end{aligned} \tag{9.15}$$

При $S \to \infty$ (т. е. при бесконечном разбавлении) все коэффициенты активности и a_A становятся равными единице, так что все логарифмические члены обращаются в нуль. Следовательно, сумма первых трех слагаемых в левой части уравнения (9.15), включающая химические потенциалы в стандартных состояниях, также обращается в нуль. Таким образом, вводя вместо суммы коэффициентов активности ионов средний коэффициент активности, мы получаем

$$\ln f'_{\pm} = \ln f_{\pm} + \frac{h}{\nu} \ln a_A + \ln \frac{S + \nu - h}{S + \nu}. \tag{9.16}$$

(При выводе этого соотношения неявно предполагалось, что h не меняется при переходе от реальных концентраций к бесконечному разбавлению.) Уравнение (9.16) обычно удобнее использовать для расчетов в несколько иной форме. С помощью ссотношений

$$S = 1000/W_A m \quad \text{и} \quad f_{\pm} = \gamma_{\pm}(1 + 0{,}001 \nu W_A m)$$

(уравнение 2.22), где через W_A обозначен молекулярный вес растворителя, можно выразить (9.16) через обычный средний моляльный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ и моляльность m

$$\ln f'_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} + \frac{h}{\nu} \ln a_A + \ln [1 + 0{,}001 W_A(\nu - h) m]. \tag{9.17}$$

Или, выражая $\ln a_A$ через осмотический коэффициент, получаем

$$\varphi = -\frac{1000}{\nu W_A m} \ln a_A,$$

$$\ln f'_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} - 0{,}001 W_A h m \varphi + \ln [1 + 0{,}001 W_A(\nu - h) m]. \tag{9.18}$$

Зная $\gamma_{\pm}$ при различном составе раствора, можно вычислить φ и a_A. Если же известны φ или a_A, не составляет труда вычислить $\gamma_{\pm}$ (см. гл. 2). Таким образом, при помощи уравнений (9.17) и (9.18) можно выразить средний ионный рациональный коэффициент активности растворенного вещества, с одним молем которого, по предположению, связано h молей растворителя через обычный коэффициент активности.

Единственное предположение, выходящее за рамки термодинамики, которое было сделано при выводе уравнений (9.17) и (9.18), касается неизменности величины h при переходе к бесконечному разбавлению. Следовательно, мы ограничены в приложениях этих уравнений к реальным растворам теми случаями, когда имеется избыток молекул растворителя, которые могут образовывать гидратные оболочки, и когда силы, действующие между частицами растворенного вещества и растворителя, по крайней мере приближенно склонны к насыщению. Например, в случае иона меди в воде, образующего стабильный комплекс $Cu \cdot 4H_2O^{2+}$, можно с уверенностью пользоваться полученными уравнениями вплоть до моляльностей, приближающихся к 55,5/4, при условии, что в растворе нет других ионов, которые могут войти в состав сольватной оболочки. Между ионами и молекулами воды действуют в основном электростатические силы, которые не обладают такой способностью к насыщению, как силы химической связи. Тем не менее имеются убедительные основания верить, что на молекулы воды, находящиеся в прямом контакте с ионами, действуют гораздо бóльшие силы, чем на последующие слои. Кроме того, существует геометрический предел числу ближайших молекул. Следовательно, имеются основания полагать, что вплоть до умеренно больших концентраций применимо предположение о постоянстве h. На опыте, как мы увидим, предел часто достигается при таких концентрациях, когда около четвертой части молекул растворителя связано с ионами.

Мы предлагаем пользоваться уравнением (9.16) в сочетании с уравнением Дебая — Хюккеля (9.7), предполагая, что последнее относится к сольватированным ионам. В действительности мы будем пользоваться уравнением (9.7) для описания эффектов, связанных с межионным взаимодействием, а уравнением (9.16) — для описания эффектов, связанных с взаимодействием между ионами и молекулами растворителя. Если ранее мы считали идеальным раствор несольватированных ионов, в котором отсутствовали межионные взаимодействия, то теперь мы будем называть идеальным раствор сольватированных ионов, в котором отсутствуют межионные взаимодействия. Кроме очевидного преимущества использования модели, которая заведомо лучше соответствует реальной картине, этот подход позволяет оправдать ряд неявных допущений, сделанных при выводе уравнения (9.7), а именно предположение о том, что в уравнение входит диэлектрическая постоянная ε чистого растворителя. Хастед, Ритсон и Колли [13] показали, что почти все понижение макроскопической диэлектрической постоянной, наблюдаемое в присутствии ионов растворенного вещества, связано с влиянием первого слоя молекул воды, находящихся вокруг иона. Если рассматривать этот слой, непроницаемый для других ионов, как часть данного иона, естественно описывать жидкость вне «ионов» посредством диэлектрической постоянной чистого растворителя.

Те же выводы были недавно получены в теоретической работе Букингэма [14], который подробно вычислил энергии ион-дипольного и квадрупольного взаимодействия молекул воды, находящихся в первом слое, между собой и с ионом; было найдено, что вне первой оболочки эффект диэлектрического насыщения пренебрежимо мал.

Возникает вопрос, хорошо ли описывает такая модель взаимодействие между ионом и растворителем. Ответить на него трудно, поскольку не ясно, какое значение следует приписать параметру h, т. е. сколько молей «связанной» воды приходится на моль растворенного вещества. Лучше всего было бы определить параметр h каким-либо другим путем, не обращаясь к данным по активности. Однако мы уже видели, что точное определение гидратных чисел представляет пока нерешенную проблему.

Некоторые указания можно получить из исследований по растворам неэлектролитов. Подробное изложение соответствующей теории можно найти в книгах Гильденбранда и Скотта [15] и Гуггенгейма [16]. Мы же ограничимся кратким перечислением основных свойств растворов неэлектролитов.

а) *Идеальные растворы*, в которых $\lg f_A = \lg f_B = 1$, встречаются редко. Приближенно идеальными можно считать системы, состоящие из химически подобных молекул, таких, как бензол и циклогексан. В таких системах изменения объема и количества тепла при смешении равны нулю. Энтропия смешения на один моль смеси равна

$$\Delta S^M \text{ (идеальн.)} = -\boldsymbol{R}(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B). \qquad (9.19)$$

б) *Атермические растворы*, как и идеальные, имеют равную нулю теплоту смешения. Однако энтропия смешения уже не определяется формулой (9.19). Отклонение этих растворов от идеальности связано с различиями в форме и размерах между молекулами растворенного вещества и растворенного вещества и растворителя. Энтропию смешения можно вычислить, исходя из представлений о квазикристаллической структуре раствора, в котором молекула растворенного вещества занимает ряд возможных положений в «решетке», а молекула растворителя — только одно. В простейшем случае энтропия смешения дается формулой

$$\Delta S^M = -\boldsymbol{R}\left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + rN_B} + N_B \ln \frac{rN_B}{N_A + rN_B}\right], \qquad (9.20)$$

где r — отношение молярных объемов растворенного вещества и растворителя. Иногда под r понимают отношение «свободных объемов», а не молярных. Из уравнения (9.20) и условия $\Delta H^M = 0$ можно получить выражение для моляльного коэффициента активности:

$$\ln \gamma_B = \frac{0{,}001 W_A r (r-1) m}{1 + 0{,}001 W_A rm} - \ln (1 + 0{,}001 W_A rm), \qquad (9.21)$$

которое при малых m приближенно имеет вид

$$\ln \gamma_B \approx 0{,}001 W_A r (r-2) m$$

или

$$\ln f_B \approx 0{,}001 W_A (r-1)^2 m.$$

в) *В регулярных растворах* энтропия смешения определяется выражением (9.19) для идеальных растворов, однако теплота смешения в регулярных растворах отлична от нуля. Моляльный и рациональный коэффициенты активности имеют вид

$$\ln \gamma_B = \frac{b}{RT} \left[\frac{1}{(1 + 0{,}001 W_A m)^2} - 1 \right] - \ln (1 + 0{,}001 W_A m)$$

$$\ln f_B = \frac{b}{RT} \left[\frac{1}{(1 + 0{,}001 W_A m)^2} - 1 \right]. \qquad (9.22)$$

(Стандартные состояния выбраны так, что $\gamma_B \to 1$ и $f_B \to 1$ при бесконечном разбавлении.) Для малых m приближенно имеем

$$\ln f_B \approx -0{,}001 W_A (2\ bm)/(RT). \qquad (9.23)$$

В случае смеси двух жидкостей величина b (если она не зависит от температуры) является теплотой смешения одного моля любого компонента с большим количеством другого; случай выделения тепла в процессе соответствует отрицательным значениям b. Коэффициент активности растет с увеличением концентрации.

Если взаимодействие между компонентами достаточно сильное, можно описывать систему, пользуясь представлениями об образовании определенного комплекса:

$$B + hA \rightleftarrows BA_h$$

с

$$K = a_{BA_h} / (a_B a_A^h).$$

Если концентрация B мала, активность растворителя a_A мало отличается от единицы, и отношение числа комплексов к числу свободных B приблизительно постоянно. Можно получить хорошее приближение к реальному случаю, если в уравнении

(9.18) понимать под h среднее значение для свободного и ассоциированного растворенного вещества, а смесь растворителя, растворенного вещества и комплексов рассматривать как идеальную. Уравнение (9.18) с $f'_{\pm}=1$ дает

$$\begin{aligned}\ln\gamma &= -h\ln(1-0{,}001\,W_A hm)\,W_A+\\ &+(h-1)\ln[1+0{,}001\,W_A(1-h)\,m]\approx\\ &\approx 0{,}001\,W_A(2hm)\ \text{при малых значениях } m.\end{aligned} \qquad (9.24)$$

Из сравнения уравнений (9.23) и (9.24) следует, что регулярность разбавленного раствора с теплотой смешения hRT по своему влиянию на коэффициент активности эквивалентна сольватации каждой молекулы растворенного вещества h молекулами растворителя.

Таблица 9.4

Коэффициенты активности водных растворов неэлектролитов при 25°, полученные по уравнениям (9.21)—(9.24)

Моляльность	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
$\gamma_{\text{идеальн}}$ ($f=1$)	0,998	0,991	0,982	0,965	0,949
Сахароза					
$\gamma_{\text{опытн}}$ [17]	1,017	1,085	1,188	1,442	1,751
γ [уравнение (9.22), $b=-5{,}4RT$]	1,018	1,092	(1,188)	1,397	1,628
γ [уравнение (9.24), $h=5$]	1,017	1,087	(1,188)	1,449	1,822
γ [уравнение (9.21), $r=4{,}38$]	1,019	1,094	(1,186)	1,368	1,545
γ $\left[\text{уравнение (9.21), } r=\dfrac{\bar V_B}{\bar V_A}=12\right]$	1,235	2,638	5,800	19,26	45,82
Глицерин					
$\gamma_{\text{опытн}}$ [17]	1,003	1,014	1,027	1,050	1,071
γ [уравнение (9.22), $b=-1{,}2RT$]	1,003	1,013	(1,025)	1,048	1,069
γ [уравнение (9.24), $h=1{,}2$]	1,003	1,013	(1,026)	1,053	1,081
γ [уравнение (9.21), $r=2{,}6$]	1,003	1,014	(1,026)	1,048	1,079
γ $\left[\text{уравнение (9.21), } r=\dfrac{\bar V_B}{\bar V_A}=4\right]$	1,015	1,072	1,141	1,276	1,403

Таким образом, имеется целый ряд причин — сольватация, теплота смешения и фактор формы и размера — которые вызывают приблизительно линейный рост $\ln f_B$ с увеличением концентрации. Все или некоторые из этих явлений могут существовать и в растворах электролитов, и мы должны рассмотреть их значение в случаях водных растворов. В табл. 9.4

приведены коэффициенты активности водных растворов сахарозы и глицерина при 25°. Одновременно в таблице представлены результаты вычислений для следующих случаев: а) идеальные растворы; б) регулярные растворы с указанным параметром b; в) растворы, в которых растворенное вещество находится в гидратированной форме, причем каждая его молекула связывает h молекул воды; смесь гидратированных частиц и «свободной» воды ведет себя как идеальная; г) атермические растворы, в которых либо задано значение параметра r, полученное сравнением с опытом при концентрации 1 *м*, либо значение отношения моляльных объемов растворенного вещества и воды. В случае глицерина, который слабо отклоняется от идеальности, все теоретические результаты для γ дают близкие значения, исключая уравнение (9.21) с r, равным отношению молярных объемов растворенного вещества и растворителя. Свойства сахарозы лучше всего описываются уравнением (9.24) для идеального раствора гидратированных частиц сахарозы с пятью связанными молекулами воды на каждую. Уравнение (9.21), в котором используется «статистика объемной доли», хуже описывает результаты опытов, если даже под r понимать «отношение свободных объемов», найденное из соображений наилучшего совпадения с опытом; если же r имеет смысл отношения молярных объемов растворенного вещества и растворителя, несостоятельность этого уравнения становится особенно явной.

Методы статистической механики, использованные при выводе уравнения (9.20) для энтропии смешения в атермическом растворе, применимы в том случае, когда молекулы представляют собой длинные цепи. Для молекул, форма которых близка к сферической, уравнение (9.20) не определяет точно энтропию смешения. Гильдебранд недавно представил веские экспериментальные доказательства того, что энтропия смешения в этом случае более точно вычисляется по уравнению (9.19) как для идеального раствора. В частности, чрезвычайно интересны его исследования [18] по растворам очень больших неполярных молекул октаметилциклотетрасилоксана $(CH_3)_8Si_4O_4$ ($\overline{V}_B = 312$ *мл/моль*), имеющих форму, близкую к сферической.

Таким образом, кажется вероятным, что для описания свойств растворов электролитов в области умеренных концентраций лучше всего пользоваться уравнением Дебая — Хюккеля (9.7), соотношениями (9.21) и (9.22), а также уравнением (9.17); уравнение Дебая — Хюккеля позволяет найти электростатическую составляющую свободной энергии сольватированных ионов; (9.21) и (9.22) описывают влияние растворителя на сольватированные ионы, если бы они были незаряженными, а уравнение (9.17) устанавливает связь между коэффициентом активности сольватированных ионов и обычным коэффициентом активности. При этом вводится в рассмотрение не менее четырех произвольных постоянных, а именно параметр размера иона a, сольватное число h, отношение свободных объемов r, теплота смешения сольватированных ионов с растворителем при гипотетическом отсутствии межионных взаимодействий. С помощью четырех произвольных постоянных можно добиться согласия с почти любыми опытными данными. Поэтому необходимо либо выразить одни постоянные через другие, либо установить их зависимость от других измеримых характеристик раствора; только после этого можно решить вопрос о ценности теории.

В 1932 г. Скэтчард [19] создал теорию коэффициентов активности концентрированных растворов электролитов, обладающую рядом указанных черт. Например, взаимодействия того типа, которые характерны для частиц неэлектролита, описывались формулами, аналогичными уравнению (9.22). Для межионных взаимодействий применялась формула Дебая — Хюккеля с зависящей от состава диэлектрической постоянной. Однако взаимодействия между ионами и растворителем рассматривались совершенно другим способом — через электростатический эффект высаливания. Модель сольватированных ионов, которую мы предложили использовать, обладает некоторыми преимуществами в смысле простоты, так как (это уже отмечалось) диэлектрическую постоянную с бо́льшим основанием можно считать постоянной, а также можно представить взаимодействия ионов с растворителем в таком виде, который легче для понимания.

Как отмечалось ранее, влияние сольватации на коэффициент активности проще всего рассмотреть при помощи уравнения (9.17) и формулы Дебая — Хюккеля, полагая, что в последнюю входит коэффициент активности сольватированных ионов $\lg f'_{\pm}$. Это согласуется с определением a как размера сольватированных ионов. В результате приходим к следующему выражению:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\,|z_1 z_2|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} - \frac{h}{\nu}\lg a_A - \lg\left[1+0{,}001\,W_A(\nu-h)m\right]. \quad (9.25)$$

В этой формуле содержится только два параметра: h и a. Члены «неэлектролитного происхождения» r и b [см. уравнения (9.21) и (9.22)] опущены.

Уравнение (9.25) было подвергнуто подробнейшей проверке для случая водных растворов. Оказалось, что уравнение очень хорошо применимо к неассоциированным электролитам. В табл. 9.5 приведены значения параметров a и h для тридцати шести 1-1- и 2-1-электролитов при 25°.

Таблица 9.5

Значения постоянных двухпараметрического уравнения (9.25), приводящие к наилучшему согласию наблюдаемых коэффициентов активности с вычисленными

(По данным Стокса и Робинсона [10])

Соль	h	a, Å	Соль	h	a, Å
HCl	8,0	4,47	RbJ	0,6	3,56
HBr	8,6	5,18	$MgCl_2$	13,7	5,02
HJ	10,6	5,69	$MgBr_2$	17,0	5,46
$HClO_4$	7,4	5,09	MgJ_2	19,0	6,18
$LiCl$	7,1	4,32	$CaCl_2$	12,0	4,73
$LiBr$	7,6	4,56	$CaBr_2$	14,6	5,02
LiJ	9,0	5,60	CaJ_2	17,0	5,69
$LiClO_4$	8,7	5,63	$SrCl_2$	10,7	4,61
$NaCl$	3,5	3,97	$SrBr_2$	12,7	4,89
$NaBr$	4,2	4,24	SrJ_2	15,5	5,58
NaJ	5,5	4,47	$BaCl_2$	7,7	4,45
$NaClO_4$	2,1	4,04	$BaBr_2$	10,7	4,68
KCl	1,9	3,63	BaJ_2	15,0	5,44
KBr	2,1	3,85	$MnCl_2$	11,0	4,74
KJ	2,5	4,16	$FeCl_2$	12,0	4,80
NH_4Cl	1,6	3,75	$CoCl_2$	13,0	4,81
$RbCl$	1,2	3,49	$NiCl_2$	13,0	4,86
$RbBr$	0,9	3,48	$Zn(ClO_4)_2$	20,0	6,18

Из таблицы следует ряд выводов. а) Значения a заключены в пределах 3,5—6,2 Å. Они весьма близки к значениям, которые получаются из более простых уравнений (9.7) и (9.11). б) Значения h для 1-1-хлоридов расположены в следующем порядке: $H > Li > Na > K > Rb$, который противоположен расположению по радиусам «голых» ионов. Такой же порядок среди катионов наблюдается для 1-1-бромидов и 1-1-иодидов. У катионов щелочноземельных металлов с ростом кристаллографического радиуса наблюдается убывание гидратного числа. Это согласуется с тем, что известно о гидратации этих катионов из других источников (исключением, может быть, является ион водорода, который мы рассмотрим позднее). в) Для данного катиона величины h убывают в следующей последовательности: $J^- > Br^- > Cl^-$. Отсюда следует, что наибольший анион сольватирован в наибольшей степени, что противоречит здравому смыслу и выводам из других опытов, указывая на существенные недостатки простого уравнения (9.25). Сольватные числа не аддитивны по отдельным ионам, например, $h_{NaCl} - h_{KCl} = 1{,}6$, но $h_{NaJ} - h_{KJ} = 3{,}0$. Следовательно, невозможно характеризовать каждый ион единственным значением h, но каждому иону необходимо приписывать то или иное значение h в зависимости от природы второго иона. д) Низкие значения h для солей калия, аммония и рубидия указывают на то, что ионы хлора, брома и иода слабо гидратированы, так что если наблюдаются большие значения h, основную часть гидратации следует приписать катиону. Это вполне понятно, так как все рассматриваемые анионы велики (радиус ≈ 2 Å), а их поверхностный заряд соответственно мал. Однако получающееся гидратное число катиона оказывается несколько бóльшим. В частности, если вычислить радиус сферического катиона, удерживающего такое количество связанной воды, и сложить его с кристаллографическим радиусом аниона, то полученная величина превосходит требуемое значение на 0,7 Å для 1-1-солей и на 1,3 Å для 2-1-солей. В нашей работе [10] предлагается следующий способ улучшения теории. Предположим, что при столкновении с катионом анион может проникнуть в гидратную оболочку катиона именно на эти расстояния. Тогда более глубокое проникновение аниона в гидратную оболочку двухвалентного катиона (1,3 Å вместо 0,7 Å) можно объяснить более сильным притяжением.

В рамках этой гипотезы можно установить достаточно стройную связь между параметрами h и a. Это позволяет вычислять с хорошей точностью (выше 1%) коэффициенты активности хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также водорода вплоть до $I = 4$. Связь между h и a можно найти следующим образом. Молекула воды в жидкой воде при 25° занимает объем в 30 Å^3. Объем гидратированного катиона (анион считается негидратированным) составляет, следовательно, $(30h + V_1)$, где V_1 — кажущийся моляльный объем иона, Å^3. Как было показано, V_1 можно выразить через кажущийся моляльный объем соли в растворе $V_{каж}$ по формуле

$$V_1 = V_{каж} - 6{,}47 z_1 r_2^3, \qquad (9.26)$$

где r_2 — кристаллографический радиус аниона, Å. Так как V_1 обычно мало по сравнению с $30\,h$, нет необходимости вычислять V_1 с большой точностью и можно ограничиться оценкой кажущегося моляльного объема при концентрации около 1 *м* и пользоваться этой величиной при всех концентрациях. Радиус гидратированного катиона r_1' определяется соотношением

$$\frac{4\pi r_1'^3}{3} = 30h + V_1, \tag{9.27}$$

а значение среднего расстояния наибольшего сближения ионов равно

$$a = r_1' + r_2 - \Delta,$$

где Δ — «глубина проникновения». Так как r_1' является известной функцией h, можно выразить a через h и известный кристаллографический радиус аниона. Таким образом, мы приходим к уравнению для коэффициента активности (в водном растворе при 25°):

$$\lg \gamma_\pm = -\frac{0{,}5115\,|z_1 z_2|\,\sqrt{I}}{1 + 0{,}3291\sqrt{I}\left\{\left[\frac{3}{4\pi}(30h + V_1)\right]^{1/3} + r_2 - \Delta\right\}} - \frac{h}{\nu}\lg a_w - \lg\left[1 - 0{,}018\,(h - \nu)\,m\right], \tag{9.28}$$

которое содержит одну произвольную постоянную. Правда, строго говоря, это уравнение не является однопараметрическим, так как в него входит и величина Δ, и h. Однако величина Δ является постоянной для каждого класса солей (0,7 Å для 1-1-солей, 1,3 Å для 2-1-солей), так что для получения коэффициента активности соли определенного валентного типа необходимо задать значение только одного параметра h. О применимости уравнения (9.28) можно судить по кривым на рис. 9.3. Область, где оно справедливо, обычно ограничена значением произведения $hm \approx 12$. Этот предел соответствует случаю, когда примерно четвертая или пятая часть молекул воды оказывается связанной с ионами. За этим пределом уравнение (9.28) приводит к завышенным значениям. Это свидетельствует о том, что гидратное число начинает уменьшаться вследствие возникшей конкуренции между соседними катионами.

Это рассмотрение сольватации было распространено Гиллеспаем и Убриджем [20] на растворы сульфатов металлов в серной кислоте как растворителе.

Хотя нет сомнений в том, что однопараметрическое (9.25) и двухпараметрическое (9.28) уравнения достаточно точны, их теоретические основания несколько несовершенны, так как при выводе не учитывались «неэлектролитные» эффекты и,

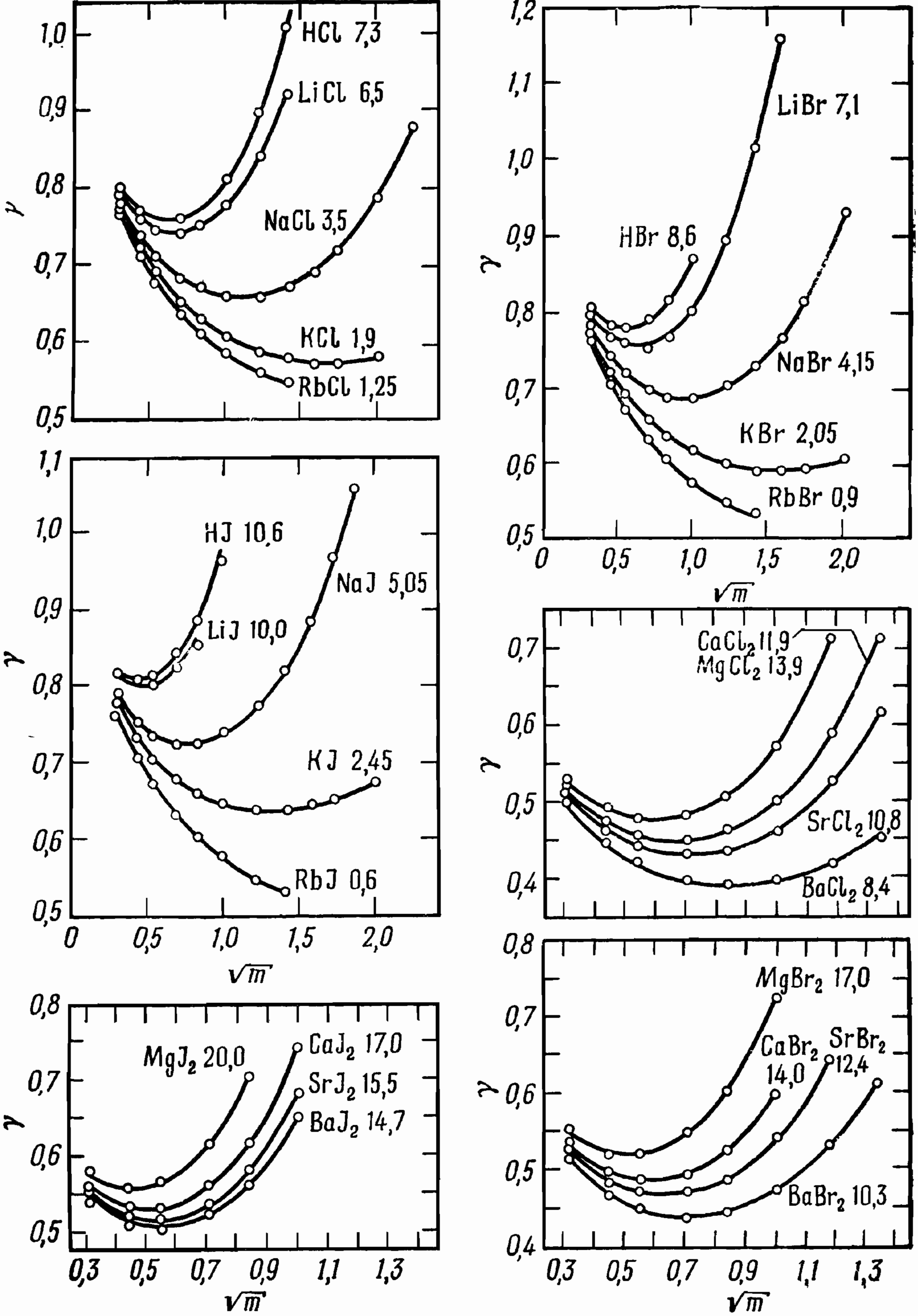


Рис. 9.3. Сравнение наблюдаемых коэффициентов активности с вычисленными по однопараметрическому уравнению (9.28). Сплошные кривые соответствуют значениям, полученным из уравнения (9.28) с использованием «гидратных чисел» h, соответствующих формуле каждой соли (по данным Стокса и Робинсона [10]).

как было показано выше, имеются некоторые трудности в принятии значений h, если считать, что они точно выражают формулы гидратированных ионов.

Теория гидратации ионов по Глюкауфу

В связи с трудностями, возникающими при определении h как суммы гидратных чисел ионов электролита, Глюкауф [21] предложил следующее видоизменение существовавшей теории. Если через h_i обозначить действительное гидратное число i-го иона, то парциальный моляльный объем гидратированного иона $\overline{V}'_i$ равен $(h_i\overline{V}_A+\overline{V}_i)$; здесь через $\overline{V}_i$, как обычно, обозначен парциальный моляльный объем негидратированного иона. Далее предполагается, что энтропия смешения гидратированных ионов и «свободного» растворителя определяется уравнением, подобным (9.20) с $r_i = \dfrac{\overline{V}'_i}{\overline{V}_A}$. Иными словами, вместо использованной нами при выводе уравнения (9.25) «статистики мольной доли» в этой теории применяется «статистика объемной доли». Принимается также, что электрическая часть свободной энергии системы определяется уравнением (9.13а). Дифференцируя полную свободную энергию по числу молей безводного растворенного вещества и пренебрегая вторым членом в правой части уравнения (9.13с), Глюкауф получил выражение для моляльного коэффициента активности $\gamma_\pm$:

$$\ln\gamma_\pm = \ln f'_\pm + \frac{0{,}018mr\,(r+h-\nu)}{\nu\,(1+0{,}018mr)} + \frac{h-\nu}{\nu}\ln(1+0{,}018mr) - \frac{h}{\nu}\ln(1-0{,}018mh) \quad (9.29)$$

(коэффициент активности, как обычно, выражается на основе безводного растворенного вещества). Это уравнение, как и (9.25), согласуется с опытом при соответствующем выборе h и a. Величина r, относящаяся теперь к электролиту в целом, равна $(\overline{V}_B + h\overline{V}_A)/\overline{V}_A$. Нами было показано [22], что простое соотношение, связывающее реальный и эффективный объемы в растворе, дает возможность обходиться без a как произвольного параметра. Уравнение (9.29) приводит к значительно меньшим значениям гидратных чисел, чем те, которые собраны в табл. 9.5, например:

$$h_{HCl}=4{,}7;\quad h_{NaCl}=2{,}7;\quad h_{KCl}=1{,}7;\quad h_{NH_4Cl}=1{,}1;$$
$$h_{CaBr_2}=6{,}2;\quad h_{BaJ_2}=5{,}5;\quad h_{LaCl_3}=10{,}2.$$

Это рассмотрение свободно от наиболее серьезного несоответствия, присущего прежним теориям: новые гидратные числа оказываются почти аддитивными по отдельным ионам и гидратные числа ионов Cl^-, Br^- и J^- совпадают по порядку величины ($h \approx 0{,}9$).

Создается впечатление, что уравнение (9.29) отличается от (9.25) не только наличием дополнительных членов с отношением молярных объемов r, но также и отсутствием члена с $\ln a_w$. Последнее различие только кажущееся; нами было показано [21], что оно связано с пренебрежением весьма малым вторым членом в уравнении (9.13b), которое делается в *обеих* теориях. Если этот член сохранить, то отличие теорий будет состоять только в том, что энтропия смешения определялась нами уравнением (9.19), а Глюкауфом — уравнением (9.20). В обоих случаях, конечно, производилась соответствующая модификация при рассмотрении диссоциированного растворенного вещества. Основной недостаток уравнения (9.29) состоит в том, что оно основано на «статистике объемной доли», использование которой получает так мало оправданий при сравнении с данными по водным растворам неэлектролитов (табл. 9.4).

Основные результаты теоретического рассмотрения химических потенциалов в растворах электролитов

Впервые на влияние взаимодействий между ионами и растворителем на величину коэффициента активности концентрированных растворов указал Бьеррум [11], который пользовался уравнением, отличающимся от (9.25) только тем, что электрическое взаимодействие учитывалось менее строго посредством члена, пропорционального $c^{1/3}$. Появление в 1923 г. теории электрических взаимодействий Дебая и Хюккеля [2] вскоре привело к тому, что в центре внимания оказались разбавленные растворы, а взаимодействие ионов с растворителем обычно описывалось совершенно эмпирически — путем добавления к выражению для $\lg f$ члена, линейно зависящего от концентрации. Хюккель [23], а позднее Скэтчард [19] рассматривали взаимодействие ионов с растворителем как случай электростатического высаливания, которое возникает в результате понижения электролитом диэлектрической постоянной раствора. Скэтчард ввел также член, соответствующий тепловому эффекту, который описывается уравнением (9.22). Авторы настоящей книги [10], объединив термодинамическую теорию Бьеррума взаимодействия ионов с растворителем с теорией Дебая — Хюккеля для ион-ионных взаимодействий, получили уравнение (9.25). Глюкауф усовершенствовал эту теорию, введя «статистику объемной доли» вместо обычной «статистики мольной доли». Эйген и Викке [24] развили теорию, аналогичную теории Дебая — Хюккеля, в которой функция распределения была видоизменена с учетом собственного объема ионов (гл. 4). Майер [25] показал, что предельный закон Дебая — Хюккеля, приводящий к зависимости от квадратного корня, можно вывести путем статистического рассмотрения межионных взаимодействий; в такой теории не возникает трудностей, связанных с вопросом о самосогласованности уравнения Пуассона — Больцмана *. Майер развил также теорию, в которой учитывается конечный размер ионов. Пуарье [26] применил теорию к реальным растворам и получил очень хорошее согласие с опытом. Соответствующие вычисления очень трудоемки и пока были применены лишь к весьма небольшому числу солей.

Существует множество солей, обычно рассматриваемых как сильные электролиты, в случае которых формула Дебая — Хюккеля требует абсурдно малых или даже отрицательных значений параметра размера иона a. Гронвелл, Ла-Мер и Сандвед [27] рассматривали эти случаи, пользуясь нелинейным уравнением Пуассона — Больцмана [уравнение (4.2) с ρ из уравнения (4.6)]. Уравнение для ψ решалось методом численного интегрирования. Эта теория, хотя она и приводит к неплохим результатам, была подвергнута критике на основании логических соображений [7]. Теория ионных ассоциаций Бьеррума [28] дает более удовлетворительное объяснение такому поведению. Теория Бьеррума, получившая дальнейшее развитие в работах Фуоса и Крауса [29], изложена в гл. 14.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуггенгейм Э., Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, ГНТИ химической литературы, Л.—М., 1941.
2. Debye P., Hückel E., Phys. Z., **24**, 185 (1923).
3. Manov G. G., Bates R. G., Hamer W. J., Acree S. F., J. Amer. chem. Soc., **65**, 1765 (1943).
4. Guntelberg E., Z. phys. Chem., **123**, 199 (1926).
5. Guggenheim E. A., Phil. Mag., **19**, 588 (1935).
6. Davies C. W., J. chem. Soc., 2093 (1938).

* Плодотворный статистический метод, применимый к системам частиц с сильным взаимодействием, был развит Н. Н. Боголюбовым. (Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М.—Л., 1946). — *Прим. перев.*

7. Фаулер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, Москва, 1949.
8. Brown A. S., MacInnes D. A., J. Amer. chem Soc., **57**, 1356 (1935); Shedlovsky T., J. Amer. chem Soc., **72**, 3680 (1950).
9. Robinson R. A., Proc. Roy. Soc., N. Z., **75**, 203 (1945); Stokes R. H., Levien B. J., J. Amer. chem. Soc., **68**, 333 (1946).
10. Stokes R. H., Robinson R. A., J. Amer. chem. Soc., **70**, 1870 (1948).
11. Bjerrum N., Medd. vetensk Akad. Nobelinst, **5**, N16 (1919); Z. anorg. Chem., **109**, 275 (1920).
12. Harned H. S., Taylor H. S., «Treatise on Physical Chemistry», Vol. 2, p. 776, D. Van Nostrand & Co., New York, 1924.
13. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. chem. Phys., **16**, **1** (1948).
14. Buckingham A. D., Disc. Faraday Soc, **24**, 151 (1957).
15. Hildebrand J. H., Scott R. L., «The Solubility of Non-electrolytes», Reinhold Publishing Co, New York, 1950.
16. Guggenheim E. A., «Mixtures», Clarendon Press, Oxford 1952; см. также [1].
17. Scatchard G., Hamer W. J., Wood S. E., J. Amer. chem. Soc., **60**, 3061 (1938).
18. Shinoda K., Hildebrand J. H, J. phys. Chem., **61**, 789 (1957).
19. Scatchard G., Phys. Z., **33**, 22 (1932); Chem. Rev., **19**, 309 (1936).
20. Gillespie R. F., Oubridge J. V., J. chem. Soc., 80 (1956).
21. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **51**, 1235 (1955).
22. Stokes R. H., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **53**, 301 (1957).
23. Hückel E., Phys. Z., **26**, 93 (1925).
24. Wicke E., Eigen M., Naturwissenschaften, **38**, 453 (1951)· **39**, 545 (1952); Z. Elektrochem., **56**, 551 (1952); **57**, 319 (1953); Z. Naturf., **8A**, 161 (1953).
25. Mayer J. E., J. chem. Phys., **18**, 1426 (1950).
26. Poirier J. C., J. chem. Phys., **21**, 965, 972 (1953).
27. Gronwall T. H., LaMer V. K., Sandved K., Phys. Z., **29**, 358 (1928); LaMer V. K., Gronwall T. H., Greiff L. J., J. phys. Chem., **35**, 2245 (1931).
28. Bjerrum N., K. danske vidensk. Selsk., **7**, N 9 (1926).
29. Fuoss R. M., Kraus C. A., J Amer chem. Soc., **55**, 1019, 2387 (1933); **57**, 1 (1935).

Глава 10

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Основные уравнения, которые служат определениями коэффициента диффузии, были получены в гл. 2. Прежде чем приступить к сравнению диффузионных данных с теорией, мы обсудим различные экспериментальные методы, которые используются для получения этих данных.

Экспериментальные методы исследования диффузии

Существующие методы можно классифицировать по различным признакам. Проще всего разделить все методы на стационарные, основанные на применении уравнения

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}, \tag{2.53}$$

и все остальные, использующие уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right). \tag{2.54}$$

Стационарные методы

В процессе истинно стационарной диффузии на обоих концах столба жидкости, через который происходит диффузия, поддерживается постоянная концентрация. Поток растворенного вещества в конце концов перестает зависеть как от времени, так и от координаты. После того как устанавливается стационарное состояние, измеряют поток вещества J и градиент концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$. Затем из уравнения (2.53) находят коэффициент диффузии D. Почти все результаты, полученные этим методом, принадлежат Клаку [1], который посвятил много лет разработке соответствующей аппаратуры. В его опытах в нижний конец столба жидкости помещали твердую соль и таким образом поддерживали концентрацию, равную концентрации насыщенного раствора; концентрацию в верхнем конце медленным потоком воды поддерживали равной нулю. Поток вещества определяли аналитически. Оптические измерения градиента показателя преломления позволяли определить градиент концентрации на любом уровне. Путем интегрирования градиента концентрации можно было найти концентрацию, которой соответствует каждое значение D. Метод обладает тем преимуществом, что одно измерение дает значения D при всех концентрациях вплоть до насыщения. Однако добиться установления стационарного состояния, а затем поддерживать его настолько сложно, что метод не получил широкого распространения. Труднее всего было избавиться от конвекционных токов, которые возникали под действием механических и термических причин. Любопытно отметить, что результаты Клака для хлоридов натрия и калия оказались, однако, на несколько процентов *ниже* новых, несомненно, более надежных данных, полученных методами, которые будут описаны ниже.

Более важен метод пористой диафрагмы, основанный на уравнении (2.53), который был предложен Нортропом и Ансоном [2]; дальнейшее развитие метод получил в работах Мак Бэна [3], Хартли [4] и Стокса [5]. Основная идея метода состоит в том, что на диффузию в капиллярах пористой стеклянной диафрагмы не влияют механические и термические возмущения. Реализация этой превосходной идеи, однако, связана с рядом трудностей.

а) *Калибровка диафрагмы.* Поскольку истинную длину и сечение пор в диафрагме измерить невозможно, необходимо определить их эффективные средние значения. Это делается путем исследования диффузии вещества, которое ранее было изучено одним из абсолютных методов (см. ниже). Однако в то время, когда был предложен метод пористой диафрагмы, не существовало абсолютных данных, определенных с точностью хотя бы до 2%; возможно, это и задержало дальнейшее развитие метода пористой диафрагмы.

б) *Застойные слои на диафрагме.* Процесс диффузии должен быть локализован исключительно внутри диафрагмы. Это означает, что концентрация в сосудах с раствором с обоих сторон от диафрагмы должна поддерживаться постоянной вплоть до ее поверхности. Авторы этого метода [2] надеялись добиться постоянства концентрации, поместив над горизонтальной диафрагмой более тяжелый раствор в закрытом сосуде, так что в процессе диффузии концентрация раствора в верхнем сосуде понижалась, а в нижнем росла. Такая геометрия приводит к возникновению конвекционного потока, вызванного силой тяжести; это явление легко наблюдать в растворах окрашенных солей. Однако последующие исследования окончательно показали, что на поверхности диафрагмы сохраняется тонкий застойный слой. Для данного вещества и данной концентрации этот слой хорошо воспроизводится, так что легко добиться точности в 0,1%. Толщина же слоя изменяется в зависимости от природы вещества и величины градиента концентрации поперек диафрагмы. В результате при сравнении растворов различных веществ систематическая ошибка может достичь нескольких процентов [5]. Застойный слой можно удалить механическим размешиванием; Хартли и Ранниклс [4] использовали стеклянные шары, которые перекатывались по диафрагме, когда ее наклоняли, а Мукин и Качкарт [6] пользовались шарами, которые падали в растворе при переворачивании ячейки. Оба метода, по-видимому, несовершенны, так как они не обеспечивают полного снятия застойных слоев; к тому же наклон диафрагмы увеличивает поток раствора через диафрагму при использовании больших перепадов концентраций и приводит к завышенным результатам.

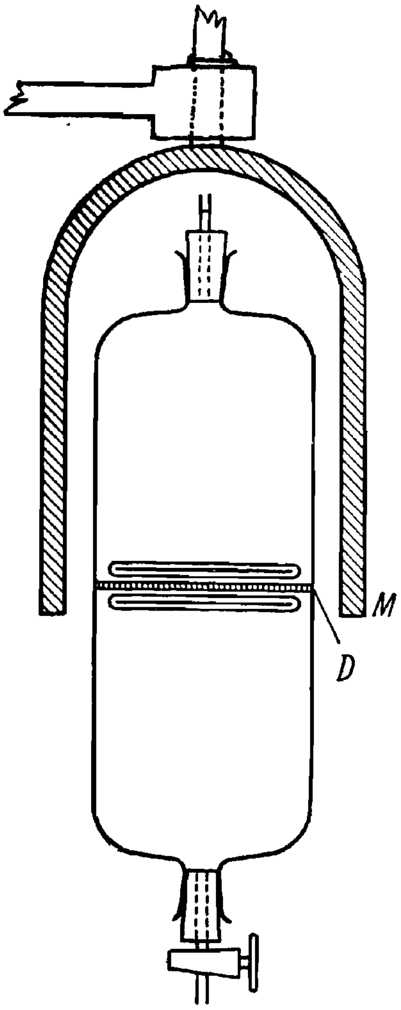


Рис. 10.1. Ячейка с диафрагмой и магнитной мешалкой (Стокс [5]).

Стокс предложил метод, который является логическим развитием идей Хартли и Ранниклса. Ячейка изображена на рис. 10.1. Размешивание осуществляется запаянными стеклянными трубочками, которые несколько короче диаметра диафрагмы. Внутри каждой трубочки заключена железная проволока. Эти трубочки приводятся в движение полем вращающегося вокруг оси ячейки постоянного магнита. Вес этих трубочек подобран так, что верхняя падает, а нижняя всплывает в растворе; в результате обе слегка давят на диафрагму. Оба застойных слоя таким образом полностью снимаются.

в) *Предотвращение потока.* Если поры достаточно крупные, перенос вещества может осуществляться не только диффузией, но и потоком из объема через диафрагму. Такой процесс более вероятен в том случае, когда жидкость большей плотности находится над диафрагмой. Его можно почти полностью избежать, если пользоваться диафрагмой с пористостью № 4 (средний диаметр пор $\approx 15\ \mu$) и поместить жидкость большей плотности под диафрагму. Это осуществимо в системе с магнитным размешиванием, описанной выше, так как легко показать [5], что при скоростях выше 20 *об/мин* характеристики ячейки не зависят от скорости размешивания. Это свидетельствует о том, что размешивание достаточно интенсивно для того, чтобы в обоих сосудах концентрация стала однородной.

г) *Перенос вещества вдоль поверхности.* Использование ячеек с диафрагмами для изучения диффузии в растворах электролитов существенно ограничивается адсорбцией на большой внутренней поверхности диафрагмы, которая может достигать 1 $м^2$. Сравнение результатов опытов с диафрагмами в разбавленных растворах с данными абсолютных измерений показывает [5], что при концентрациях ниже 0,05 *м* первый метод приводит к существенно завышенным результатам, причем ошибка растет по мере разбавления раствора. В 0,01 *м* растворе она по порядку величины составляет 2%. По-видимому, это вызвано повышением подвижности в электрическом двойном слое около стенок поры. Это было подтверждено Майелсом и Мак Бэном [7], которые выполнили измерения электропроводности в ячейке с диафрагмой, помещенной между электродами. При больших концентрациях толщина двойного слоя мала и его влиянием на суммарный перенос вещества можно пренебречь. В более разбавленных растворах двойной слой занимает бо́льшую часть сечения поры, и его вклад в перенос становится заметным. Таким образом, методом пористой диафрагмы нельзя надежно пользоваться при концентрациях ниже 0,05 *м*; быть может, в электролитах более высокой валентности, чем 1-1-электролиты, этот предел может лежать даже при более высоких концентрациях. Однако в более концентрированных растворах этот метод вполне надежен, и при желании им можно измерять коэффициент диффузии с точностью до 0,2%.

В процессе опыта ячейку наполняют раствором примерно известной концентрации, не содержащим воздуха. Ячейку с одного конца соединяют с вакуумным насосом, который откачивает воздух, выделяющийся из диафрагмы. После откачивания всех образовавшихся пузырьков ячейку термостатируют. Раствор в верхней части заменяют водой или раствором меньшей концентрации. Ячейку выдерживают несколько часов, чтобы в диафрагме установилось стационарное состояние; затем верхний раствор заменяют водой или раствором точно известной концентрации, меньшей, чем концентрация в нижней части ячейки. Начиная с этого момента измерения проводят в течение одного-трех дней. Через определенные промежутки времени отбирают пробы, а затем анализируют конечные растворы. Коэффициент диффузии вычисляют следующим образом. Обозначим концентрации в начале и в конце опыта через c_1, c_2, c_3, c_4, а объемы сосудов и пор диафрагмы — через V_1, V_2, V_3, как изображено на рис. 10.2. Пусть полное эффективное сечение пор в диафрагме равно A, а их средняя эффективная длина вдоль направления диффузии — l. Предположим, что диафрагма в течение опыта находится в стационарном состоянии. Это означает, что в диафрагме не

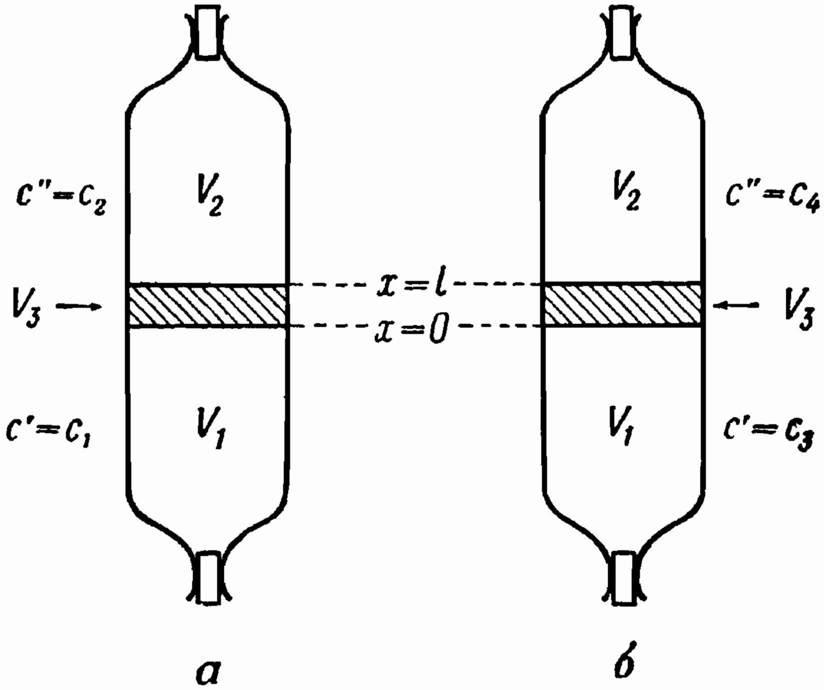


Рис. 10.2.
а — начальное состояние ($t=0$); *б* — конечное состояние ($t=t$).

происходит ни накопления, ни убыли вещества. Таким образом, в любой момент времени потоки вещества через любые два сечения диафрагмы (параллельные ее поверхности) равны. Однако величина потока очень медленно убывает со временем по мере выравнивания перепада концентрации в процессе диффузии. Чтобы подчеркнуть это, мы будем обозначать поток через $J(t)$. Обозначая через c'' и c' концентрации в верхнем и нижнем сосудах соответственно, установим соотношения между скоростью изменения этих концентраций и потоком $J(t)$:

$$\frac{dc'}{dt} = -J(t)\frac{A}{V_1},$$

$$\frac{dc''}{dt} = J(t)\frac{A}{V_2}.$$

Отсюда

$$\frac{d(c'-c'')}{dt} = -J(t)A\left(\frac{1}{V_1}+\frac{1}{V_2}\right). \qquad (10.1)$$

Введем усредненный по концентрации коэффициент диффузии D в интервале от c' до c'', который реализуется в рассматриваемый момент. Эту величину, зависящую от времени, обозначим через $\overline{D}(t)$.

Тогда

$$\overline{D}(t)=\frac{1}{c'-c''}\int_{c''}^{c'} D\,\mathrm{d}c=-\frac{1}{c'-c''}\int_{x=0}^{l} D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\mathrm{d}x=\frac{lJ(t)}{c'-c''},\quad(10.2)$$

так как $J(t)=-D\frac{\partial c}{\partial x}$ в момент t постоянно во всех точках

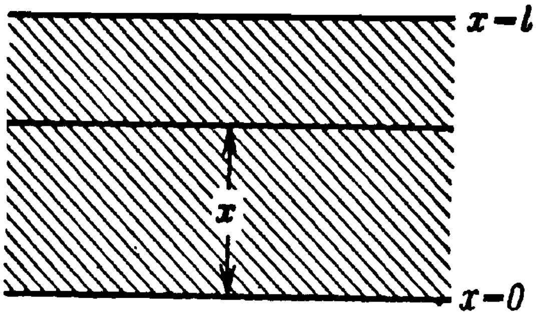


Рис. 10.3.

внутри диафрагмы. В уравнении (10.2) через x обозначено расстояние данного сечения от нижней поверхности диафрагмы (рис. 10.3). Объединяя (10.1) и (10.2), получаем

$$-\frac{\mathrm{d}\ln(c'-c'')}{\mathrm{d}t}=\frac{A}{l}\left(\frac{1}{V_1}+\frac{1}{V_2}\right)\overline{D}(t).$$

Интегрируя в пределах, соответствующих начальному и конечному состояниям (рис. 10.3), получаем

$$\ln\frac{c_1-c_2}{c_3-c_4}=\frac{A}{l}\left(\frac{1}{V_1}+\frac{1}{V_2}\right)\int_{t=0}^{t=t}\overline{D}(t)\,\mathrm{d}t.$$

Обозначим через $\overline{D}$ среднее по времени от $\overline{D}(t)$, где $\overline{D}(t)$ уже усреднено по концентрации:

$$\overline{D}=\frac{1}{t}\int_0^t\overline{D}(t)\,\mathrm{d}t.$$

Обозначая через β постояную ячейки $\frac{A}{l}\left(\frac{1}{V_1}+\frac{1}{V_2}\right)$, приходим к выражению

$$\overline{D}=\frac{1}{\beta t}\ln\frac{c_1-c_2}{c_3-c_4}.\qquad(10.3)$$

Величина $\overline{D}$, выраженная через начальную и конечную концентрации и время формулой (10.3), является результатом двойного усреднения и называется интегральным коэффициентом ячейки с диафрагмой. Трудно непосредственно связать этот коэффициент с более важным дифференциальным коэффициентом диффузии D. Однако было показано [8], что замена точного выражения

$$\bar{D}=\frac{1}{t}\int_{0}^{t}\bar{D}(t)\,\mathrm{d}t$$

приближенным, согласно которому подынтегральная функция постоянна и равна значению этой функции при концентрациях c' и c'', равных полусумме их начальных и конечных значений, дает во всех обычных случаях пренебрежимо малую ошибку. Эта величина, очевидно, равна $\bar{D}$, определенному уравнением (10.3), и связана с дифференциальным коэффициентом диффузии соотношением

$$\bar{D}=\frac{1}{c_{m'}-c_{m''}}\int_{c_{m''}}^{c_{m'}}D\,\mathrm{d}\,c, \qquad (10.4)$$

где

$$c_{m'}=\frac{c_1+c_3}{2} \quad \text{и} \quad c_{m''}=\frac{c_2+c_4}{2}.$$

Опыты, проведенные с растворами различных концентраций, дают целый набор значений $\bar{D}$. Отсюда простым методом графической аппроксимации можно найти коэффициент D, если предположить, что известно предельное значение по Нернсту (т. е. известны точные предельные значения ионных электропроводностей). Иными словами, для D как функции c нужно подобрать некоторое аналитическое выражение с произвольными коэффициентами, которые определяются из условия, что уравнение (10.4) удовлетворяет наблюдаемым значениям D [9].

Проградуировать ячейку для определения β можно при помощи растворов хлорида калия, для которых известна зависимость D от c из абсолютных измерений.

Интегральный коэффициент диффузии $\bar{D}$, соответствующий интервалу от начальной до конечной концентрации, легче всего вычислить следующим образом. Определим $\bar{D}^0(c)$ как среднее значение D в интервале концентраций от 0 до c:

$$\bar{D}^0(c)=\frac{1}{c}\int_{0}^{c}D\,\mathrm{d}c.$$

Эта величина была рассчитана [10] для хлорида калия при 25° по данным Харнеда и Нутолла [11] и Гостинга [12] для коэффициента диффузии D; ее значения приведены в табл. 10.1. Пользуясь уравнением (10.4), легко показать, что

$$\bar{D} = \left[\bar{D}^0(c_{m'}) - \frac{c_{m''}}{c_{m'}}\bar{D}^0(c_{m''})\right] \Big/ \left(1 - \frac{c_{m''}}{c_{m'}}\right).$$

Обычно проще всего начинать опыт с чистым растворителем над диафрагмой, т. е. когда $c_2 = 0$. Начальную концентрацию под диафрагмой c_1 в ячейках обычной конструкции измерить трудно, так как она изменяется в процессе установления стационарного состояния в диафрагме. Однако, зная c_2, c_3, c_4 и объемы V_1, V_2, V_3, можно легко вычислить c_1, если учесть, что полное количество растворенного вещества в системе должно оставаться постоянным. Объемы измеряются взвешиванием ячейки, различные части которой по очереди заполняются водой.

Таблица 10.1

Интегральные коэффициенты диффузии растворов хлорида калия при 25°

(По данным Стокса [10])

c	$\bar{D}^0$	c	$\bar{D}^0$	c	$\bar{D}^0$
0	1,996	0,05	1,893	1,4	1,874
0,001	1,974	0,07	1,883	1,6	1,882
0,002	1,966	0,1	1,873	1,8	1,892
0,003	1,960	0,2	1,857	2,0	1,901
0,005	1,951	0,3	1,850	2,5	1,927
0,007	1,945	0,5	1,848	3,0	1,953
0,01	1,938	0,7	1,851	3,5	1,979
0,02	1,920	1,0	1,859	3,9	2,000
0,03	1,908	1,2	1,866		

Объем диафрагмы мал по сравнению с объемом ячейки. Поэтому точность $\pm 0{,}02$ *мл*, с которой может быть определен объем этим методом, оказывается достаточной. Для вычисления c_1 предполагается, что половина малого количества растворенного вещества в диафрагме имеет концентрацию, равную концентрации под диафрагмой. Таким образом, c_1 определяется формулой

$$c_1 = c_3 + (c_4 - c_2)\frac{V_2 + \frac{1}{2}V_3}{V_1 + \frac{1}{2}V_3}.$$

Как правило, бесполезно пытаться получить дифференциальный коэффициент непосредственно, работая только с малым перепадом концентрации между двумя сторонами ячейки, так как в этом случае сильно возрастают аналитические ошибки. Однако, если можно измерить разность концентраций методом, который обладает большой точностью (например, интерферометром Рэлея), такой способ может стать осуществимым и должен быть серьезно рассмотрен в тех случаях, когда ожидается, что D быстро изменяется с c, так как в этих случаях вычислить точно D при помощи значений $\overline{D}$, относящихся к широкому интервалу концентраций, далеко не легко.

Из уравнения (10.4) следует, что величина $\overline{D}$ не зависит от того, в каких единицах выражается c; так, например, при обработке опытов по самодиффузии с использованием меченых атомов можно вместо концентрации подставлять в уравнение непосредственно показания счетчика; аналогично, если проводили объемный анализ, можно пользоваться объемами, пошедшими на титрование.

Методы, в которых используются решения уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right).$$

В абсолютных методах измерения коэффициентов диффузии, которые имеют большее значение, используются решения дифференциального уравнения в частных производных (2.54) при соответствующих граничных условиях. В ряде особых случаев уравнение (2.54) в результате соответствующей замены переменных может быть сведено к обыкновенному дифференциальному уравнению с одной независимой переменной. Однако найти общее решение таким способом удается не всегда. Кроме того, общее решение возможно только в том случае, когда D постоянно. Это означает, что разность концентраций на опыте должна быть настолько мала, чтобы можно было считать D постоянным.

Исследование самодиффузии методом меченых атомов

Быть может, наилучшим примером метода, в котором выполняется это условие, является метод срезанных капилляров Андерсона [13] для изучения самодиффузии. Капиллярная трубка постоянного сечения и известной длины наполнена раствором радиоактивного («меченого») изотопа и погружена в гораздо больший по размеру сосуд, содержащий раствор нерадиоактивного изотопа той же концентрации, который может слабо размешиваться. Таким способом концентрацию c «меченой» формы у отверстия капилляра поддерживают во время опыта равной нулю. Через измеряемый промежуток времени определяют полное количество «меченого» вещества в капилляре и сравнивают его с исходным значением. Уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (D = \text{const}) \tag{10.5}$$

можно решить в этом случае следующим способом. Допустим, что c может быть представлена в виде произведения двух функций, зависящих только от x и t соответственно:

$$c = F(x) f(t).$$

Тогда

$$\frac{\partial c}{\partial t} = F(x) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} f(t)$$

и

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = f(t) \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\,x^2} F(x).$$

Уравнение (10.5) приобретает вид

$$\frac{1}{D f(t)} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} f(t) = \frac{1}{F(x)} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} F(x). \tag{10.6}$$

Поскольку левая часть уравнения (10.6) зависит только от t, а правая только от x, оно имеет решение только в том случае, если каждая из частей равна одной и той же постоянной. Обозначая эту постоянную через $-k^2$, приходим к двум уравнениям:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} f(t) = -k^2 D f(t)$$

и

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} F(x) = -k^2 F(x). \tag{10.7}$$

Знак минус выбран из тех соображений, что концентрация при $t \to \infty$ должна быть конечной, а знак плюс этому условию не удовлетворяет. Таким образом, физически допустимые решения одномерной диффузионной задачи должны иметь вид

$$c = b \exp(-k^2 D t) F(x), \tag{10,8}$$

где через $F(x)$ обозначено решение уравнения (10.7), а k и b — постоянные. Общее решение получается как линейная комбинация (10.8) с коэффициентами, которые следует определить из граничных условий. В методе срезанных капилляров трубка закрыта при $x = 0$ и открыта при $x = a$. Соответственно граничные условия имеют вид

при $t=0$, $c=c_0$ для $0<x<a$; $c=0$ для $x>a$;

при $t>0$, $c=0$ при $x=a$ и $\frac{\partial c}{\partial x}=0$ при $x=0$.

Эти условия соблюдаются только при $k=\frac{2n+1}{2a}\pi$ ($n=0$, 1, 2 ...), так как решением $F(x)$ уравнения (10.7), очевидно, является либо синус, либо косинус.

Следовательно,

$$c=\sum_{n=0}^{n=\infty} B_n \exp\left[-\pi^2(2n+1)^2 Dt/(4a^2)\right]\cos\frac{\pi(2n+1)x}{2a}.$$

Из теории рядов Фурье известно, что коэффициенты B_n определяются соотношением

$$B_n=(-1)^n\frac{4c_0}{\pi(2n+1)},$$

так что окончательно имеем

$$\frac{c}{c_0}=\sum_{n=0}^{n=\infty}(-1)^n\frac{4}{\pi(2n+1)}\exp\left[-\pi^2(2n+1)^2 Dt/(4a^2)\right]\cos\frac{\pi(2n+1)x}{2a}.$$

Средняя концентрация в трубке в момент t равна

$$c_{cp}=\frac{1}{a}\int_0^a c\,\mathrm{d}x,$$

следовательно,

$$\frac{c_{cp}}{c_0}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{8}{\pi^2(2n+1)^2}\exp\left[-\pi^2(2n+1)^2\frac{Dt}{4a^2}\right]. \qquad (10.9)$$

Можно построить график правой части (10.9) как функции $\frac{Dt}{a^2}$. Сравнивая его с опытными значениями $\frac{c_{cp}}{c_0}$, можно найти $\frac{Dt}{a^2}$, а отсюда D. Следует отметить, что в случае трубки постоянного сечения последнее вообще не влияет на результат, который зависит только от длины a. При разумно больших значениях времени ряд сходится быстро, так что при построении графика функции (10.9) можно ограничиться весьма небольшим числом первых членов. Отношение первого члена ($n=0$) ко второму ($n=1$) составляет $9\exp(2\pi^2 Dt/a^2)$. Эта величина превосходит 1000, когда $\frac{Dt}{a^2}$ превышает 0,24, а старшие члены убывают еще быстрее. Таким образом, для трубки длиной 5 *см* с $D = 10^{-5}$ *см²/сек* можно ограничиться первым членом по истечении недели; в случае более коротких промежутков времени, которые практически более удобны, следует учитывать несколько первых членов. Можно составить представление о скорости процесса по следующим цифрам: средняя концентрация в трубке убывает до 45% исходного значения к моменту, когда $\frac{Dt}{a^2} = 0{,}24$.

Описанный метод широко использовался для определения коэффициентов самодиффузии и диффузии радиоактивных изотопов в растворах электролитов, однако согласие между данными разных авторов часто было плохим; расхождение между их результатами составляло 10% и более. Критически изучив метод, Милс [27] пришел к выводу, что к серьезным ошибкам может приводить различие методов размешивания жидкости в большом сосуде, в который диффундирует вещество. Турбулентный поток жидкости около отверстия капилляра должен способствовать «вычерпыванию» раствора из трубки. Если же раствор вовсе не размешивать, около отверстия капилляра может возникнуть «облако» диффундирующих частиц, наличие которого приводит к тому, что перестает выполняться граничное условие $c = 0$ при $x > a$. Милс показал, что точные результаты (т. е. результаты, согласующиеся с данными опытов в ячейках с диафрагмами) могут быть получены посредством создания медленного контролируемого ламинарного потока, проходящего мимо отверстия капилляра. Еще одна трудность связана с необходимостью полного выделения всего активного вещества из трубки в конце опыта для подсчета радиоактивности; Милс преодолел эту трудность, отказавшись вообще от извлечения частиц из трубки. Вместо этого он поместил капилляр внутрь кристаллического сцинтилляционного счетчика, что позволило измерять убывание активности непрерывно на протяжении опыта. Эти усовершенствования дали возможность измерить коэффициент диффузии меченых атомов с точностью до нескольких десятых процента.

Измерение коэффициента диффузии кондуктометрическим методом

Метод срезанных капилляров характерен тем, что опыт можно вести и, действительно, лучше вести до тех пор, пока изменение концентрации даже у закрытого конца трубки не станет достаточно велико; его можно назвать методом «ограниченной» диффузии в противоположность методам свободной диффузии. Основной чертой последних является такое удаление части диффузионного столба от плоскости начального разрыва концентрации, при котором в ней не происходит заметных концентрационных изменений. Оптические методы, которые будут описаны ниже, принадлежат к числу методов свободной диффузии. Из числа методов ограниченной диффузии существенную роль играет кондуктометрический метод, развитий в Йеле Харнедом и сотрудниками [11, 14]. Диффузионный канал их ячейки имеет прямоугольное сечение

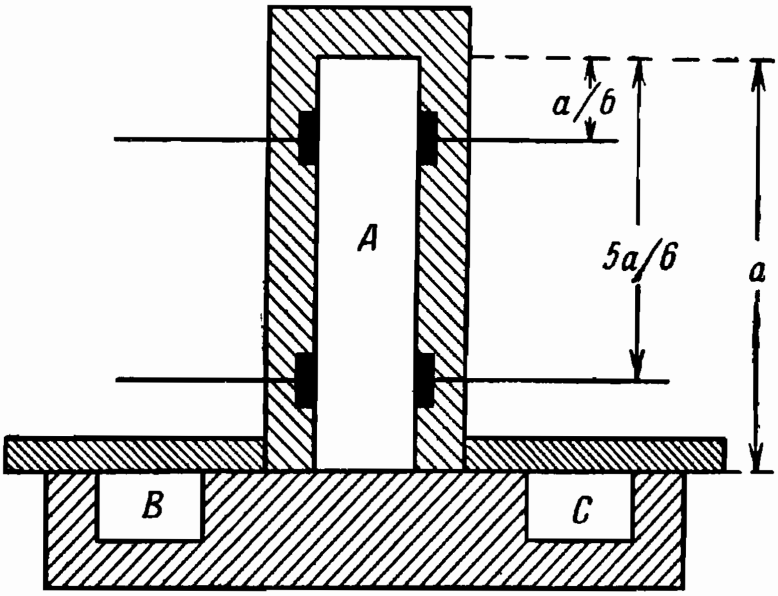


Рис. 10.4. Схематическое изображение кондуктометрической диффузионной ячейки Харнеда.

(*A* на рис. 10.4), и его длина *a* (порядка 5 *см*) измеряется с небольшой степенью точности. Сверху ячейка наглухо закрыта, а снизу она примыкает к скользящей пластинке, в которой имеется два небольших резервуара *B* и *C*, сечения которых равны сечению *A*. При соответствующем сдвиге пластинки любой из резервуаров может образовать продолжение канала. В перевернутом положении канал *A* наполняют водой, используемой для измерения электропроводности, а пластинку устанавливают так, чтобы резервуар *B* служил продолжением *A*. Если сдвинуть пластинку в указанное на рисунке положение, избыток воды окажется в резервуаре *B*, а канал *A* будет целиком заполнен. Резервуар *C* наполняют раствором соли соответствующей концентрации. Затем ячейку переворачивают и помещают в герметическую термостатированную камеру, причем принимают специальные меры для предупреждения механических вибраций. Через день, когда устанавливается тепловое равновесие, пластинку передвигают при помощи особого устройства в такое положение, при котором резервуар C оказывается против A и соль диффундирует в A. После того как продиффундирует достаточное количество вещества, пластинку сдвигают в начальное, указанное на рисунке положение и приступают к основным измерениям. Изменения концентрации определяют, измеряя электропроводность в двух сечениях ячейки при помощи двух пар весьма малых электродов, расположенных на противоположных стенках на высоте $\frac{a}{6}$ и $\frac{5a}{6}$ над скользящей пластинкой.

Поскольку оба конца ячейки закрыты, граничные условия имеют вид

$$\frac{\partial c}{\partial x}=0 \quad \text{при} \quad x=0 \quad \text{и при} \quad x=a.$$

Решение уравнения (10.5) для концентрации c на расстоянии x записывается в виде ряда Фурье (15):

$$c=c_0+\sum_{n=1}^{n=\infty} B_n \exp(-n^2\pi^2 Dt/a^2)\cos\frac{n\pi x}{a},$$

где c_0 и B_n — постоянные. Разность концентраций в сечениях $x=\frac{a}{6}$ и $x=\frac{5a}{6}$ равна

$$c_{a/6}-c_{5a/6}=\sum_{n=1}^{n=\infty} B_n \exp\left(-n^2\pi^2\frac{Dt}{a^2}\right)\left[\cos\frac{n\pi}{6}-\cos\frac{5n\pi}{6}\right]. \quad (10.10)$$

Для четных n — $\cos\frac{5n\pi}{6}=\cos\frac{n\pi}{6}$, а для нечетных n — $\cos\frac{5n\pi}{6}=-\cos\frac{n\pi}{6}$. Таким образом, все члены с четным n обращаются в нуль, поскольку выражение в квадратной скобке равно нулю. Для нечетных n выражение в квадратной скобке обращается в $2\cos\frac{n\pi}{6}$, что составляет $\sqrt{3}$ при $n=1$, 0 при $n=3$, $-\sqrt{3}$ при $n=5$ и 7 и т. д. В результате уравнение (10.10) приобретает вид

$$c_{a/6}-c_{5a/6}=B_1'\exp(-\pi^2 Dt/a^2)+B_5'\exp(-25\pi^2 Dt/a^2)+\ldots,$$

где $B_1'=B_1\sqrt{3}$, и т. д. Первый член этого ряда отличается от второго множителем $\exp(24\pi^2 Dt/a^2)$. Поэтому ряд быстро сходится даже при малых значениях $\frac{Dt}{a^2}$, и уже по истечении нескольких дней можно ограничиться первым членом. Столь быстрая сходимость является следствием остроумного выбора координат электродов $\frac{a}{6}$ и $\frac{5a}{6}$. Такой выбор приводит к исчезновению члена с $n = 3$ для любого момента времени. Определять коэффициент B_1' нет необходимости, так как в результате логарифмического дифференцирования получаем

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \ln [c_{a/6} - c_{5a/6}] = -\frac{\pi^2 D}{a^2}, \qquad (10.11)$$

так что зависимость $\ln [c_{a/6} - c_{5a/6}]$ от времени описывается прямой с наклоном $-\frac{\pi^2 D}{a^2}$.

В начале опыта предположение о постоянстве D может не оправдываться. Однако по мере выравнивания перепада концентраций D приближается к постоянной. В высшей степени постоянные значения D, к которым приводит уравнение (10.11), после первого дня свидетельствует о справедливости теории. Следовательно, соответствующее постоянное значение можно рассматривать как дифференциальный коэффициент диффузии в растворе с усредненной концентрацией, которая устанавливается под действием теплового перемешивания после завершения опыта. Значение усредненной концентрации определяется из кондуктометрических измерений.

Этот метод, использующий длительные измерения, требует особых предосторожностей и сложных приспособлений для исключения возмущений, вызванных вибрацией и термической конвекцией. Однако этот метод весьма важен, так как в разбавленных растворах электролитов с концентрацией ниже 0,05 *м*, представляющих большой теоретический интерес, он обеспечивает точность измерений до 0,1%. В этой области концентраций метод пористой диафрагмы не заслуживает доверия из-за отмечавшегося выше явления переноса по поверхности. Оптические методы, которые будут рассмотрены ниже (кроме нового метода Брингдаля, стр. 328), также не могут дать надежных результатов по причине слишком незначительного изменения показателя преломления по длине диффузионного столба. Замечательно, что Харнеду и сотрудникам удалось провести измерения при концентрациях ниже 0,001 *м*. При столь низких концентрациях существует лишь незначительный градиент плотности, и стабилизирующее влияние поля тяжести весьма мало. То, что им удалось в этих условиях сохранить стабильность столба диффундирующей жидкости более семи суток, является исключительным экспериментальным достижением. Чтобы создать представление о тех предосторожностях, которые необходимы для устранения тепловых возмущений, достаточно упомянуть, что, когда было нужно перемешать раствор в конце опыта при определении средней концентрации, оказывалось достаточным поместить лампочку накаливания около изолированной камеры, содержавшей ячейку. Черные платиновые электроды поглощают излучение, что приводит к возникновению конвекционных токов, которые за несколько часов делают раствор однородным.

Оптические методы

В различных оптических методах измерения коэффициентов диффузии используются такие ячейки, в которых между двумя столбами жидкости с разной концентрацией, однородными в начальный момент времени, может быть создана резкая граница. Таким образом, в начале опыта на этой границе показатель преломления изменяется скачкообразно. В процессе диффузии эта граница превращается в расширяющуюся область с постепенно меняющимся коэффициентом преломления, который измеряют соответствующей оптической аппаратурой.

Для ячейки конечной длины с закрытыми концами можно получить решение в виде ряда Фурье. Однако для оптических методов такая форма решения мало пригодна. Гораздо более простой вид имеет решение для того случая, когда оба столба жидкости простираются неограниченно далеко в обе стороны от границы раздела. Это решение применимо к реальной системе конечной длины, если ограничиться временем, за которое заметные изменения концентрации не достигают концов ячейки. Такое решение можно получить из общего решения, записанного в виде ряда Фурье, если воспользоваться специальным методом суммирования бесконечных рядов; однако проще получить его непосредственно, как это сделано ниже.

Рассмотрим процесс одномерной диффузии в направлении x в системе двух полубесконечных столбов жидкости с концентрациями c_1 и c_2 (рис. 10.5). В начальный момент времени распределение концентраций имеет разрыв в плоскости $x=0$. Граничные условия запишем в виде

$$\begin{aligned}
&\text{при } t=0 \quad c=c_1 \quad \text{для} \quad 0>x>-\infty;\\
&\phantom{\text{при } t=0 \quad} c=c_2 \quad \text{для} \quad 0<x<+\infty;\\
&\text{при } t>0 \quad c=c_1 \quad \text{при} \quad x=-\infty;\\
&\phantom{\text{при } t>0 \quad} c=c_2 \quad \text{при} \quad x=+\infty.
\end{aligned} \tag{10.12}$$

Введение новой переменной $y = x/(2\sqrt{Dt})$ позволяет упростить граничные условия:

$$c = c_1 \quad \text{при} \quad y = -\infty;$$
$$c = c_2 \quad \text{при} \quad y = +\infty, \qquad (10.13)$$

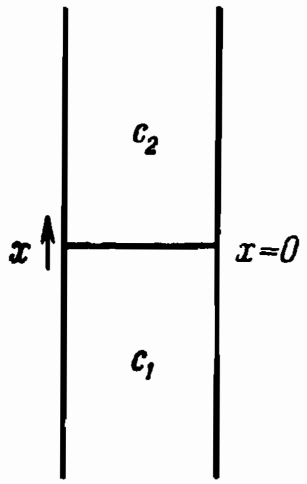


Рис. 10.5.

так как при $t = 0$ $y \to \mp \infty$ при всех конечных значениях x (верхний знак относится к $x < 0$, нижний — к $x > 0$). Для положительных t при $x = \pm\infty$ получаем $y = \pm\infty$. Сведение четырех граничных условий (10.12) к двум (10.13) возможно только в предположении о бесконечной протяженности системы. Желающие убедиться в этом могут попытаться проделать это преобразование для случая конечной системы.

В случае новой независимой переменной y уравнение (2.54), представляющее собой уравнение в частных производных, сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению. Еще раз предполагая D постоянным, получаем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dc}{dy}\frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{D}}\, t^{-3/2}\frac{dc}{dy}$$

и

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{dy}\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}\,\frac{dc}{dy}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) = \frac{1}{4t}\,\frac{d^2c}{dy^2}.$$

Уравнение (2.54)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

приобретает вид

$$\frac{d^2c}{dy^2} = -2y\frac{dc}{dy}. \qquad (10.14)$$

Уравнение (10.14) легко решается подстановкой $\frac{dc}{dy} = p$:

$$\frac{dc}{dy} = Ae^{-y^2},$$

где A — постоянная. Отсюда

$$c = c_0 + A\int_0^y e^{-y^2}\,dy,$$

где через c_0 обозначена другая постоянная. Постоянные c_0 и A легко найти из граничных условий (10.13), если воспользоваться известным определенным интегралом

$$\int_0^{\pm\infty} e^{-y^2}\,\mathrm{d}y = \pm\frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Наконец, получаем

$$c = \frac{c_1 + c_2}{2} - \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2}\,\mathrm{d}y,$$

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}y} = -\frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi}}\, e^{-y^2}.$$

Следовательно, концентрация c и ее градиент в момент времени t в точке x определяются выражениями

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} &= -\frac{c_1 - c_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \\ c &= \frac{c_1 + c_2}{2} - \frac{c_1 - c_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (10.15)$$

Функция ошибок erf (a) определяется интегралом

$$\operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a e^{-z^2}\,\mathrm{d}z.$$

Значения функции ошибок имеются в таблицах и книгах по теории вероятности. Функция ошибок является нечетной и обладает следующими свойствами:

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1, \quad \operatorname{erf}(-\infty) = -1, \quad \operatorname{erf}(-a) = -\operatorname{erf}(a).$$

Непосредственный интерес для большинства оптических методов представляет не концентрация или ее градиент, а, скорее, градиент показателя преломления $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$. Условия эксперимента, необходимые для того, чтобы D было примерно постоянным (а именно, малый перепад концентрации $c_1 - c_2$), обычно таковы, что $\frac{dn}{dc}$ также постоянно. Тогда (10.15) приобретает вид

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \qquad (10.16)$$

Интерференционный метод Гуи

В 1880 г. Гуи [16] сообщил о новом интерференционном явлении: когда коллимированный пучок света из горизонтальной щели (рис. 10.6) падал на ячейку, в которой происходила диффузия в вертикальном направлении, в фокальной плоскости собирающей линзы наблюдалась интерференционная картина, состоявшая из конечного числа горизонтальных полос. Наибольшая интенсивность полос отмечалась около оптической оси, где в начальный момент, как правило, была расположена граница раздела диффундирующих растворов. Здесь

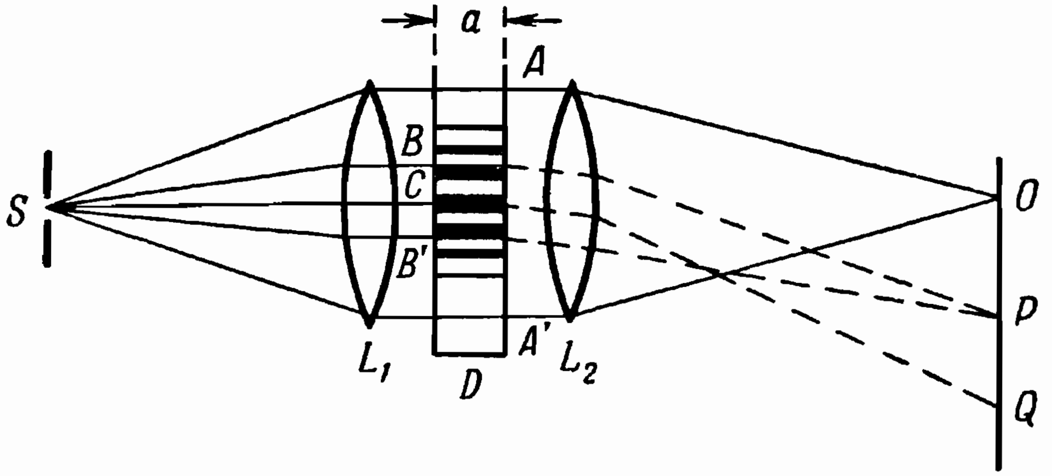


Рис. 10.6. Интерференционный эффект Гуи.

S — горизонтальная освещенная щель; L_1 — коллимирующая линза; L_2 — фокусирующая линза с фокусным расстоянием b; D — диффузионная ячейка толщины a; OPQ — интерференционный спектр. Лучи, испытывающие преломление в области диффузионного фронта, изображены пунктиром.

полосы располагались особенно густо. Ниже от оси полосы располагались реже, интенсивность их убывала по мере удаления от оси. Последняя полоса была особенно широка и имела размытую нижнюю границу.

Легко дать качественное объяснение этого явления. Градиент показателя преломления в ячейке как функция координаты, согласно уравнению (10.16), имеет вид гауссовой кривой, симметричной относительно начальной граничной плоскости $x=0$. Следовательно, на равных расстояниях выше и ниже границы расположены участки жидкости с одинаковым градиентом показателя преломления. Параллельный пучок света, проходящий через любой из этих участков, в одинаковой степени отклоняется вниз, так как каждый элемент раствора действует подобно суживающейся кверху призме. На рис. 10.7 изображен градиент показателя преломления в различных точках ячейки.

На рис. 10.6 в областях A и A', удаленных от границы раздела, еще не произошло изменений концентраций. Показатель преломления в этих областях постоянен. Свет, проходя через них, не отклоняется и собирается линзой в фокус, лежащий на оптической оси O. В центре ячейки C градиент показателя преломления всегда достигает наибольшего значения, равного $\frac{dn}{dx} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}}$. Следовательно, свет, проходящий через C, испытывает наибольшее преломление, образуя самую нижнюю полосу Q интерференционной картины. Промежуточные участки B и B' отклоняют лучи вниз и фокусируют их в точку P. Однако длина пути, который проходит луч SBP, не

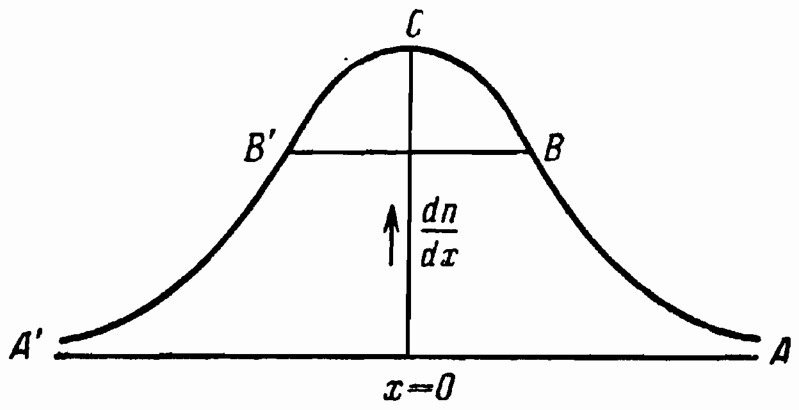


Рис. 10.7.

равна длине пути луча $SB'P$. Если при делении их разности на длину волны получается целое число p, то эти лучи усиливают один другой, образуя яркую полосу. Если же это частное равно $p + 1/2$, то лучи интерферируют, образуя темную полосу. Очевидно, разность путей изменяется в зависимости от расстояния точек B и B' от оптической оси C, приводя к появлению системы чередующихся светлых и темных полос. Этот спектр приведен на рис. 10.8 (фотография Холла). Все ограничивалось этим качественным объяснением до 1947 г., когда Кегельс и Гостинг [17] и почти одновременно Коулсон и др. [18] создали более полную теорию этого явления. Еще более строгая теория была создана Гостингом и Онзагером [19]. Они показали, что представления геометрической оптики о двух лучах, проходящих разный путь, в этом случае не совсем применимы. Гостинг и Онзагер вместо этого использовали волновую оптику, согласно которой каждый участок волнового фронта вносит некоторый вклад в суммарную амплитуду в каждой точке фокальной плоскости. Это несколько изменяет условия сложения и компенсации. Если в прежней теории полному гашению соответствовала разность путей SBP и $SB'P$, кратная $p + 1/2$ длин волн, то в новой теории эта разность оказалась кратной почти точно $p + 3/4$ длин волн. Аналогично наибольшее усиление, согласно этой теории, возникает для разностей путей, почти точно равных $p + 1/4$ длин волн вместо p в прежней теории.

Обозначим размер ячейки вдоль оптической оси a, а фокусное расстояние второй линзы b. Тогда можно показать, что, согласно геометрической оптике, максимум интенсивности самой нижней светлой полосы лежит на расстоянии C_t ниже точки изображения неотклоненного луча, прошедшего через

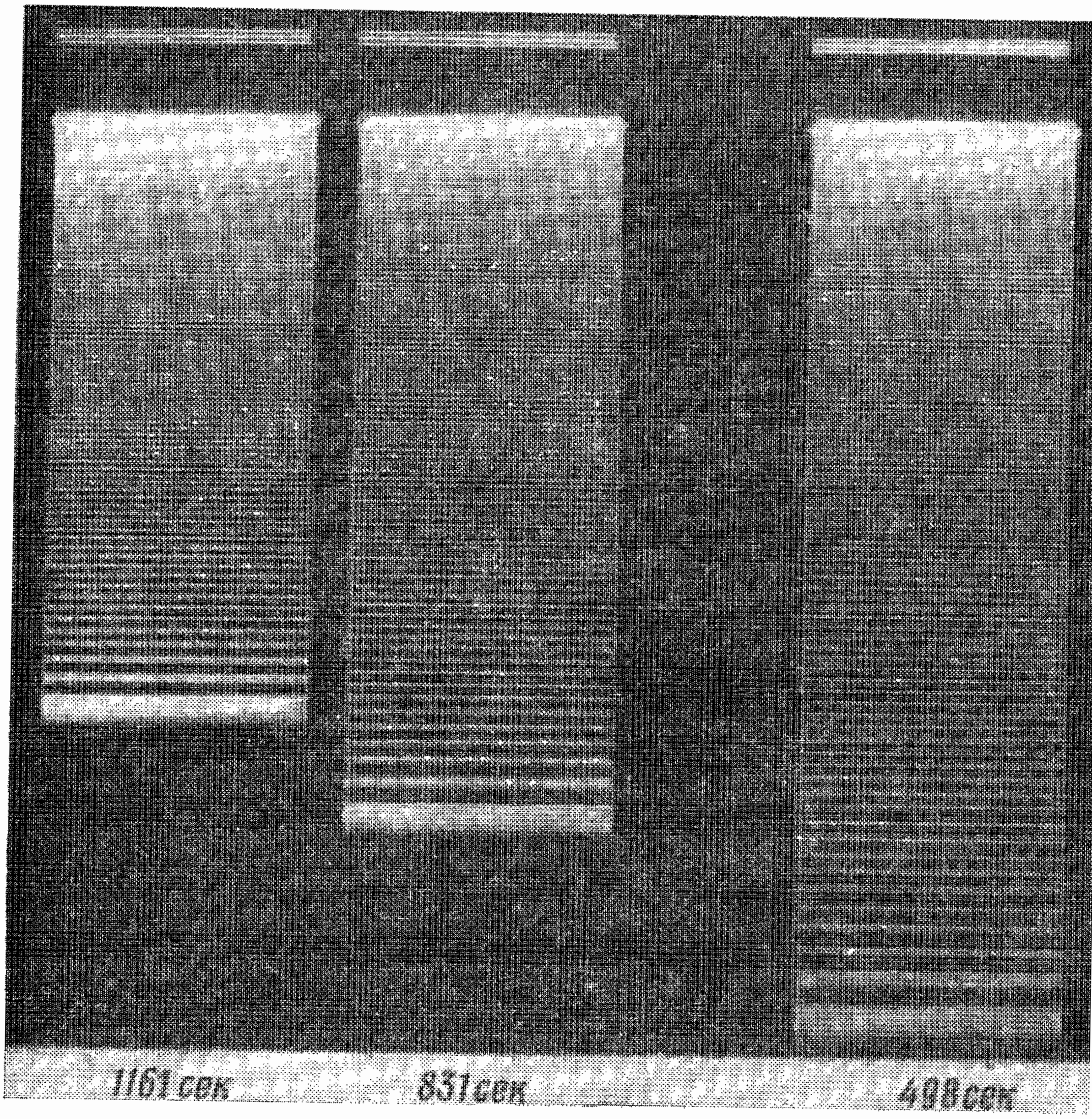


Рис. 10.8. Интерференционный спектр Гуи, снятый при диффузии хлорида кальция. Начальные значения концентрации были выбраны равными 3,48 и 3,58 *м*, температура 25°. Время измерялось с момента установления четкой границы. Три линии вверху над каждым спектром играют роль начала отсчета.

однородный раствор (т. е. $C_t = OQ$ на рис. 10.6), и величина C_t определяется соотношением

$$C_t = ab\left[(n_1 - n_2)/2\sqrt{\pi D t}\right]. \qquad (10.17)$$

Кроме того, число полос в спектре связано простым соотношением с разностью показателей преломления, которая выражена через запаздывание j_m света, проходящего через однородный раствор в A' по отношению к свету, проходящему через A:

$$\frac{a(n_1-n_2)}{\lambda}=m+\alpha=j_m, \tag{10.18}$$

где $\alpha<1$, а m — целое число, на единицу меньшее числа светлых полос в спектре. Запаздывание измеряется в длинах волн λ. Таким образом, если самой нижней светлой полосе приписать номер 0, следующей 1 и т. д., то m-я полоса совпадает с ближайшей к изображению неотклоненного луча. Следовательно, основная (целая) часть j_m может быть определена простым подсчетом числа полос в спектре. Дробная часть может быть найдена в результате небольшого видоизменения аппаратуры, которое будет описано ниже. Таким образом, j_m можно считать известным в каждом опыте. Интерференционную картину фотографируют в определенные моменты времени t после начала диффузии, после чего измеряют расстояние от различных минимумов интенсивности до изображения неотклоненного луча. Из теории [17], основанной на волновой оптике, следует, что смещение j-го минимума y_j от неотклоненного положения связано с C_t формулой

$$C_t=y_j e^{z^2}. \tag{10.19}$$

Самому нижнему минимуму, лежащему над крайней светлой полосой, приписан номер $j=0$. Через z обозначена безразмерная величина, неявно определяемая уравнением

$$f(z)\equiv\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-z^2}\,\mathrm{d}z-\frac{2}{\sqrt{\pi}}ze^{-z^2}\equiv\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^z z^2e^{-z^2}\,\mathrm{d}z=\frac{j+{}^3/_4}{j_m}. \tag{10.20}$$

Довольно сложная на вид функция $f(z)$ в действительности легко вычисляется по таблицам интеграла ошибок для ряда значений z, после чего можно протабулировать e^{z^2} по $f(z)$ (приложение 10.1).

Дальнейшее улучшение теории [19] (с использованием нулей интеграла Эйри) показывает, что в выражении $\frac{j+{}^3/_4}{j_m}$ из (10.20) вместо 3/4 должно стоять другое число. Разница между ними существенна лишь для нижних полос с $j>5$. В приложении 10.2 приведены эти слегка исправленные значения.

Используя таблицы приложений 10.1 и 10.2, можно вычислить C_t по измеренному смещению y_j любой полосы (j-й) в спектре. Величина C_t не должна зависеть от номера полосы, по которой ее вычисляли. Это может служить методом проверки точности значений j_m. И вообще, j_m можно найти, не пользуясь интерферометром Рэлея. Достаточно найти целую часть j_m по числу полос, а затем подобрать дробную часть α (уравнение 10.18) из тех соображений, что значения C_t, вычисленные по разным хорошо различимым j_m, должны совпадать. Вообще говоря, можно вычислять C_t не по минимумам, а по максимумам интенсивности. Однако локализовать максимум при помощи обычного устройства с передвижным микроскопом значительно труднее. Отличия в вычислениях для случая максимумов состоят только в замене $(j+3/4)$ из уравнения (10.20) на $(j+1/4)$; наконец, улучшение с помощью интеграла Эйри для нижних полос дает поправку к 1/4. Зная постоянное C_t для данного спектра, полученного в момент t, можно найти D из уравнений (10.17) и (10.18):

$$D = \frac{j_m^2}{tC_t^2} \frac{b^2\lambda^2}{4\pi}. \tag{10.21}$$

Удобнее всего проводить измерения с длиной волны $\lambda = 5461$ Å, соответствующей зеленой линии ртути. Фокусное расстояние второй линзы b должно быть известно с большой степенью точности, поэтому необходима точная фокусировка. Часто оказывается более удобным заменить две линзы, изображенные на рис. 10.6, одной линзой с фокусным расстоянием порядка 20 *см*, которая проектирует изображение щели на фотопластинку. Пластинка удалена от линзы не менее чем на метр, так что пучок света, проходящий через диффузионную ячейку, слабо сходится. В этом случае старые формулы сохраняют силу, если под b из уравнения (10.21) понимать «оптическое расстояние» от центра ячейки до фотопластинки. Это расстояние определяется соотношением $b = \sum \frac{l}{n}$, где l — длина пути в каждой среде (в воздухе, стекле, воде термостата, растворе), характеризующейся показателем преломления n. Этот метод позволяет помещать пластинку на определенном расстоянии от ячейки, а фокусирование осуществлять смещением линзы или щелевого источника на малые известные расстояния ($\sim 0{,}25$ *мм*). Смещение может производиться либо при помощи устройства, находящегося между линзами, либо сдвигом щели и стопором на оптической скамье, что позволяет точно измерять расстояние. Изображение фотографируется при всех возможных положениях линзы или щели. Наиболее резкое изображение определяет правильное расположение элементов оптической системы.

Для создания резкой границы раздела в ячейке используются различные методы. Например, можно воспользоваться обычной ячейкой Тизелиуса для электрофореза [20]. В этой ячейке срезанная граница, закрытая в начальный момент скользящими плоскостями, должна быть затем смещена так, чтобы она попала в поле зрения (рис. 10.9). Граница при движении размывается. Поэтому следует восстанавливать резкую границу, отсасывая возмущенный раствор тонкой капиллярной трубкой. В другой системе [18, 21] граница образуется следующим образом. Два раствора вытекают через расположенную на уровне оптической оси горизонтальную щель в стенке ячейки, затем поток постепенно прерывают. Таким способом можно избежать применения скользящих деталей, требующих смазки и связанной с этим опасности загрязнения. Подобная система изображена на рис. 10.10.

В интерференционном методе Гуи, как и во всех других методах, в которых диффузионный столб стабилизован только полем тяжести, необходимо термостатирование и особые меры для устранения механических колебаний. В пределах $\pm 10°$ около комнатной температуры, как было показано [18, 21], достаточно термостатировать систему водяной рубашкой, окружающей всю ячейку, кроме наружных поверхностей оптических пластин, уплотненных резиновыми прокладками. При более высоких (или низких) температурах необходимо изолировать всю ячейку, заключив ее в термостат с оптическими окнами. Можно использовать термостат, в котором роль таких окон играют линзы оптической системы.

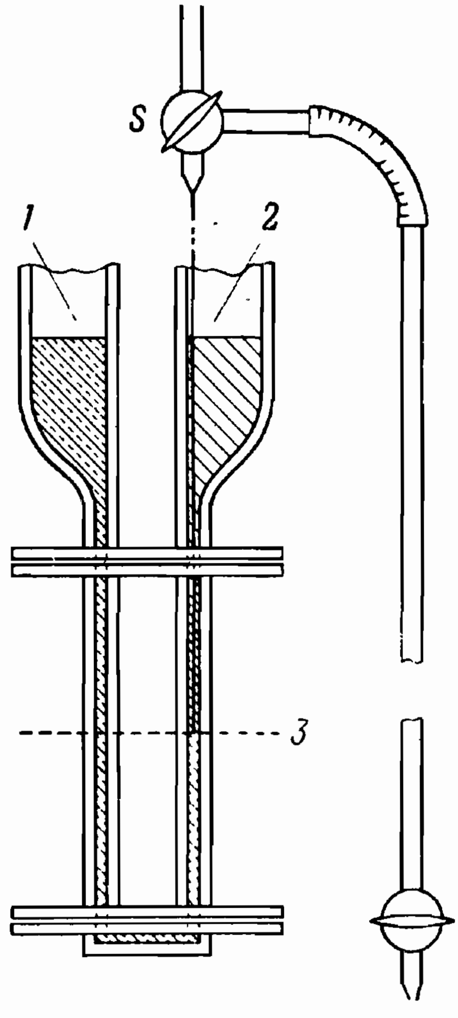


Рис. 10.9.

Взят из работы Гостинга, Хансона, Кегельса и Морриса [20]. 1 — раствор; 2 — растворитель; 3 — уровень оптической оси.

По интенсивности неотклоненное изображение щели на интерференционной картине во много раз превосходит остальную часть спектра, особенно в начале эксперимента, когда большая часть света проходит через однородный раствор. Поэтому на фотографии оно оказывается передержанным (рис. 10.8) и не поддается точной локализации. Интенсивность этой линии можно уменьшить, поместив перед пластинкой фильтр или заменив ячейку. Однако для локализации этой линии удобнее [18] нанести на пластинку метку на расстоянии нескольких миллиметров над неотклоненным изображением. Расстояние между ними можно точно измерить и в дальнейшем определять положение всех линий относительно этой метки. Удобнее всего наносить метку при помощи двойной диафрагмы, состоящей из двух прямоугольных отверстий пло-

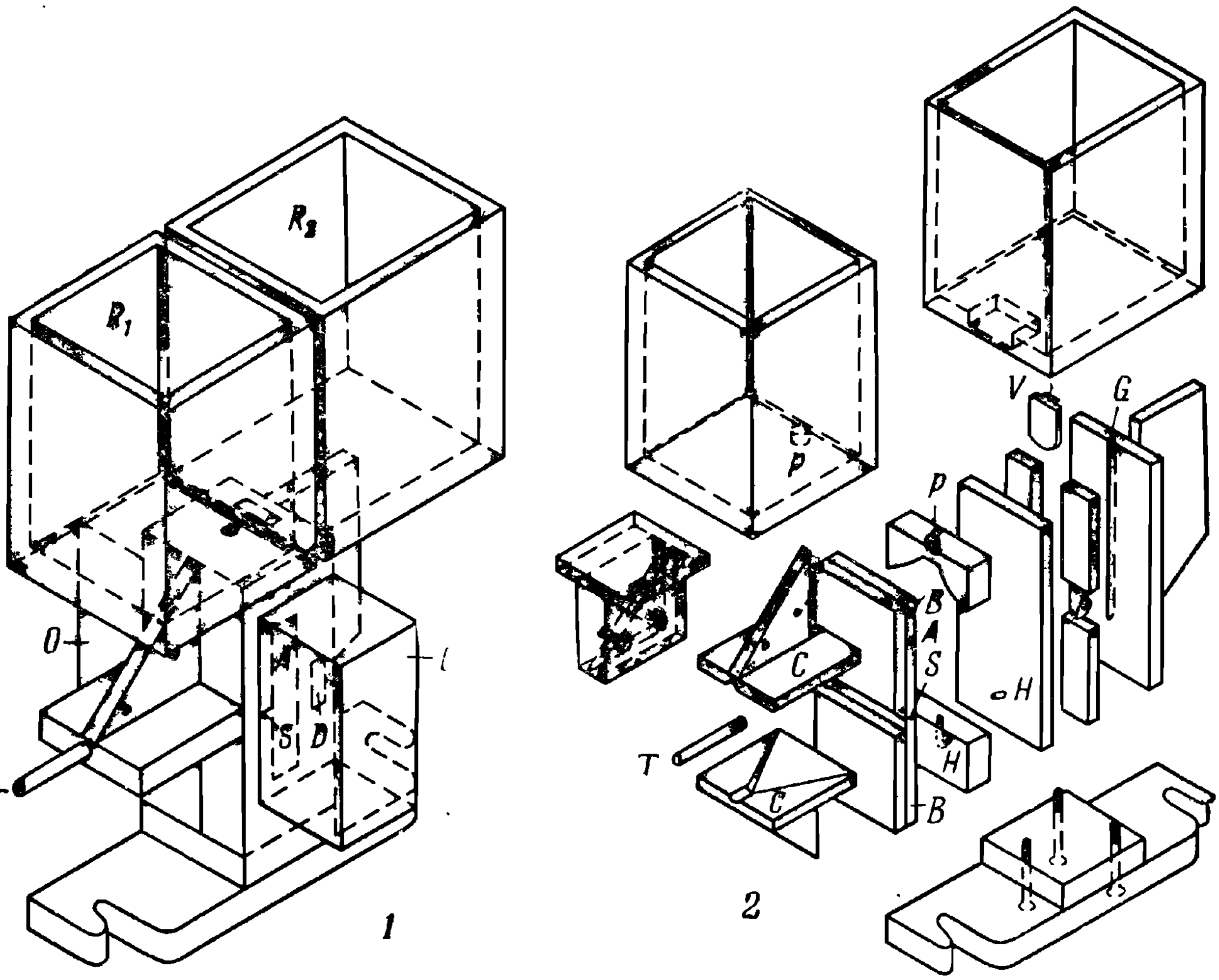


Рис. 10.10. Ячейка диффузиометра Гуи.

1 — в собранном виде; *2* — в разобранном виде (из работы Холла, Уайшоу и Стокса [21]).

R_1 — сосуд для разбавленного раствора; R_2 — сосуд для концентрированного раствора; A — диффузионный канал; S — фокусирующая щель; T — трубка для стока раствора из щелей; D — эталонный канал, наполненный однородным концентрированным раствором, который служит для получения эталонных линий отсчета; O — оптические пластины; C — канал, в который поступает жидкость из S; H — отверстие у основания канала A, через которое поступает концентрированный раствор; P — отверстие в верхней части канала A, через которое поступает разбавленный раствор; V — шиберный клапан, которым закрывают H при заполнении ячейки. При работе вся ячейка, кроме наружных поверхностей двух оптических пластин, которые уплотнены резиновыми прокладками, окружена термостатированной водяной рубашкой.

щадью приблизительно 1—2 *мм*². Отверстия расположены одно над другим на расстоянии порядка 1 *мм*. Пучок света от щелевого источника проходит через диафрагмы и через воду, которой наполнен термостат, а затем смещается вверх, проходя через наклонно расположенную плоскопараллельную пластинку. Пучок можно пропускать не через воду, а через канал ячейки, который всегда наполнен однородным раствором.

В результате возникает интерференционная картина Рэлея (см. рис. 10.8), несколько смещенная вверх относительно неотклоненного изображения щели. Величина этого смещения определяется углом и толщиной наклонно расположенной плоскопараллельной пластинки. Если поместить двойную диафрагму перед основным диффузионным каналом, наполненным однородным раствором, то на пластинке возникает такая же интерференционная картина Рэлея. Ее центральная линия точно совпадает с неотклоненным изображением щели, которое возникает на диффузионной фотографии. Эти два интерференционных максимума очень хорошо разделены, и расстояние между ними может быть измерено с высокой точностью. В процессе диффузионного опыта оставляют только ту диафрагму, которая образует метку на фотопластинке; основной канал диафрагмой не заслонен.

Метод двойных диафрагм можно использовать [18] для определения α — дробной части j_m [уравнение (10.18)]. С этой целью двойную диафрагму помещают перед диффузионным каналом, причем резкая граница находится между отверстиями. Резкая граница поддерживается, например, методом вытекания жидкости через тонкую щель. Тогда пучок света, вырезанный одной диафрагмой, проходит через раствор с показателем преломления n_1, а пучок от второй диафрагмы — через раствор с показателем преломления n_2. В случае когда разность путей двух лучей кратна длине волны (т. е. j_m — целое число), интерференционная картина по виду и расположению линий совпадает со спектром однородного во всем канале раствора. Если же, однако, j_m дробное, изменяются расположение и относительная интенсивность линий. Однако расстояния между минимумами интенсивности сохраняются прежними. Диаграммы интенсивности при различных дробных значениях α представлены на рис. 10.11. Из рисунка следует, что при $\alpha = 0{,}5$ спектр симметричен относительно оптической оси и состоит из четырех линий. При $\alpha<0{,}5$ спектр несимметричен, причем ближайший минимум лежит выше оптической оси. Случай $\alpha>0{,}5$ получается из предыдущего отражением спектра относительно оптической оси. Расстояние между минимумами спектра Рэлея S, как показывают расчеты [18], связано с расстоянием s от ближайшего минимума до оптической оси простым соотношением: $\alpha=0{,}5-\frac{s}{S}$, если минимум лежит выше оптической оси; $\alpha=0{,}5+\frac{s}{S}$, если минимум лежит ниже оптической оси.

Подсчет числа линий, необходимый для определения целой части j_m, может быть выполнен передвижным микроскопом, однако передержка в области оптической оси иногда приводит к ошибке на единицу. Эту неточность легко устранить, если воспользоваться условием постоянства C_t для всех линий спектра Гуи.

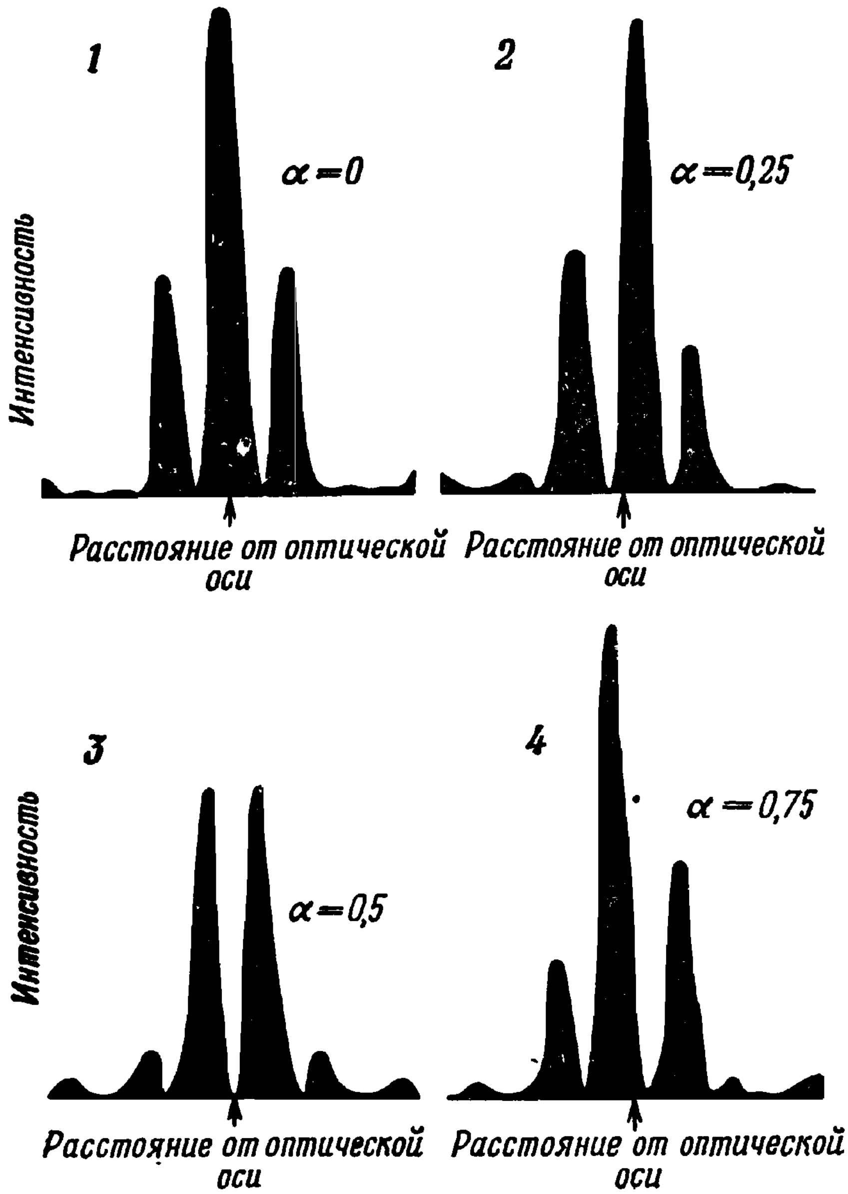


Рис. 10.11. Распределение интенсивности в рэлеевском интерференционном спектре, полученное посредством расчета.

Спектр возникал при прохождении света через двойную диафрагму, состоящую из двух щелей ширины d, разделенных промежутком шириной d. Через α обозначена дробная часть разности путей двух лучей, прошедших через щели, выраженная в длинах волн [уравнение (10.18)]. Симметричный спектр 1 получается в тех случаях, когда эта разность равна либо нулю, либо целому числу длин волн. Примером может служить спектр в верхней части рис. 10.8, который играет роль начала отсчета.

Положение оптической оси в каждом случае обозначено стрелкой. Точки справа от нее на реальных фотографиях спектра лежат ниже оптической оси. (Кривые рассчитаны по формулам работы [18]).

В действительности не может быть таких ячеек, в которых в начальный момент времени реализовалась бы граница раздела, разрывная в математическом смысле. В ячейках лучших конструкций начальное состояние эквивалентно размытию идеальной границы за время от 5 до 15 *сек*. Эта «поправка к нулевому моменту времени» Δt зависит от градиента плотности в растворе и коэффициента диффузии; с ростом последних она убывает. Ее можно принять во внимание, производя ряд последовательных экспозиций в определенные моменты времени, например через 5, 10, 20, 30 *мин* после начала опыта. Время можно фиксировать, фотографируя циферблат секундомера, начиная с момента образования границы [21]. Это фотографирование управляется тем же затвором, что и фотографирование интерференционной картины. Можно также измерять время, двигая пластинку с определенной скоростью [18]. Тогда коэффициент диффузии D, определяемый уравнением (10.21), не является постоянным для различных экспозиций, так как время t в уравнении (10.21) следует заменить на $t + \Delta t$. Однако, откладывая значения D при различных t в зависимости от $1/t$, мы приходим к прямой линии с наклоном $L\,\Delta t$, экстраполяция которой в область $1/t \to 0$ приводит к истинному значению D. При наличии некоторого опыта удается включать секундомер приблизительно на Δt *сек* раньше начала процесса диффузии. Это значительно уменьшает оставшуюся неточность и делает экстраполяционную кривую практически горизонтальной.

По-видимому, метод Гуи является наиболее точным из всех существующих методов измерения коэффициентов диффузии. Однако область его применимости ограничена случаем достаточно больших концентраций, которые позволяют получить не слишком малое число линий в интерференционном спектре. Для достижения точности 0,1% необходимо наличие по меньшей мере 30 линий в спектре. В ячейках особой конструкции можно получать результаты с точностью до 1% уже при наличии всего 10 полос [22]. Однако разность концентраций между верхним и нижним растворами достигает даже в этом случае примерно 0,02 *м*, а длина ячейки по оптической оси составляет 2 *см*. Следовательно, при исследовании разбавленных растворов электролитов метод Гуи уступает кондуктометрическому методу Харнеда. Метод Гуи неприменим также в тех случаях, когда раствор поглощает свет в области длин волн, используемых в опыте.

Другие оптические методы

Хотя в последние годы методу Гуи стали отдавать предпочтение по сравнению с другими оптическими методами, большой интерес представляют и некоторые более ранние методы, которые сохраняют существенное значение при исследовании коллоидов.

В методе шкалы Лэмма [23] прозрачная шкала, расчерченная горизонтальными линиями (на расстоянии, например, 0,2 *мм*), освещается монохроматическим светом. Изображение при помощи длиннофокусной линзы проектируют на фотопластинку. Диффузионную ячейку помещают между шкалой и линзой. Оптическое расстояние между шкалой и центром ячейки обозначим b. Длину ячейки вдоль оптической оси обозначим a. Пока ячейка наполнена *однородным* раствором, на пластинку проектируется неискаженное, но увеличенное изображение шкалы. Увеличение характеризуется коэффициентом G, зависящим от относительного расположения линзы, шкалы и пластинки. Однако, когда в ячейке существует диффузионная граница, изображение шкалы на пластинке получается искаженным. Линии, нанесенные на шкалу, оказываются смещенными относительно правильного положения. Это связано с тем, что свет, проходящий через область раствора с переменным показателем преломления, отклоняется вниз пропорционально градиенту показателя преломления. Смещение линий шкалы, согласно геометрической оптике, составляет

$$Z = Gab\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}. \tag{10.22}$$

Градиент показателя преломления $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$ на расстоянии x от границы равен

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = \frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \tag{10.23}$$

Величины n_1, n_2, x, D, t имеют здесь тот же смысл, что и в теории метода Гуи. Из фотографических измерений можно вычислить значения $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$ при различных значениях x. Достаточно определить $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$ в произвольных единицах, так как коэффициент пропорциональности α между $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$ и $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$ определяется по ходу вычислений следующим образом.

На рис. 10.12 построена кривая $\alpha\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$ как функция x, которая получена в результате измерений в момент времени t после начала процесса диффузии. Если D не зависит от c, то она является гауссовой кривой (10.23); если же D зависит от c, то кривая оказывается более или менее искаженной. Уравнение (10.23) в последнем случае перестает быть справедливым. Зависимость $\frac{dc}{dx}$ от x может быть найдена из уравнения (10.22), которое еще сохраняет силу. В этом общем случае уравнение (2.54) подстановкой $y = xt^{-1/2}$, которая применима к случаю граничных условий этих опытов, приводится к виду

$$y\frac{dc}{dy} = -2\frac{d}{dy}\left(D\frac{dc}{dy}\right), \tag{10.24}$$

$$\left.\begin{aligned} c &= c_1 \quad \text{при} \quad y = -\infty, \\ c &= c_2 \quad \text{при} \quad y = +\infty. \end{aligned}\right\} \tag{10.25}$$

Отсюда следует, что при постоянном t имеет место соотношение

$$\alpha\frac{dc}{dx} = \alpha t^{-1/2}\frac{dc}{dy},$$

$$x = t^{1/2}y.$$

n-й момент μ_n кривой, изображенной на рис. 10.12, относительно вертикальной оси, проходящей через точку $x=0$, определяется формулой

$$\mu_n = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \alpha\frac{dc}{dx}x^n\,dx. \tag{10.26}$$

Из уравнений (10.24), (10.25) и (10.26) легко показать, что

$$\left.\begin{aligned} \mu_0 &= -\alpha(c_1 - c_2), \\ \mu_1 &= 0, \\ \mu_2 &= -2\alpha t\int\limits_{c_2}^{c_1} D\,dc, \end{aligned}\right. \tag{10.27}$$

так что

$$\mu_2/\mu_0 = \frac{2t}{c_1 - c_2}\int\limits_{c_2}^{c_1} D\,dc = 2\bar{D}t, \tag{10.28}$$

где $\bar{D}$ — среднее значение коэффициента диффузии в интервале концентраций, который реализуется в опыте. Эти результаты справедливы, конечно, и в идеальном случае постоянного D. Однако в этом случае может оказаться более удобным вычислять D по высоте и площади кривой или по точкам перегиба, так как эти величины связаны простыми соотношениями с моментами истинно гауссовой кривой. По ходу вычислений предполагается, что начальное положение границы ($x=0$) с высокой точностью известно по фотографии. В действительности дело обстоит не так, и начало отсчета x определяется из условия $\mu_1 = 0$ [уравнение (10.27)]. Это означает, что для нахождения точки $x=0$ необходимо провести вертикаль из центра кривой, изображенной на рис. 10.12. Нулевой и второй моменты затем вычисляют относительно этого начала отсчета.

Кроме метода шкалы Лэмма, существует ряд других способов получения кривой градиента показателя преломления. Среди них основными являются теневой метод Лонгсворта [24] и вариант теневого метода по Филпоту [25]. Эти методы играют важную роль при исследовании коллоидов, но они нашли мало применений в случае простых электролитов. По этой причине, а также учитывая сложность оптической системы, мы не будем заниматься их описанием. Другие новые

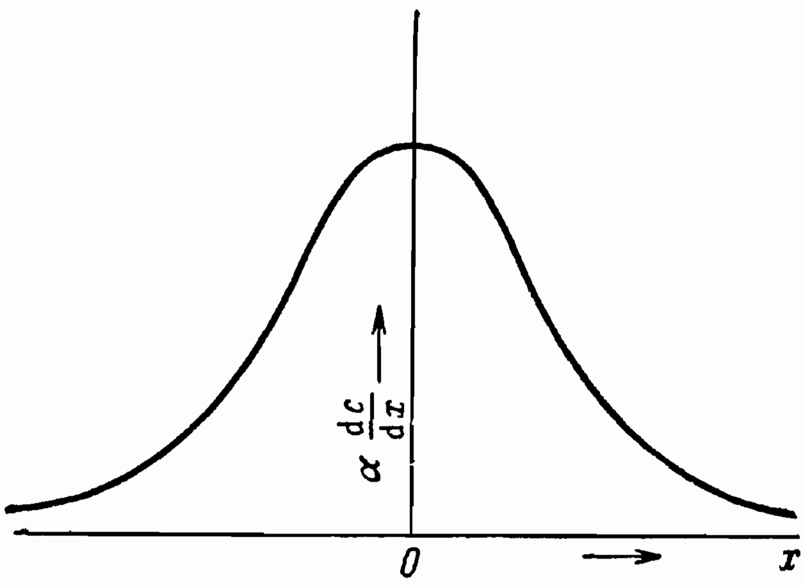


Рис. 10.12.

работы включают также «интегральный интерференционный» метод [26], в котором осуществляется фотографическая запись не градиента, а непосредственно *концентрации*. Этот метод удобен в тех случаях, когда коэффициент диффузии значительно изменяется с концентрацией, например в растворах высокомолекулярных веществ.

Брингдаль [28] предложил весьма перспективный новый оптический метод. Его аппаратура включает пластинку Савара, которая вызывает интерференции, связанные с двойным преломлением. Этот метод как бы увеличивает разность показателей преломления в неоднородном растворе, в котором происходит диффузия, и позволяет работать с весьма малыми разностями концентрации между верхней и нижней частями диффузионной ячейки. Например, Брингдаль приводит значение $D = (5{,}229 + 0{,}011) \cdot 10^{-6}$ *см²/сек* для диффузии сахарозы из раствора, содержащего 0,0112 вес. % сахарозы, в воду при 25°. Эта цифра находится в превосходном согласии с результатом Гостинга и Мориса [19]: $D = 5{,}226 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*, который был получен экстраполяцией к нулевой концентрации результатов измерений методом Гуи. Однако непосредственно использовать метод Гуи при столь низких концентрациях невозможно. Поэтому метод Брингдаля, очевидно, будет играть большую роль при изучении диффузии в разбавленных растворах электролитов.

Дополнение редактора русского издания

В основу дифракционного метода измерения коэффициентов диффузии, предложенного И. В. Обреимовым [29], положена дифракция от плоскопараллельной пластины. Если грань пластины разделяет две однородные среды, например стекло кюветы и раствор равномерной концентрации, то на экране наблюдается чередование вертикальных полос. Если в раствор введен диффундирующий компонент, то неоднородность приводит к делению полосы на пятна, из которых темные получаются в окрестностях точек с разностью хода, равной нечетному числу полуволн. Наблюдение за распределением пятен по высоте экрана, за их формой позволяет определить скорость диффузии в растворе. Положение каждого пятна (или промежутка) определяется показателем преломления раствора; поэтому оно движется в процессе диффузии со слоем соответствующей концентрации. Коэффициент диффузии D вычисляется по формуле

$$D = \frac{{}^2x_k^2 - {}^1x_k^2}{4\alpha_k^2 (t_2 - t_1)},$$

где ${}^1x_k$ и ${}^2x_k$ — положение k-го дифракционного пятна в моменты времени t_1 и t_2, α_k — значение аргумента $\frac{x_k}{2\sqrt{Dt}}$. Зная число дифракционных пятен N (полную разность хода) для данной концентрации раствора, находят значение α_k при помощи функции ошибок $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clack B. W., Proc. phys. Soc., **36**, 313 (1924).
2. Northrop J. H., Anson M. L., J. Gen. Physiol., **12**, 543 (1929).
3. McBain J. W., Dawson C. R., Proc. roy. Soc., **148A**, 32 (1935).
4. Hartley G. S., Runnicles D. F., Proc. roy. Soc., **168A**, 401 (1938).
5. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **72**, 763 (1950).

6. Mouquin H., Cathcart W. H., J. Amer. chem. Soc., **57**, 1791 (1935).
7. Mysels K. J., McBain J. W., J. Colloid Sci, **3**, 45 (1948).
8. Gordon A. R., Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 285 (1945).
9. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **72**, 2243 (1950); Hammond B. R., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **49**, 890 (1953).
10. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **73**, 3527 (1951).
11. Harned H. S., Nuttall R. L., J. Amer. chem. Soc., **69**, 736 (1947); **71**, 1460 (1949).
12. Gosting L. J., J. Amer. chem. Soc., **72**, 4418 (1950).
13. Anderson J. S., Saddington K., J. chem. Soc., S 381 (1949).
14. Harned H. S., French D. M., Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 267 (1945).
15. Carslaw H. S., Jaeger J. C., «Conduction of Heat in Solids», Oxford University Press, 1947.
16. Goüy G. L., Compt. rend., **90**, 307 (1880).
17. Kegeles G., Gosting L. J., J. Amer. chem. Soc., **69**, 2516 (1947).
18. Coulson C. A., Cox J. T., Ogston A. G., Philpot J. St. L., Proc. roy. Soc., **192A**, 382 (1948).
19. Gosting L. J., Onsager L., J. Amer. chem. Soc., **74**, 6066 (1952); Gosting L. J., Morris M. S., J. Amer. chem. Soc., **71**, 1998 (1949).
20. Gosting L. J., Hanson E. M., Kegeles G., Morris M. S., Rev. Sci. Instrum., **20**, 209 (1949).
21. Hall J. R., Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **75**, 1556 (1953).
22. Greeth J. M., Biochem. J., **51**, 10 (1952).
23. Lamm O., Nova Acta Soc., Sci. Upsaliensis, **10**, N6, Series IV, 15 (1937).
23a. Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **48**, 887 (1952).
24. Longsworth L. G., Industr. Engng. Chem. (Anal. Ed.), **18**, 219 (1946).
25. Philpot J. St. L., Nature, **141**, 283 (1938).
26. Philpot J. St. L., Cook G. H., Research 1, 234 (1948); Svensson H., Acta chem. scand., **5**, 72 (1951); Longsworth L. G., J. Amer. chem. Soc., **74**, 4155 (1952).
27. Mills R., J. Amer. chem. Soc., **77**, 6116 (1955); Mills R., Godbole E. W., Aust. J. Chem., 11, 1 (1958).
28. Bryngdahl O., Acta chem. scand., **11**, 1017 (1957).
29. Обреимов И. В., «О приложении френелевой дифракции света для физических и технических измерений», Изд. АН СССР, М., 1945.

Глава 11

ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ; ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИФФУЗИИ ОТ ВЯЗКОСТИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Таблицы коэффициентов диффузии растворов электролитов

В приложениях 11.1 и 11.2 приведены значения коэффициентов диффузии для ряда водных растворов электролитов. Эти значения найдены тремя наиболее надежными современными методами, а именно кондуктометрическим методом Харнеда, интерференционным методом Гуи и методом пористой диафрагмы с магнитным размешиванием. Первые два принадлежат к числу абсолютных методов. Применимость кондуктометрического метода в большинстве случаев ограничена областью концентраций ниже 0,01 *м*, однако для хлорида калия им можно пользоваться вплоть до концентрации 0,5 *м*. Метод Гуи лучше всего применять к растворам с концентрациями выше 0,05 *м*. Для 0,1—0,5 *м* раствора хлорида калия результаты, полученные методом Гуи, очень хорошо согласуются с данными кондуктометрического метода. Метод пористой диафрагмы принадлежит к числу относительных методов, и его калибровка производится по абсолютным данным для хлорида калия. Результаты, полученные этим методом для хлорида калия при концентрациях, отличающихся от калибровочной, согласуются с данными абсолютных измерений с точностью до 0,2%. Однако, поскольку методом пористой диафрагмы определяется интегральный коэффициент диффузии, переход от интегрального к дифференциальному коэффициенту связан с некоторой потерей точности. Например, дифференциальный коэффициент диффузии хлорида калия в области концентраций 0,1—4 н., определенный первоначально методом пористой диафрагмы с магнитным размешиванием, отличается в среднем от значений, полученных позднее по методу Гуи приблизительно на 0,5%. Это расхождение в основном вызвано погрешностями в двух точках около минимума кривой интегрального коэффициента диффузии, которые существенно искажают дифференциальные значения. Вообще можно считать, что известные дифференциальные коэффициенты диффузии, определенные кондуктометрическим методом и методом Гуи, обладают точностью в 0,2% или даже большей, а определенные методом пористой диафрагмы — точностью 0,3%.

Теория диффузии

И диффузия, и электропроводность в растворах электролитов обусловлены подвижностью ионов. В силу этого можно ожидать, что между коэффициентом диффузии электролита и его эквивалентной электропроводностью существует определенная взаимосвязь. Основные различия между этими двумя процессами заключаются в следующем: а) электропроводность связана с движением положительно и отрицательно заряженных ионов в разных направлениях, а в процессе диффузии и те и другие движутся в одном направлении; б) в процессе электропроводности при бесконечном разбавлении различные ионы электролита движутся независимо один от другого, тогда как при диффузии они вынуждены двигаться с равными скоростями, ибо в противном случае произошло бы разделение электрического заряда в растворе. Можно считать, что оба процесса являются следствием малых возмущений молекулярного движения; в случае электропроводности роль возмущения играет внешнее электрическое поле, а при диффузии — градиент концентрации. В первоначальном выводе соотношения между двумя эффектами, который был дан Нернстом [1], роль движущей силы при диффузии играло осмотическое давление, аналогично электрическому полю при электропроводности. Такая трактовка приводила к правильным результатам в предельном случае бесконечного разбавления. Однако, согласно современным взглядам, осмотическое давление нельзя отождествлять с истинным давлением в растворе. Эффективной движущей силой диффузии является градиент химического потенциала, обладающий размерностью силы на единицу количества растворенного вещества.

Эта идея впервые была высказана Гиббсом [2] и нашла дальнейшее развитие в работах Гуггенгейма [3], Хартли [4], Онзагера и Фуоса [5]. Правда, использование свободной энергии, относящейся, как правило, к системам, находящимся в равновесии, при рассмотрении необратимого процесса диффузии, нелегко обосновать. Так, хорошо известно, что, вообще говоря, скорость химической реакции не связана непосредственно с изменением свободной энергии при реакции. Поэтому вопрос о равенстве изменения свободной энергии, которое происходит при смешении раствора благодаря диффузии, работе, совершаемой диффундирующими частицами против сил сопротивления среды, требовал тщательного исследования. Обоснование этого метода было осуществлено Онзагером [6], Де-Гроотом [7] и другими. Мы здесь предлагаем принять его правильность без дальнейшего обсуждения, отметив только, что процесс диффузии является медленным процессом, который характеризуется малым (по сравнению с химическими реакциями) отклонением от равновесия, и что в этом случае все изменение свободной энергии можно считать равным той энергии, которая диссипируется силами вязкости.

Можно считать, что каждый ион диффундирующего электролита движется под действием следующих двух сил: а) градиента химического потенциала ионов данного сорта; б) электрического поля, вызванного движением противоположно заряженных ионов. Более подвижные ионы стремятся диффундировать быстрее, чем менее подвижные; однако это приводит к микроскопическому разделению заряда и возникновению градиента электрического потенциала в растворе. Это электрическое поле ускоряет движение менее подвижных ионов, замедляя движение более подвижных. Поскольку из опыта следует, что макроскопического разделения заряда не происходит, скорости ионов обоих сортов должны в результате сравняться.

Диффузия одного-единственного электролита; соотношение Нернста — Хартли

Диффузия одного-единственного электролита допускает точное теоретическое рассмотрение, так как по условию электронейтральности анионы и катионы должны двигаться с равными скоростями. Когда в растворе присутствуют ионы более чем двух сортов, положение усложняется, так как условие электронейтральности может быть удовлетворено большим числом способов. Можно вывести соответствующие уравнения, однако решить их удается не всегда.

Рассмотрим электролит, каждая «молекула» которого диссоциирует на ν_1 катионов с валентностью z_1 и ν_2 анионов с валентностью z_2. Если конечные уравнения содержат только химический потенциал растворенного вещества как целого, можно пользоваться химическими потенциалами анионов $\overline{G}_2$ и катионов $\overline{G}_1$, которые раздельно не могут быть измерены на опыте Эти величины удовлетворяют соотношению

$$\overline{G}_B = \nu_1 \overline{G}_1 + \nu_2 \overline{G}_2. \qquad (2.7)$$

Таким образом, благодаря наличию градиента химического потенциала на каждый из ионов действуют силы

$$-\frac{1}{N}\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} \quad \text{и} \quad -\frac{1}{N}\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x}$$

соответственно, где N — число Авогадро. Знак минус выбран в связи с тем, что ионы движутся по направлению градиента свободной энергии. Эффект, возникающий из-за неравенства подвижностей ионов, можно описать при помощи поля напряженности E, которое действует на каждый ион соответственно с дополнительной силой $z_1 eE$ и $z_2 eE$. Таким образом, результирующие силы можно представить в виде

$$F_1 = -\frac{1}{N}\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} + z_1 eE,$$

$$F_2 = -\frac{1}{N}\frac{\partial G_2}{\partial x} + z_2 eE.$$

Эти силы, действующие на ионы с абсолютными подвижностями u_1 и u_2 соответственно, необходимы для того, чтобы сообщить им одинаковую скорость v:

$$v = u_1\left(-\frac{1}{N}\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} + z_1 eE\right) = u_2\left(-\frac{1}{N}\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x} + z_2 eE\right).$$

Исключив eE, находим

$$\frac{1}{z_1}\left(\frac{v}{u_1} + \frac{1}{N}\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x}\right) = eE = \frac{1}{z_2}\left(\frac{v}{u_2} + \frac{1}{N}\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x}\right)$$

и, воспользовавшись условием электронейтральности

$$\nu_1 z_1 + \nu_2 z_2 = 0,$$

получаем

$$v = -\frac{1}{N}\frac{u_1 u_2}{\nu_1 u_2 + \nu_2 u_1}\cdot\left(\nu_1\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} + \nu_2\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x}\right) = \frac{-1}{N}\frac{u_1 u_2}{\nu_1 u_2 + \nu_2 u_1}\frac{\partial \bar{G}_B}{\partial x}.$$

Пусть c — концентрация растворенного вещества в молях на единицу объема в данной точке раствора. Тогда поток растворенного вещества можно представить в виде

$$J = cv = -\frac{u_1 u_2}{\nu_1 u_2 + \nu_2 u_1}\cdot\frac{c}{N}\cdot\frac{\partial \bar{G}_B}{\partial c}\cdot\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Однако поток вещества связан также с градиентом концентрации через коэффициент диффузии D:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Следовательно, коэффициент диффузии

$$D = \frac{u_1 u_2}{\nu_1 u_2 + \nu_2 u_1} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_B}{\partial \ln c}. \tag{11.1}$$

Производную в уравнении (11.1) можно также выразить через средний молярный коэффициент активности

$$\frac{\partial \bar{G}_B}{\partial \ln c} = RT(\nu_1 + \nu_2)\left(1 + \frac{d \ln y_\pm}{d \ln c}\right), \tag{11.2}$$

а абсолютные подвижности ионов u — через предельные эквивалентные электропроводности λ^0, согласно уравнению (2.46):

$$D = \frac{(\nu_1 + \nu_2)\,\lambda_1^0\lambda_2^0}{\nu_1\,|z_1|\,(\lambda_1^0 + \lambda_2^0)} \frac{RT}{F^2}\left(1 + \frac{d \ln y_\pm}{d \ln c}\right). \tag{11.3}$$

Эту формулу можно назвать соотношением Нернста—Хартли. Предельное значение D при бесконечном разбавлении, когда $\frac{d \ln y_\pm}{d \ln c} \to 0$, определяется формулой

$$D^0 = \frac{RT(\nu_1 + \nu_2)}{F^2 \nu_1\,|z_1|} \frac{\lambda_1^0\lambda_2^0}{(\lambda_1^0 + \lambda_2^0)}, \tag{11.4}$$

которая была получена Нернстом. Используя условие электронейтральности $\nu_1|z_1| = \nu_2|z_2|$ и определение чисел переноса $t_1^0 = \lambda_1^0/(\lambda_1^0 + \lambda_2^0) = \lambda_1^0/\Lambda^0$, можно получить ряд формул, эквивалентных (11.3):

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1\ z_2|} \cdot \frac{\lambda_1^0\lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}\left(1 + \frac{d \ln y_\pm}{d \ln c}\right), \tag{11.5}$$

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \Lambda^0 t_1^0 t_2^0 \left(1 + \frac{d \ln y_\pm}{d \ln c}\right), \tag{11.6}$$

$$D = D^0(1 + d \ln y_\pm / d \ln c). \tag{11.7}$$

Истолкование коэффициентов диффузии

Разбавленные растворы

При высоких концентрациях наряду с движением ионов растворенного вещества необходимо рассматривать движение молекул растворителя. Даже в случае неэлектролитов это приводит к ряду трудностей, которые значительно усугубляются при переходе к растворам электролитов. В весьма разбавленных растворах, однако, можно не учитывать движения молекул растворителя и считать, что измеряемые на опыте коэффициенты диффузии описывают движение частиц растворенного вещества в неподвижном растворителе.

Фактор активности

$$\frac{d \ln a_{\pm}}{d \ln c} = \left(1 + c\,\frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right)$$

может быть найден из независимых опытов; следовательно, для разбавленных растворов представляет интерес вопрос о том, применим ли фактор подвижности из уравнения (11.3):

$$\frac{RT}{F^2}\,\frac{\nu\lambda_1^0\lambda_2^0}{\nu_1 |z_1| (\lambda_1^0 + \lambda_2^0)}$$

к растворам конечных концентраций и, если нет, то какие необходимы поправки. Этот вопрос можно решить на основании имеющихся опытных данных, так как, разделив полученные из опыта значения D на $\left(1 + c\,\frac{d \ln y}{dc}\right)$, мы получим величину, пропорциональную реальной подвижности диффундирующего вещества, которую можно сравнить с предельным значением. В табл. 11.1 проведено это сравнение для разбавленных растворов ряда типичных электролитов при 25°. Из таблицы следует, что коэффициент диффузии D изменяется с концентрацией гораздо сильнее, чем величина $D\Big/\left(1 + c\,\frac{d \ln y}{dc}\right)$. Это указывает на то, что зависимость D от концентрации в основном связана с неидеальностью рас-

Таблица 11.1

Концентрация, *моль/л*	KCl		$LiCl$		$CaCl_2$		$LaCl_3$	
	D	$D/f(y)$	D	$D/f(y)$	D	$D/f(y)$	D	$D/f(y)$
0 *	1,993	1,993	1,366	1,366	1,335	1,335	1,293	1,293
0,001	1,964	1,998	1,342	1,366	1,249	1,320	1,175	1,307
0,002	1,954	2,001	1,335	1,366	1,225	1,319	1,145	1,316
0,003	1,945	2,001	1,330	1,367	1,201	1,310	1,126	1,325
0,005	1,934	2,004	1,323	1,368	1,179	1,310	1,105	1,331
0,007	1,925	2,005	1,317	1,368	—	—	1,084	1,327
0,010	1,917	2,009	1,313	1,369	—	—	—	—

*) Значения D при $c=0$ — предельные значения по Нернсту, найденные по уравнению (11.4), которое при 25° приобретает вид

$$D_0,\ см^2 \cdot сек^{-1} = 2{,}661_2 \cdot 10^{-7}\,\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|}\,\frac{\lambda_1^0\lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0},\ мжд \cdot ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв^{-1}.$$

твора, которая описывается величиной $\left(1+c\frac{d\ln y}{dc}\right)$. Остается выяснить вопрос о том, существенна ли с экспериментальной точки зрения остаточная зависимость D от концентрации, которая приведена в третьем столбце таблицы для каждого вещества. Сами коэффициенты диффузии измеряются с точностью до 0,2%; величина $\left(1+c\frac{d\ln y}{dc}\right)$ для четырех приведенных электролитов может быть найдена с такой же точностью из данных по коэффициентам активности. Таким образом, мы приходим к выводу, что вообще реальная подвижность диффундирующих ионов мало изменяется с концентрацией. Для хлорида калия она возрастает приблизительно на 0,8% при изменении концентрации раствора от 0 до 0,01 *м*. Для хлорида лития она постоянна с точностью до ошибок измерений. В случае хлорида кальция реальная подвижность убывает приблизительно на 2% при изменении концентрации от 0 до 0,005 *м*. Для хлорида лантана наблюдается рост приблизительно на 2,5% в том же интервале концентраций. Наличие хотя и малых, но заметных отклонений при столь низких концентрациях указывает на то, что эти отклонения могут быть вызваны межионными взаимодействиями. Характер их изменений при переходе от одной соли к другой заставляет думать, что теория, которая сможет дать им удовлетворительное объяснение, будет весьма сложной.

Из вида уравнения Нернста—Хартли (11.3) следует, что при конечных концентрациях необходимо заменить предельные подвижности ионов λ_1^0 и λ_2^0 реальными значениями λ_1 и λ_2. Фактор Нернста можно переписать в виде

$$t_1^0 t_2^0 \Lambda^0/(\nu_1 |z_1|),$$

где t_1^0 и t_2^0 — предельные числа переноса аниона и катиона, а Λ^0 — предельная эквивалентная электропроводность соли. При конечных концентрациях это выражение записывается в следующей форме: $\frac{t_1 t_2 \Lambda}{\nu_1 |z_1|}$. Произведение чисел переноса $t_1 t_2$ изменяется незначительно с концентрацией; Λ, однако, уменьшается примерно на 5—20% при изменении концентрации от 0 до 0,01 *м* для солей из табл. 11.1. Следовательно, как отметил Хартли [4], использование реальных значений эквивалентной электропроводности вместо предельных, очевидно, вносит слишком большую поправку. Действительно, в случае хлоридов калия и лантана эта поправка имеет даже неправильный знак. Таким образом, *подвижность* ионов при диффузии в меньшей степени изменяется с концентрацией, чем подвижность при электропроводности; в то время как последняя всегда убывает с ростом концентрации, первая может расти, убывать и оставаться постоянной в зависимости от свойств рассматриваемой соли. Это различие между двумя типами процессов переноса связано с тем, что при диффузии противоположно заряженные ионы движутся в одном направлении, а при электропроводности — в противоположных. Взаимное притяжение ионов в случае электропроводности, очевидно, будет замедлять движение частиц обоих знаков; при диффузии это взаимодействие будет ускорять движение более медленных ионов, замедляя движение более быстрых. Влияние межионных взаимодействий на электропроводность рассматривалось в гл. 7 с привлечением представлений о релаксационном процессе, который является следствием нарушения симметричного распределения ионов в растворе, а также в терминах электрофоретического эффекта, причиной которого является передача силы, действующей между движущимися ионами, на среду. Можно показать, что при диффузии одного-единственного электролита симметричное распределение ионов не нарушается, в связи с чем релаксационный эффект отсутствует. Основной результат межионных взаимодействий в этом случае состоит в гармоническом усреднении скоростей ионов, что описывается формулой Нернста. Однако наряду с этим имеет место малый электрофоретический эффект, к обсуждению которого мы сейчас перейдем. При изложении мы будем следовать методу Онзагера и Фуоса [5], производя попутно ряд обобщений [8].

Электрофоретический эффект при диффузии

Как и при рассмотрении вопросов электропроводности, мы ограничимся случаем одного-единственного электролита, обозначая катионы индексом 1, а анионы индексом 2. В гл. 7 было выведено общее уравнение (7.7) для электрофоретической составляющей скорости иона в таком растворе, которая выражалась через движущие силы k_1 и k_2, природа которых не уточнялась.

При рассмотрении диффузии может оказаться удобным выразить эти силы через скорости и абсолютные подвижности ионов. Из факта электронейтральности раствора следует, что скорости диффузии ионов обоих знаков совпадают и равны v. Следовательно, пользуясь определением абсолютной подвижности, можно написать

$$k_1 = (F^2/N)\,|z_1|\,v/(t_1^0\Lambda^0). \tag{11.8}$$

$$k_2 = (F^2/N)\,|z_2|\,v/(t_2^0\Lambda^0). \tag{11.9}$$

Из уравнения (7.7) получаем

$$\frac{\Delta v_1}{v} = (F^2/N) \sum A_n \frac{\dfrac{z_1^{2n}}{t_1^0 \Lambda^0} + \dfrac{z_1^n z_2^n}{t_2^0 \Lambda^0}}{a^n (z_1 - z_2)} = \delta_1, \tag{11.10}$$

$$\frac{\Delta v_2}{v} = (F^2/N) \sum A_n \frac{\dfrac{z_1^n z_2^n}{t_1^0 \Lambda^0} + \dfrac{z_2^{2n}}{t_2^0 \Lambda^0}}{a^n (z_1 - z_2)} = \delta_2, \tag{11.11}$$

где δ_1 и δ_2 введены для удобства обозначений.

Таким образом, сила, которая приводила бы ионы к движению со скоростью v в отсутствие электрофоретического эффекта, теперь сообщает им скорости $v + \Delta v_1$ и $v + \Delta v_2$. Пусть Δv_1 и Δv_2 малы по сравнению с v, т. е. δ_1 и δ_2 малы по сравнению с единицей. Тогда можно учесть электрофоретический эффект при диффузии, помножив подвижности ионов на коэффициенты $(1 + \delta_1)$ и $(1 + \delta_2)$ соответственно.

В простой теории Нернста—Хартли, которая приводит к формуле $D = D^0\left(1 + c \dfrac{d \ln y}{dc}\right)$, подвижности фигурируют в виде $\dfrac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}$. Следовательно, мы заменим это выражение следующим:

$$\frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} = \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0 (1 + \delta_1)(1 + \delta_2)}{\lambda_1^0 (1 + \delta_1) + \lambda_2^0 (1 + \delta_2)}. \tag{11.12}$$

Используя соотношения $\lambda_1^0 = t_1^0 \Lambda^0$ и $\lambda_2^0 = t_2^0 \Lambda^0$ и разлагая в ряд по δ_1 и δ_2 до первых степеней включительно, получаем

$$\frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} = t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 + t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 \left(t_1^0 \delta_2 + t_2^0 \delta_1\right).$$

Подставляя δ_1 и δ_2 из (11.11) и производя ряд упрощений, получаем

$$\frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} = t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 + \frac{F^2}{N} \sum A_n \frac{(z_1^n t_2^0 + z_2^n t_1^0)^2}{a^n (z_1 - z_2)}.$$

Роль соотношения Нернста—Хартли (11.5) теперь будет играть выражение

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} \left(1 + c \frac{d \ln y}{dc}\right).$$

Воспользовавшись равенством $z_1 - z_2 = |z_1| + |z_2|$, приведем его к виду

$$D = \left(1 + c\,\frac{d\ln y}{dc}\right)\left(D_0 + \sum \Delta_n\right), \tag{11.16}$$

где D^0 — предельное значение коэффициента диффузии по Нернсту:

$$D^0 = \frac{RT}{F^2}\,\frac{\nu}{\nu_1\,|z_1|}\,\frac{\lambda_1^0\lambda_2^0}{\lambda_1^0+\lambda_2^0} = \frac{RT}{F^2}\,\frac{|z_1|+|z_2|}{|z_1z_2|}\,\frac{\lambda_1^0\lambda_2^0}{\lambda_1^0+\lambda_2^0},$$

а величины Δ_n, соответствующие электрофоретическому эффекту, определяются из соотношения

$$\Delta_n' = kTA_n\,\frac{\left(z_1^n t_2^0 + z_2^n t_1^0\right)^2}{a^n\,|z_1z_2|}. \tag{11.17}$$

Коэффициенты A_n, которые определены формулой (7.8), являются функциями диэлектрической постоянной, вязкости растворителя, температуры и безразмерной функции концентрации $\varkappa a$.

Напомним, что согласно гл. 7 это описание электрофоретического эффекта основано на использовании функции распределения Больцмана для ионов и выражения Дебая—Хюккеля (4.13) для потенциала. Формула Дебая—Хюккеля, однако, основана на функции распределения, которая получена в результате разложения экспоненциальной функции Больцмана только до первого члена; исключением являются электролиты симметричного типа, в случае которых можно оправдать учет квадратичных членов $\left(\frac{e\psi}{kT}\right)^2$ в разложении. Следовательно, чтобы быть последовательными, мы должны сохранить в уравнениях только член первого порядка ($n = 1$), соответствующий электрофоретическому эффекту, а в случае электролитов симметричного типа — и второй член ($n = 2$). Поэтому случаи электролитов симметричного и несимметричного типов удобно рассматривать отдельно. В этом вопросе мы расходимся с Онзагером и Фуосом [5], которые считали возможным сохранять член Δ_2 в уравнении (11.16) *во всех* случаях.

Электролиты симметричного типа

Предположим, что $|z_1| = |z_2| = z$. Выражение $\left(z_1^n t_2^0 + z_2^n t_1^0\right)^2$ из Δ_n сводится тогда к $|z|^{2n}\left(t_2^0 - t_1^0\right)^2$ при нечетных n и к $|z|^{2n}$ при четных n. Таким образом, в отличие от случая электропроводности ни один из членов не обращается тождественно в нуль; если, однако, подвижности ионов имеют близкие значения $(t_2^0 \approx t_1^0)$, то всеми членами с нечетными n можно пренебречь. Такое положение возникает в случае водных растворов хлорида, бромида и иодида калия. Член второго порядка всегда отличен от нуля и положителен, так как A_n положительно при четных n. Подставляя в общую формулу для Δ_n значения $n = 1$ и $n = 2$, получаем

$$\Delta_1 = -\frac{kT}{6\pi\eta}(t_2^0 - t_1^0)^2 \frac{\varkappa}{1+\varkappa a},$$

$$\Delta_2 = \frac{kT}{12\pi\eta}\frac{e^2}{\varepsilon kT}(\varkappa a)^2\left(\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\right)^2 Ei(2\varkappa a)\left(\frac{|z|}{a}\right)^2.$$

Зависимость Δ_2 от $\varkappa a$ можно представить в виде функции

$$\varphi_2(\varkappa a) = (\varkappa a)^2\left(\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\right)^2 Ei(2\varkappa a),$$

которая табулирована (см. табл. 7.1); там же приведены значения аналогичных функций более высокого порядка. В приложениях нам понадобятся эти формулы для водных растворов 1-1-электролитов при 25°. В этом случае они приобретают вид

$$\left.\begin{aligned}\Delta_1 &= -8{,}07\cdot 10^{-6}(t_2^0 - t_1^0)^2\sqrt{c}/(1+\varkappa a),\\ \Delta_2 &= 8{,}77\cdot 10^{-21}\cdot \varphi_2(\varkappa a)/a^2,\end{aligned}\right\} \qquad (11.18)$$

где c выражено в молях на литр и a — в сантиметрах.

Электролиты несимметричного типа

В этом случае требование самосогласованности вынуждает нас ограничиться первым членом разложения $(n = 1)$ для электрофоретического эффекта

$$\Delta_1 = -\frac{kT}{6\pi\eta}\frac{(z_1 t_2^0 + z_2 t_1^0)^2}{|z_1 z_2|}\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \qquad (11.19)$$

В случае водных растворов при 25° формула приобретает вид

$$\Delta_1 = -8{,}07\cdot 10^{-6}\frac{(z_1 t_2^0 + z_2 t_1^0)^2}{|z_1 z_2|}\frac{\sqrt{I}}{1+0{,}3291\cdot 10^8 a\sqrt{I}}, \qquad (11.20)$$

где ионная сила I измеряется в молях на литр, и a — в сантиметрах. Конечно, можно вычислить и члены более высокого порядка. Стокс [8] и Адамсон [9] показали, что, в отличие от случая 1-1-электролита, этот ряд сходится плохо: члены пятого порядка оказываются сравнимы по величине с членами первого порядка. Дай и Спеддинг [10] просуммировали ряд $\Sigma\Delta_n$ при помощи численных методов; хотя это устраняет трудности, связанные с медленной сходимостью ряда, применимость результатов к электролитам несимметричного валентного типа вызывает сомнения, так как теория является самосогласованной при учете только первого члена разложения. Поэтому при обсуждении опытных данных по электролитам симметричного типа мы будем пользоваться уравнением

$$D=(D^0+\Delta_1+\Delta_2)\left(1+c\,\frac{d\ln y}{dc}\right), \qquad (11.21)$$

а в случае электролитов несимметричного типа мы воспользуемся уравнением

$$D=(D^0+\Delta_1)\left(1+c\,\frac{d\ln y}{dc}\right). \qquad (11.22)$$

Онзагер и Фуос [5] предложили уравнение (11.21) как универсальное. Поэтому соотношение (11.21) известно под названием формулы Онзагера — Фуоса.

Проверка теории электрофоретического эффекта при диффузии

Ранее было показано, что одним из способов проверки теории электрофоретического эффекта является исследование зависимости чисел переноса от концентрации. Конечные уравнения в этом случае не содержат членов, обусловленных релаксационным эффектом, так как соответствующие поправки к скорости обоих ионов равны между собой. Релаксационный эффект отсутствует также при диффузии одного-единственного электролита. Это связано с отсутствием среднего относительного движения противоположно заряженных ионов, наличие которого означало бы нарушение электронейтральности в какой-либо точке раствора. Сравнение теории электрофоретического эффекта с опытами по диффузии является, однако, менее прямым, так как коэффициент диффузии зависит также от производной свободной энергии по концентрации. Можно было бы вычислить эту производную чисто теоретически, подставить полученное значение в уравнение для электрофоретического эффекта и сравнить с опытом непосредственно выражение для D. Однако этот метод неудобен тем, что невозможно установить, с чем именно связано расхождение между опытом и теорией, если оно обнаружится: с вычислением электрофоретического эффекта или свободной энергии. Поэтому удобнее пользоваться опытными данными для градиента свободной энергии, которые можно получить из измерений коэффициентов активности; однако, если эти данные не обладают высокой точностью, электрофоретический эффект может оставаться незамеченным. Кроме того, для проверки теории приходится пользоваться чрезвычайно разбавленными растворами, так как при больших концентрациях необходимо учитывать влияние вязкости, гидратации и объемных эффектов на диффузию. Таким образом, наиболее пригодны диффузионные данные, полученные кондуктометрическим методом Харнеда, которые приведены в приложении 11.1. Однако точных данных по коэффициентам активности всех солей в рассматриваемой области концентраций ($< 0{,}01$ *м*) нет.

Разбавленные 1-1-электролиты

Надежные значения коэффициентов активности хлоридов калия и натрия при концентрациях ниже 0,01 *м* обычно определяют по числам переноса, найденным методом цепей с переносом или методом движущейся границы, причем независимые измерения разных авторов находятся в хорошем согласии. Для получения коэффициентов активности хлорида лития при 25° можно использовать результаты измерений при 0°, полученные по методу измерения точек замерзания [11], так как при столь низкой концентрации изменения коэффициентов активности в небольшом интервале температур заведомо малы. Значения величины $\left(1 + c\frac{d \ln y}{dc}\right)$ могут быть найдены как из имеющихся данных по давлению пара при концентрациях выше 0,1 *м* по уравнению Дебая — Хюккеля [уравнение (9.11)], так и описанным выше способом. Экстраполяция на 0° результатов, полученных по уравнению Дебая — Хюккеля (при 25°), показывает, что оба метода находятся в согласии с точностью до 0,1%. Следовательно, данные по этим трем электролитам могут быть использованы для проверки теории при малых концентрациях. Значения величины $D\Big/\left(1 + c\frac{d \ln y}{dc}\right)$, полученные *из опыта*, приведены в табл. 11.1. Теперь мы должны вычислить поправки на электрофоретический эффект Δ_1 и Δ_2 из уравнений (11.21) и (11.18). Величины Δ_1 и Δ_2 являются функциями концентрации и размера ионов; поправка первого порядка Δ_1 зависит также от величины $(t_1^0 - t_2^0)^2$. Эти функции изображены на рис. 11.1 для случая водных растворов 1-1-электролитов при 25°; размеры ионов выбраны равными 3,6 и 5 Å, что соответствует наименьшим и наибольшим значениям диаметра ионов, известным для простых неассоциированных электролитов. Из рисунка следует, что изменение Δ_2 с диаметром ионов значительно превосходит изменение Δ_1, и обе функции лишь медленно изменяются при концентрациях, превосходящих 1 *моль/л*. При 25° величина $(t_2^0 - t_1^0)^2$ принимает следующие значения: HCl 0,4115; HBr 0,4032; LiCl 0,1072; LiBr 0,1141; NaCl 0,0430; NaBr 0,0479; NaJ 0,0441; KCl, KBr, KJ < 0,001.

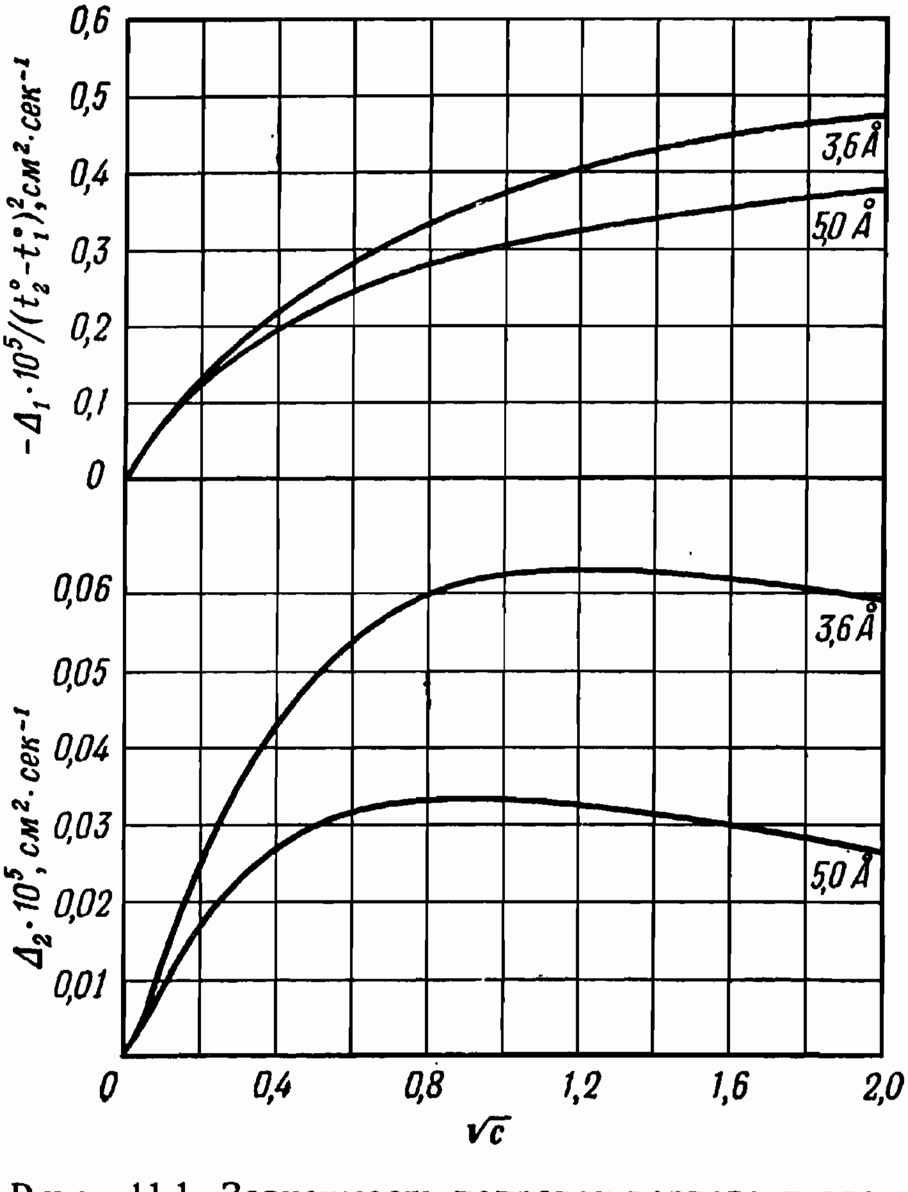


Рис. 11.1. Зависимость поправок первого и второго порядков на электрофоретический эффект Δ_1 и Δ_2 от концентрации и размера ионов. (Водные растворы 1-1-электролитов при 25°.)

Так как коэффициенты диффузии по порядку величины равны $2 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, поправкой Δ_1 для галогенидов калия можно пренебречь, но в других случаях эта поправка сказывается на третьей или четвертой значащей цифре. При концентрациях ниже 0,01 *моль/л* выбор того или иного значения *a* мало влияет на конечные результаты, однако при более высоких концентрациях влияние *a* оказывается существенным, особенно на Δ_2. Мы здесь пользуемся теми значениями a, которые, как было показано, приводят к удовлетворительным результатам при вычислении коэффициентов активности (табл. 9.5). В табл. 11.2 приведены значения величины $(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2)$ при нескольких концентрациях, меньших 0,01 *моль/л*; в таблице указаны использовавшиеся при расчете значения a. Для сравнения приведены опытные данные для величины $D \Big/ \left(1 + c \dfrac{d \ln y}{dc}\right)$, заимствованные из табл. 11.1.

Таблица 11.2

Значения величины $10^5 (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2)$, ($см^2 \cdot сек^{-1}$) при 25°

c, моль/л	LiCl (4,32 Å)		NaCl (3,97 Å)		KCl (3,63 Å)	
	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.
0	1,366	(1,366)	1,610	(1,610)	1,993	(1,993)
0,001	1,366	1,366	1,611	1,611	1,995	1,998
0,002	1,366	1,366	1,612	1,613	1,996	2,001
0,005	1,366	1,368	1,614	1,617	1,999	2,004
0,01	1,368	1,369	1,616	1,618	2,003	2,009

Хотя электрофоретические эффекты в этой области концентрации малы, теория находится в превосходном согласии с опытом. Постоянство вычисленной для хлорида лития подвижности является следствием того, что поправки Δ_1 и Δ_2 взаимно компенсируются. В случае хлорида калия малый рост подвижности с концентрацией вызван только членом Δ_2, в то время как величиной Δ_1 вообще можно пренебречь. Для хлорида натрия поправка Δ_2 численно несколько превосходит Δ_1. В результате более подробного анализа данных по хлориду натрия Гуггенгейм [12] пришел к выводу, что случайные ошибки опыта превосходят по величине электрофоретические эффекты. Это невозможно обнаружить из табл. 11.2, поскольку в столбце под рубрикой «набл.» приведены усредненные величины. Тем не менее степень согласия с опытом свидетельствует в пользу теории электрофоретического эффекта. Более убедительное подтверждение правильности теории было получено при изучении электропроводности, где движущиеся в противоположных направлениях ионы вызывают значительно больший электрофоретический эффект. В частном случае хлорида калия выражение Онзагера — Фуоса (11.21) оказывается справедливым вплоть до концентрации 0,5 *моль/л*, но это является в основном результатом удачного совпадения: ионы слабо гидратированы и вязкость мало отличается от вязкости воды. В остальных случаях вычисленные значения подвижности лежат над наблюдаемыми, причем расхождение растет с концентрацией. Это расхождение не может быть связано с недостатками теории электрофоретического эффекта; скорее оно является следствием пренебрежения другими явлениями, которые будут рассмотрены позднее в настоящей главе.

Электролиты симметричного типа с более высокой валентностью

В случае солей с более высокой валентностью, чем одновалентные, теория наталкивается на ряд трудностей, которые разрешены только частично. Значительная часть ионов соли симметричного типа с зарядом в две или более единиц находится в состоянии близко связанных пар. Школой Харнеда [17] изучались растворы сульфатов цинка и магния вплоть до концентраций в 0,005 *моль/л* и было показано, что опытные данные в этой области превосходят на 10% те значения, к которым приводит уравнение

$$D=(D^0+\Delta_1+\Delta_2)\left(1+c\,\frac{d\ln y}{dc}\right) \qquad (11.21)$$

с параметром $a=3{,}64$ Å, использованным при вычислении поправок на электрофоретический эффект. Они показали также, что учет имеющихся в растворе ионных пар позволяет добиться удовлетворительного согласия с теорией; число ионных пар определялось из данных по электропроводности и предполагалось, что все ионные пары имеют одинаковую подвижность, равную подвижности иона с $\lambda^0=44$ (для $ZnSO_4$) и $\lambda^0=46$ (для $MgSO_4$). Для отношения $D_{\text{набл}}/D_{\text{выч}}$ [под $D_{\text{выч}}$ понимается значение, полученное из уравнения (11.21)] для полностью диссоциированного 2-2-электролита ими была получена формула

$$\frac{D_{\text{набл}}}{D_{\text{выч}}}=1+(1-\alpha)\left[\frac{\lambda_{12}^0(\lambda_1^0+\lambda_2^0)}{\lambda_1^0\lambda_2^0}-1\right], \qquad (11.23)$$

где α — доля ионов, не связанных в пары, а λ_{12}^0 — подвижность ионной пары в единицах эквивалентной электропроводности. Из формулы следует, что ионная пара обладает более высокой подвижностью, чем свободные ионы. Это можно понять, если учесть, что при образовании пары ион цинка теряет гидратную оболочку. Недостаток этой теории состоит в том, что размер иона 2-2-электролита приходится принимать равным 3,64 Å, тогда как независимые опыты приводят к значению

$a=6$ Å как наименьшему приемлемому значению для свободных ионов цинка и магния. Однако значение $a=3{,}64$ Å для сульфата кадмия совпадает с тем значением, которое необходимо для истолкования чисел переноса (табл. 7.8).

Электролиты несимметричного типа

Число изученных солей несимметричного типа, к которым относятся хлориды щелочноземельных элементов [13], хлорид лантана [14], некоторые сульфаты щелочных металлов [15] и ферроцианид калия [16], невелико. Из них только для хлоридов кальция и стронция достоверно известно, что число ионных пар пренебрежимо мало; в случае сульфатов щелочных металлов при рассматриваемых концентрациях (ниже 0,005 *м*) число ионных пар во всяком случае невелико.

Измеренные значения коэффициента диффузии хлорида кальция при концентрациях в 0,005 *м* примерно на 5% ниже полученных из уравнения (11.21), что указывает на неприменимость уравнения Онзагера — Фуоса (11.21) в этом случае. Однако «самосогласованное» уравнение

$$D=(D^0+\Delta_1)\left(1+c\,\frac{d\ln y}{dc}\right) \tag{11.22}$$

приводит к удовлетворительным результатам [8]. Член Δ_2 опущен в связи с тем, что его учет связан с рассмотрением функции распределения, несовместимой с уравнением Пуассона; однако этот член в два раза превосходит Δ_1, а старшие члены (Δ_3, Δ_4, ...) сходятся плохо, в связи с чем теория в настоящем ее виде не может считаться удовлетворительной. Напротив, данные по хлориду стронция [13], оказывается, скорее удовлетворяют уравнению Онзагера — Фуоса (11.21), чем «самосогласованному» уравнению (11.22). Эта аномалия до сих пор не получила объяснения. Вычисления, проведенные для сульфатов натрия и лития, показывают, что Δ_1 весьма мало, так как величина $(z_1t_2^0+z_2t_1^0)^2$ составляет для сульфата натрия всего лишь 0,0247, а для сульфата лития — 0,00042, в противоположность хлориду кальция, который характеризуется величиной 0,4706. Таким образом, если в случае этих электролитов имеется только член первого порядка Δ_1, то электрофоретический эффект вообще не должен наблюдаться. Опытные данные не позволяют окончательно решить этот вопрос вследствие отсутствия точных значений коэффициента активности при столь низких концентрациях, что затрудняет вычисление величины $\left(1+c\,\frac{d\ln y}{dc}\right)$ с достаточной степенью точности. По коэффициентам активности имеются данные, полученные различными методами; коэффициенты активности, определенные по измерениям точек замерзания, относятся к нулю градусов, а данные из измерений э. д. с. или давления пара относятся к высоким концентрациям (менее 0,1 *м* при 25°) и требуют экстраполяции. По-видимому, следует отдать предпочтение первому методу, так как поправка при пересчете от 0 к 25° при концентрациях, меньших 0,005 *м*, к которым относятся коэффициенты диффузии, весьма мала.

Таблица 11.3

Коэффициенты диффузии разбавленных водных растворов 2-1- и 1-2-электролитов при 25°

c, *моль/л*	$CaCl_2$ ($a=4,73$ Å)			Li_2SO_4			Na_2SO_4		
	$f(y)$	$D_{\text{выч}}$	$D_{\text{набл}}$	$f(y)$	$D_{\text{выч}}$	$D_{\text{набл}}$	$f(y)$	$D_{\text{выч}}$	$D_{\text{набл}}$
0	1,000	1,336	—	1,000	1,041	—	1,000	1,230	—
0,001	0,947	1,257	1,249	0,950	0,989	0,990	0,945	1,162	1,175
0,002	0,924	1,223	1,225	0,939	0,978	0,974	0,927	1,141	1,160
0,005	0,900	1,185	1,179	0,917	0,955	0,950	0,892	1,097	1,123

Примечания.

а) $D_{\text{набл}}$ получены кондуктометрическим методом Харнеда (приложение 11.1), Более поздние измерения D для $CaCl_2$ привели к значениям 1,263; 1,243 и 1,213 при $c=0{,}001$; 0,002; 0,005 соответственно.

б) $D_{\text{выч}}$ найдены с помощью «самосогласованного» уравнения:

$$D_{\text{выч}}=(D^0+\Delta_1)\left(1+c\frac{d\ln y_\pm}{dc}\right).$$

б) $y_\pm$ определены по данным для точек замерзания Li_2SO_4 и Na_2SO_4; $y_\pm$ для $CaCl_2$ получено из измерений э. д. с. Для сульфатов поправкой Δ_1 можно пренебречь, так что параметр размера иона оказывается несущественным.

г) D измеряется в $см^2 \cdot сек^{-1} \cdot 10^{-5}$.

д) $f(y)=\left(1+c\dfrac{d\ln y_\pm}{dc}\right)$.

е) Значения при $c=0$ получены из уравнения (11.4).

Как следует из табл. 11.3, измеренные и вычисленные по уравнению (11.22) значения коэффициентов диффузии хлорида кальция и сульфата лития находятся в удовлетворительном согласии. Однако для сульфата натрия опытные значения заведомо больше теоретических. По-видимому, это может быть связано с образованием ионных пар, которое в растворе сульфата натрия выражено резче, чем в растворе сульфата лития. Однако даже для таких электролитов, как хлорид кальция и сульфат лития, теория не столь плодотворна, как теория 1-1-электролитов. Данные по хлориду лантана [8] плохо согласуются с теорией; было показано, что в этом случае ряд $\Sigma\Delta_n$ из уравнения (11.16) является вначале знакопеременным и расходящимся, так что согласия с существующей теорией ожидать не приходится.

Диффузия не полностью диссоциированного электролита

Необходимо признать, что в ассоциированных электролитах значительная часть растворенного вещества может переноситься в виде ионных пар или более крупных агрегатов. В предельном случае слабого электролита диффундирующими частицами являются в основном молекулы с ковалентной связью. Ассоциация ионов влияет на коэффициент диффузии по двум причинам. Во-первых, она снижает активность растворенного вещества по сравнению с случаем полностью диссоциированного электролита, тем самым уменьшая значения производной энергии по концентрации; во-вторых, две ассоциированные частицы испытывают меньшее сопротивление при движении в жидкости, что приводит к росту коэффициента диффузии. Влияние ассоциации ионов на производную свободной энергии вообще нет необходимости рассматривать, так как при сравнении измеряемых значений коэффициента диффузии с вычисленными мы будем пользоваться опытными значениями величин $\left(1+m\frac{\mathrm{d}\ln\gamma}{\mathrm{d}m}\right)$. Химические потенциалы ассоциированной и диссоциированной форм растворенного вещества равны, так как они находятся в равновесии. Следовательно, производные свободной энергии растворенного вещества также равны для обеих форм.

Обозначая абсолютные подвижности ионов u_1 и u_2, подвижность ионной пары или молекулы u_{12}, а степень диссоциации α, получаем для разбавленного раствора ассоциированного симметричного электролита:

$$D=2kT\left(1+c\,\frac{\mathrm{d}\ln y_{\pm}}{\mathrm{d}c}\right)\left[\alpha\,\frac{u_1u_2}{u_1+u_2}+(1-\alpha)\,u_{12}\right]. \qquad (11.24)$$

Зависящие от подвижностей члены, заключенные в квадратные скобки, в реальных растворах оказывают взаимное влияние. Электрофоретический эффект, уже рассмотренный для случая неассоциированных электролитов, конечно, существует и здесь, только роль концентрации ионов, скорее, играет величина αc, а не c. Существует аналогичный эффект, связанный с взаимодействием между нейтральными диффундирующими и окружающими их частицами, молекулами или ионами. Однако количественное описание этого явления возможно лишь при некоторых произвольных предположениях о распределении ассоциированных частиц. Не принимая его во внимание, можно получить соотношение

$$D = [\alpha(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) + 2(1-\alpha) D_{12}^0]\left(1 + c\,\frac{d\ln y_\pm}{dc}\right), \qquad (11.25)$$

где D_{12}^0 — коэффициент диффузии (гипотетический) изолированной ионной пары или молекулы при бесконечном разбавлении, который определен соотношением $D_{12}^0 = \boldsymbol{k}Tu_{12}$. Харнед и Хадсон [17] впервые вывели и сравнили с опытом уравнение для сульфата цинка при 25°, равносильное (11.25). Значение α они нашли из оценок электропроводности. Измерения коэффициентов диффузии, проведенные ими в интервале концентраций 0,001—0,005 *м*, показали, что коэффициент диффузии ионной пары D_{12}^0 имеет приемлемое постоянное значение.

Доля ассоциированной формы в 1-1-электролите при небольших концентрациях мала, в связи с чем оценить D_{12}^0 с какой-то точностью в этом случае значительно труднее. Однако новые измерения в концентрированных растворах нитрата аммония [18] могли быть вполне удовлетворительно количественно истолкованы на основе этих представлений. В этом случае диффузия растворителя и ограниченность объема учитывались по уравнению, аналогичному (11.66); предполагалось, что гидратацией ионов нитрата аммония можно пренебречь. Конечное уравнение имело вид

$$D_{\text{набл}} = [\alpha(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) + 2(1-\alpha) D_{12}] \times$$
$$\times \left(1 + m\,\frac{d\ln y_\pm}{dm}\right)\left(1 + 0{,}036\,\frac{D^*_{H_2O}}{D^0}\right)\frac{\eta^0}{\eta}. \qquad (11.26)$$

Степень диссоциации α, как и в работе Харнеда и Хадсона, оценивалась по электропроводности, хотя при высоких концентрациях (от 0,1 до 8 *м*), при которых велись эти измерения, теория, использованная для вычисления степени диссоциации, носит сугубо приближенный характер. Тем не менее коэффициенты диффузии нитрата аммония, вычисленные по уравнению (11.25) с $D_{12}^0 = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$, с точностью до 2% совпадают с опытными данными вплоть до концентраций 6 *моль/л*. Значение $D_{12}^0 = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ для ионной пары было выбрано не произвольно, а в результате вычисления подвижности эллипсоидальной частицы, образованной из двух ионов, причем подвижность каждого изолированного иона считалась известной.

Диффузия слабого электролита

Этот вопрос, по существу, совпадает с задачей о диффузии неполностью диссоциированного электролита. Измерения Гуи были выполнены в водных растворах лимонной [19] и уксусной [20] кислот. Если степень диссоциации этих веществ известна по данным для электропроводности и имеются данные по активности, то уравнение (11.25) можно преобразовать таким образом, чтобы получить удобную экстраполяцию для D_{12}^0. Метод, противоположный этому, использованный для лимонной кислоты, показал, что функция

$$D'_{12} = \left[(1-\alpha/2)\, D\eta/\eta_0 - (\alpha/2)\, D_i^0\right]/(1-\alpha), \qquad (11.27)$$

для которой был построен график зависимости от концентрации, линейно экстраполируется к D_{12}^0 при концентрации, стремящейся к нулю. Здесь D обозначает измеряемый коэффициент диффузии, а D_i^0 — предельное значение по Нернсту для полностью диссоциированного электролита. Было обнаружено, что предельные коэффициенты диффузии недиссоциированных лимонной и уксусной кислот составляют $0{,}657 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}201 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* соответственно. Интересно сравнить эти результаты с предельными значениями по Нернсту $\left(\frac{RT\lambda^0}{F^2}\right)$ для моноцитрат-иона ($0{,}81 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*) и ацетат-иона ($1{,}088 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек.*) Молекула лимонной кислоты имеет значительно меньшую подвижность, чем ее анион, в то время как молекула уксусной кислоты обладает большей подвижностью, чем ее анион. Известно также, что ацетат-ион имеет низкую для своих размеров подвижность и ацетаты металлов характеризуются большими коэффициентами активности; все это говорит о том, что ацетат-ион довольно сильно взаимодействует с молекулами воды. Моноцитрат-ион благодаря своему заряду, напротив, как будто бы должен оказывать в основном разрушающее действие на структуру.

Вязкость и движение ионов в концентрированных растворах

В главе 7 и на стр. 333—350 обсуждался вопрос о влиянии электрических межионных взаимодействий на движение ионов. Соответствующая математическая теория в настоящее время строго справедлива только при низких концентрациях, так как она основана на ряде предположений, которые необходимы для получения приемлемых результатов. Многие ученые скептически относятся к вопросам концентрированных растворов. В своей работе одни ограничиваются областью концентраций ниже примерно 0,02 *м*, другие придерживаются того мнения, что для понимания процессов переноса в концентрированных растворах электролитов необходима в качестве предварительного шага удовлетворительная теория чистых расплавов солей. Мы тем не менее верим, что изучение процессов переноса в концентрированных растворах может дать полезные сведения, одна практическая ценность которых оправдывает усилия.

Учет межионных взаимодействий при вычислении как химического потенциала, так и подвижности ионов приводит (если пренебречь небольшими поправками) к результатам, которые можно кратко представить в виде

$$Y - Y_0 \propto \varkappa/(1 + \varkappa a), \tag{11.28}$$

где под Y можно понимать либо коэффициент диффузии, либо электропроводность, либо логарифм коэффициента активности; подстрочный нуль означает, что соответствующие величины берутся при бесконечном разбавлении. Хотя величина $\varkappa/(1+\varkappa a)$ при небольших концентрациях пропорциональна $\sqrt{c}$, при больших концентрациях она изменяется весьма медленно, и изменения параметра размера иона a недостаточны для того, чтобы вызвать *значительные* изменения в свойствах при переходе от одной соли к другой того же валентного типа. Тем не менее эти большие изменения имеют место и становятся заметными при концентрациях в несколько молей на литр. Различия в термодинамических свойствах можно объяснить существованием взаимодействия ионов с растворителем, которое становится существенным при больших концентрациях. При рассмотрении процессов переноса в концентрированных растворах необходимо учитывать еще один эффект, которым в разбавленных растворах можно было пренебречь. Этот эффект связан с изменением вязкости раствора; мы не хотим сказать, что он вызывается измененной вязкостью, но кратко будем называть его эффектом вязкости.

Вязкость растворов электролитов

Важным свойством жидкостей является вязкость, т. е. сила, необходимая для сообщения единичной скорости одному слою жидкости относительно другого при расстоянии между этими слоями, равном единице. Метод измерения вязкости читатель может найти в любом руководстве по экспериментальной физической химии [21]. Для того чтобы не сложилось неправильного представления о том, что точные измерения вязкости легко осуществимы, можно ознакомиться со статьями Джонса и сотрудников [22] и недавними публикациями Бюро стандартов США [23]. Обычно вискозиметры калибруют по чистой воде, для которой были проведены тщательные абсолютные измерения вязкости. Новейшие измерения дали величины, значительно отличающиеся от значений [24], принятых с 1919 г., и весьма близкие к величинам, полученным в классической работе Торпе и Роджера [25] в 1894 г. Желательно проводить калибровку в двух или нескольких точках; наиболее удобно пользоваться для этого водой при различных температурах (приложение 1.1).

В случае растворов часто пользуются относительной вязкостью $\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0$, где η_0 — вязкость чистого растворителя при той же температуре. Часто используется также «удельная вязкость» $\eta^\star$, определяемая по формуле

$$\eta^\star = (\eta_{\text{отн}} - 1)/c. \tag{11.29}$$

Использование удельной вязкости удобно, в частности, тем, что в ряде случаев она весьма медленно меняется при изменениях концентрации и температуры.

Очевидно, что электрические силы, действующие между ионами соседних слоев в растворе электролита, увеличивают вязкость. Математическая теория этого эффекта дана Фалькенгагеном и сотрудниками [26], показавшими, что предельный закон записывается в виде

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + A_1 \sqrt{c}, \tag{11.30}$$

где постоянная A_1 является, как обычно, функцией свойств растворителя, подвижностей и зарядов ионов и температуры. Численные значения A_1 довольно малы; так, например, для растворов KJ и Li_2SO_4 в воде при 25° вычисленные значения A_1 составляют [27] 0,0050 и 0,0167 *моль*$^{-1/2}\cdot$*л*$^{1/2}$ соответственно. Значения, полученные экспериментально, равны 0,0047 и 0,0167. Эта согласованность не означает, однако, что теория может практически использоваться для расчета вязкости, поскольку небольшой член с квадратным корнем быстро перекрывается гораздо бо́льшим линейным членом, в соответствии с уравнением Джонса и Дола [27]:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + A_1 \sqrt{c} + A_2 c. \tag{11.31}$$

(Коэффициент A_2 в литературе обычно обозначается как «коэффициент вязкости B»; однако мы вынуждены отказаться здесь от этой терминологии во избежание путаницы с другими символами B, использованными в этой книге.) Этот коэффициент высоко специфичен в отношении природы электролита и температуры (например, —0,014 *моль*$^{-1}$·*л* для KCl и +0,567 *моль*$^{-1}$·*л* для $LaCl_3$ при 25°). Уравнение (11.31) обычно справедливо для молярностей порядка нескольких десятых. Найдено, что довольно точно соблюдается аддитивность коэффициентов A_2 по составляющим ионам, и ряд независимых исследователей ([28]—[30]) согласились с тем, что индивидуальные значения A_2 для отдельных ионов могут быть основаны на значении $A_2(K^+, 25°) = -0{,}007$ *моль*$^{-1}$·*л*. Значения A_2 тесно связаны с энтропией растворения ионов (стр. 32). Ионы, обладающие способностью нарушать структуру воды, например Rb^+, Cs^+, J^-, ClO_3^-, NO_3^-, характеризуются отрицательными значениями A_2; при повышении температуры эти величины становятся менее отрицательными, или даже меняют знак. Очевидно, причина заключается в том, что при более высоких температурах структура воды уже настолько нарушена тепловым движением, что ион уже не может ее ухудшить. По-видимому, эти отрицательные значения A_2 характерны только для водных растворов, но даже в них они редко вызывают снижение вязкости больше чем на 10%. Более типичны достаточно большие положительные значения A_2, наблюдаемые для сильно гидратированных ионов; например, при 25° значения A_2 для Na^+, Li^+, Mg^{2+}, La^{3+} равны соответственно 0,0863; 0,1495; 0,3852 и 0,5888 *моль*$^{-1}$·*л*. Составленная недавно Каминским [28] таблица воспроизведена в приложении 11.3. Аналогичные свойства обнаружены в растворах молекул неэлектролитов, таких, как глицерин и сахароза.

Как показал Эйнштейн [31], наблюдавшееся повышение вязкости растворов, содержащих большие частицы растворенного вещества, обусловлено тем, что частицы создают помехи линиям потоков в жидкости. Классическими гидродинамическими методами, рассматривая жидкость как вязкую среду с твердыми сферическими препятствиями, на поверхности которых жидкость покоится, он получил формулу

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2{,}5\varphi, \tag{11.32}$$

где φ — доля объема, занимаемая препятствиями. Это выражение справедливо при низких концентрациях. В более поздней работе [32] эта предельная теория была распространена на случай более высоких концентраций:

$$\ln \eta_{\text{отн}} = \frac{2{,}5\varphi}{1 - Q\varphi}, \tag{11.33}$$

где Q — параметр взаимодействия, учитывающий как взаимное влияние сфер, так и их броуновское движение; различными исследователями принимается только, что Q не сильно отличается от единицы. Поскольку φ — доля объема, мы можем заменить ее на $c\bar{V}$, где c — концентрация *моль/л*, а $\bar{V}$ — «эффективный несжимаемый молярный объем», *л/моль*. Это дает

$$\lg \eta_{\text{отн}} = \frac{A_3 c}{1 - Q'c}, \tag{11.34}$$

где $A_3 = 2{,}5\,\bar{V}/2{,}303$; $Q' = Q\bar{V}$ — произвольная постоянная. Уравнение (11.34) хорошо описывает вязкость растворов сильно гидратированных электролитов и растворов больших молекул неэлектролитов, часто даже в тех случаях, когда вязкость растворов в 5—10 раз превышает вязкость воды. Правда, уравнение (11.34) оказывается менее точным, чем уравнение (11.31) для разбавленных растворов электролитов, поскольку в (11.34) опущен незначительный член с $\sqrt{c}$. Связь между уравнениями (11.31) и (11.34) становится очевидной, если воспользоваться разложением логарифма в (11.34), в результате которого для малых c получаем

$$\eta_{\text{отн}} - 1 = 2{,}303 A_3 c \approx A_2 c \quad [\text{опуская в уравнении (11.31) член } A_1\sqrt{c}\,],$$

т. е. $A_2 = 2{,}303\,A_3$. В табл. 11.4 для ряда веществ приведены значения A_3 и Q', требуемые уравнением (11.34) при 25°. Приведены также значения величины $A_2/2{,}303$ из таблицы Каминского [28] (приложение 11.3).

Если толковать уравнение (11.34) буквально, то в приведенной таблице под «несжимаемым объемом» $\bar{V}$ следует понимать молярный объем растворенных веществ вместе с гидратационной водой, поскольку последняя связана настолько прочно, что не участвует в процессах вязкого сдвига. Молярный объем сахарозы в растворе, если считать ее негидратированной, равен 0,212 $л \cdot моль^{-1}$, а молярный объем глицерина — 0,071 *л/моль*. Значения величины $\bar{V}$, следовательно, указывают на то, что в модели Эйнштейна молекулы сахарозы ведут себя так, как будто они связывают (0,350—0,212)/0,018 = 7,7 молекул воды, а молекулы глицерина — одну. В гл. 9 мы показали, что коэффициенты активности согласуются с поведением раствора как идеального, если считать, что молекула сахарозы гидратирована пятью молекулами воды, а молекула глицерина — 1,2. Еще одна оценка степени сольватации сахарозы, которая может быть сделана по ее предельному коэффициенту диффузии [33] ($0{,}5226 \cdot {}^{-5}$ $см \cdot сек^{-1}$ при 25°), приводит с использованием уравнения (2.51) к значению 4,69 Å для радиуса, полученного на основании закона Стокса.

Внеся указанную в табл. 6.2 поправку 1,05, получаем «гидродинамический объем», равный 0,301 *л · моль*, что соответствует 4,7 молекулам связанной воды. Эта величина очень хорошо согласуется с «термодинамическим» значением, равным 5, однако она меньше, чем величина, получаемая из определения вязкости. Если учесть, однако, возможность отклонения формы частиц от сферической, то и это расхождение исчезнет; придется скорее удивляться тому, что теория дает настолько хорошие результаты. Поскольку ион хлора вызывает небольшое *понижение* вязкости, значения «несжимаемого объема», приведенные в табл. 11.4, следует рассматривать как относящиеся существенно к катионам; после вычитания вычисленного молярного объема катиона (который в действительности отрицателен) оказывается, что «гидродинамические» гидратные числа равны: для $Na^+ \sim 2-3$, для $Li^+ \sim 3-4$ и для $Mg^{2+} \sim 9-10$. Таким образом, эти расчеты вязкости дают другой набор гидратных чисел, приемлемых по величине, но существенно отличающихся от получаемых другими способами (табл. 6.3; 9.5 и стр. 382). Данные табл. 11.4 свидетельствуют в пользу той точки зрения, согласно которой значительное повышение вязкости в растворах электролитов является в основном прямым гидродинамическим следствием искривления линий потока жидкости растворенными частицами, размер которых значительно превышает размер молекул воды. Необходимо подчеркнуть, что приведенные выше соображения относятся только к частицам, имеющим форму, близкую к сферической; в частности, вопрос о молекулах и ионах, имеющих форму длинных цепей, требует специального рассмотрения, которое можно найти в руководствах по коллоидной химии.

Таблица 11.4

Значения постоянных уравнения (11.34) для вязкости концентрированных водных растворов при 25° и «несжимаемый объем» $\bar{V}$

Растворенное вещество	A_3, $л \cdot моль^{-1}$	Q', $л \cdot моль^{-1}$	$\bar{V}$, $л \cdot моль^{-1}$	$A_2/2{,}303$, $л \cdot моль^{-1}$
Сахароза	0,380	0,231	0,350	(0,3816) [а]
Глицерин	0,0959	0,0363	0,0883	—
$NaCl$	0,0379	0,0589	0,0349	0,0344 [б]
$LiCl$	0,0586	0,0079	0,0540	0,0619 [б]
$MgCl_2$	0,147	0,078	0,135	0,161 [б]

[а] Из измерений в разбавленных растворах (< 0,02 *м*), Джонс и др. [22].

[б] Из приложения 11.3.

„Микроскопическая вязкость“ и подвижность растворенных частиц

Для того чтобы понять законы движения ионов в концентрированных растворах электролитов, необходимо ответить на вопрос, как связана подвижность ионов с изменением вязкости раствора, если принять во внимание, что это изменение вязкости вызвано самими ионами. Можно было бы прямо ответить на этот вопрос, если бы существовала точная теория межионных взаимодействий, которые также изменяют подвижность. Однако в концентрированных растворах мы можем только оценить величину межионных взаимодействий; поэтому полезнее найти другие данные, которые могут иметь отношение к изменению вязкости.

В гл. 6 мы видели, что вязкость и подвижность ионов одинаково зависят от температуры. Однако изменение вязкости с температурой отличается по своей природе от изотермического изменения ее под действием растворенных частиц; последнее связано с искажением линий потока жидкости, в то время как первое обусловлено изменениями соотношения энергии теплового движения и энергии межмолекулярного взаимодействия. Вряд ли можно ожидать, что взаимосвязь между подвижностью ионов и вязкостью в обоих этих случаях одинакова. Теперь мы кратко изложим некоторые относящиеся к этому вопросу экспериментальные результаты.

Влияние больших молекул на предельные подвижности ионов

Предельные электропроводности [34] и числа переноса [35] ряда простых электролитов измерялись при 25° в 10%-ном водном растворе маннита, в 10 и 20%-ном растворах глицерина и в 10 и 20%-ном растворах сахарозы. Значения предельной подвижности ионов в растворах неэлектролитов и в воде приведены в табл. 11.5. В этой таблице указано также отношение вязкости воды к вязкости смешанных растворителей. На основании этих результатов можно сделать следующие выводы:

1) Подвижность всех исследованных ионов в присутствии неэлектролитов несколько снижается.

2) Влияние данного неэлектролита на разные ионы неодинаково, хотя для простых ионов с малым радиусом значения R группируются около среднего, а именно $R \approx 0{,}80$ для многих одновалентных ионов в 10%-ном растворе сахарозы. Ион водорода замедляется в меньшей степени, чем какие-либо

другие ионы; степень замедления сильно зависит от размера иона (с учетом вероятной гидратации многих катионов).

3) Действие различных неэлектролитов несколько различно в том смысле, что в разных неэлектролитах связь между подвижностью данного иона и вязкостью раствора не вполне одинакова.

Таблица 11.5

Относительные подвижности ионов в водных растворах неэлектролитов при 25°

Ион	Сахароза		Глицерин		Маннит 10%
	10%	20%	10%	20%	
H^+	0,841	0,684	—	—	0,837
K^+	0,812	0,627	0,817	0,648	0,797
Na^+	0,810	0,621	0,815	0,647	0,790
Li^+	0,802	0,610	—	—	0,778
Ag^+	0,800	0,607	0,801	0,632	0,780
Ca^{2+}	0,787	0,585	—	—	—
Mg^{2+}	0,788	0,582	—	—	—
La^{3+}	0,778	0,567	—	—	—
$N(н\text{-}Am)_4^+$	0,761	0,550	—	—	—
Cl^-	0,815	0,631	0,813	0,644	0,800
NO_3^-	0,810	0,624	0,817	0,644	0,803
Br^-	0,807	0,619	0,806	0,632	0,797
ClO_4^-	0,803	0,612	—	—	—
J^-	0,796	0,604	0,799	0,617	0,792
η^0/η	0,756	0,525	0,775	0,579	0,747

Примечание. R обозначает отношение предельной подвижности иона в смешанном растворителе к ее значению в воде, как и в приложении 6.1. Состав растворов, выраженный в процентах, дается в виде отношения веса неэлектролита к весу раствора (по Стилу, И. Стоксу и Р. Стоксу [35a]).

4) Ни в одном из случаев не наблюдается такого большого падения подвижности, которое соответствовало бы увеличенной вязкости. Система описывается не законом Стокса (или правилом Вальдена), а приближенно соотношением

$$\lambda\eta^p = \text{const}, \tag{11.36}$$

в котором p меньше единицы. Для данного иона в данном растворе неэлектролита это соотношение выполняется довольно точно, однако величина p меняется и в зависимости от иона, и в зависимости от неэлектролита. Для данного иона p приблизительно линейно зависит от молярного объема неэлектролита $\bar{V}$; при увеличении $\bar{V}$ величина p уменьшается. Для данного неэлектролита p возрастает с увеличением размера иона, приближаясь к единице в случае ионов очень большого размера. То же соотношение, но обычно с другим значением p, довольно точно описывает изменения λ^0 в чистой воде как

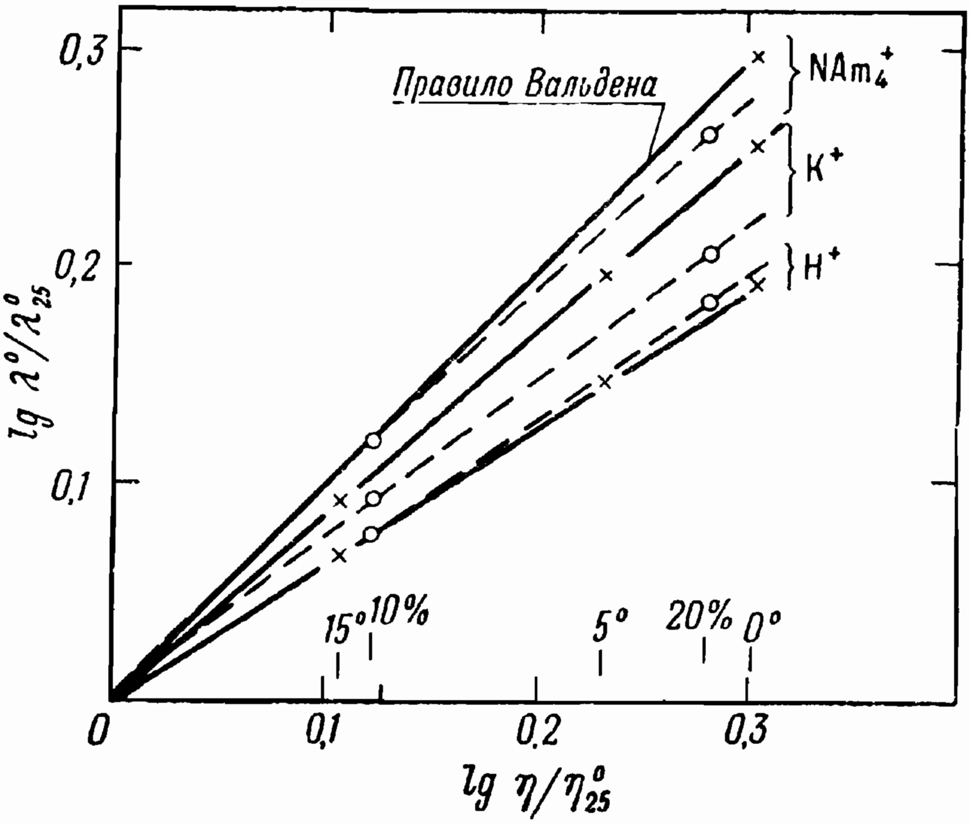


Рис. 11.2. Влияние повышения вязкости, вызванного добавлением сахарозы (кружки) или понижением температуры (крестики), на различные ионы.

Вязкость и эквивалентная электропроводность выражены в долях соответствующих величин для воды при 25°.

растворителе при повышении вязкости в результате снижения температуры.

На рис. 11.2 сравнивается влияние этих двух способов повышения вязкости на некоторые ионы. Ион тетраамиламмония, имеющий значительный размер, характеризуется величиной $p \approx 1$ для обоих способов повышения вязкости, т. е., как и следовало ожидать, поведение этого иона описывается законом Стокса или правилом Вальдена. Интересно отметить, однако, что ион водорода, характеризующийся значительно меньшим значением $p \approx 0{,}63$, одинаково реагирует на оба способа повышения вязкости: добавление сахарозы или маннита и понижение температуры. Вероятно, это как-то связано с необычным механизмом переноса протона, который, как полагают, в основном лимитируется вращением молекул воды (стр. 152). Большинство других ионов, типичным среди которых является ион K^+, по-разному реагируют на способ повышения вязкости. Таким образом, невозможно объяснить влияние добавок неэлектролитов изменением «структурной температуры» воды.

Эффект «препятствий»

Описанные выше опыты показывают, что с ростом вязкости воды, который вызван добавлением нейтральных молекул, растет сопротивление среды движению иона. Однако рост сопротивления не пропорционален изменению вязкости, как следовало бы из простого гидродинамического рассмотрения. По всей вероятности, прямая пропорциональность наблюдалась бы в случае движения частиц, больших не только по сравнению с молекулами воды, но и с теми частицами, которые повышают вязкость. (Следует отметить, что в опытах по измерению электропроводности и чисел переноса, обсуждавшихся выше, концентрация самих движущихся частиц фактически равна нулю, что достигается путем соответствующей экстраполяции, так что мы могли не рассматривать вопрос о влиянии этих частиц на вязкость.)

Иногда, чтобы описать это явление, говорят, что «микроскопическая вязкость» раствора ниже, чем измеряемая вязкость, не претендуя на объяснение эффекта. Имеется другая возможность, согласно которой повышение вязкости и сопротивления, которое испытывает движущаяся частица, не связаны причинной связью, а сами являются следствиями препятствующего действия добавленного растворенного вещества. В вязком потоке молекулы или ионы этого вещества искажают линии потока, делая безвихревое течение вихревым; они увеличивают эффективную длину пробега частиц в процессах диффузии и электропроводности. Это соображение впервые было выдвинуто Ваном [36] в связи с самодиффузией молекул воды в растворах белков. Мы не будем непосредственно пользоваться его представлениями, так как существует более удобный способ, который позволяет объяснить даже более широкий круг явлений.

Рассмотрим вместо реальной системы следующую идеализированную модель: размеры движущихся частиц и молекулы растворителя малы по сравнению с размером молекул добавленного растворенного вещества, которые служат препятствиями; последние рассматриваются как твердые шары в сплошной среде. Движение ионов будет рассматриваться так же, как прохождение электрического тока через такую систему. Частицы неэлектролита теперь надо рассматривать как диэлектрические шары, распределенные случайным образом в проводящей среде. Мы будем сравнивать электропроводность, например, единичного куба такого вещества с электропроводностью единичного куба из проводящей среды без шаров из диэлектрика. Если поместить один шар из диэлектрика в однородный бесконечный проводник, то, согласно электростатике, линии тока примут искривленную форму

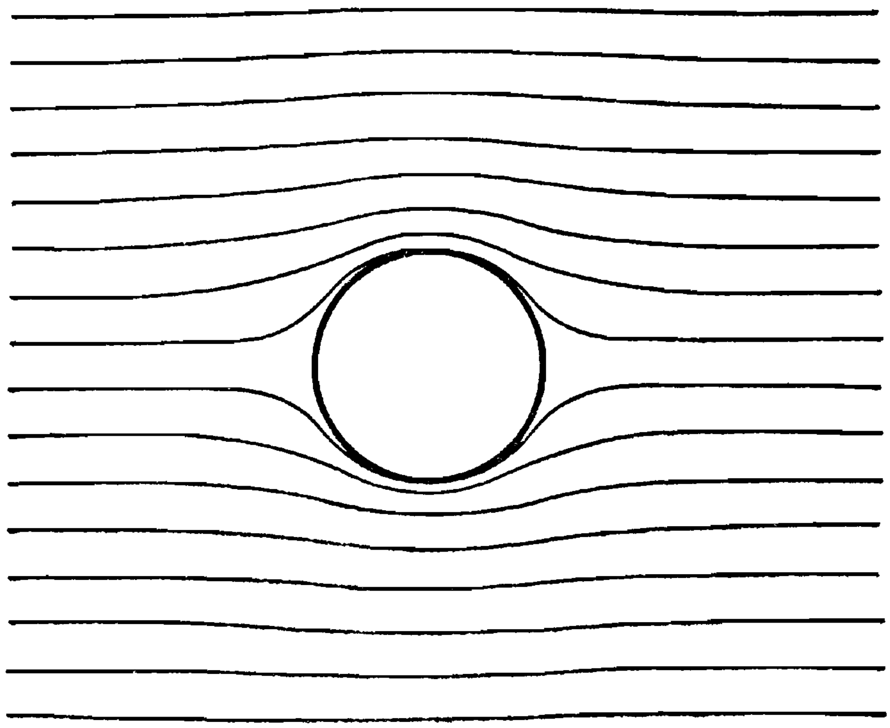


Рис. 11.3. Линии тока вокруг шара из диэлектрика, находящегося в проводящей среде.

(рис. 11.3); очевидно, это приведет к увеличению сопротивления. В действительности в системе имеется большое число таких шаров, расположенных сравнительно близко один к другому. Такую задачу решал Фрик [37] в связи с вопросом об электропроводности крови, частицы которой образуют «препятствия» в плазме. (Его расчет, как и расчет Вана, относился к случаю эллипсоидальных препятствий.) Однако целесообразно рассмотреть этот вопрос по-другому. Как известно из электростатики, задача о стационарном прохождении тока в проводниках формально эквивалентна задаче о распределении силовых линий поля в изоляторах; единственное отличие состоит в том, что необходимо заменить удельную электропроводность диэлектрической постоянной. Таким образом, задача теперь состоит в нахождении эффективной диэлектрической постоянной среды с диэлектрической постоянной ε_0, в которой взвешены сферические частицы с другой диэлектрической постоянной ε_1. Этот вопрос, впервые обсуждавшийся Рэлеем в 1892 г., с тех пор время от времени привлекал к себе внимание; все авторы приходили к выводу, что в уравнения входит только доля полного объема, занимаемого частицами, а их размер несуществен. В табл. 11.6 собраны результаты основных исследований, а также приведены соответствующие данные по электропроводности в этом случае. (Хотя формально задачи эквивалентны, не следует забывать, что электропроводность шаров может быть равна нулю, а диэлектрическая постоянная не может быть меньше единицы.)

Таблица 11.6

Эффект „препятствий“ при электропроводности, полученный из решения эквивалентной задачи о диэлектрической проницаемости

Диэлектрическая проницаемость	Электропроводность
Среда ε_0	$K_{sp\ (0)}$
Сферические препятствия ε_1	$K_{sp\ (1)} = 0$
Смесь ε	K_{sp}
Объемная доля препятствий φ	φ
Рэлей [47]: $\dfrac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0}\varphi$	$\dfrac{K_{sp}}{K_{sp\ (0)}} = \dfrac{1-\varphi}{1+\varphi/2} \approx 1 - 1{,}5\varphi$
Бругман [48]: $\dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} = (1-\varphi)\left(\dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{1/3}$	$\dfrac{K_{sp}}{K_{sp\ (0)}} = (1-\varphi)^{3/2} \approx 1 - 1{,}5\varphi$
Бетхер [49][a]: $\dfrac{\varepsilon - \varepsilon_0}{3\varepsilon} = \dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon}\varphi$	$\dfrac{K_{sp}}{K_{sp\ (0)}} = 1 - 1{,}5\varphi$

[a] См. также Эль Сабе и Хастед [50].

Хотя все эти формулы при малых объемных долях φ шаров из диэлектрика приобретают одинаковый вид

$$K_{sp}/K_{sp\ (0)} = 1 - 3\varphi/2, \tag{11.37}$$

при больших объемных долях между ними имеются некоторые различия. (Верхний предел φ, соответствующий плотной упаковке, составляет 0,7405; в случае некоторых формул это значение приводит к отрицательной электропроводности; эти формулы неприменимы в данных условиях.) Формулу Бетхера проверяли путем измерения диэлектрической постоянной суспензий солей в органических растворителях; она удовлетворительна вплоть до объемных долей, равных 0,5.

Из уравнения (11.37) нельзя непосредственно получить значения эквивалентной электропроводности, приведенные в табл. 11.5, если даже расчетная модель применима к данным растворам. Во-первых, надо учесть, что при вычислении эквивалентной электропроводности электролитов в растворах неэлектролитов концентрацию рассчитывают на основе полного объема раствора. Во-вторых, через $K_{sp\,(0)}$ в формуле (11.37) обозначена удельная электропроводность раствора электролита *вне* шаров из диэлектрика. Так как последние занимают часть объема φ, мы получаем

$$R = \frac{\Lambda^0}{\Lambda^0_{(\varphi=0)}} = \frac{1 - 3\varphi/2}{1 - \varphi} \approx 1 - \varphi/2 \quad \text{для малых } \varphi. \qquad (11.38)$$

Этот результат можно сравнить с формулой для относительной вязкости растворов неэлектролитов, которая при малых φ с помощью уравнения (11.32) может быть представлена в виде

$$\eta_0/\eta \approx 1 - 2{,}5\varphi. \qquad (11.39)$$

Таким образом, если верна модель «препятствий», то число больших молекул неэлектролита, повышающее вязкость воды на 5%, снижает подвижность ионов в растворе только на 1%. Из модели, соответствующей другому предельному случаю, когда раствор неэлектролита рассматривается как вязкая среда, а движение ионов подчиняется закону Стокса, следует, что снижение подвижности на 5% сопровождается повышением вязкости на 5%. Как следует из табл. 11.5, реальные цифры лежат между этими двумя предельными значениями, т. е. в случае ионов небольшого размера повышению вязкости на 5% отвечает снижение подвижности на 3 или 4%. Эти цифры кажутся приемлемыми, так как размеры ионов и молекул неэлектролита действительно сравнимы по величине, в то время как в модели препятствий требуется, чтобы ионы были по размеру гораздо меньше, чем молекулы неэлектролита, а для применимости модели закона Стокса ионы, напротив, должны быть гораздо больше частиц неэлектролита.

Кроме того, поведение иона тетра-*н*-амиламмония, наибольшего иона из всех изученных, с наилучшей степенью приближения описывается законом Стокса, в то время как ион хлора в наименьшей степени подвержен влиянию повышения вязкости (хотя даже здесь изменение подвижности значительно превосходит значение, предсказываемое моделью «препятствий»).

Брёрсма [38] развил гидродинамическую теорию жидкости, содержащей взвешенные или растворенные частицы, которые вызывают изменения локальной вязкости, убывающие как обратная степень расстояния от частицы. Соответствующим подбором параметров, описывающих эти изменения, можно добиться значительного успеха в теории электропроводности, вязкости и диффузии.

Таким образом, мы можем заключить, что пока не существует общей формулы, описывающей связь между подвижностью иона и вязкостью среды, по крайней мере в том случае, когда изменение вязкости вызвано добавлением неэлектролитов. Можно ожидать, что в том случае, когда изменения вязкости вызваны ионами, положение будет еще сложнее.

Самодиффузия и диффузия меченых частиц в растворах электролитов

Молекулы в однородной жидкости находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Любая выделенная молекула, находящаяся в данный момент в определенной точке, обладает некоторой вероятностью оказаться в любой другой точке по истечении определенного промежутка времени. Это движение и есть истинная самодиффузия, однако процесс этот недоступен наблюдению в силу неразличимости молекул. Близкий самодиффузии процесс возникает в случае взаимной диффузии двух изотопов, которые отличаются лишь настолько, что становятся различимыми, но частицы которых почти совпадают по размерам и по характеру взаимодействия. Градиент химического потенциала каждого изотопа совпадает с соответствующим выражением для идеального раствора, т. е. равен градиенту $RT \ln c$, так как смесь изотопов по своим термодинамическим свойствам может рассматриваться как идеальная. Можно считать, что роль «движущей силы» взаимной диффузии изотопов играет только та составляющая свободной энергии смешения, которая пропорциональна энтропии смешения. Для идеальной смеси последняя имеет вид

$$\Delta S_{(\text{смешения})} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \qquad (11.40)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли изотопов.

Очень близок к этому процесс диффузии ионов, присутствующих в весьма малых количествах, в постороннем электролите, представленном в избытке; этот процесс мы будем называть «диффузией меченых частиц» или «диффузией частиц, присутствующих в индикаторной концентрации (tracer-diffusion). Примером может служить диффузия иона радиоактивного натрия, присутствующего в индикаторной концентрации, в однородном в остальных отношениях растворе а) хлорида калия или б) хлорида натрия. Предполагается, что коэффициент диффузии меченого иона в случае б) равен коэффициенту истинной самодиффузии иона натрия в растворе хлорида натрия. В случае а), поскольку ионное окружение меченого иона в процессе диффузии практически не меняется, его коэффициент активности остается постоянным, так что роль «движущей силы» по-прежнему играет градиент $(RT \ln c)$. Поскольку в обоих случаях «диффузионный потенциал» весьма мал, движение меченых ионов не связано с движением противоположно заряженных ионов. Концентрация радиоактивного вещества мала, что позволяет пренебречь также электрофоретическим эффектом, который зависит от концентрации диффундирующих ионов. Однако неожиданно становится существенным релаксационный эффект, который не сказывался в обычной диффузии благодаря сохранению симмет-

Таблица 11.7

Коэффициенты самодиффузии и диффузии ионов, присутствующих в индикаторной концентрации в растворах хлоридов щелочных металлов при 25°

Посторонний электролит	Ион, присутствующий в индикаторной концентрации	D/D_0 при концентрации постороннего электролита (*моль/л*)					
		0,1	0,5	1	2	3	4
KCl	Na^+ [51]	$0{,}99_3$	$0{,}98_7$	$0{,}98_3$	$0{,}96_4$	$0{,}94_3$	$0{,}92_3$
NaCl	Na^+ [52]	$0{,}97_4$	$0{,}95_9$	$0{,}92_5$	$0{,}84_9$	$0{,}77_2$	$0{,}69_7$
LiCl	Na^+ [52]	$0{,}96_1$	$0{,}93_1$	$0{,}88_4$	$0{,}79_4$	$0{,}72_0$	—
KCl	Cl^- [53]	$0{,}96_7$	$0{,}96_3$	$0{,}96_2$	$0{,}93_8$	$0{,}91_0$	$0{,}87_3$
NaCl	Cl^- [53]	$0{,}96_1$	$0{,}91_2$	$0{,}87_2$	$0{,}79_4$	$0{,}71_3$	$0{,}62_1$
LiCl	Cl^- [53]	$0{,}95_2$	$0{,}89_4$	$0{,}82_8$	$0{,}73_5$	$0{,}63_8$	—
HCl	Cl^- [52]	$0{,}97_6$	$0{,}95_0$	$0{,}92_4$	$0{,}86_6$	$0{,}80_7$	$0{,}76_5$
KCl	J^- [39]	$0{,}96_2$	$0{,}95_1$	$0{,}93_8$	$0{,}90_6$	$0{,}086_0$	—
NaCl	J^- [39]	$0{,}95_7$	$0{,}90_7$	$0{,}86_3$	$0{,}77_5$	$0{,}68_1$	$0{,}59_7$
LiCl	J^- [39]	$0{,}95_1$	$0{,}89_3$	$0{,}83_3$	$0{,}72_5$	$0{,}63_0$	$0{,}54_4$
KCl	H^+ [54]	$0{,}87_0$	$0{,}85_0$	$0{,}82_7$	$0{,}75_7$	$0{,}67_8$	—
NaCl	H^+ [54]	$0{,}86_2$	$0{,}80_6$	$0{,}74_8$	$0{,}64_2$	$0{,}52_5$	$0{,}42_5$
LiCl	H^+ [54]	$0{,}83_3$	$0{,}76_4$	$0{,}67_5$	$0{,}51_0$	$0{,}38_5$	$0{,}28_0$

Здесь приведены данные, отнесенные к округленным значениям концентраций, которые заимствованы из работ, указанных в таблице $D^0 = \frac{RT}{F^2}\lambda^0$, D^0 для Na^+, Cl^-, J^- и H^+ принимает значения 1,333; 2,032; 2,045 и $9{,}308 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* соответственно.

рии «ионной атмосферы». Причина состоит в том, что в процессе диффузии вещества, присутствующего в индикаторной концентрации, а также при самодиффузии «меченый» ион движется относительно недиффундирующего фона, в то время как при обычной диффузии в одном-единственном электролите все ионы движутся с одинаковой скоростью. Заметим, что эти коэффициенты диффузии меченых ионов являются, кстати сказать, теми величинами, которые входят в формулу для предельного диффузионного тока на капающий ртутный электрод в теории полярографического метода.

Если бы не наличие межионного релаксационного эффекта (см. стр. 169), изучение диффузии меченых ионов, а также самодиффузии в электролитах позволило бы получить ценные сведения об эффекте вязкости. Диффузия иона иода, присутствующего в очень малой концентрации в растворах хлоридов щелочей [39], была весьма тщательно изучена как обычным методом меченых атомов, так и при помощи химических анализов, позволяющих улавливать ионы иода. Результаты, полученные обоими методами, находятся в хорошем согласии ($\sim 0{,}5\%$). Имеются также довольно подробные данные по ионам натрия, хлора и водорода, приведенные в табл. 11.7.

Теоретические выражения для релаксационного эффекта в самодиффузии

Онзагер [6] рассматривал задачу о диффузии иона, присутствующего в очень малой концентрации в растворе постороннего электролита как частный случай диффузии в многокомпонентной системе. Гостинг и Харнед [46] показали, что его результат применим к задаче о самодиффузии. В наших обозначениях уравнение Онзагера для коэффициента диффузии D_j^* иона j, присутствующего в виде следов в однородном растворе постороннего электролита, имеет вид

$$D_j^* = u_j \left\{ kT - \frac{\varkappa z_j^2 e^2}{3\varepsilon} \left[1 - \sqrt{\mathrm{d}(u_j)}\right] \right\}. \qquad (11.41)$$

Функция $\mathrm{d}(u_j)$ зависит от подвижности и валентности различных присутствующих ионов; свойства ее будут обсуждаться ниже. Остальные обозначения уже были введены ранее. Перепишем (11.41) следующим образом:

$$D_j^* = kTu_j \left\{ 1 - \frac{\varkappa z_j^2 e^2}{3\varepsilon kT} \left[1 - \sqrt{\mathrm{d}(u_j)}\right] \right\} =$$

$$= D_j^{*0} \left\{ 1 - \frac{\varkappa z_j^2 e^2}{3\varepsilon kT} \left[1 - \sqrt{\mathrm{d}(u_j)}\right] \right\}. \qquad (11.42)$$

Интересно сравнить уравнение (11.42), относящееся к релаксационному эффекту при диффузии меченых ионов, а также при самодиффузии, с формулой (7.9), описывающей релаксационный эффект в электропроводности. Изменение приложенного поля за счет релаксационного эффекта в случае электропроводности описывается выражением

$$1+\frac{\Delta X}{X}=1-\frac{\varkappa\,|z_1 z_2|\,e^2}{3\varepsilon kT}\cdot\frac{q}{1+\sqrt{q}}, \tag{11.43}$$

в то время как изменение виртуальной силы, действующей на диффундирующий ион j, присутствующий в виде следов или участвующий в самодиффузии, дается формулой

$$1-\frac{\varkappa z_j^2 e^2}{3\varepsilon kT}\left[1-\sqrt{\mathrm{d}(u_j)}\right]. \tag{11.44}$$

Формулы отличаются только зависимостью от валентности и подвижности. Вместо $|z_1, z_2|$ в (11.43) имеем z_j^2 в (11.44); вместо функции $q/(1+\sqrt{q})$ в (11.44) входит величина $1-\sqrt{\mathrm{d}(u_j)}$. Обе эти функции подвижности безразмерны, а величина q определена уравнением (7.10). С определением $\mathrm{d}(u_j)$ дело обстоит несколько сложнее, особенно в общем случае, который рассматривал Онзагер. Однако если в растворе имеются только ионы 2 и 3 основного электролита и ионы 1, присутствующие в виде следов, то функция d запишется в виде

$$\mathrm{d}(u_1)=\frac{|z_1|}{|z_2|+|z_3|}\left(\frac{|z_2|\,\lambda_2^0}{|z_1|\,\lambda_2^0+|z_2|\,\lambda_1^0}+\frac{|z_3|\,\lambda_3^0}{|z_1|\,\lambda_3^0+|z_3|\,\lambda_1^0}\right). \tag{11.45}$$

В наиболее интересном случае, когда все ионы одновалентны, вещество 1 является изотопом вещества 2, в связи с чем $\lambda_1^0 \approx \lambda_2^0$, и эта формула упрощается:

$$\mathrm{d}(u_1)=\frac{\lambda_2^0+3\lambda_3^0}{4\left(\lambda_2^0+\lambda_3^0\right)}=\frac{1+2t_3^0}{4}. \tag{11.46}$$

Здесь t_3^0 — предельное число переноса иона 3, т. е. того иона, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду иона 1. (Следует отметить, что в случае, когда подвижности аниона и катиона равны, например в водном растворе хлорида калия, функции $q/(1+\sqrt{q})$ и $(1-\sqrt{\mathrm{d}(u_i)})$ оказываются равными и принимают значение $1-\sqrt{0{,}5}=0{,}2929$. Формулы (11.43) и (11.44) в этом случае не просто похожи, а тождественны.)

Сходство уравнений (11.42) и (7.9) позволяет использовать численные значения величин из (7.9) для подстановки в (11.42). Воспользовавшись также формулами (7.29) и (7.31), перепишем (11.42) в виде

$$D_j^* = D_j^{*0}\left\{1 - \frac{2{,}801 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}}\left[1 - \sqrt{\mathrm{d}(u_j)}\right] z_j^2 \sqrt{I}\right\}. \quad (11.47)$$

Для водных растворов 1-1-электролитов при 25° получаем

$$D_j^* = D_j^{*0}\left\{1 - 0{,}7816\left[1 - \sqrt{\mathrm{d}(u_j)}\right]\sqrt{c}\right\}. \quad (11.48)$$

Формулы (11.48) и (11.47) выражают предельный закон Онзагера для диффузии меченых частиц или самодиффузии при условии, что *полная ионная сила мала.* Для предельного значения D_j^{*0} по формуле Нернста имеем

$$D_j^{*0} = \frac{RT\lambda_j^0}{|z_j|F^2} = 2{,}661 \cdot 10^{-7}\frac{\lambda_j^0}{|z_j|} \quad \text{при} \quad 25°. \quad (11.49)$$

До сих пор нет надежных данных по диффузии ионов, присутствующих в индикаторных концентрациях при концентрациях постороннего электролита, достаточно низких для проверки предельного закона (11.42). Данные, полученные в растворах с большой концентрацией постороннего электролита, лежат над кривой предельного закона. Это напоминает положение с электропроводностью, обычной диффузией и активностью. По-видимому, можно несколько повысить расчетные значения, вводя в теорию конечные размеры иона, однако маловероятно, чтобы это позволило объяснить большие отклонения коэффициентов диффузии ионов, присутствующих в индикаторных концентрациях, от опытных значений при больших концентрациях. Есть основания полагать, что существенную роль играет вязкость постороннего электролита, что подтверждается и подробным анализом данных табл. 11.7.

Хлорид калия вызывает только малые изменения вязкости с концентрацией, и коэффициенты диффузии ионов, присутствующих в индикаторных концентрациях, в растворах хлорида калия в основном определяются межионными взаимодействиями. На рис. 11.4 построен график зависимости D/D_0 от $\sqrt{c}$ для четырех ионов; показан также предельный наклон, определяемый уравнением (11.42). Очевидно, при концентрациях постороннего электролита, превышающих 0,1 *м*, не может быть речи даже о приближенной применимости предельного закона. Замедление для иона натрия составляет всего 2% в одномолярном растворе KCl, в то время как для иона водорода оно достигает 17% при тех же концентрациях.

Сравнение поведения одинаковых ионов в различных посторонних электролитах показывает, что кривые для хлорида натрия и лития идут ниже, чем для хлорида калия. Это указывает на то, что вязкость играет существенную роль. Действительно, результаты для иона иода ложатся на одну плавную кривую и в случае LiCl, и в случае NaCl, используемых в качестве посторонних электролитов, если вдоль оси абсцисс откладывать вместо концентрации вязкость. Это имеет место и для ионов натрия и хлора, но не водорода. Если роль

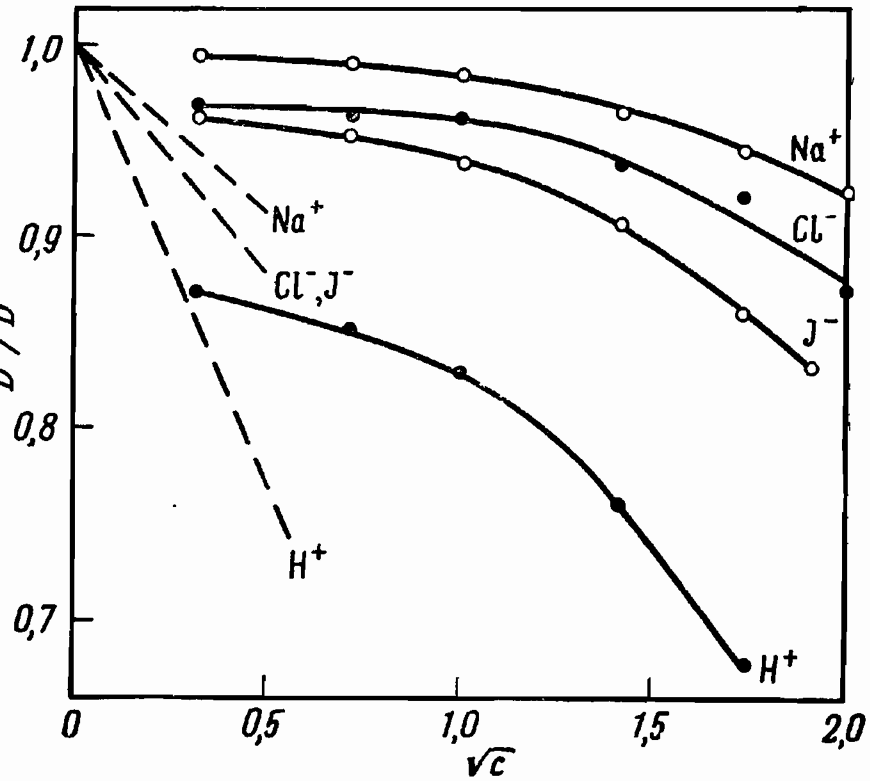


Рис. 11.4. Коэффициенты диффузии ионов, находящихся в индикаторной концентрации в растворе хлорида калия.

постороннего электролита играет хлорид калия, такую кривую построить не удается, так как вязкость примерно постоянна.

Оказывается также, что в растворах хлоридов лития и натрия влияние изменения вязкости, вызванного введением постороннего электролита, меньше для иона натрия, чем для иона иода или хлора. Можно попытаться объяснить это тем, что в концентрированных растворах ион натрия стремится оказаться в соседстве с ионами хлора, которые слабо влияют на локальную вязкость. Ионы хлора и иода будут в основном окружены ионами натрия или лития, которые заметно повышают локальную вязкость. Это объяснение согласуется с теми представлениями, которые развивал Брёрсма [38].

Электропроводность и вязкость концентрированных растворов

Электропроводность растворов связана с движением всех ионов, анионов в одном направлении и катионов в противоположном, поэтому при электропроводности эффекты межионных взаимодействий оказываются даже более сложными, чем в случае диффузии меченых частиц. Тем не менее формулы,

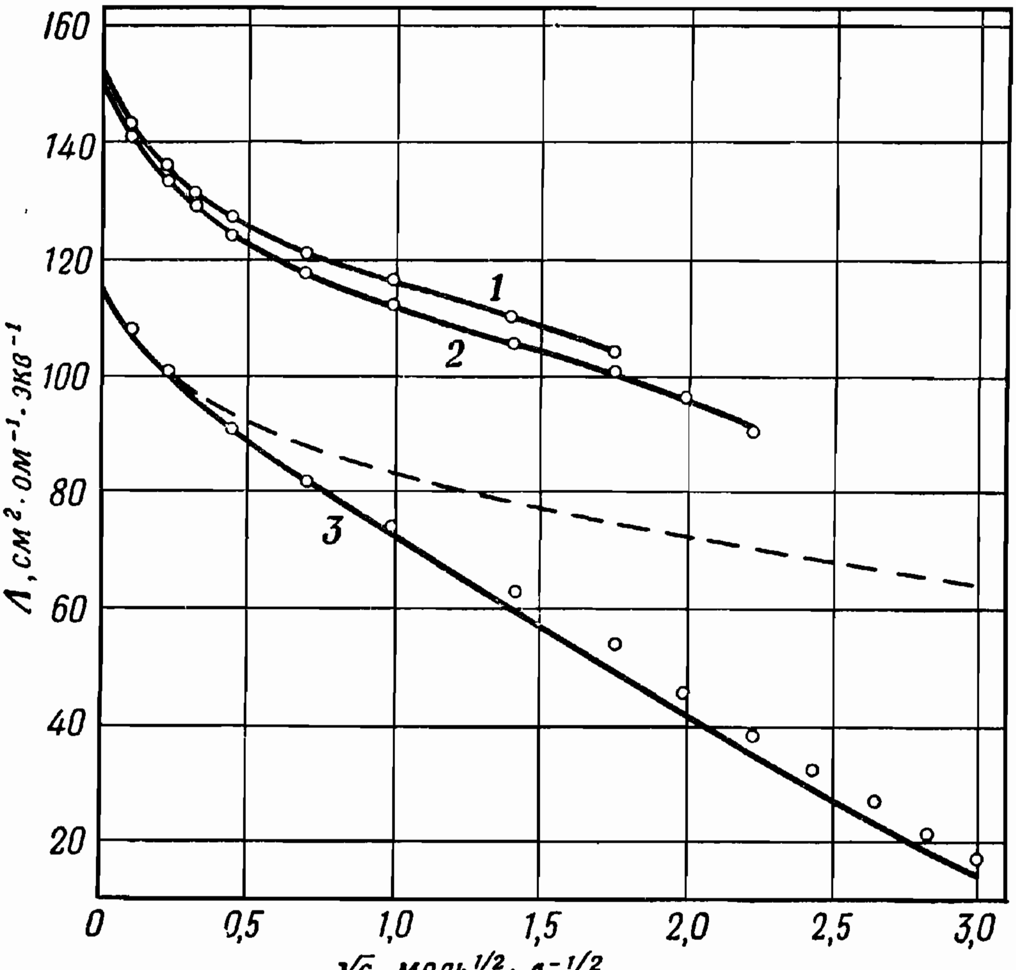


Рис. 11.5. Эквивалентная электропроводность концентрированных растворов 1-1-электролитов.

—— уравнение (11.50), в котором использованы указанные значения, Å; — — —уравнение (11.50) без учета вязкости; ○ опытные данные.

1 — KBr (4,35 Å); 2 — NH_4Cl (4,35 Å); 3 — $LiCl_3$ (5,2 Å).

выведенные для электропроводности разбавленных растворов, как ни странно, приводят к приемлемым результатам вплоть до сравнительно высоких концентраций, хотя с повышением концентрации, конечно, не наблюдается такого точного количественного совпадения, которое характерно для разбавленных растворов. Довольно удачным оказалось уравнение Уайшоу и Стокса [18]; его можно получить из формулы (7.27), подставив релаксационный фактор $\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right)$ согласно более раннему соотношению Фалькенгагена (7.13) и воспользовавшись относительной вязкостью раствора:

$$\Lambda\eta/\eta^0 = \left(\Lambda^0 - \frac{B_1\sqrt{c}}{1+\varkappa a}\right)\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right). \tag{11.50}$$

Обосновать применимость этой формулы при высоких концентрациях довольно трудно. Тем не менее это уравнение, обладающее всего лишь одним произвольным параметром a, описывает электропроводность полностью диссоциированных 1-1-электролитов вплоть до концентраций в несколько молей на литр с точностью до нескольких процентов (рис. 11.5). Если параметр a выбран из соображений согласия между теорией и опытом при низких концентрациях, то при больших концентрациях измеренные значения электропроводности растворов солей с значительной вязкостью лежат несколько выше теоретических. Можно получить лучшее согласие с опытом, вводя в рассмотрение дробные степени относительной вязкости. Однако это равносильно введению в уравнение второй произвольной постоянной.

В приложении 6.3 приведена библиография новейших измерений электропроводности и вязкости для ряда концентрированных растворов.

Взаимная диффузия в концентрированных растворах электролитов

При обычной диффузии соли в поле градиента концентрации оба иона должны двигаться в одном направлении с равными скоростями, чтобы не нарушалась электронейтральность раствора. Следовательно, межионное взаимодействие в основном сводится к гармоническому усреднению подвижностей ионов согласно формуле (11.4). Электрофоретический эффект сравнительно мал и при высоких концентрациях, как видно из рис. 11.1, становится примерно постоянным. Релаксационный эффект, учет которого в случае электропроводности и диффузии меченых ионов связан с наибольшими трудностями, в этом случае отсутствует, так как сохраняется симметрия в распределении ионов. Успех теории электрофоретического эффекта в объяснении данных по числам переноса позволяет нам использовать эти результаты в диффузии, даже при концентрациях в несколько молей на литр. Таким образом, при рассмотрении диффузии в концентрированных растворах мы будем пользоваться уравнением (11.21). В этом случае становится весьма существенным ряд эффектов, которыми ранее в разбавленных растворах можно было пренебречь, а именно:

1) Молекулы растворителя, вообще говоря, перемещаются в направлении, противоположном направлению движения частиц растворенного вещества.

2) Некоторые ионы могут переносить с собой постоянно связанный с ними слой из молекул растворителя, которые ведут себя как часть диффундирующей частицы.

3) Силы вязкости могут значительно измениться при наличии большого числа ионов.

При изложении этих вопросов мы будем основываться на работе Хартли и Кранка [40]. Начнем с рассмотрения раствора неэлектролита, содержащего лишь два сорта диффундирующих частиц A и B. Ограничимся случаем, когда парциальные объемы $\overline{V}_A$ и $\overline{V}_B$ обоих компонентов постоянны. Практически это означает, что речь будет идти о «дифференциальных» значениях коэффициентов, относящихся к диффузии между двумя растворами, которые только слабо различаются по концентрации. В этом случае измеряемый на опыте коэффициент диффузии связан с потоком через плоскость P, выбранную таким образом, чтобы полные объемы по обе стороны от этой плоскости оставались постоянными, т. е. через плоскость, неподвижную относительно прибора. Обозначим этот измеряемый коэффициент диффузии компонента A, D_A^V, а компонента B — D_B^V. Обозначая потоки компонентов A и B через единичную площадку сечения P J_A^V и J_B^V, получаем

$$J_A^V = -D_A^V \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad J_B^V = -D_B^V \frac{\partial C_B}{\partial x}.$$

Здесь C_A и C_B — концентрации веществ A и B в молях на единицу объема. Тогда потоки *объемов* A и B через плоскость P имеют вид

$$-D_A^V \overline{V}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{и} \quad -D_B^V \overline{V}_B \frac{\partial C_B}{\partial x}.$$

Однако, поскольку перенос объема через плоскость P отсутствует, сумма потоков равна нулю:

$$D_A^V \overline{V}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B^V \overline{V}_B \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0. \tag{11.51}$$

Также, поскольку C_A и C_B — числа молей A и B в единице объема раствора,

$$\overline{V}_A C_A + \overline{V}_B C_B = 1.$$

Дифференцируя по x, получаем

$$\overline{V}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \overline{V}_B \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0. \tag{11.52}$$

Для того чтобы одновременно выполнялись соотношения (11.51) и (11.52), необходимо, чтобы

$$D_A^V \equiv D_B^V,$$

исключая тривиальные случаи $\overline{V}_A = 0$ или $V_B = 0$. Таким образом, диффузию в бинарной системе, обладающей постоянными парциальными объемами, можно описать при помощи одного коэффициента диффузии. Эту величину можно назвать коэффициентом взаимной диффузии и обозначить через D^V; вычисления коэффициента диффузии по измерениям потоков компонента A и компонента B приводят к одной и той же величине D^V.

Далее Хартли и Кранк ввели понятие «коэффициента истинной диффузии» каждого компонента, который мы будем обозначать D_A' и D_B'. Перенос некоторого количества компонента A через рассмотренную только что плоскость P, по обе стороны которой объемы постоянны, обязательно сопровождается переносом *равного по объему* количества компонента B в противоположном направлении; в противном случае нарушилось бы условие равенства объемов по обе стороны от плоскости P. Считается, что полный поток каждого компонента состоит частично из истинно диффузионного потока и частично из «объемного потока», который возникает из-за объемных различий компонентов. Можно представить себе такую плоскость Q (хотя не всегда ее можно построить), объемный поток через которую равен нулю. «Коэффициенты истинной диффузии» D_A' и D_B' определяются при помощи потоков через единичную площадку этой плоскости. (Физический смысл коэффициентов истинной диффузии лучше пояснить на следующем примере. Представим, что два раствора, слабо различающиеся по составу, помещены в диффузионную ячейку с пористой диафрагмой, такую, как изображенная на рис. 10.1. Предположим далее, что влияние поля тяжести удалось исключить и оба конца ячейки открыты. Тогда жидкость останется на месте, хотя в нашем опыте отсутствуют стенки, ограничивающие обычно свободу движения жидкости. В этих условиях скорость переноса обоих компонентов через диафрагму определяется коэффициентами истинной диффузии D_A' и D_B'. При обычном использовании ячейки, когда концы ее закрыты, потоки компонентов выражаются через коэффициент взаимной диффузии D^V.)

Поскольку парциальные объемы постоянны, градиенты концентрации $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ и $\frac{\partial C_B}{\partial x}$ должны иметь противоположный знак. Допустим, что C_A растет в направлении справа налево, а C_B — слева направо (рис. 11.6) и что расстояние x измеряется слева направо. Тогда справа от плоскости Q объем будет *расти* за счет проникновения A. Скорость этого роста определяется формулой $-\overline{V}_A D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$, а скорость *уменьшения* этого объема за счет ухода B равна $+\overline{V}_B D'_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$. Следовательно, результирующая скорость увеличения объема V', находящегося справа от Q, имеет вид

$$\frac{\partial V'}{\partial t} = -\left(\overline{V}_A D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \overline{V}_B D'_B \frac{\partial C_B}{\partial x}\right). \tag{11.53}$$

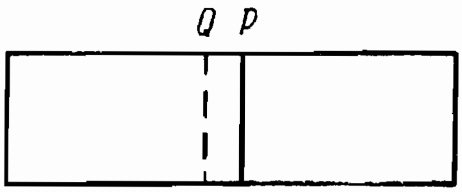


Рис. 11.6.
$\rightarrow x$ растет.
$\rightarrow c_B$ растет, $\frac{\partial C_B}{\partial x}$ положительно.
$\leftarrow C_A$ растет, $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ отрицательно.
$\rightarrow$ Направление диффузии A.
$\leftarrow$ Направление диффузии B.

Это выражение, полученное для потока через единичное сечение, определяет также скорость, с которой плоскость Q удаляется от неподвижной плоскости P. Поскольку объемный поток через Q отсутствует, движение этой плоскости относительно P должно быть связано с объемным потоком через P. Таким образом, уравнение (11.53) определяет также объемный поток через P в направлении справа налево. Следовательно, объемный поток включает перенос компонента A слева направо через плоскость P (т. е. в направлении диффузии A), который дается формулой

$$J_A\,(\text{объемный поток}) = -C_A \frac{\partial V'}{\partial t}.$$

Этот перенос A через P объемным потоком накладывается на «истинно диффузионный» поток A, определяемый формулой

$$J_A\,(\text{истинно диффузионный}) = -D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x}.$$

Следовательно, полный поток A через P равен

$$J_A\,(\text{полный}) = -D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A\left(\overline{V}_A D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \overline{V}_B D'_B \frac{\partial C_B}{\partial x}\right). \tag{11.54}$$

Однако полный поток J_A через неподвижную плоскость P определяет также измеряемый на опыте коэффициент взаимной диффузии D^V:

$$J_A(\text{полный}) = -D^V \frac{\partial C_A}{\partial x}. \tag{11.55}$$

Из уравнений (11.54) и (11.55) и (11.52) получаем

$$D^V = D'_A + \overline{V}_A C_A (D'_B - D'_A). \tag{11.56}$$

Коэффициент истинной диффузии компонента A при конечных концентрациях D'_A связан с предельным значением при бесконечном разбавлении $D^0_A (C_A = 0)$ коэффициентом $(d \ln a_A / d \ln C_A)$, которым учитывается отклонение раствора от идеальности. Возможно также, хотя в этом нет уверенности, что вместо вязкости чистой жидкости B следует ввести в рассмотрение объемную вязкость раствора; эту относительную вязкость мы будем обозначать через η/η^0_B. Активность a_A, которая входит в термодинамический коэффициент, можно выразить в любой концентрационной шкале, так как при логарифмическом дифференцировании сокращаются все постоянные, возникающие при преобразованиях. В дальнейшем окажется удобным пользоваться шкалой мольной доли (с мольными долями N_A и N_B), в которой имеем

$$D'_A = D^0_{AB} \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln C_A} \frac{\eta^0_B}{\eta},$$

$$D'_B = D^0_{BB} \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln C_B} \frac{\eta^0_B}{\eta}. \tag{11.57}$$

Здесь D^0_{AB} — коэффициент диффузии A при бесконечном разбавлении по отношению к компоненту B, а D^0_{BB} — коэффициент (само)диффузии B в чистом B.

Поскольку $C_A = \dfrac{N_A}{N_A \overline{V}_A + N_B \overline{V}_B}$, логарифмическое дифференцирование при учете $N_A + N_B = 1$ дает

$$\frac{d \ln C_A}{d \ln N_A} = 1 - \frac{N_A (\overline{V}_A - \overline{V}_B)}{N_A \overline{V}_A + N_B \overline{V}_B} = \frac{\overline{V}_B C_A}{N_A}.$$

Аналогично

$$\frac{d \ln C_B}{d \ln N_B} = \frac{\overline{V}_A C_B}{N_B}.$$

Следовательно, уравнение (11.57) приобретает вид

$$\left.\begin{aligned} D_A' &= D_{AB}^0 \frac{N_A}{\overline{V}_B C_A} \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} \frac{\eta_B^0}{\eta}, \\ D_B' &= D_{BB}^0 \frac{N_B}{\overline{V}_A C_B} \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln N_B} \frac{\eta_B^0}{\eta}. \end{aligned}\right\} \qquad (11.58)$$

Кроме того, из уравнения Гиббса—Дюгема получаем

$$\frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} = \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln N_B}.$$

Отсюда при помощи уравнений (11.58) и (11.56) получаем выражение для коэффициента взаимной диффузии D^V:

$$D^V = \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} \frac{\eta_B^0}{\eta} \left[D_{AB}^0 N_A \left(\frac{1}{\overline{V}_B C_A} - \frac{\overline{V}_A}{\overline{V}_B} \right) + D_{BB}^0 N_B \frac{C_A}{C_B} \right].$$

Поскольку $\dfrac{N_A}{N_B} = \dfrac{C_A}{C_B}$ и $C_A \overline{V}_A + C_B \overline{V}_B = 1$, выражение в квадратной скобке упрощается и формула приводится к виду

$$D^V = \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} \frac{\eta_B^0}{\eta} [N_B D_{AB}^0 + N_A D_{BB}^0]. \qquad (11.59)$$

Исходя из соображений симметрии, (11.59) можно также записать как

$$D^V = \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln N_B} \frac{\eta_A^0}{\eta} [N_A D_{BA}^0 + N_B D_{AA}^0]. \qquad (11.60)$$

Это и есть формула Хартли—Кранка (в слегка измененном виде) для коэффициента взаимной диффузии при любой концентрации. Если пренебречь объемными эффектами и противодиффузией растворителя, как это делается при выводе формул для разбавленных растворов электролитов, мы придем к соотношению

$$D = D_{BA}^0 \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln C_B}. \qquad (11.61)$$

Сравнивая это выражение с более полным выражением (11.60), можно обнаружить следующие различия: во-первых, фактор активности в (11.60) содержит производную по мольной доле вместо производной по концентрации; во-вторых, в (11.60) входит коэффициент диффузии растворителя; и, в-третьих, в (11.60) введена относительная вязкость раствора.

Теорию можно непосредственно обобщить на случай диффузии одного-единственного электролита в растворе с учетом возможной гидратации ионов. Обозначим B сольватированный электролит, каждый моль которого ассоциирован с h молями связанной воды; A обозначим *свободную* воду. Мы будем рассматривать A и B как диффундирующие вещества. В соответствии с обозначениями, использованными при обсуждении вопроса о химическом потенциале сольватированных ионов (гл. 9), будем отмечать штрихом величины, относящиеся к сольватированному состоянию. Уравнение (11.60) примет вид

$$D^V = \frac{d\ln N'_B f'_B}{d\ln N'_B} \cdot \frac{\eta_A^0}{\eta}\left[N'_A D^0_{BA} + N'_B D^0_{AA}\right].$$

Мольная доля N'_B по аналогии с величиной N_B, использованной при выводе формулы (11.60), — это отношение количества диффундирующего вещества B к полному количеству обоих диффундирующих веществ. Поскольку диффузия ионов электролита ограничена условием электронейтральности, можно понимать под парциальными объемами, концентрациями и пр. соответствующие величины для гидратированного электролита как целого, не рассматривая величин, относящихся к ионным компонентам. Единственным исключением в (11.60) является выражение $d\ln N'_B f'_B$, вычисление которого требует учета диссоциации. Поскольку, как уже отмечалось, мы вправе пользоваться любой шкалой активности, перепишем это выражение в виде $d\ln N'_B f'_B = d\ln a'_B$. Теперь растворенное вещество гидратировано и диссоциировано; пусть одна «молекула» этого вещества диссоциирует на ν ионов, так что $a_B = (a_\pm)^\nu$ означает обычную активность, вычисленную как для негидратированного растворенного вещества. Тогда в водном растворе вследствие гидратации $d\ln a'_B = d\ln a_B + h\,d\ln a_w$ (a_w — активность воды). Согласно уравнению Гиббса — Дюгема,

$$d\ln a_w = -\frac{m}{55{,}51}\, d\ln a_B,$$

откуда

$$d\ln a'_B = (1 - 0{,}018hm)\, d\ln a_B = (1 - 0{,}018hm)\,\nu\, d\ln a_\pm, \qquad (11.62)$$

где $a_\pm$ — средняя активность негидратированного растворенного вещества.

Мы должны также рассмотреть вопрос о том, какой смысл следует приписать предельным коэффициентам истинной диффузии D_{BA}^0 и D_{AA}^0 из уравнения (11.60). В случае смесей жидких неэлектролитов смысл этих величин ясен. Однако в случае растворов неэлектролитов необходимо, чтобы формула (11.60) при $N_B' \to 0$ приводила к предельному значению по Нернсту. Заметим, что в формулу (11.62) входит величина ν. Следовательно, для электролита мы должны положить $D_{BA}^0 = D^0/\nu$, где D^0 — предельное значение по Нернсту. Если учесть и поправки на электрофоретический эффект, то получим $D_{BA}^0 = (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2)/\nu$, где D_{AA}^0 — коэффициент диффузии воды в бесконечно разбавленном растворе, т. е. в таком растворе, где отсутствуют эффекты, связанные с неидеальностью и ограниченностью объема. Следовательно, мы будем считать его равным коэффициенту самодиффузии чистой воды $D_{H_2O}^*$. Теперь можно выразить «мольные доли» N_A' и N_B', имеющие в рассматриваемом случае специальный смысл, через обычные моляльность и гидратное число h:

$$N_B' = \frac{m}{55{,}51 - hm + m}, \qquad N_A' = \frac{55{,}51 - hm}{55{,}51 - hm + m}, \tag{11.63}$$

отсюда

$$\frac{d \ln N_B'}{d \ln m} = \frac{1}{1 + 0{,}018(1 - h)m}. \tag{11.64}$$

Перепишем (11.60) в виде

$$D^V = D_{BA}^0 \cdot \frac{d \ln a_B'}{d \ln m} \cdot \frac{d \ln m}{d \ln N_B'} \left[N_A' + N_B' \frac{D_{AA}^0}{D_{BA}^0} \right] \eta_A^0/\eta \tag{11.65}$$

и положим $D_{BA}^0 = D^0/\nu$, $D_{AA}^0 = D_{H_2O}^*$; N_A' и N_B' определим из (11.63); для величины $d \ln m/d \ln N_B'$ воспользуемся формулой (11.64), а для $d \ln a_B'$ — формулой (11.62). В результате получим

$$D^V = D^0 \left(\frac{d \ln a_\pm}{d \ln m} \right) (1 - 0{,}018hm) \left[1 + 0{,}018m \left(\nu \frac{D_{H_2O}^*}{D^0} - h \right) \right] \eta_A^0/\eta. \tag{11.66}$$

Уравнение (11.66) впервые было выведено из (11.60) Эйгаром [44]. В этом уравнении не учтен электрофоретический эффект. Его учет эквивалентен введению вместо D^0 величины $(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2 + \ldots)$. Фактор активности $\frac{d \ln a_\pm}{d \ln m}$ можно, конечно, переписать в иной форме:

$$(1 + m \, d \ln \gamma / dm).$$

Коэффициент диффузии D^V, определяемый формулой (11.66), может быть получен из опыта, если объемная концентрация и поток вычислены исходя из представлений о существовании в растворе гидратированной формы. Однако, поскольку объемная концентрация электролита не зависит от того, учитывается ли гидратация ионов, этот коэффициент совпадает с коэффициентом диффузии D, рассчитанным по концентрации, измеренной в молях безводного растворенного вещества на 1 *см*³, и потоку, измеренному в молях безводного растворенного вещества на 1 *см*²/*сек*.

Для одно-одновалентного электролита при достаточно малых m формулу (11.66) можно значительно упростить. Для этого опустим квадрат величины (0,018 hm) и учтем поправку на электрофоретический эффект в главном члене D^0, но пренебрежем ею в малом члене $\nu \frac{D^*_{H_2O}}{D^0}$. В результате получим

$$D = (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2)\left(1 + m\frac{d\ln\gamma}{dm}\right)\left[1 + 0{,}036m\left(\frac{D^*_{H_2O}}{D^0} - h\right)\right]\eta^0/\eta. \tag{11.67}$$

Мы будем пользоваться этим уравнением для истолкования значений D в растворах 1-1-электролитов с концентрациями до нескольких молей на литр. В последнее время измерению коэффициента самодиффузии воды было посвящено много работ. Партингтон, Хадсон и Бэгнал [41] методом Стокса пористой диафрагмы с магнитным размешиванием получили значение $2{,}43 \cdot 10^{-5}$ *см*²/*сек* с точностью $\pm 0{,}5\%$ при 25°; роль индикатора в их опытах играла тяжелая вода. Ван [42], который применял метод срезанного капилляра Андерсона, получил при 25° следующие результаты: с использованием тяжелой воды — $(2{,}34 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-5}$; с использованием тритированной воды — $(2{,}44 \times 0{,}07) \cdot 10^{-5}$; с использованием H_2O^{18} — $(2{,}66 \pm 0{,}12) \cdot 10^{-5}$. Среднее значение из данных Вана составляет $2{,}45 \cdot 10^{-5}$, что находится в хорошем согласии с результатом Бэгчала и Партингтона. Поэтому в уравнении (11.67) мы будем пользоваться значением $D^*_{H_2O} = 2{,}4_4 \cdot 10^{-5}$ при 25°.

Имея в виду применения этого уравнения, отметим, что все величины, входящие в него, кроме гидратного числа h, могут быть вычислены из опытных значений предельных подвижностей и термодинамических данных. В это уравнение входят также поправки на электрофоретический эффект Δ_1 и Δ_2, для вычисления которых необходимо выбрать какое-то значение параметра размера иона a. Однако, поскольку сами члены Δ_1 и Δ_2 малы, тот или иной выбор a не влияет существенно на результаты. Мы будем пользоваться значениями a, приведенными в табл. 9.5.

Фактор $\left(1+m\frac{d\ln\gamma}{dm}\right)$ можно вычислить либо по табулированным коэффициентам активности, либо по осмотическим коэффициентам φ, так как, применяя уравнение Гиббса—Дюгема, получаем

$$\left(1+m\frac{d\ln\gamma}{dm}\right)\equiv 1+\frac{\sqrt{m}}{2}\frac{d\ln\gamma}{d\sqrt{m}}=\varphi+m\frac{d\varphi}{dm}\equiv\varphi+\frac{\sqrt{m}}{2}\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}}. \tag{11.68}$$

Можно пользоваться любой из этих формул, каждая из которых оказывается наиболее удобной в определенной области концентраций. Входящие в эти формулы производные можно вычислить либо графически, либо численным методом Ратледжа [43]. Значения величин D, D^0, Δ_1, Δ_2, $\left(1+m\frac{d\ln\gamma}{dm}\right)$, η/η^0 и отношения

$$f(D)=D_{\text{набл}}\Big/\left[(D^0+\Delta_1+\Delta_2)\left(1+m\frac{d\ln\gamma}{dm}\right)\right] \tag{11.69}$$

для ряда концентраций m раствора хлорида натрия приведены в табл. 11.8 (25°). Из уравнения (11.67) следует, что $\frac{\eta}{\eta_0}f(D)$ как функция m должна быть прямой линией с наклоном 0,036 $(D^*_{H_2O}/D^0-h)$. Следует отметить, что значения D и других величин приведены здесь при округленных моляльностях, а не при округленных объемных концентрациях, как в приложении 11.2. Величины Δ_1 и Δ_2 вычислены при округленных значениях $\varkappa a$, которые рассчитаны при определенных молярностях, пересчитаны затем для концентраций, выраженных в моляльностях, и, наконец, графически интерполированы при округленных моляльностях.

Сравнение двух последних столбцов табл. 11.8 показывает, что относительная вязкость может иметь весьма большое значение. Мы заимствуем объемную вязкость раствора из теории неэлектролитов, хотя это трудно оправдать: изменение объемной вязкости, вызванное ионами, — не лучшая мера изменения сопротивления трения, которое испытывают ионы. По этой причине мы приведем параллельно две формулы: одну, содержащую h:

$$\frac{\eta}{\eta^0}f(D)=1+0{,}036m\left(\frac{D^*_{H_2O}}{D^0}-h\right) \tag{11.70}$$

и другую

$$f(D)=1+0{,}036m\left(\frac{D^*_{H_2O}}{D^0}-h'\right), \qquad (11.71)$$

которая содержит новое гидратное число h'.

Таблица 11.8

Применение уравнения (11.67) к растворам хлорида натрия при 25°

m	$D_{набл}$	Δ_1	Δ_2	$1+m\frac{d\ln\gamma_\pm}{dm}$	η/η^0	$f(D)$, уравнение (11.69)	$f(D)\,\eta/\eta^0$
0	1,610 [a]	0	0	1,000	1,000	(1,000)	(1,000)
0,01	1,547	—0,003	+0,009	0,955	1,001	1,001	1,002
0,05	1,506	—0,006	+0,024	0,927	1,004	0,997	1,001
0,1	1,484	—0,008	+0,032	0,917	1,009	0,989	0,998
0,2	1,478	—0,010	+0,040	0,914	1,018	0,985	1,002
0,3	1,477	—0,011	+0,043	0,915	1,027	0,982	1,009
0,5	1,474	—0,013	+0,049	0,927	1,046	0,965	1,009
0,7	1,475	—0,014	+0,050	0,946	1,065	0,946	1,007
1,0	1,482	—0,015	+0,052	0,970	1,094	0,927	1,014
1,5	1,494	—0,016	+0,052	1,031	1,147	0,879	1,008
2,0	1,511	—0,017	+0,051	1,096	1,205	0,838	1,010
3,0	1,538	—0,018	+0,049	1,245	1,341	0,752	1,008
4,0	1,567	—0,019	+0,047	1,410	1,509	0,678	1,023

[a] Предельное значение по Нернсту равно D^0:

$$f(D)=D_{набл}/[D^0+\Delta_1+\Delta_2]\left(1+m\frac{d\ln\gamma_\pm}{dm}\right).$$

При вычислении Δ_1 и Δ_2 использовалось значение $a=3{,}97$ Å.

В свете проведенного нами ранее обсуждения эффектов вязкости можно ожидать, что реальные гидратные числа должны лежать между h и h', но ближе к h.

В растворе хлорида натрия, как мы видим, функции $f(D)$ и $\eta/\eta^0 f(D)$ удовлетворительно приближаются к единице при $m\to 0$. Следует напомнить, что экспериментальные ошибки при определении значений D и $\left(1+m\frac{d\ln\gamma}{dm}\right)$, по крайней мере в более концентрированных растворах, составляют около 0,2—0,3% и, вероятно, 0,2% соответственно. Следовательно, мы должны быть удовлетворены, если функции $f(D)$ и $\eta/\eta^0 f(D)$ окажутся линейными по m с точностью порядка 0,5% и будут экстраполироваться к единице с той же точностью. Не следует также забывать о том, что значение поправки Δ_2 при более высоких концентрациях, когда ее величина к тому же начинает довольно сильно зависеть от параметра размера иона a, перестает быть достоверным и что отклонение от линейности при более высоких моляльностях может быть вызвано и пренебрежением в уравнении (11.67) членами, квадратичными по 0,018 m. Все это заставляет нас при вычислении h и h' ограничиться концентрациями до 1 *м*. Из графика функции $\eta/\eta^0 f(D)$ от m мы находим для хлорида натрия: $\eta/\eta^0 f(D) = 1 + 0{,}014\ m$ (средняя ошибка составляет $\pm 0{,}2\%$ при концентрациях вплоть до 1 *м*) и $f(D) = 1 - 0{,}072\ m$ (средняя ошибка составляет $\pm 0{,}2\%$ при концентрациях вплоть до 1 *м*).

Полагая $\dfrac{D^*}{D_0} = \dfrac{2{,}44}{1{,}610} = 1{,}51$, получаем

$$h_{\text{NaCl}} = 1{,}1_2 \quad \text{и} \quad h'_{\text{NaCl}} = 3{,}5_1.$$

Подстановка любой из этих величин в уравнения (11.70) и (11.69) в случае h или в уравнения (11.71) и (11.69) в случае h' приводит к значениям коэффициентов диффузии хлорида натрия, которые согласуются с опытными данными в среднем с точностью до 0,2%, т. е. в пределах ошибок опыта. Воспользовавшись значениями параметров h и h', из табл. 11.9 можно получить при помощи этих уравнений коэффициенты диффузии десяти галогенидов до концентрации 1 *м*, приведенные в приложении 11.2. Обозначенные там «отклонения» указывают степень точности (%), с которой вычисленные из уравнений с определенными значениями h и h' коэффициенты диффузии

Таблица 11.9

„Гидратные числа", найденные из диффузионных данных

Растворенное вещество	KCl	KBr	KJ	NaCl	NaBr	NaJ	LiCl	LiBr	NH_4Cl	HCl	HBr
h	0,8	1,2	1,5	1,1	1,2	2,2	2,9	2,9	0,5	2,1	2,3
Среднее отклонение, %	0,2	0,4	0,6	0,2	0,3	0,5	0,5	0,6	0,2	0,2	0,2
Максимальное отклонение, %	0,3	0,5	1,2	0,5	0,6	0,8	1,0	1,3	0,5	0,4	0,5
h'	0,6	0,3	—0,3	3,5	2,8	3,0	6,3	5,6	0,2	3,7	3,2
Среднее отклонение, %	0,2	0,4	0,6	0,2	0,3	0,5	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2
Максимальное отклонение, %	0,4	0,5	1,0	0,4	0,8	0,6	0,4	0,9	0,5	0,4	0,5

согласуются с опытными данными. Суждений о степени точности, очевидно, недостаточно для выбора между двумя уравнениями. На первый взгляд формулы (11.69) и (11.71), в которых опущена относительная вязкость, приводят к более приемлемым значениям гидратных чисел h', которые располагаются в следующем порядке: иод<бром<хлор, как и можно было ожидать из распределения по размерам «голых» ионов. Значения h, напротив, расположены в обратом порядке, который совпадает с последовательностью коэффициентов активности, полученных с учетом гидратации (гл. 9). Кроме того, значения h все положительны, в то время как h' для иодида калия оказывается отрицательным и тем самым не может иметь смысла гидратного числа. Наконец, величины h лучше подчиняются правилу аддитивности по составляющим ионам, чем величины h'. Приведенные ниже наборы гидратных чисел ионов (табл. 11.10) позволяют вычислить значение h для любой соли из табл. 11.9 с точностью до 0,1. Исключением являются иодид и бромид натрия, для которых аддитивные значения отличаются от наблюдаемых на 0,3 и 0,2 соответственно.

Таблица 11.10

Гидратные числа ионов (набор *a* и набор *b*), полученные из данных по диффузии

Ион	NH_4^+	K^+	Na^+	Li^+	Cl^-	Br^-	J^-
a	0,5	0,9	1,2	2,8	0,0	0,2	0,7
b	0,0	0,4	0,7	2,3	0,5	0,7	1,2

Наборы *a* и *b* ведут к одинаковым значениям сумм по положительным и отрицательным ионам. Набор *b*, основанный на значении $h(NH_4^+)=0$, по-видимому, более удовлетворителен.

Приведенное рассмотрение диффузии в концентрированных растворах, целью которого было освещение основных явлений, требующих учета, ни в коем случае не может считаться окончательным или полностью удовлетворительным. Параметр h в теории полезен тем, что он позволяет получить при помощи формул (11.66) и (11.67) коэффициенты диффузии, согласующиеся с опытными значениями с точностью порядка 0,5% вплоть до концентрации 1 *м*. Отсюда не следует, что параметр h описывает только гидратацию растворенного вещества; могут существовать и другие явления, связанные с наличием короткодействующих сил, которые могут привести к появлению в выражении для коэффициента диффузии сомножителя вида $(1 - am)$. Детальные исследования диффузии в растворах неэлектролитов с использованием уравнения (11.59), без сомнения, помогут получить сведения о таких явлениях.

При рассмотрении солей параметру h можно попытаться придать смысл числа молекул воды, движущихся вместе с ионом и образующих единую диффундирующую частицу. Не следует удивляться тому, что значения h, вычисленные по диффузионным данным, оказываются меньше значений, полученных при рассмотрении активности с учетом гидратации. В самом деле, в задаче об активности величина h вводилась как эффективное число молекул воды, взаимодействующих с ионом, и тем самым в число этих молекул входили и такие, которые находятся вне первой гидратной оболочки. Но связь этих молекул с ионом не столь прочна, чтобы они могли двигаться вместе с ионом как одно целое. Эти «гидратные числа» h имеют, однако, несколько меньшие значения, чем те, к которым приводит большинство оценок, выполненных на основании других методов.

В случае галогеноводородных кислот уже нельзя трактовать h как число молекул воды, движущихся вместе с диффундирующим ионом, так как пришлось бы предположить, что вместе с ионом водорода движется не менее 1,6 *моль* воды. Однако движение иона водорода в основном слагается из «перескоков» протона от одной молекулы воды к другой, и перенос объема в таком процессе пренебрежимо мал. Возможно, что наряду с переносом по механизму «перескоков» существует обычное движение протона, окруженного роем молекул воды. Однако приходится предполагать, что эти рои состоят из довольно большого числа частиц и велики по размеру, чтобы можно было получить для кажущегося гидратного числа значение 1,6. Более правдоподобное объяснение Эйгара состоит в том, что молекулы воды, расположенные в непосредственной близости к данному протону, не могут служить акцепторами для других протонов после того, как один из них совершит переход. Это приводит к тому, что возможность этих «перескоков» затрудняется по более или менее линейному закону с ростом концентрации; соответственно уменьшается скорость диффузии, причем это уменьшение подобно по величине происходящему в случае солей, где оно вызвано движением молекул воды, входящих в гидратную оболочку.

Концентрированные растворы многовалентных электролитов

Теория диффузии в концентрированных растворах электролитов более высокой валентности носит еще более эмпирический характер, чем теория 1-1-электролитов. Одной из причин является то, что теория поправок на электрофоретический эффект в растворах электролитов высокой валентности менее удовлетворительна даже при весьма высоких разбавлениях,

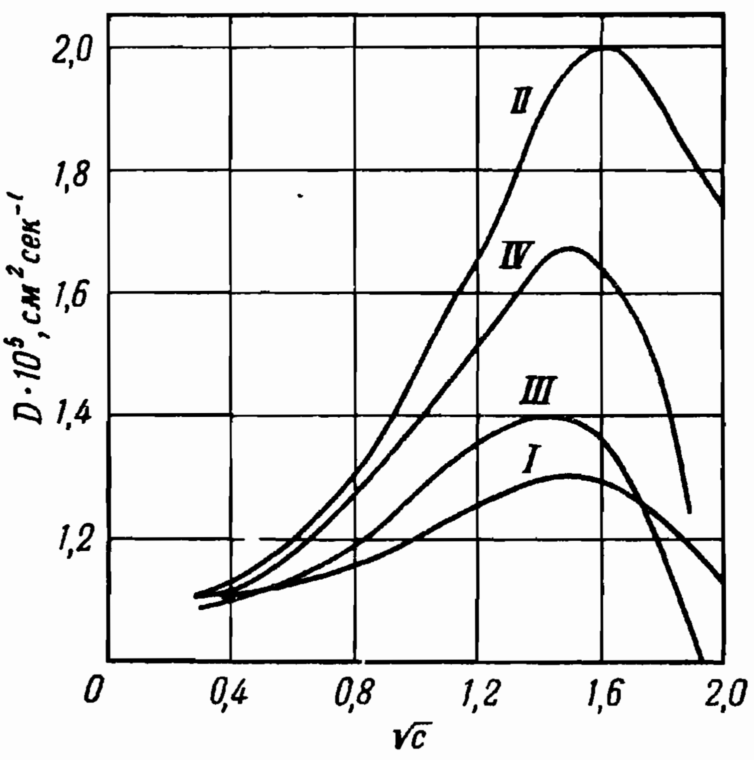


Рис. 11.7. Экспериментальные и вычисленные значения коэффициента диффузии хлорида кальция при 25°.

Кривая *I* экспериментальная, кривая *II* построена по уравнению (11.73) с $h=0$, кривая *III* — по уравнению (11.73) с $h=4$, кривая *IV* — по уравнению (11.72) с $h=9$.

к тому же известно очень мало сколько-нибудь точных опытных данных. В настоящее время достаточно точные данные имеются только для трех солей при 25° [18, 20, 45]. Кривая *I* на рис. 11.7 изображает наблюдаемые значения коэффициентов диффузии при 25°, остальные кривые — теоретические. Кривая *IV* построена по формуле

$$D_{\text{выч}} = D^0 \left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm}\right) (1 - 0{,}018hm) \times$$

$$\times \left[1 + 0{,}018m \left(\frac{3D^*_{H_2O}}{D^0} - h\right)\right], \qquad (11.72)$$

без учета коэффициента вязкости при $h = 9$. Кривые *II* и *III* соответствуют функции

$$D_{\text{выч}} = D^0 \left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm}\right)(1 - 0{,}018hm) \times \\ \times \left[1 + 0{,}018m \left(\frac{3D^*}{D^0} - h\right)\right] \eta^0/\eta \quad (11.73)$$

при $h=0$ и $h=4$ соответственно. Поправки на электрофоретический эффект опущены. Из рис. 11.7 следует, что все эти функции передают форму экспериментальной кривой, так как рост сменяется максимумом. Однако степень количественного согласия далека от удовлетворительной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nernst W., Z. phys. Chem., **2**, 613 (1888).
2. Гиббс Д. В., Термодинамические работы, ГИТТЛ, М.—Л., 1950.
3. Guggenheim E. A., J. phys. Chem., **33**, 842 (1929).
4. Hartley G. S., Phil. Mag., **12**, 473 (1931).
5. Onsager L., Fuoss R. M., J. phys. Chem., **26**, 2689 (1932).
6. Onsager L., Fuoss R. M., Phys. Rev., **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931); Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 241 (1945).
7. Де Гроот С. Р., Термодинамика необратимых процессов, М., Гостехиздат, 1956.
8. Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **75**, 4563 (1953).
9. Adamson A. W., J. phys. Chem., **58**, 514 (1954).
10. Dye J. L., Spedding F. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 888 (1954).
11. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., **55**, 4355 (1933).
12. Guggenheim E. A., Trans. Faraday Soc., **50**, 1048 (1954).
13. Harned H. S. et al., J. Am. chem. Soc., **71**, 2781 (1949); **75**, 4168 (1953); **76**, 2064 (1954); **77**, 265 (1955).
14. Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 4255 (1951).
15. Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 2448, 5882 (1951).
16. Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 5083 (1951).
17. Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 3781, 5880 (1951).
18. Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 2065 (1954).
19. Müller G. T. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **53**, 642 (1957).
20. Vitagliano V., Lyons P. A., J. Am. chem Soc, **78**, 4538 (1956).
21. Weissberger A., «Physical Methods of Organic Chemistry», Vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York, (1945).
22. Jones G. et al., J. Am. chem. Soc., **55**, 624 (1933).

22a. Jones G. et al., **55**, 4124 (1933); **57**, 4124 (1935); **58**, 619, 2558 (1936); **59**, 484 (1937); **62**, 335, 338 (1940).

23. Swindells J. F., Coe J. R., Godfrey T. B., J. Res. nat, Bur. Stand., **48**, 1 (1952).

24. Bingham E. C., Jackson R. F., Bull. U. S. Bur. Stand., **14**, 59 (1919).
25. Thorpe T. E., Rodger J. W., Phil. Trans., **A185**, 397 (1894).
26. Falkenhagen H., Dole M., Phys. Z., **30**, 611 (1929); Falkenhagen H., Vernon E. L., Phys. Z., **33**, 140 (1932); Phil. Mag., (7) **14**, 537 (1932); Falkenhagen H., Kelbg G., Z. Elektrochem., **56**, 834 (1952); см. также Pitts E., Proc. Roy. Soc., **217A**, 43 (1953).
27. Jones G., Dole M., J. Am. chem. Soc., **51**, 2950 (1929).
28. Kaminsky M., Z. phys. Chem. Frankfurt, **8**, 173 (1956).
29. Cox W. M., Wolfenden J. H., Proc. Roy. Soc., **145A**, 475 (1934).
30. Gurney R. W., «Ionic Processes in Solution» McGraw-Hill, New York, (1954), p. 162, имеется русский перевод первого издания.
31. Einstein A., Ann. Phys., **19**, 289 (1906).
32. Vand V., J. phys. Chem., **52**, 277 (1948).
33. Gosting L. J., Morris M. S., J. Am. chem. Soc., **71**, 1998 (1949).
34. Stokes R. H., Stokes J. M., J. phys. Chem., **60**, 217 (1956); **62**, 497 (1958).
35. Steel B. J., Stokes R. H., J. phys. Chem., **62**, 450 (1958).
35a. Steel B. J., Stokes R. H., Stokes J. M., J. phys. Chem., **62**, 1514 (1958).
36. Wang J. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 4755 (1954).
37. Fricke H., Phys. Rev., **24**, 575 (1924); J. phys. Chem., **57**, 934 (1953).
38. Broersma S., J. chem. Phys., **28**, 1158 (1958).
39. Stokes R H., Woolf L. A., Mills R., J. phys. Chem., **61**, 1634 (1957).
40. Hartley G. S., Crank J., Trans. Faraday Soc., **45**, 801 (1949).
41. Partington J. R., Hudson R. F., Bagnall K. W., Nature, **169**, 583 (1952).
42. Wang J. H., Robinson C. V., Edelmann I. S., J. Am. chem. Soc., **75**, 466 (1953).
43. Margenau H., Murphy G. M., «The Mathematics of Physics and Chemistry», p. 456; D. van Nostrand & Co., Inc., New York 1943.
44. Agar J. N., Private communication (1950).
45. Hall J. R., Wishaw, B. F., Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **75**, 1556 (1953); Lyons P. A., Riley J. F., J. Amer. chem. Soc., **76**, 5216 (1954).
46. Gosting L., Harned H. S., J. Am. chem. Soc., **73**, 159 (1951).
47. Rayleigh I. W., Phil. Mag. (5), **34**, 481 (1892).
48. Bruggeman D., Ann. Physik Lpz. (5), **24**, 636 (1935).
49. Böttcher C. I. F., Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, **64**, 47 (1945).
50. El Sabeh S. H., Hasted J. B., Proc. Phys. Soc., **66B**, 611 (1953).
51. Mills R., J. phys. Chem., **61**, 1258 (1957).
52. Mills R., частное сообщение (1958); J. Am. chem. Soc., **77**, 6116 (1955).
53. Mills R., J. phys. Chem., **61**, 1631 (1957).
54. Woolf L. A., Thesis, University of New England (1958).

Глава 12

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Понятие слабой кислоты возникло на заре развития физической химии, когда заметили, что очень большое число кислот, в основном органических, подчиняется правилу, к которому пришел Оствальд, применяя закон действующих масс $\alpha^2 c/(1-\alpha) = K$ к полученному им обширному экспериментальному материалу по электропроводности кислот. Для так называемых сильных кислот концентрации ионов, полученные из величины электропроводности при использовании соотношения $\alpha = \Lambda/\Lambda^0$, приводят к величинам «константы» диссоциации, которые заметно изменяются с разбавлением. Это одна из «аномалий сильных электролитов». Были предприняты многочисленные попытки обойти закон действующих масс и сохранить ионную теорию, прежде чем стало понятно, что силы межионного взаимодействия играют важную роль в растворах сильных электролитов и, действительно, вполне могут быть привлечены для объяснения этой аномалии.

Однако межионным взаимодействием нельзя пренебречь даже в случае слабых кислот. Это взаимодействие сказывается в двух направлениях. Возьмем пример из серии измерений, которые позже обсудим более подробно. Удельная электропроводность 0,02 н. уксусной кислоты при 25° равна 0,00023132, что находится в заметном противоречии с величиной для раствора соляной кислоты той же концентрации, для которого $K_{sp} = 0{,}0091448$. Как обычно, эквивалентную электропроводность уксусной кислоты получим умножением удельной электропроводности на величину 1000/0,02, что дает 11,566. Из других измерений известно, что эквивалентная электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разбавлении $\Lambda^0 = 390{,}71$, следовательно, если *сумма эквивалентных электропроводностей иона водорода и ацетат-иона одна и та же при всех концентрациях*, концентрация каждого из этих ионов

$$c_{\mathrm{H}^+} = c_{\mathrm{CH_3COO}^-} = \frac{1000 K_{sp}}{\Lambda^0} = 0{,}000592 \text{ моль} \cdot л^{-1}$$

и только часть молекул уксусной кислоты диссоциирована ($\alpha=0{,}0296$).

Применяя закон действующих масс, получим

$$K=\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}=1{,}806\cdot 10^{-5}.$$

В этом рассуждении допущены две ошибки. Прежде всего эквивалентная электропроводность при концентрации иона αc (примерно 0,000592 н.) не равна 390,71; она несколько меньше, так как силы межионного взаимодействия уменьшают ее по сравнению с предельной величиной при бесконечном разбавлении. Позже будет показано, что она равна 387,16, следовательно, $\alpha=0{,}02987$ и $K=1{,}840\cdot 10^{-5}$.

Другая ошибка, связанная с проявлением межионного взаимодействия, может быть учтена введением коэффициентов активности в константу диссоциации:

$$K=\frac{y_{\mathrm{H}^+}\, y_{\mathrm{A}^-}\alpha^2 c}{y_{\mathrm{HA}}\,(1-\alpha)}.$$

Позже мы получим для $y_{\mathrm{H}^+} y_{\mathrm{A}^-}/y_{\mathrm{HA}}$ величину примерно 0,946, что дает $K=1{,}740\cdot 10^{-5}$.

Эти две поправки действуют в противоположных направлениях; хотя они незначительны по величине, они вносят в константу диссоциации изменения, лежащие далеко за пределами очень малых ошибок эксперимента в лучших измерениях.

Мы видим, следовательно, что метод Оствальда остается справедливым благодаря тому, что ионная сила раствора слабой кислоты очень мала, и поэтому мало межионное взаимодействие. Заметные по величине силы межионного взаимодействия играют существенную роль в растворах сильной кислоты, что ведет к неподчинению их закону действующих масс, — так называемая «аномалия сильных электролитов».

Положение еще менее благоприятно, если попытаться определить константу диссоциации, используя обычное сочетание водородного (или хингидронного) электрода в буферном растворе частично нейтрализованной кислоты с каломельным электродом, применяя «солевой мостик»: нельзя быть уверенным, что влияние диффузионного потенциала между солевым мостиком и раствором устранено. Кроме того, поскольку обычно пользуются достаточно высокими концентрациями кислоты-буфера, заметную роль начинают играть коэффициенты активности.

В настоящее время принято отказываться от гальванических цепей с жидкостными соединениями и подбирать такие сочетания, которые в принципе представляют собой концентрационные цепи без переноса. Однако этим не следует увлекаться и забывать о возможности использовать ячейки с жидкостными соединениями, если хотят получить результаты не очень высокой степени точности. Такие ячейки легко изготовить, на них можно быстро получить результаты. Они позволяют получить величину константы в приближении, достаточном для многих целей. Если же хотят получить результаты наивысшей точности, то следует выбрать ячейку без жидкостного соединения.

Об усовершенствовании методики определения констант диссоциации можно прочитать в двух классических работах, касающихся этого вопроса, причем в одной из них [1] применяли метод электродвижущих сил, а в другой [2] — метод электропроводности.

Константы диссоциации, полученные из измерений электропроводности

Мак-Иннес и Шедловский накопили большой опыт в измерениях электропроводности неассоциированных электролитов. Затем они измерили электропроводность уксусной кислоты при 25° в области концентраций от $c=0{,}00003$ до $c=0{,}2$. Из-за неполной диссоциации этого электролита $\Lambda^0_{CH_3COOH}$ нельзя определить прямой экстраполяцией этих данных. Вместо этого эту величину определяли как $\lambda^0_{H^+}+\lambda^0_{CH_3COO^-}$, причем последние значения находили, применяя закон Кольрауша к известным предельным электропроводностям сильных электролитов: соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия. Затем было получено первое приближение для степени диссоциации уксусной кислоты по формуле $\alpha = \Lambda/\Lambda^0$. Приближенный характер этого соотношения виден из того факта, что в действительности, хотя концентрация ионов в растворе αc и мала, однако не равна нулю; точным является соотношение $\alpha=\Lambda/\Lambda_i$, где Λ_i — эквивалентная электропроводность гипотетического полностью диссоциированного раствора уксусной кислоты при концентрации αc. Мак-Иннес и Шедловский определили Λ_i, комбинируя эмпирические уравнения для электропроводности сильных электролитов (соляная кислота, хлорид натрия и ацетат натрия), и получили среднее приближение для α и новую величину αc; эти последовательные приближения для α быстро сходятся. Затем авторы вычислили константу диссоциации

K_a по формуле $K_a = \frac{\alpha^2 y_{\pm}^2 c}{1-\alpha}$, используя для коэффициентов активности величины, полученные из предельного закона Дебая — Хюккеля при концентрации αc. Более совершенная теория электропроводности, известная в настоящее время, несколько упрощает расчет Λ_i. Проиллюстрируем этот простой расчет на экспериментальных данных Мак-Иннеса и Шедловского.

Для Λ_i воспользуемся уравнением (7.36) в виде

$$\Lambda_i = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2)\sqrt{\alpha c}/(1 + Ba\sqrt{\alpha c}).$$

Так как истинные ионные концентрации очень малы ($\alpha c < 0{,}002$), величина Λ_i не сильно зависит от выбора величины a, и можно принять величину a равной 4 Å. Коэффициент активности $y_{\pm}$ для ионной концентрации αc можно вычислить аналогично по формуле Дебая — Хюккеля:

$$\lg y_{\pm} \approx \lg f_{\pm} = -A\sqrt{\alpha c}/(1 + Ba\sqrt{\alpha c})$$

также с $a = 4$ Å.

Таблица 12.1

Вычисление константы диссоциации уксусной кислоты при 25°

c	$\Lambda_{набл}$	$\Lambda/\Lambda^0 \approx \alpha$	Λ_i	$\Lambda/\Lambda_i = \alpha$	$-2\lg f_{\pm}$	$K_a \cdot 10^5$
0,00002801	210,38	0,5384	390,13	0,5393	0,0039	1,753
0,00011135	127,75	0,3270	389,81	0,3277	0,0061	1,754
0,0002184•	96,493	0,2470	389,62	0,2477	0,0074	1,752
0,0010283	48,146	0,1232	389,05	0,12375	0,0113	1,751
0,002414	32,217	0,0825	388,63	0,08290	0,0141	1,752
0,005912	20,962	0,0537	388,10	0,05401	0,0178	1,750
0,02	11,566	0,0296	387,16	0,02987	0,0241	1,740
0,05	7,358	0,0188	386,27	0,01905	0,0302	1,726
0,1	5,201	0,0133	385,46	0,013493	0,0357	1,700
0,2	3,651	0,0093	384,54	0,009494	0,0420	1,653

В табл. 12.1 показаны основные стадии расчета для некоторых из концентраций, изученных Мак-Иннесом и Шедловским. Из таблицы следует, что измерения при концентрациях, меньших чем $c = 0{,}006$, дают величины K_a, постоянные в пределах ошибки опыта, и можно принять $K = 1{,}752 \cdot 10^{-5}$. Однако результаты при более высоких концентрациях обнаруживают тенденцию к небольшому уменьшению K_a с ростом концентрации. Вероятно, это вызвано тем, что не учитывается коэффициент активности недиссоциированных молекул, использовано $f_{\pm}$ вместо $y_{\pm}$, не учитывается возможное влияние изменения вязкости на электропроводность раствора, а также димеризация кислоты [3]. По-видимому, все эти эффекты зависят от концентрации приблизительно линейно, поэтому, если нанести на график в зависимости от концентрации величины $\lg K_a$ последнего столбца табл. 12.1, то экстраполяция позволит исключить эти эффекты. Такая обработка результатов приводит к значениям $K_a = 1{,}753 \cdot 10^{-5}$. Так как в качестве единицы концентрации использовали молярность, то это — константа диссоциации в молярной шкале. В моляльной шкале в соответствии с уравнением (2.42) константа диссоциации равна $1{,}758 \cdot 10^{-5}$.

Константы диссоциации, полученные из измерений электродвижущих сил

Преимущество метода электродвижущих сил заключается в его большей экспериментальной простоте, что определяется в основном характером гальванической цепи

$$H_2 \,|\, HA,\ NaA,\ XY \,|\, X,$$

где HA — слабая кислота, а X — электрод, обратимый по отношению к одному из ионов электролита XY, ионная концентрация которого известна, т. е. обычно XY и HY должны быть сильными электролитами. Так как гальваническая цепь

$$H_2 \,|\, HCl \,|\, AgCl,\ Ag$$

хорошо изучена, то естественно начать изучение слабых кислот с изучения цепи

$$H_2 \,|\, HA\,(m),\ NaA\,(m'),\ NaCl\,(m'') \,|\, AgCl,\ Ag.$$

Здесь существенно, что ячейка содержит ионы водорода из слабой кислоты и ионы хлора из хлорида натрия и два электрода, обратимые по отношению к этим ионам. Следовательно, электродвижущая сила этой цепи равна

$$E = E^0 - k \lg \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-} m_{H^+} m_{Cl^-}. \qquad (12.1)$$

Введем теперь закон действующих масс:

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-} m_{H^+} m_{A^-}}{\gamma_{HA} m_{HA}}, \qquad (12.2)$$

где γ_{HA} — коэффициент активности недиссоциированной части слабой кислоты, а *не* произведение ионных коэффициентов активности $\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}$.

Уравнения (12.1) и (12.2) дают

$$E - E^0 + k\lg\frac{m_{Cl^-}m_{HA}}{m_{A^-}} = -k\lg\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}}\gamma_{HA}K_a.$$

Так как $m_{Cl^-} = m''$, $m_{A^-} = m' + m_{H^+}$, $m_{HA} = m - m_{H^+}$, то, если только кислота не является слишком сильной, $m_{A^-} \approx m'$ и $m_{HA} \approx m$, и

$$E - E^0 + k\lg\frac{mm''}{m'} = -k\lg K_a - k\lg\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}}\gamma_{HA}. \quad (12.3)$$

Если взять пример из статьи Харнеда и Элерса при $m = 0{,}04922$, $m' = 0{,}04737$, $m'' = 0{,}05042$, $E = 0{,}57977$ при 25° и $E^0 = 0{,}22239$, то отсюда левая часть уравнения, приведенного выше, равна 0,28164 *в* и, в первом приближении $K_a = 1{,}729 \cdot 10^{-5}$. Из измерений с такой гальванической цепью с различными концентрациями компонентов получаются величины $\lg K_a$, без учета члена, содержащего коэффициенты активности. Если отложить их на графике в зависимости от общей ионной силы, то экстраполяция кривой на нулевую концентрацию дает предельную величину $\lg K_a$. Для уксусной кислоты при 25° Харнед и Элерс нашли $K_a = 1{,}754 \cdot 10^{-5}$, что очень хорошо согласуется с результатом Мак-Иннеса и Шедловского.

Преимущество метода заключается в его простоте и скорости; нетрудно расширить область эксперимента и на некоторый температурный интервал, например измеряя потенциал через каждые 5° от 25 до 60°, затем до 0° с тем же шагом в 5° и снова вернуться к 25°, с тройной проверкой точки при 25°. Имеются некоторые основания предполагать, что электроды лучше всего работают в температурном интервале от 0—40°. Если нужно получить очень точные результаты, то можно провести измерения в той же ячейке с соляной кислотой в качестве электролита и получить новую величину E^0, что позволяет устранить небольшую погрешность, обусловленную методом приготовления электродов. Если кислота восстанавливается водородом (например, хлоруксусная), то можно пользоваться хингидронным электродом [4].

Более правильно не приравнивать m_{A^-} к m', m_{HA} к m, а принимать $m_{A^-} = (m' + m_{H^+})$ и $m_{HA} = (m - m_{H^+})$, причем m_{H^+} рассчитывается из $m_{H^+} \approx K_a \dfrac{m}{m'}$ или из $E \approx E_0 - k\lg m_{H^+}m''$. Для более сильных кислот, таких, как муравьиная, необходим ряд последовательных приближений. Для кислот с еще более низким рK трудность расчета m_{H^+} значительно увеличивается, на что указали Бейтс [5] и Е. Кинг и Г. Кинг [6]. Например, аминосульфоновая кислота имеет рK = 0,988 при 25°, и приближение для m_{H^+} неудовлетворительно. Эту величину можно рассчитать из данных по э. д. с., если $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ можно рассчитать по уравнению Дебая — Хюккеля с конечным значением a. К сожалению, величина рK, полученная экстраполяцией, зависит от выбранной величины a, например рK=0,988, если a=3,85 Å и рK=1,084, если a=6,00 Å, а критерий для выбора правильной величины a на основании данных по э. д. с. отсутствует. Однако были выполнены измерения электропроводности аминосульфоновой кислоты и, как уже мы видели раньше, для расчета константы диссоциации и в этом случае необходимо учитывать член, содержащий коэффициенты активности. Получающаяся величина рK для аминосульфоновой кислоты зависит от выбранной величины a, но в этом методе увеличение a снижает кажущуюся величину рK, в то время как для метода э. д. с. справедлива обратная зависимость. Е. Кинг и Г. Кинг заметили, что оба метода дают при экстраполяции одно и то же значение рK (0,988), если принять a = 3,85 Å в обоих расчетах. Величину 0,988 они и приняли за наиболее вероятную величину рK, хотя и отмечали, что совпадение могло быть случайным, так как величина a в одном методе относится к ионам аминосульфоновой кислоты, а в другом методе к ионам той же кислоты и хлорида натрия.

В случае очень слабой кислоты, например борной [8], следует учитывать гидролиз

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-.$$

Теперь $m_{HA} = m + m_{OH^-}$ и $m_{A^-} = m' - m_{OH^-}$ и m_{OH^-} получают из приближения $m_{OH^-} = \frac{K_w m'}{K_a m}$. В случае многоосновной кислоты, например фосфорной, на ее второй ступени диссоциации [9] член уравнения (12.3), содержащий коэффициенты активности, уже больше не мал. Теперь получим член $k \lg \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}\gamma_{H_2PO_4^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{HPO_4^{2-}}}$, в котором можно использовать приближение Дебая — Хюккеля: $-\lg\gamma \approx Az^2\sqrt{I}$, или даже расширенное уравнение Дебая — Хюккеля (9.11) для каждого ионного коэффициента активности. Хотя эти тонкости и оказывают влияние на расчеты, принцип этого метода исключительно прост. Следует отметить, что для определения первой константы диссоциации угольной кислоты [10] необходимо применять специальную технику эксперимента, так как нужно поддерживать постоянное отношение H_2—CO_2 в газе около «водородного» электрода. В случае аминокислот [11] дело обстоит просто, если рассматривать их как двухосновные кислоты, являющиеся производными от $\overset{+}{N}H_3 \cdot R \circ COOH$. Интересная проблема возникает в том случае, если константы диссоциации многоосновной кислоты не сильно различаются между собой, так что в процессе нейтрализации могут присутствовать в значительных количествах молекулы кислоты и образующиеся из них различные ионы. Этот эффект играет значительную роль в случае лимонной кислоты, что исследовал Бейтс [12].

Метод электродвижущих сил применяли к ряду слабых кислот, часто в некотором температурном интервале и с использованием смешанных растворителей. Приложение 12.1 иллюстрирует объем этих работ. В нем собраны последние данные, относящиеся к температуре 25°, а также численные значения параметров уравнений, показывающих изменения констант диссоциации с температурой в интервале от 0 до 50 или 60°. За небольшим исключением, величины, приведенные в этом приложении, были получены одним из двух описанных выше методов — кондуктометрическим или потенциометрическим, с соответствующим учетом сил межионного взаимодействия.

Применение этого метода к слабому основанию не содержит в себе ничего существенно нового, так как основание, такое, как аммиак, связано с ионом аммония как с сопряженной кислотой

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+,$$

имеющей константу диссоциации

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{NH_3} m_{H^+} m_{NH_3}}{\gamma_{NH_4^+} m_{NH_4^+}},$$

тогда как если диссоциацию рассматривать как диссоциацию основания, то

$$K_b = K_w/K_a.$$

Гальваническая цепь

$$H_2 \mid NH_4OH\,(m),\ NH_4Cl\,(m') \mid AgCl,\ Ag,$$

в которой ионы водорода образуются из растворителя и находятся в равновесии с гидроксильными ионами основания, дает хорошие результаты, если производить предварительное соответствующее насыщение струи водорода для предотвращения потерь аммиака из ячейки и если вводить поправку на растворимость хлорида серебра в аммиачном растворе, для чего нужно знать константу нестойкости аммиаката $Ag(NH_3)_2^+$; гидролиз иона аммония также требует введения поправки. Кроме того, нужно располагать данными о довольно значительной упругости пара аммиака, если желательно рассматривать электродвижущие силы при давлении водорода, равном единице. С учетом этих обстоятельств надежные значения электродвижущих сил можно получить в температурном интервале 0—50°. Бейтс и Пинчинг [13] нашли, что $K_b = 1{,}77 \cdot 10^{-5}$ п и 25°. Для уменьшения поправки, обусловленной растворимостью материала электрода, Оуэн [14] применял электроды серебро — иодид серебра и нашел $K_b = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$. Другим методом, устраняющим трудности, вызванные летучестью основания и растворением материала электрода, является метод «частичного гидролиза» [15]. Для гальванической цепи

$$H_2 \mid NH_4A\,(m),\ NaCl \mid AgCl,\ Ag,$$

где NH_4A — аммонийная соль слабой кислоты с константой диссоциации K_a, в связи с наличием равновесия между различными частицами в этом растворе справедливы четыре уравнения

$$\left.\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{H^+} m_{NH_3}}{\gamma_{NH_4^+} m_{NH_4^+}} = \frac{a_{H^+}}{\gamma_{NH_4^+}} \cdot \frac{\alpha_1}{1-\alpha_1}, \\ K_a &= \frac{a_{H^+} \gamma_{A^-} m_{A^-}}{m_{HA}} = a_{H^+} \gamma_{A^-} \cdot \frac{1-\alpha_2}{\alpha_2}, \\ m &= m_{NH_3} + m_{NH_4^+} = m_{HA} + m_{A^-}, \end{aligned}\right\} \qquad (12.3a)$$

$$m_{H^+} + m_{NH_4^+} = m_{OH^-} + m_{A^-} \quad \text{(условие электронейтральности)}.$$

Из последнего уравнения видно, что $m_{NH_4^+} = m_{A^-}$ только в случае нейтрального раствора; если же, как в данном случае, раствор щелочной, то $m_{NH_4^+}$ несколько больше, чем m_{A^-}

$$(\alpha_2 - \alpha_1)\,m = m_{OH^-}. \qquad (12.3b)$$

Из этих четырех уравнений с достаточно хорошим приближением следует

$$K_a K_A = a_{H^+}^2$$

или, более точно,

$$K_a K_A = a^2_{H^+} \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1},$$

откуда

$$\frac{1}{2}(pK_a + pK_A) = (E-E^0)/k + \lg m_{Cl^-} + \lg \gamma_{Cl^-} - \frac{1}{2}\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}.$$

Так как последний член имеет величину порядка 0,001, то α_2 можно приблизительно рассчитать по уравнению (12.3a), α_1 — из (12.3b). Желательно, чтобы α_2 было больше 0,1 для обеспечения достаточной буферной емкости; однако, если степень гидролиза слишком велика, материал электрода становится растворимым. Поэтому pK_a и pK_A должны отличаться меньше чем на 2 единицы. Первые опыты были проведены с основанием три(оксиметил)аминометаном $(CH_2OH)_3CNH_2$ с добавлением эквимолярного количества *п*-фенолсульфоната калия. Измерения также проводили с более обычной гальванической цепью

$$H_2 | MOH, MCl | AgCl, Ag.$$

Константы диссоциации, полученные обоими методами, совпадают, что подтверждает применимость метода «частичного гидролиза». Последующие измерения дали $K_b = 1{,}77 \cdot 10^{-5}$ для аммиака при 25°.

Спектрофотометрический метод

Константы диссоциации можно также определить колориметрическим способом или измерением спектров в ультрафиолетовой области. На рис. 12.1 показан ультрафиолетовый спектр поглощения *п*-нитрофенола [16] в ряде буферных растворов. По мере того как pH падает, поглощение в области 3170 Å становится все более ярко выраженным, в то время как при 4070 Å поглощение, значительное в щелочной области, падает до нуля в кислых растворах. Это наводит на мысль, что поглощение при 3170 Å вызвано незаряженными молекулами *п*-нитрофенола, а при 4070 Å — отрицательно заряженными анионами, причем при 3500 Å наблюдается точка, где поглощение не зависит от pH, т. е. точка, где коэффициенты поглощения частиц обоих видов равны, и эти частицы можно смешивать в любых отношениях (при постоянной общей моляльности) без изменения поглощения света. В этой точке раствор имеет одинаковую оптическую плотность при любом pH. Справа и слева от этой точки оптическая плотность зависит от pH и

$$D = \varepsilon_{HR} c_{HR} l + \varepsilon_{R^-} c_{R^-} l,$$

где D — наблюдаемая оптическая плотность, ε_{HR} и ε_{R^-} — коэффициенты поглощения, c_{HR} и c_{R^-} — концентрации и l — длина ячейки.

Или

$$D = D_1(1-\alpha) + D_2\alpha,$$

где D_1, D_2 и D — оптическая плотность трех растворов с одинаковой общей концентрацией кислоты, измеренная в ячейках

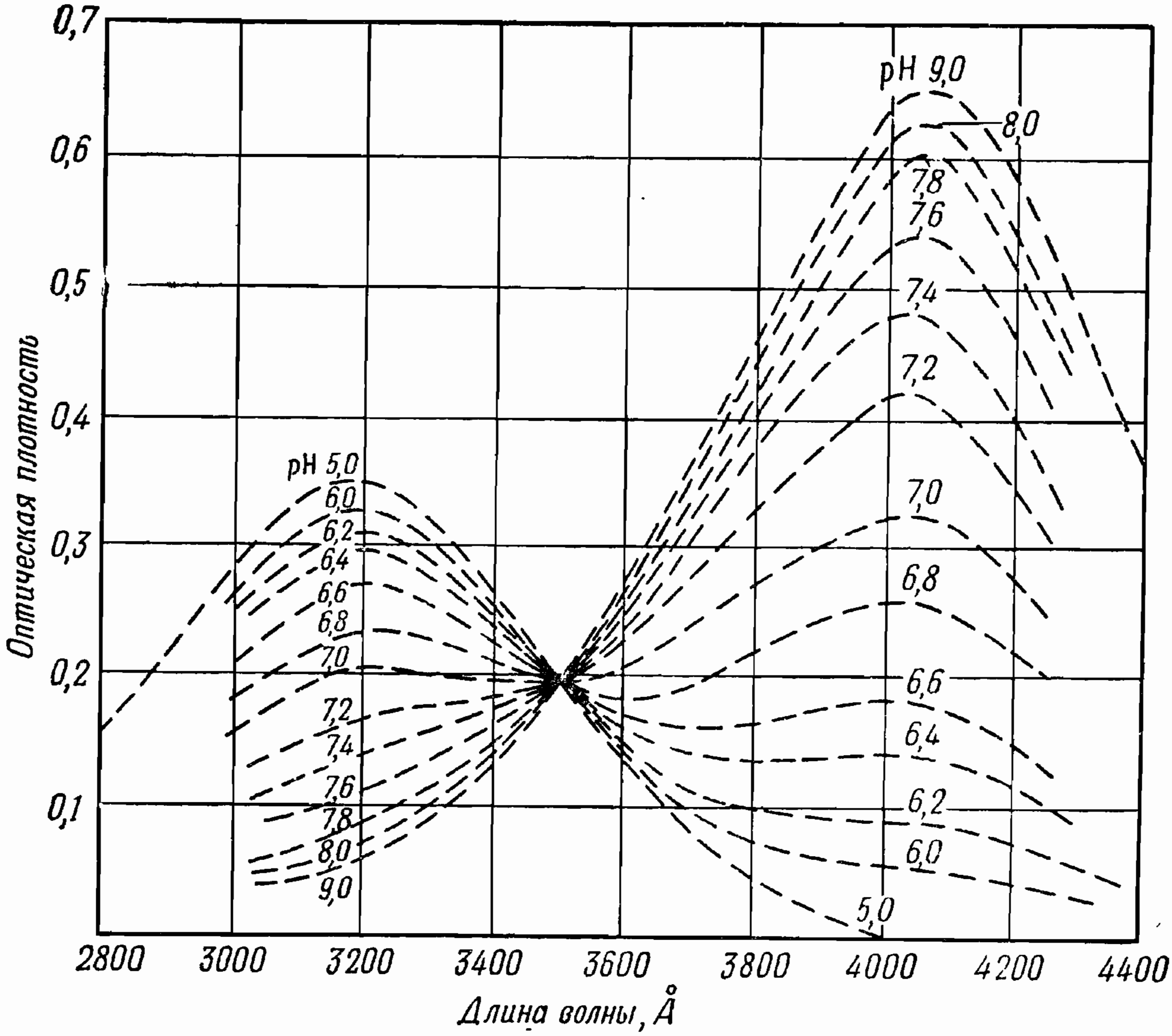


Рис. 12.1. Спектры поглощения *п*-нитрофенола в буферных растворах с различными значениями pH. Концентрация *п*-нитрофенола 0,000036 н. (из работы Биггса [16]).

одинаковой длины. D_1 относится к раствору с низким pH, D_2 — к раствору с высоким pH и D — к раствору с промежуточным pH, в котором доля α кислоты находится в ионизированной форме. Константу диссоциации кислоты можно представить тогда уравнением

$$pK = pH - \lg\frac{\alpha}{1-\alpha} - \lg\gamma_{R^-},$$

где $pH \equiv -\lg \gamma_{H^+} m_{H^+}$ относится к стандартному буферу, в котором растворяли кислоту для измерения D. Буфер следует выбирать так, чтобы его pH был примерно равен pK кислоты. Коэффициент активности рассчитывают по уравнению Дейвиса (9.13), хотя было показано, что лучше использовать значение коэффициента линейного члена, равное 0,2. Это может быть вызвано тем, что метод применяли (до сих пор) к органическим кислотам, анионы которых больше, чем анионы более простых электролитов, что требует большего значения a;

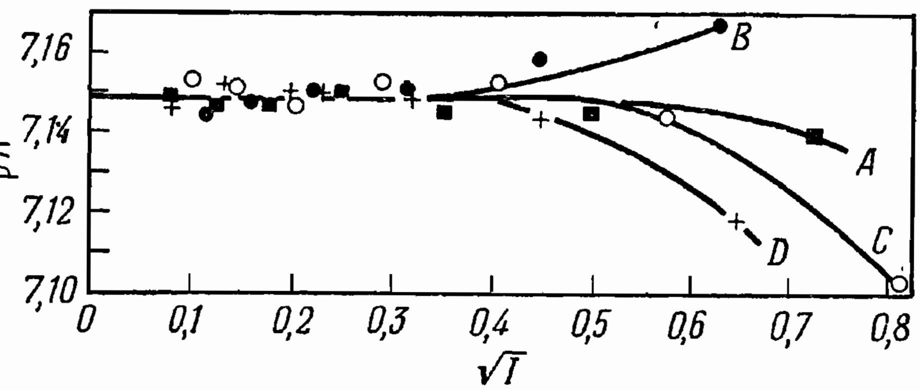


Рис. 12.2. Константа диссоциации n-нитрофенола, полученная из измерений в четырех буферных смесях (из работы Робинсона и Биггса [17]).

A $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 : NaCl = 1 : 0,9819 : 1$; B $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 : NaCl = 1 : 0,6376 : 1$; C $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 : NaCl = 1 : 1,529 : 1$; D $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 = 1 : 1$.

в уравнении Дейвиса $a = 3$ Å, и различие можно компенсировать увеличением коэффициента линейного члена. Величина pK, полученная по этому методу, не должна зависеть от природы буферной смеси, по крайней мере в той области концентраций, в которой можно считать справедливыми допущения, связанные с членом, содержащим коэффициенты активности. Из рис. 12.2 следует, что по отношению к n-нитрофенолу [17] это справедливо в четырех буферных растворах с общей ионной силой до 0,1 и что с достоверностью можно принять pK = $7{,}14_9$ при 25°.

Двухосновные кислоты

Константы диссоциации также можно определить путем потенциометрического титрования: нет необходимости описывать этот метод подробно, так как он описан в другой работе [18], но следует дать общую формулу для активности иона водорода в растворе многоосновной кислоты при титровании щелочью. Предположим, что n-основная кислота диссоциирует в n стадий

$$H_nA \longrightarrow H_{n-1}A \longrightarrow H_{n-2}A \longrightarrow \ldots \longrightarrow HA \longrightarrow A,$$

теряя на каждой стадии по одному иону водорода. Пусть $(n+1)$ видов частиц имеют отрицательные заряды p, q, r... z. Тогда, если H_nA — лимонная кислота, то $n=3$, $p=0$, $q=1$, $r=2$, $s=3$. H_nA не обязательно является нейтральной молекулой. Для катиона $NH_3^+ \cdot NH_3^+$ $n=2$, $p=-2$, $q=-1$, $r=0$, а для иона $NH_3^+CH_2COOH$ $n=2$, $p=-1$, $q=0$, $r=1$. В любом случае справедливы n уравнений вида

$$[H_{n-1}A] = \frac{K_1}{a_{H^+}} \frac{\gamma_p}{\gamma_q} [H_nA],$$

$$[H_{n-2}A] = \frac{K_2}{a_{H^+}} \frac{\gamma_q}{\gamma_r} [H_{n-1}A] = \frac{K_1K_2}{a_{H^+}^2} \frac{\gamma_p}{\gamma_r} [H_nA],$$

. . . .

$$[A] = \frac{K_n}{a_{H^+}} \frac{\gamma_{z-1}}{\gamma_z} [HA] = \frac{K_1K_2 \ldots K_n}{a_{H^+}^n} \frac{\gamma_p}{\gamma_z} [H_nA],$$

где квадратные скобки обозначают концентрацию, а коэффициенты активности имеют индексы, указывающие на заряд соответствующих частиц. Общая концентрация кислоты

$$c = [H_nA] + [H_{n-1}A] + \ldots + [A],$$

и условие электронейтральности дает

$$[H^+] + xc = p[H_nA] + q[H_{n-1}A] + \ldots + z[A] + [HO^-] - pc,$$

где xc — концентрация катионов щелочного металла, являющаяся результатом добавления щелочи во время титрования. Если H_nA — нейтральная молекула, то $p=0$; если это положительно заряженная кислота, такая, как ион $NH_3^+NH_3^+$, то p имеет отрицательное значение и последний член pc относится к аниону, например к иону хлора, которому должен соответствовать какой-либо положительный ион. После исключения из этих уравнений членов, содержащих концентрацию, получим

$$Z(K_1K_2 \ldots K_n) + \ldots + Ra_{H^+}^{n-2}K_1K_2 + Qa_{H^+}^{n-1}K_1 = Pa_{H^+}^n,$$

где

$$P = \{xc + [H^+] - [OH^-]\}/\gamma_p,$$

$$Q = \{(1-x)c - [H^+] + [OH^-]\}/\gamma_q,$$

$$R = \{(2-x)c - [H^+] + [OH^-]\}/\gamma_r,$$

. . . .

$$Z = \{(n-x)c - [H^+] + [OH^-]\}/\gamma_z.$$

Если $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пренебречь по сравнению с членами, содержащими c (что обычно бывает справедливо при $4<pH<9$), то это уравнение упрощается для одноосновной кислоты, например уксусной:

$$(1-x)K_1/\gamma_1 = xa_{H^+}/\gamma_0.$$

Для двухосновной кислоты оно имеет вид

$$(2-x)K_1K_2/\gamma_2 + (1-x)K_1a_{H^+}/\gamma_1 = xa^2_{H^+}/\gamma_0$$

или

$$K_1K_2 + \frac{1-x}{2-x}\,\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\,a_{H^+}K_1 = \frac{x}{2-x}\,\frac{\gamma_2}{\gamma_0}\,a^2_{H^+},$$

если предположить, что членами с $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пренебречь. Отсюда можно построить график $(1-x)\gamma_2a_{H^+}/\{(2-x)\gamma_1\}$ в зависимости от $x\gamma_2a^2_{H^+}/\{(2-x)\gamma_0\}$, и K_1 и K_1K_2 можно определить из наклона кривой и отрезка, отсекаемого на оси ординат. Этот метод был предложен Спикменом [19]. Кроме того, можно написать:

$$K_1 = xa^2_{H^+}/\{\gamma_0[(2-x)K_2/\gamma_2 + (1-x)a_{H^+}/\gamma_1]\},$$
$$K_2 = [xa^2_H/\gamma_0 - (1-x)K_1a_{H^+}/\gamma_1]/[(2-x)K_1/\gamma_2],$$

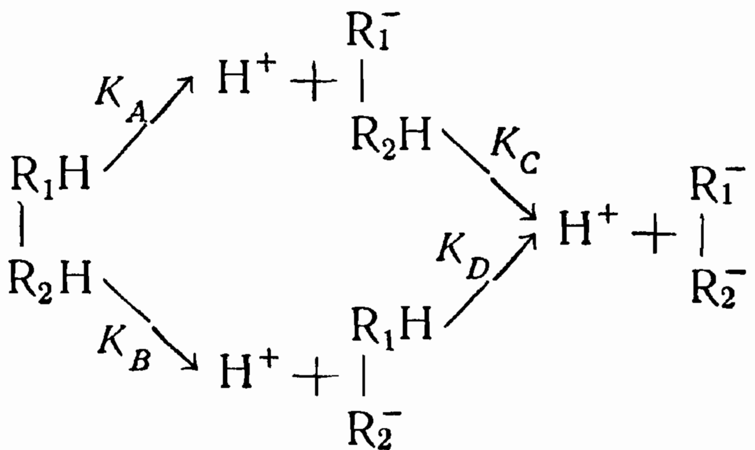
откуда K_1 и K_2 можно рассчитать методом последовательных приближений. Соответствующее уравнение для $\overset{+}{N}H_3 \cdot \overset{+}{N}H_3$ будет

$$(2-x)K_1K_2/\gamma_0 + (1-x)K_1a_{H^+}/\gamma_1 = xa^2_{H^+}/\gamma_2,$$

а для иона $\overset{+}{N}H_3CH_2COOH$

$$(2-x)K_1K_2/\gamma_1 + (1-x)K_1a_{H^+}/\gamma_0 = xa^2_{H^+}/\gamma_1.$$

Ионизация двухосновной кислоты происходит двумя путями:



Следует подчеркнуть, что четыре константы диссоциации нельзя определить прямыми экспериментальными методами. Экспериментально можно найти две константы диссоциации

$$K_1 = \frac{[H^+]\{[R_1^- \cdot R_2H] + [R_1H \cdot R_2^-]\}}{[R_1H \cdot R_2H]}$$

и

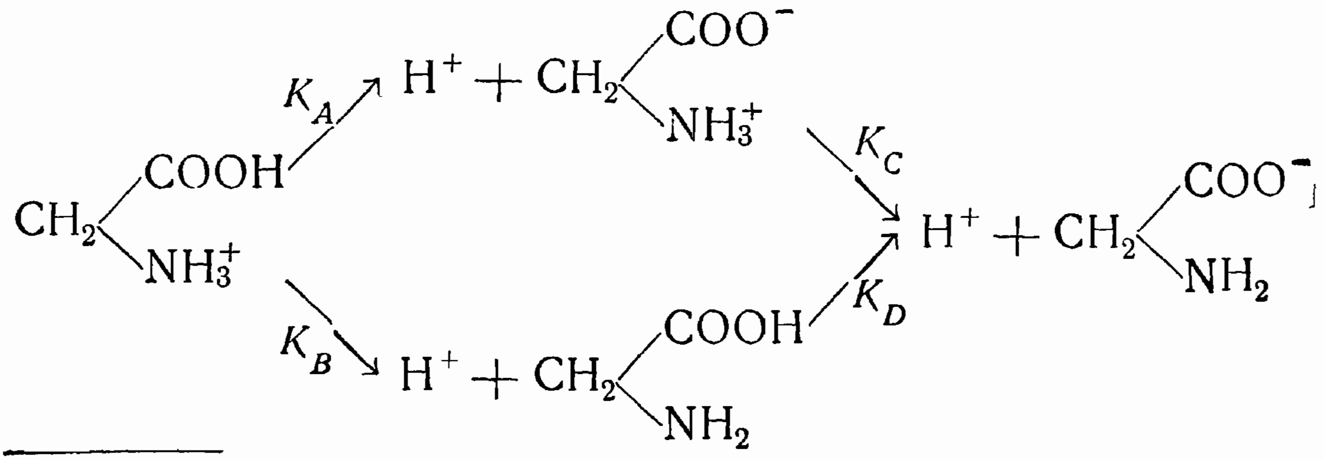
$$K_2 = \frac{[H^+][R_1^- \cdot R_2^-]}{[R_1^- \cdot R_2H] + [R_1H \cdot R_2^-]},$$

где квадратными скобками обозначены концентрации, а коэффициенты активности для простоты опущены. Ясно, что $K_1 = K_A + K_B$ и $1/K_2 = 1/K_C + 1/K_D$ и, так как разность свободных энергий между $(2H^+ + R_1^- \cdot R_2^-)$ и $R_1H \cdot R_2H$ не должна зависеть от природы промежуточного иона, то $K_A \cdot K_C = K_B \cdot K_D$.

Если кислота симметрична, то $R_1 = R_2$ (например, щавелевая кислота и ее гомологи), и $K_A = K_B$ и $K_C = K_D$, так что $K_1 = 2K_A$ и $K_2 = 1/2K_C$. Если отрицательный заряд в $R_1^- \cdot R_2H$-ионе находится так далеко от оставшегося атома водорода, что не оказывает влияния на вторичную диссоциацию, то можно считать K_A равной K_C, а K_B равной K_D. В этом предельном случае справедливо $K_1/K_2 = 4$*.

Однако влияние отрицательного заряда должно затруднять ионизацию второго водорода, так что $K_A > K_C$ и $K_B > K_D$, следовательно, $K_1/K_2 > 4$. Действительно, было найдено, что для азелаиновой кислоты $COOH(CH_2)_7COOH$ K_1 в 10 раз больше K_2, в то время как для щавелевой кислоты это соотношение равно 1000.

Кислота $R_1H \cdot R_2H$ не обязательно должна быть симметричной и незаряженной молекулой. В случае солянокислого глицина катион $NH_3^+ \cdot CH_2 \cdot COOH$ можно рассматривать как двухосновную кислоту и диссоциацию ее представить как



* Общая формула для n-основной кислоты:

$$K_1 = \frac{2n}{n-1} K_2 = \frac{3n}{n-2} K_3 = \frac{4n}{n-3} K_4 = \ \ldots$$

Частицы $CH_2\langle{}^{COO^-}_{NH_3^+}$ носят название цвиттер-ионов; в то время как их суммарный заряд равен нулю, эти ионы характеризуются большой полярностью, обладая дипольными моментами порядка 13 *дебай*, и их нельзя рассматривать как частицы с небольшим радиусом действия сил, хотя такое рассмотрение справедливо для нейтральной молекулы.

Как и раньше, $K_A K_C = K_B K_D$, однако уже нет оснований приравнивать K_A к K_B. Действительно, их значения обычно различаются на порядок. Относительные количества цвиттер-ионов и нейтральных молекул, сосуществующих в растворе, можно представить в виде

$$K_Z = \frac{[NH_3^+CH_2COO^-]}{[NH_2CH_2COOH]} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_D}{K_C},$$

причем следует отметить, что это соотношение не зависит от концентрации водородных ионов. Так как K_A не равно K_B, а K_C не равно K_D, то задача усложняется, в связи с чем приходится ввести еще одно допущение. Обычно принимают, что влияние карбоксильной группы на ионизацию группы NH_3^+ не изменяется при этерификации карбоксильной группы. Например, предполагают, что K_E для этилового эфира солянокислого глицина (величина, которую можно измерить непосредственно) равна K_B для самого солянокислого глицина (величина, недоступная прямому измерению). Другой метод [21] заключается в экстраполяции констант диссоциации этилового, пропилового и бутилового сложных эфиров; следует отметить, что в случае *п*-аминобензойной кислоты метиловый эфир выпадает из общей закономерности для сложных эфиров.

Используя допущение подобного рода, можно определить константы диссоциации аминокислоты и отсюда — долю присутствующих цвиттер-ионов [22]; в случае аминокислот, из которых образуются белки, первая диссоциация дает почти исключительно цвиттер-ионы, нейтральные молекулы практически отсутствуют; точнее, в случае глицина отношение цвиттер-ионов к нейтральным молекулам равно $2{,}6 \cdot 10^5$. Напротив, в случае аминобензойных кислот для *о*-, *м*- и *п*-изомеров доля цвиттер-ионов составляет 0,17, 0,70, и 0,12 соответственно.

Вернемся теперь к рассмотрению симметричной двухосновной кислоты. Бьеррум [23] установил, что отклонение отношения K_1/K_2 от теоретической величины, равной 4, можно объяснить, допуская, что в выражение для свободной энергии входит член, учитывающий электрическую работу диссоциации иона водорода при наличии влияния заряженной карбоксильной группы, удаленной на расстояние R. Эта работа равна $e^2/(\varepsilon R)$; вероятность нахождения иона водорода во второй карбоксильной группе увеличивается пропорционально $\exp\{e^2/(\varepsilon \boldsymbol{k} TR)\}$, а вторая константа диссоциации уменьшается пропорционально той же величине; следовательно, можно положить, что

$$\frac{K_1}{K_2} = 4\exp\left\{\frac{e^2}{\varepsilon \boldsymbol{k} TR}\right\}.$$

Аналогичное рассмотрение влияния полярного заместителя на константу диссоциации одноосновной кислоты было сделано Эйкеном [24]. Если μ — дипольный момент, а ζ — угол между направлением диполя и линией, соединяющей заряд с центром диполя, то уравнение, полученное Эйкеном, имеет вид

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp\left\{\frac{e\mu \cos \zeta}{\boldsymbol{k} TR^2}\right\}.$$

Гейн и Ингольд [25] определили константы диссоциации ряда двухосновных кислот от малоновой до азелаиновой. Для глутаровой кислоты и более высоких гомологов уравнение Бьеррума дает приемлемые величины R, но для малоновой и янтарной кислот значения R сильно занижены. Аналогично применение уравнения Эйкена к уксусной и хлоруксусной кислотам дает слишком малое расстояние между диполем и карбоксильной группой. Следовательно, данную теорию можно применять к длинным молекулам и нельзя применять к более коротким, более сферическим молекулам. Можно сказать, что эта теория применима лишь в случае, если электрические силы действуют в основном через растворитель и можно использовать в уравнении Бьеррума макроскопическую диэлектрическую постоянную растворителя.

Это рассуждение неприемлемо для более или менее сферических молекул. Кёрквуд и Вестхеймер [26] развили идеи Бьеррума. Они рассмотрели модель, в которой кислота занимает сферическую или эллиптическую полость в растворителе, причем эта полость имеет диэлектрическую постоянную, $\varepsilon=2$ (величина, характерная для жидких парафинов). Выведенные ими уравнения передают наблюдаемые константы диссоциации при использовании приемлемых предположений о размерах и конфигурации молекул.

Влияние растворителя на константу диссоциации

Добавление другой жидкости к воде обычно уменьшает диэлектрическую постоянную; например, водно-диоксановая смесь, содержащая 82% диоксана, имеет диэлектрическую постоянную всего лишь 9,5. Если эту смесь использовать вместо воды в качестве растворителя для слабой кислоты, то электростатические силы между катионами и анионами возрастают и создаются более благоприятные условия для образования ковалентных связей. Следовательно, уменьшение диэлектрической постоянной должно сопровождаться уменьшением константы диссоциации слабой кислоты, растворенной в этой смеси. Это предположение было подтверждено опытом. Приведем только один пример очень больших изменений: константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 25° равна $1{,}754 \cdot 10^{-5}$, а в 82%-ном диоксане — $3{,}1 \cdot 10^{-11}$. Естественно попытаться найти соотношение между диэлектрической постоянной и константой диссоциации, но предварительно следует рассмотреть изменения энергии, которые сопровождают перенос сильной кислоты из одного растворителя в другой.

Большое внимание было уделено свойствам соляной кислоты в различных растворителях (приложение 8.2) путем изучения гальванических цепей типа

$$H_2|HCl \text{ в } 20\%\text{-ном метаноле } |AgCl, Ag.$$

Применение такой ячейки дает не только сведения об изменениях энергии, сопровождающих перенос соляной кислоты из одного растворителя в другой, но и является необходимым предварительным этапом перед изучением слабых кислот в смешанных растворителях с использованием ячейки Харнеда — Элерса. Кроме того, позже мы увидим, что многие вопросы, касающиеся этой цепи, тесно связаны с проблемами гальванических цепей с небуферными растворами

$$H_2 \;|\text{Уксусная кислота в растворе хлорида натрия } |AgCl, Ag$$

Ранее электродвижущую силу цепи

$$H_2|HCl \text{ в воде как в растворителе } |AgCl, Ag$$

мы записывали в виде

$$E = E_m^0 - 2k \lg \gamma m,$$

за исключением того, что здесь мы ввели индекс m, чтобы подчеркнуть, что концентрация и коэффициент активности измерялись в моляльной шкале. Но нет никаких причин не пользоваться шкалой мольной доли, что дает некоторые теоретические преимущества, поскольку можно написать:

$$E = E_N^0 - 2k \lg fN_B.$$

Третья возможность:

$$E = E_c^0 - 2k \lg yc.$$

Следовательно, имеем три стандартные электродвижущие силы:

$$E_N^0 = \lim_{N \to 0} [E + 2k \lg N_B],$$

$$E_m^0 = \lim_{m \to 0} [E + 2k \lg m],$$

$$E_c^0 = \lim_{c \to 0} [E + 2k \lg c].$$

Из определений N_B, m и c следует, что

$$E_m^0 = E_N^0 + 2k \lg 1000/W_A,$$

$$E_c^0 = E_m^0 + 2k \lg d_0.$$

Аналогичные измерения можно провести для соляной кислоты в другом *чистом* растворителе, например метаноле; три величины E^0, конечно, отличаются от E^0 водных растворов; более того, все коэффициенты активности следовало бы измерять, приняв за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор в чистом метаноле.

Предположим далее, что соляную кислоту растворили в смеси 20% метанола и 80% воды. Любую из трех стандартных электродвижущих сил гальванической цепи можно определить двумя способами. Можно было бы пренебречь сложной природой растворителя и рассматривать его просто как среду, в которой растворили кислоту. При измерениях потенциалов для ряда концентраций кислоты получают стандартную электродвижущую силу

$$^sE = {}^sE_N^0 - 2k \lg {}_S^S f N_B$$

и

$$^sE_N^0 = \lim_{N_B \to 0} [^sE + 2k \lg N_B]. \tag{12.4}$$

Такую маловыигрышную запись применяют, чтобы подчеркнуть, что при измерениях в качестве среды используют смешанный растворитель и что коэффициент активности измеряют, принимая за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор в смешанном растворителе данного состава. Соответствующее уравнение для чистой воды как растворителя имеет вид

$$^{w}E = {}^{w}E_N^0 - 2k \lg {}^{W}_{W}fN_B.$$

Гальваническую цепь с 20% метанола следовало, однако, рассмотреть иным способом. Можно сказать, что эта цепь представляет собой не что иное, как цепь с водой в качестве растворителя, к которой добавили определенную порцию метанола. «Водная ячейка» изучена досконально, так почему не сохранить ${}^{w}E_N^0$? Мы имеем право так и сделать, написав

$$^{s}E = {}^{w}E_N^0 - 2k \lg {}^{S}_{W}fN_B.$$

Важнее всего отметить, что коэффициенты активности кислоты в смешанном растворителе в этом случае определяют, используя в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленный раствор в воде, а не в смешанном растворе. Теперь стандартную электродвижущую силу запишем

$$^{w}E_N^0 = \lim_{N_B \to 0} \left[{}^{s}E + 2k \lg N_B + 2k \lg {}^{S}_{W}f\right], \tag{12.5}$$

где последний член не исчезает при бесконечном разбавлении в смешанном растворителе. Действительно, из уравнений (12.4) и (12.5) видно, что

$$^{w}E_N^0 - {}^{s}E_N^0 = \lim_{N_B \to 0} 2k \lg {}^{S}_{W}f.$$

Так как стандартные электродвижущие силы и в воде и в смешанном растворителе можно определить экспериментальным путем, можно рассчитать $\lim\limits_{N_B \to 0} \lg {}^{S}_{W}f$. Каков смысл этой величины? Эта величина представляет собой коэффициент активности соляной кислоты при бесконечном разбавлении в 20%-ном растворе метанола, если в качестве стандартного состояния принят бесконечно разбавленный раствор в чистой воде. При бесконечном разбавлении в любой среде отсутствуют силы межионного взаимодействия. Поэтому измерение влияния переноса пары ионов из одного растворителя в другой при этих условиях включает в себя только взаимодействия ион — растворитель. Оуэн [27] назвал этот эффект «первичным влиянием среды». Естественно предположить, что должно существовать определенное соотношение между первичным влиянием среды и диэлектрической постоянной растворителя. Ниже мы еще вернемся к этому важному вопросу, но сначала рассмотрим, имеются ли другие виды влияния среды. Рассмотрим гальваническую цепь

Ag, AgCl|HCl в воде $|H_2|$HCl в 20%-ном метаноле|AgCl, Ag,

в которой мольные доли кислоты в каждом растворителе равны. Электрохимический процесс этой цепи состоит в переносе соляной кислоты из водного раствора в метанольный, а ее электродвижущая сила

$$^{s}E - {^{w}E} = {^{s}E_N^0} - {^{w}E_N^0} - 2k\left(\lg {_S^S f} - \lg {_W^W f}\right). \qquad (12.6)$$

Если мольные доли соляной кислоты в каждом полуэлементе равны, то устраняется изменение энергии, обусловленное изменением концентрации, т. е. изменение энергии равно нулю, за исключением изменений, связанных с отклонениями от знаков идеальных растворов. Для рассмотрения таких изменений особенно удобна шкала мольных долей. Но даже если мы устраним изменения энергии, вызванные непосредственно различием концентрации в обоих полуэлементах, то последний член уравнения (12.6) все-таки будет отражать сложный процесс переноса соляной кислоты из водного раствора конечной концентрации в водный раствор при бесконечном разбавлении, ее перенос из бесконечно разбавленного водного раствора в бесконечно разбавленный раствор в 20%-ном метаноле и, наконец, перенос из бесконечно разбавленного раствора в 20%-ном метаноле в раствор конечной концентрации в том же смешанном растворителе. Но можно ввести упрощение, записывая электродвижущую силу цепи

$$^{s}E - {^{w}E} = -2k\left(\lg {_W^S f} - \lg {_W^W f}\right).$$

Так как мы уже нашли, что

$$^{w}E_N^0 - {^{s}E_N^0} = \lim_{N_B \to 0} 2k \lg {_W^S f},$$

то

$$\lg \frac{_W^S f}{_W^W f} = \lim_{N_B \to 0} \lg {_W^S f} + \lg \frac{_S^S f}{_W^W f}. \qquad (12.7)$$

Член слева Оуэн назвал «общим влиянием среды», общим в том смысле, что он отражает общее изменение химического потенциала, сопровождающее перенос соляной кислоты при конечных, но равных концентрациях, в двух растворителях. Уравнение (12.7) показывает, что общее влияние среды состоит из двух эффектов: первичного влияния среды, выраженного первым членом правой части уравнения и определяемого различным взаимодействием ион — растворитель при бесконечном разбавлении в каждом растворителе, и другого эффекта, выраженного последним членом уравнения (12.7). Этот эффект Оуэн назвал «вторичным влиянием среды». Смысл этого термина заключается в следующем: ${}^{S}_{S}f$ отражает разность «неидеальной» доли химического потенциала соляной кислоты в растворе конечной концентрации и при бесконечном разбавлении 20%-ном растворе метанола в воде при помощи одного из уравнений Дебая—Хюккеля этот член можно выразить, причем основную роль играет диэлектрическая постоянная среды. ${}^{W}_{W}f$ выражает разность «неидеальной» доли химического потенциала для той же концентрации в чистой воде, диэлектрическая постоянная при этом также оказывает существенное влияние. Действительно, в первом приближении вторичное влияние среды можно выразить уравнением

$$\lg \frac{{}^{S}_{S}f}{{}^{W}_{W}f} = \frac{1{,}825 \times 10^{6}}{T^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{c_w}}{\varepsilon_w^{3/2}} - \frac{\sqrt{c_s}}{\varepsilon_s^{3/2}} \right),$$

где индексы S и W обозначают растворитель. Таким образом, если уравнение Дебая—Хюккеля применимо для определения коэффициентов активности в отдельных растворителях, то оно может служить и для определения вторичного влияния среды.

Эти соображения можно суммировать следующим образом: общее влияние среды при переносе электролита из раствора конечной концентрации в одном растворителе в раствор той же концентрации в другом растворителе сложен. Вторичное влияние среды обусловлено в основном различием сил взаимодействия ион — ион в двух растворителях и определяется в значительной степени диэлектрической постоянной каждой среды. Первичное влияние среды не зависит от концентрации и обусловлено различием взаимодействия ион — растворитель, диэлектрическая постоянная также должна оказывать большое влияние на это взаимодействие.

Простейшее объяснение первичного влияния среды дает уравнение Борна для энергии переноса иона радиуса r из одного растворителя в другой

$$\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_w} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)\frac{1}{r},$$

или для моля 1-1-электролита

$${}^{w}E_N^0 - {}^{s}E_N^0 = \frac{Ne^2}{2F}\left(\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right).$$

Таким образом, если можно предположить, что член, содержащий радиусы, не зависит от природы растворителя, то стандартная электродвижущая сила гальванической цепи должна быть линейной функцией обратной величины диэлектрической постоянной. Недавно были проведены измерения для ряда смешанных растворителей. Эти данные с трудом поддаются интерпретации. Одно время считали [28], что если постулировать, что ион водорода соляной кислоты связан с одной молекулой воды, и предположить, что активность воды можно приравнять мольной доле воды в смешанном растворителе, то можно использовать функцию $({}^{s}E_{N}^{0}-k\lg N_{W})$. Для данных, имевшихся в 1941 г., это казалось справедливым: данные для ряда смешанных растворителей, обработанные графически этим способом, ложатся на прямую линию. Более поздние измерения для большего числа смешанных растворителей наводят на мысль, что проблема не так проста [29]; действительно, Фикинс и Френч [30] отказались от выражения Борна и установили соотношение между ${}^{S}E_{c}^{0}$ — стандартной электродвижущей силой в *молярной* шкале и φ_w — объемной долей воды в смешанном растворителе:

$$
{}^{S}E_{c}^{0}={}^{W}E_{c}^{0}-2{,}5k\lg\varphi_{w},
$$

причем коэффициент 2,5 показывает, что 2,5 молекулы воды сопровождают перенос водородного иона из одного растворителя в другой. Это соотношение справедливо для одиннадцати смесей растворителей до $\varphi_w=0{,}7$; исключение составляют смеси с водой глюкозы, гликоля и диоксана.

Теперь можно рассмотреть влияние растворителя на константу диссоциации слабой кислоты. Изменение свободной энергии при диссоциации такой кислоты равно $-\boldsymbol{R}T\ln K$. Это изменение энергии соответствует замене моля недиссоциированной кислоты в стандартном состоянии эквивалентным количеством ионов, находящихся в гипотетическом стандартном состоянии. Тогда $\boldsymbol{R}T\ln\frac{{}^{s}K}{{}^{w}K}$ (${}^{w}K$ и ${}^{s}K$ обозначают константы диссоциации в воде и в смешанном растворителе соответственно) отвечает изменению свободной энергии при переносе моля недиссоциированной кислоты из смешанного растворителя в воду и ионов в обратном направлении. Кроме того, если пользуются шкалой мольных долей для константы диссоциации, то этот перенос происходит между состоянием с одинаковыми мольными долями, поэтому отсутствует доля энергии, отвечающая «расширению идеального газа». Далее перенос происходит между состояниями с коэффициентами активности, равными единице; следовательно, отсутствует член, обусловленный межионным взаимодействием. Член $RT \lg \frac{^sK}{^wK}$ должен служить мерой влияния растворителя на ионы и недиссоциированные молекулы. Наконец, общность рассуждений не пострадает, если при сравнении кислот в различных растворителях допустим, что $K = 1$ для каждой кислоты в воде.

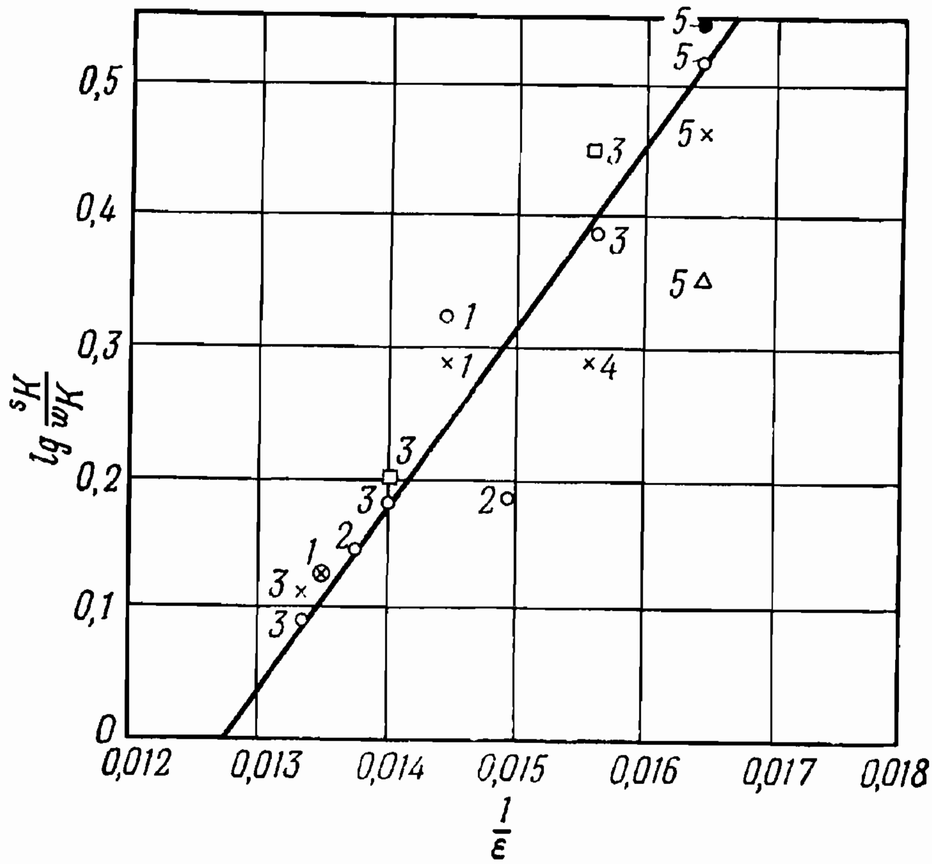


Рис. 12.3. Зависимость $\lg \frac{^sK}{^wK}$ от $\frac{1}{\varepsilon}$.

△ муравьиная кислота; × — уксусная кислота; ○ пропионовая кислота; □ масляная кислота; ● вода (как слабая кислота). 1 — метанол — вода; 2 — этанол — вода; 3 — изопропанол — вода; 4 — глицерин — вода; 5 — диоксан — вода.

На рис. 12.3 представлена зависимость от $\frac{1}{\varepsilon}$ константы диссоциации ряда слабых кислот, причем константа диссоциации кислоты в воде принята равной единице. Точки действительно группируются около прямой, хотя и наблюдается значительный разброс. Если в уравнении Борна принять r_1 для водородного иона равным 3,73 Å, то прямая на рисунке дает для карбоксильных анионов 1,2 Å — величину малую, но не невероятную. Так же как и в случае соляной кислоты в различных растворителях, уравнение Борна дает первое приближение, отражающее свойства слабых кислот в различных растворителях. Если нужно дать полную характеристику поведения слабых кислот, то, очевидно, следует учитывать некоторые весьма специфические эффекты *.

Влияние температуры на константу диссоциации

Измерения электродвижущих сил при помощи гальванической цепи Харнеда — Элерса (см. стр. 392) проводили при различных температурах (обычно в интервале 0—60°), благодаря чему можно рассчитать диссоциации при каждой температуре. Поскольку

$$R\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{\partial \ln (\Delta \bar{G}^0/T)}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}^0}{T^2},$$

эти измерения дают сведения не только о серии констант диссоциации при различных температурах, но и позволяют рассмотреть изменение теплосодержания при диссоциации (при бесконечном разбавлении) и (если анализ достаточно подробен) температурный коэффициент теплосодержания, т. е. разность теплоемкостей ионов и недиссоциированных молекул. Было предложено много уравнений для выражения температурной зависимости константы диссоциации, но не всегда принимали во внимание, что сам метод, которым получены соответствующие данные, налагает ограничения на эти уравнения. Экспериментальные результаты представляют ряд значений электродвижущих сил, полученных через равные интервалы температур. Некоторые авторы считают, что в пределах ошибок опыта экспериментальные результаты можно представить в виде квадратичной зависимости от температуры. Действительно, в некоторых случаях найденные электродвижущие силы отвечают такой зависимости. Так как электродвижущие силы пропорциональны изменению свободной энергии, то и свободная энергия в пределах ошибок опыта должна быть квадратичной функцией температуры. Поэтому можно написать [31]

$$\Delta \bar{G}^0 = -RT \ln K = (A - CT + DT^2),$$

* Значительный материал по вопросам этого параграфа имеется в работах Н. А. Измайлова и сотрудников (см. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Изд-во Харьковского ун-та, Харьков, 1959). — *Прим. перев.*

откуда из обычных термодинамических соотношений получим

$$\Delta \bar{S}^0 = (C - 2DT),$$

$$\Delta \bar{H}^0 = (A - DT^2),$$

$$\Delta \bar{C}_p^0 = (-2DT),$$

$$2{,}303R \lg K = -\frac{A}{T} + C - DT. \qquad (12.8)$$

Для выражения зависимости константы диссоциации от температуры был предложен ряд уравнений, многие из которых действительно хорошо передают опытные данные. Хотя эти уравнения основаны на некоторых теоретических соображениях, однако уравнение (12.8) лучше отражает экспериментальные результаты и поэтому удобно для краткой записи этих результатов. Известен только один пример (циануксусная кислота) [32], когда необходимы дополнительные члены для описания экспериментальных результатов. Уравнение (12.8) показывает, что при температуре $T_{\text{макс}} = \sqrt{A/D}$ константа диссоциации должна иметь максимальное значение, определяемое из уравнения

$$2{,}303R \lg K = C - 2\sqrt{AD}.$$

При этой температуре $\Delta H_0 = 0$. Для многих слабых кислот этот максимум находится при температурах, близких к комнатной, например в случае уксусной кислоты при 22,5°. В приложении 12.1 приведены значения параметров, необходимых для расчета констант диссоциации некоторых слабых кислот и оснований.

Таблица 12.2

Константа диссоциации уксусной кислоты в 50%-ной смеси глицерин — вода

$$\lg K_a = -\frac{1321{,}43}{T} + 3{,}4148 - 0{,}014268\,T$$

Температура, °С	$K_a \cdot 10^6$		Температура, °С	$K_a \cdot 10^6$	
	опыт	расчет		опыт	расчет
0	4,778	4,784	50	5,184	5,187
10	5,097	5,105	60	4,951	4,953
20	5,316	5,303	70	4,654	4,653
30	5,378	5,375	80	4,315	4,307
40	5,330	5,333	90	3,935	3,931

Это уравнение обычно справедливо в температурном интервале от 0 до примерно 60°, но его также проверяли в более широком интервале — от 0 до 90° для уксусной кислоты в 50%-ной водно-глицериновой смеси [33]. В табл. 12.2 показано, насколько хорошо уравнение (12.8) передает экспериментальные результаты.

Гальваническая цепь, содержащая небуферный раствор слабой кислоты

Цепь

$$H_2|HA(m),\ NaCl(m)|AgCl,\ Ag, \qquad \text{I}$$

где HA — слабая кислота, на первый взгляд кажется простейшей, так как ее электродвижущую силу можно записать следующим образом:

$$E = E^0 - k \lg \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-} m_{H^+} m.$$

Для упрощения обозначений примем моляльность соли равной общей моляльности кислоты, хотя эта цепь дает также хорошие результаты, если концентрации соли и кислоты различаются. Величина $\gamma_{H_+}\gamma_{Cl^-}$ обладает некоторыми специфическими свойствами: произведение коэффициентов активности соляной кислоты в растворе с очень малой концентрацией водородных ионов, так как последние образуются только при диссоциации слабой кислоты. В гл. 15 мы увидим, что коэффициент активности соляной кислоты в растворе хлорида натрия выражается очень простым эмпирическим законом, причем моляльность обоих компонентов можно менять при сохранении постоянства общей моляльности:

$$\frac{1}{2} \lg \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-} = -0{,}1393 + 0{,}037 m_{HCl}.$$

Числовые данные относятся только к 25° и к данной общей моляльности, равной 0,5. Это уравнение очень ценно для расчета коэффициентов активности некоторых смесей соляной кислоты и хлорида натрия при общей моляльности 0,5 *м.*

m_{HCl}	m_{NaCl}	γ_{HCl}
0,5	0	0,757
0,25	0,25	0,741
0,10	0,4	0,732
0,05	0,45	0,729
0,01	0,49	0,726
0,001	0,499	0,726
0	0,5	0,726

Если НА — уксусная кислота и $m = 0{,}5$, то концентрация водородных ионов равна примерно 0,003 *м*, откуда ясно, что γ_{HCl} можно приравнять 0,726. Следует отметить, что γ_{HCl} практически не зависит от концентрации кислоты, если эта концентрация мала; кроме того, γ_{HCl} можно определить из опытов со смесями соляная кислота — хлорид натрия. Поэтому измерения электродвижущих сил гальванической цепи I дают сведения о трех величинах [34]. Во-первых, эти измерения дают m_{H^+}, концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты и соли сильной кислоты, так как

$$-k\lg m_{H^+} = E - E^0 + k\lg \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-} + k\lg m.$$

Во-вторых, вводя закон действующих масс в виде

$$\gamma_A^2\frac{m_{H^+}^2}{(m - m_{H^+})} = K_a,$$

где γ_A^2 обозначено $\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}/\gamma_{HA}$, и применяя приближение Дебая—Хюккеля для γ_A, можно произвести экстраполяцию к $I = 0$, чтобы получить K_a. На рис. 12.4 представлена такая экстраполяция для 0,1 *м* уксусной кислоты в растворе хлорида натрия, при этом предельная величина $\lg K_a = -4{,}75$ и $K_a = 1{,}72 \cdot 10^{-5}$. В-третьих, используя это значение константы диссоциации, можно рассчитать γ_A. Было показано, что эта величина в некотором отношении ведет себя аналогично коэффициенту активности соляной кислоты в растворе соли; при увеличении концентрации соли ее значение сначала уменьшается, проходит через минимум примерно при 0,5 *м*, затем возрастает и в случае очень высоких концентраций может превысить единицу. Однако эта величина отличается от коэффициента активности соляной кислоты в следующем важном отношении: при любом заданном значении общей ионной моляльности коэффициенты активности

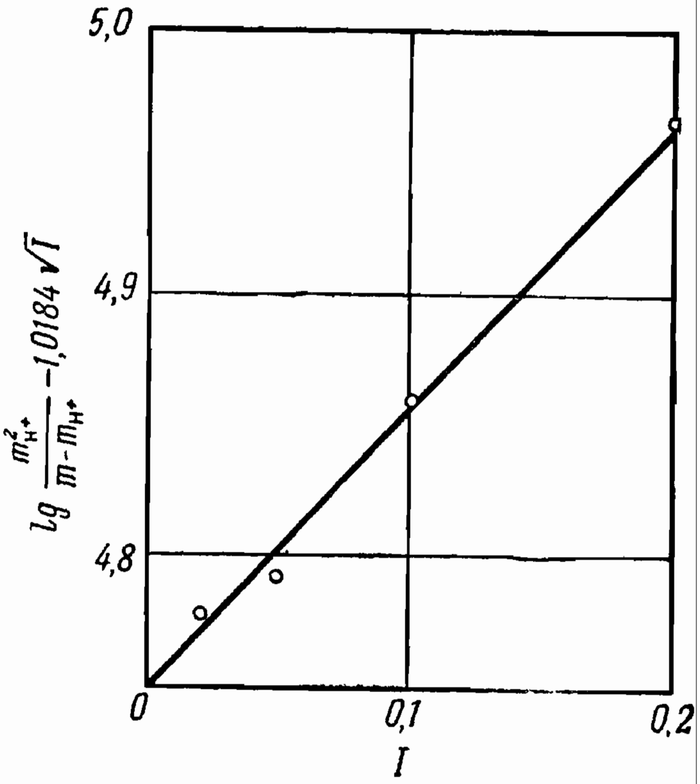


Рис. 12.4. Определение константы диссоциации уксусной кислоты экстраполяцией данных для цепи с небуферными растворами.

соляной кислоты в растворах различных солей располагаются в следующем порядке:

$$\gamma_{HCl\,(LiCl)} > \gamma_{HCl\,(NaCl)} > \gamma_{HCl\,(KCl)},$$

тогда как для γ_A справедлива обратная закономерность. Таким образом, гальваническая цепь I является важным источником сведений о поведении слабых кислот в растворах солей, но, к сожалению, точное рассмотрение проблемы не так просто, как казалось вначале. До сих пор мы предполагали, что на величину $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$, введенную раньше в теорию, не оказывает влияния наличие недиссоциированных молекул уксусной кислоты, т. е. игнорировали влияние среды и на $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$, и на γ_A. Оуэн [27, 30] рассмотрел эти усложнения, на которых стоит остановиться подробнее, так как они иллюстрируют важность влияния среды. Более того, хотя этот метод и не является лучшим методом определения константы диссоциации, однако он дает сведения, которые невозможно получить с помощью цепи Харнеда—Элерса. Ниже проследим ход рассуждений Оуэна [27]. Исправленное уравнение для гальванической цепи I имеет вид

$$E = {}^wE^0 - k\lg {}^s_w\gamma_{H^+}\,{}^s_w\gamma_{Cl^-}\,m_{H^+}m,$$

где член, содержащий коэффициент активности, отличается от члена, которым пользовались раньше (и который теперь нужно записать ${}^w_w\gamma_{H^+}\;{}^w_w\gamma_{Cl^-}$).

Представим теперь это уравнение в виде

$$-k\lg m_{H^+} - 2k\lg\frac{{}^s_w\gamma_{HCl}}{{}^w_w\gamma_{HCl}} = E - {}^wE^0 + 2k\lg {}^w_w\gamma_{HCl} + k\lg m.$$

Второй член выражает общее влияние среды на соляную кислоту. Правая часть уравнения идентична нашей первой оценке $-k\lg m_{H^+}$, которая, как мы теперь видим, ошибочна из-за влияния среды. Правая часть, однако, содержит величины, которые или известны, или могут быть измерены; это выражение удобно обозначить $-k\lg m_{H^+}$.

Напишем уравнение равновесия в виде

$$2\lg\cdot m_{H^+} - \lg(m - m_{H^+}) + 2\lg {}^s_w\gamma_A = \lg {}^wK$$

или

$$2\lg m'_{H^+} - \lg(m - m_{H^+}) + 2\lg {}^w_w\gamma_A = \lg {}^wK - 2\lg\frac{{}^w_w\gamma^2_{HCl}\,{}^s_w\gamma_A}{{}^s_w\gamma^2_{HCl}\,{}^w_w\gamma_A}.$$

Влияние среды на m_{H^+} мы не учитываем, поскольку оно относится к члену $(m - m_{H^+})$. Используя приближение Дебая—Хюккеля для ${}^w_w\gamma_A$, можно построить график зависимости левой части уравнения от общей моляльности и экстраполировать его к $I = 0$, что и представлено на рис. 12.4 для 0,1 *м* уксусной кислоты и что можно повторить для каждой концентрации уксусной кислоты, для которой проведены измерения

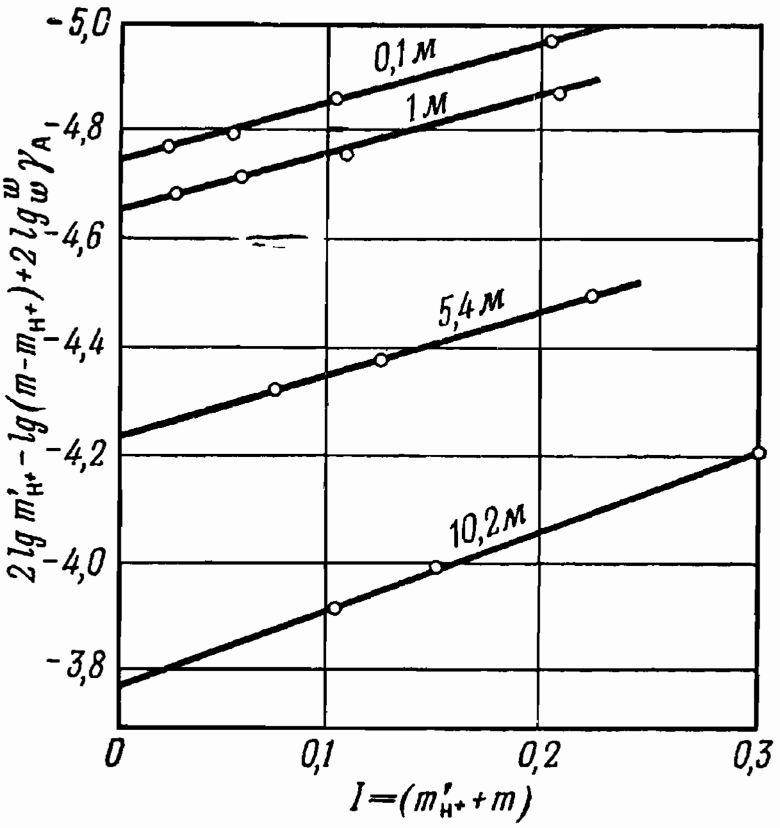


Рис. 12.5. Экстраполяция данных, относящихся к четырем растворам уксусной кислоты различной моляльности, для исключения вторичного влияния среды.

(четыре таких экстраполяции показаны на рис. 12.5). Предельное значение при $I = 0$ равно

$$\lg {}^wK - 2 \lim_{I \to 0} \lg \frac{{}^w_w\gamma^2_{HCl}\,{}^s_w\gamma_A}{{}^s_w\gamma^2_{HCl}\,{}^w_w\gamma_A}, \qquad (12.9)$$

т. е. мы получили правильную величину константы диссоциации, за исключением члена, который отражает первичное влияние среды. Экстраполяция, аналогичная экстраполяции, приведенной на рис. 12.4, устраняет вторичное влияние среды. Если имеется несколько таких экстраполяционных величин для ряда растворов уксусной кислоты различной моляльности, то можно провести вторую экстраполяцию, построив график зависимости величины (12.9) от моляльности уксусной кислоты (рис. 12.6). Результат этой второй экстраполяции $m = 0$ дает $\lg {}^wK$. Для проведения второй экстраполяции на рис. 12.6 использованы значения при $I = 0$, приведенные на рис. 12.5. Однако можно пользоваться значениями при заданной не равной нулю величине I, построить график, аналогичный рис. 12.6., и экстраполировать к нулевой моляльности

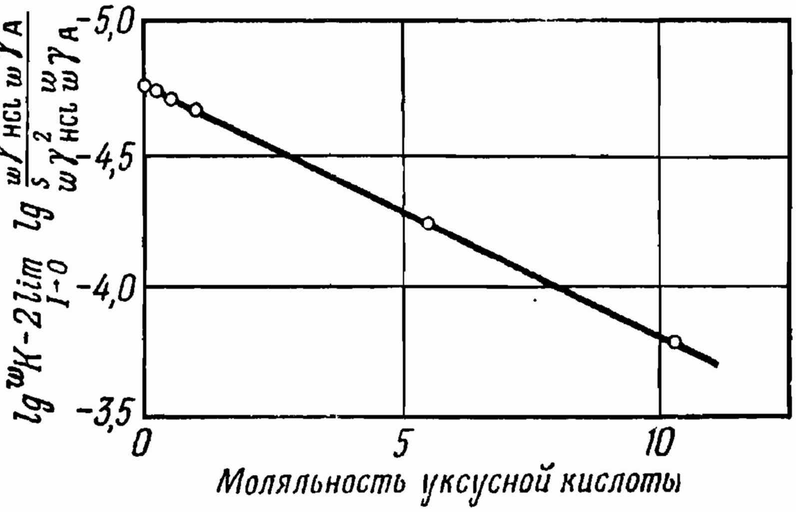


Рис. 12.6. Экстраполяция данных, относящихся к шести растворам уксусной кислоты различной моляльности, для устранения первичного влияния среды.

уксусной кислоты. Какой смысл имеют эти экстраполированные величины? Они представляют собой значения $\left(\lg \frac{m^2_{H^+}}{m - m_{H^+}} + \lg {}^w_w\gamma^2_A\right)$ при нулевой концентрации кислоты, но конечной концентрации соли. $\lg {}^w_w\gamma_A$ был заменен для целей экстраполяции при помощи приближения Дебая—Хюккеля; теперь можно вернуться обратно, чтобы получить $\frac{m^2_{H^+}}{m - m_{H^+}}$. Эта величина при делении на ${}^wK$ дает истинное значение $\gamma^2_{A^-} = \gamma_{H^+}\gamma_{A^-}/\gamma_{HA}$ в воде при данной концентрации хлорида натрия.

Константа диссоциации воды

Вода является очень слабой кислотой, и определение константы ее диссоциации требует применения специальных методов. Выражение для электродвижущей силы гальванической цепи

$$H_2 | NaOH(m),\ NaCl(m') | AgCl,\ Ag,$$

скомбинированное с

$$K_w = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}m_{H^+}m_{OH^-}}{a_{H_2O}},$$

дает

$$E - E^0 + k \lg \frac{m'}{m} = -k \lg K_w - k \lg \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}a_{H_2O}}{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}}. \quad (12.10)$$

Экстраполяция левой части этого уравнения, нанесенной на график в зависимости от общей ионной силы, дает $-k \lg K_w$

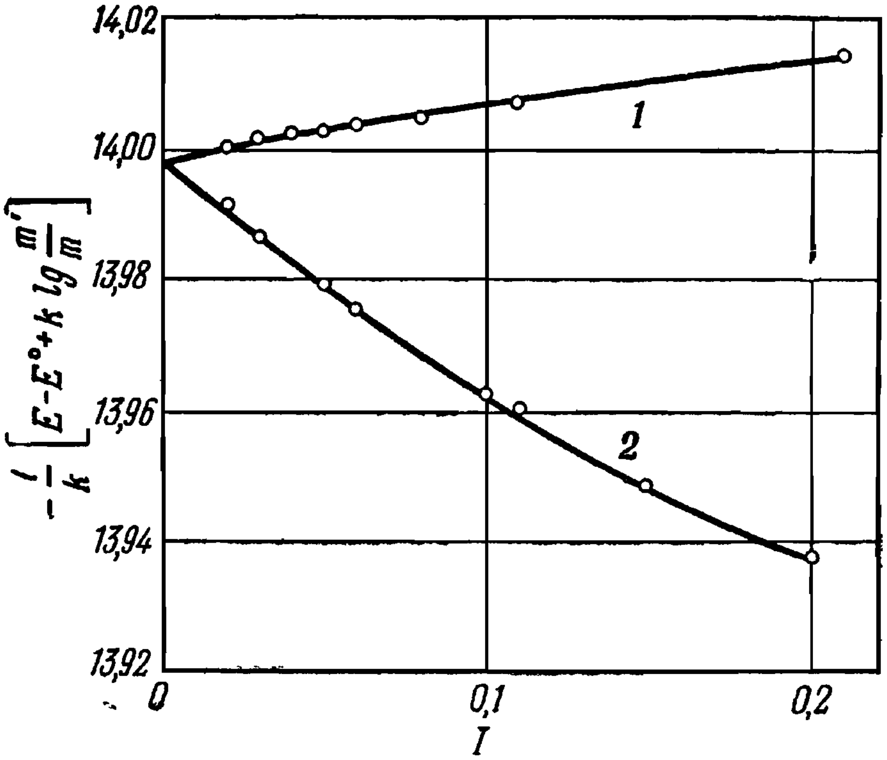


Рис. 12.7. Определение константы диссоциации воды при 25° экстраполяцией данных по электродвижущим силам.

1 — для цепей, содержащих LiOH и LiCl; *2* — для цепей, содержащих KOH и KCl.

как предельное значение при $I = 0$. На рис. 12.7 приведены два примера такой экстраполяции для цепей, содержащих гидроокись лития — хлорид лития и гидроокись калия — хлорид калия. Константу диссоциации воды определяли путем измерений для ряда таких цепей [35], причем результаты хорошо согласуются (приложение 12.2). Некоторые измерения были проведены также в смешанных растворителях, в частности в смесях с диоксаном [36]. В чистой воде константа диссоциации при 25° равна $1{,}008 \cdot 10^{-14}$; в 20%-, 45%- и 70%-ном диоксане она равна $23{,}99 \cdot 10^{-16}$; $18{,}09 \cdot 10^{-17}$ и $13{,}95 \cdot 10^{-19}$ соответственно.

Константа диссоциации возрастает с ростом температуры; это изменение можно представить при помощи уравнения (12.8) в виде

$$-\lg K_w = \frac{4471{,}33}{T} - 6{,}0846 + 0{,}017053T.$$

Изменение теплосодержания при 25° $\Delta\bar{H}^0 = 13522$ *кал·моль*$^{-1}$ и изменение теплоемкости $\Delta\bar{C}_p^0 = -46{,}53$ *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$. Из уравнения следует, что K_w имеет максимум при 239° — температуре, находящейся далеко за пределами обычно исследуемого интервала; однако из опытов по гидролизу ацетата аммония [37] следует, что константа диссоциации воды имеет максимум при температуре около 220°.

Произведение ионных коэффициентов активности воды в растворах солей

Уравнение (12.10) можно использовать для определения $\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}/a_{H_2O}$. Левая часть уравнения содержит величины, которые могут быть определены экспериментально. Величина $\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}$ была рассчитана ранее. $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ можно найти методом, аналогичным описанному при рассмотрении гальванической цепи с небуферным раствором слабой кислоты. Величина $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ представляет собой произведение коэффициентов активности соляной кислоты при очень низкой концентрации водородных ионов в этих щелочных растворах в присутствии значительного количества хлорида. Так как эту величину можно определить отдельно, то произведение ионных коэффициентов активности воды доступно расчету. Эта величина также сильно зависит от общей ионной моляльности, как и $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$, но при любой заданной общей моляльности имеет наибольшее значение для растворов хлорида цезия и наименьшее для растворов хлорида лития. В этом отношении ее поведение аналогично поведению функции $\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}/\gamma_{HA}$ для слабой кислоты.

Активность иона водорода в некоторых растворах

Гальванические цепи типа

$$H_2|MHR(m),\ M_2R(m'),\ MCl(m'')|AgCl,\ Ag,\ M = Na \text{ или } K$$

дают $\lg \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}m_{H^+}$, причем точность зависит только от точности измерения э. д. с. и определения концентрации. Такие цепи также позволяют определить вторую константу диссоциации кислоты H_2R, ибо

$$pK_2 = (E - E^0)/k + \lg mm''/m' + \lg \gamma_{Cl^-} \gamma_{HR^-}/\gamma_{R^{2-}}, \quad (12.11)$$

так как обычно возможно выразить член, содержащий коэффициенты активности, в удобном для экстраполяции к бесконечному разбавлению виде. В таких случаях pK_2 можно получить непосредственно. Имеем также

$$pH \equiv -\lg \gamma_{H^+} m_{H^+} = (E - E^0)/k + \lg m'' + \lg \gamma_{Cl^-}. \quad (12.12)$$

В то же время

$$pH = pK_2 - \lg m/m' - \lg \gamma_{HR^-}/\gamma_{R^{2-}},$$

но когда надо знать pH в растворе конечной концентрации, то необходимо оценить член, содержащий коэффициенты активности, что всегда вносит некоторую неопределенность в измерения pH.

Например, Хеймер и Акри [38] в работе по определению второй константы диссоциации фталевой кислоты предполагали, что каждый коэффициент активности можно выразить уравнением

$$-\lg \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I}/(1 + Ba\sqrt{I}) - \beta_i m_i.$$

Найдено, что величину a можно принимать общей для всех трех ионов, но значения β_i должны быть выбраны различными. Это равноценно предположению, что линейный член зависит только от концентрации данного иона и не зависит от концентрации других ионов. Таким образом, последний член уравнения (12.11) имеет вид

$$2A\sqrt{I}/(1 + Ba\sqrt{I}) + \beta_{Cl^-} m'' + \beta_{HR^-} m - \beta_{R^{2-}} m' =$$
$$= 2A\sqrt{I}/(1 + Ba\sqrt{I}) - bI, \quad (12.11a)$$

последний член уравнения (12.12) —

$$-A\sqrt{I}/(1 + Ba\sqrt{I}) + \beta_{Cl^-} m'' \quad (12.12a)$$

и последний член уравнения (12.13) —

$$-3A\sqrt{I}/(1 + Ba\sqrt{I}) + \beta_{R^{2-}} m' - \beta_{HR^-} m. \quad (12.13a)$$

Производя измерения с гальваническими цепями при различных соотношениях m, m' и m'', Хеймер и Акри смогли определить β_{Cl^-}, β_{HR^-} и $\beta_{R^{2-}}$. Ясно, что необходимы по меньшей мере три серии таких измерений, но Хеймер и Акри, проводя более широкое изучение, использовали одиннадцать серий, из которых они определили для 25°: $\beta_{Cl^-} = 0{,}10$, $\beta_{HR^-} = 0{,}023$ и $\beta_{R^{2-}} = 0{,}38$. Таким образом, для смеси $m = m'' = 0{,}05$, $m' = 0{,}10$, $I = 0{,}40$, принимая $a = 3{,}76$ Å, находим по уравнению (12.13) pH = 5,204, причем на члены, содержащие β, падает вклад 0,037, в то время как их вклад в последний член уравнения (12.11) составляет —0,032, т. е. в уравнении (12.11а) $b = 0{,}08$. Кроме того, из уравнения (12.13) следует, что в отсутствие хлорида pH того же буфера был бы равен 5,224.

Бейст и Акри [39] подошли к решению проблемы таким же путем, за исключением способа определения членов, содержащих β.

Для последнего члена уравнения (12.11) авторы предлагают выражение

$$2\mathrm{A}\sqrt{I}/(1 + Ba\sqrt{I}) - bI$$

и для фталевых буферов следует принять $b = 0{,}08$, чтобы получить согласие с результатами Хеймера и Акри. Бейтс и Акри далее принимают:

$$\lg \gamma_{Cl^-} = -\mathrm{A}\sqrt{I}/(1 + Ba\sqrt{I}) - 0{,}08I,$$

т. е. они используют тот же самый член с b для коэффициента активности иона хлора, что и для последнего члена уравнения (12.11а). Это означает, что член с β для $\lg \gamma_{HR^-}/\gamma_{R^{2-}}$ равен нулю. Таким путем можно прийти к значению pH = 5,167 (сами авторы работали с фосфатными буферами). Так же можно было бы предположить, что все коэффициенты активности определяются по уравнению вида (9.12), что дало бы pH = 5,183. Следовательно, имеется некоторая неопределенность в отношении величины pH для умеренно концентрированных растворов, но, как указал Бейтс [40], эта неопределенность не имеет большого значения для более разбавленных растворов. Так, если взять другой пример из работы Хеймера и Акри: $m = m'' = 0{,}02$, $m' = 0{,}04$, $I = 0{,}16$, то три метода расчета, описанные выше, дают pH = 5,316, 5,300 и 5,304 соответственно. Из стандартных буферных растворов наивысшей общей ионной силой (0,1) обладают фосфатные смеси, так что очевидно, что незнание способа точного определения членов с β будет влиять только на третий знак после запятой у искомой величины pH. Для 1-1-электролитов, которые значительно меньше увеличивают общую ионную силу, совпадение должно быть еще лучше.

Бейтс [41] повторил работу с фосфатными буферами, заменив хлорид бромидом и иодидом и применяя соответствующий галоидосеребряный электрод. Он нашел предельные значения pH при нулевой концентрации галогенида и для растворов с общей ионной силой, меньшей 0,1; наибольшее расхождение в pH составило 0,006.

В настоящее время методом, описанным выше, определены pH для шести растворов; в этих специальных случаях можно было бы пользоваться символом pH_S. Стандартом Британской шкалы [42] при 25° является 0,05 *м* раствор бифталата калия с $pH_S = 4{,}01 \pm 0{,}01$, тогда как Национальное бюро стандартов [43] принимает шесть стандартов, pH которых для интервала температур приведены в приложении 12.3, табл. 1. Для приготовления стандартов используют легко доступные материалы, которые поддаются высокой степени очистки; за одним исключением, это индивидуальные вещества. В табл. 2 приложения 12.3 приводится ряд вспомогательных стандартов, которые иногда могут быть полезны.

Значение pH в отличие от pH_S определяют по формуле

$$E/k = \mathrm{pH} - \mathrm{pH}_S,$$

где E — электродвижущая сила гальванической цепи

$$H_2 | \text{раствор (pH)} | \text{насыщенный KCl} | \text{раствор } (\mathrm{pH}_S) | H_2.$$

Практически пользуются цепью

H_2 или стеклянный электрод | Раствор (pH) | насыщенный каломельный электрод,

калибровку которой проводят при помощи одного из стандартных буферов. Возникает вопрос, соответствует ли значение pH раствора, полученное таким способом, значению $-\lg \gamma_{H^+} m_{H^+}$, определенному при помощи гальванической цепи без переноса. На этот вопрос ответили Бейтс и Бауер [44], которые исследовали эту цепь, используя различные стандартные буферы. Они установили, что в пределах pH от 4 до 9 величина pH, измеренная таким способом, отвечает значению $-\lg \gamma_{H^+} m_{H^+}$. Только при высоких и низких pH наблюдаются отклонения. Так, если в качестве раствора с pH_S взят стандартный фталатный, фосфатный или боратный буфер, а раствором в левом полуэлементе служит 0,01 *м* NaOH, то pH, рассчитанное из значения э. д. с. цепи, равно 12,83, в то время как $-\lg \gamma_{H^+} m_{H^+} = 12{,}88$. Аналогично, если в левом полуэлементе находится 0,05 *м* раствор тетраоксалата калия, то $\mathrm{pH} = 1{,}66$, по сравнению с $-\lg \gamma_{H^+} m_{m^+} = 1{,}68$. Поэтому вводят небольшие поправки:

$$-\lg \gamma_{H^+} m_{H^+} = \mathrm{pH} + 0{,}014(\mathrm{pH} - 9{,}18) \quad \text{для} \quad \mathrm{pH} > 9{,}18$$

$$= \mathrm{pH} + 0{,}009(4{,}01 - \mathrm{pH}) \quad \text{для} \quad \mathrm{pH} < 4{,}0.$$

Эти поправки включены в значения $-\lg \gamma_{H^+} m_{H^+}$ для ряда буферных растворов в табл. 3 приложения 12.3. Для определения величины pH эти поправки следует вычитать *.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **54**, 1350 (1932); Harned H. S., Owen B. B., Chem. Rev., **25**, 31 (1939).
2. MacInnes D. A., Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1429 (1932).
3. Katchalsky A., Eisenberg H., Lifson S., J. Am. chem. Soc., **73**, 5889 (1951).
4. Wright D. D., J. Am. chem. Soc., **56**, 314 (1934).
5. Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **47**, 127 (1951).
6. King E. J., King G. W., J. Am. chem. Soc., **74**, 1212 (1952).
7. Taylor E. G., Desch R. P., Catotti A. J., J. Am. chem. Soc., **73**, 74 (1951).
8. Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **56**, 1695 (1934).
9. Nims L. F., J. Am. chem. Soc., **55**, 1946 (1933); Bates R. G., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **30**, 129 (1943).
10. Harned H. S., Davis R., J. Am. chem. Soc., **65**, 2030 (1943).
11. Harned H. S., Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **52**, 5091 (1930).
12. Bates R. G., Pinching G. D., J. Am. chem. Soc., **71**, 1274 (1949).
13. Bates R. G., Pinching G. D., J. Res. nat. Bur. Stand., **42**, 419 (1949).
14. Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **56**, 2785 (1934).
15. Bates R. G., Pinching G. D., J. Res. nat. Bur. Stand., **43**, 519 (1949); J. Am. chem. Soc, **72**, 1393 (1950).
16. Biggs A. J., Trans. Faraday Soc., **50**, 800 (1954).
17. Robinson R. A., Biggs A. I., Trans. Faraday Soc., **51**, 901 (1955).
18. Kolthoff I. M., Furman N. H., «Potentiometric Titrations», John Wiley and Sons, Inc., New York 2nd ed., 1931.
19. Speakman J. C., J. chem. Soc., 855 (1940).
20. Adams E. Q., J. Am. chem. Soc., **38**, 1503 (1916); Bjerrum N., Z. phys. Chem., **104**, 147 (1923).
21. Robinson R. A., Biggs A. I., Aust. J. Chem., **10**, 128 (1957).
22. Cohn E. J., Edsall J. T., «Proteins, Aminoacids and Peptides» Reinhold Publishing Corp., New York (1943).
23. Bjerrum N., Z. phys. Chem., **106**, 219 (1923).

* В качестве материала, дополняющего эту главу, следует указать монографии: Шатенштейн А И., «Теория кислот и оснований. История и современное состояние», Госхимиздат, М.—Л., 1949; Сухотин А. М. «Вопросы теории растворов элетролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью», ГНТИ хим. литературы, Л., 1959; Шатенштейн А. И., «Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований», АН СССР, М. 1960. — *Прим. перев.*

24. Eucken A., Angew. Chem., **45**, 203 (1932).
25. Gane R., Ingold C. K., J. chem. Soc., 1594 (1928).
26. Kirkwood J. G., Westheimer F. H., J. chem. Phys., **6**, 506, 513 (1938).
27. Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **54**, 1758 (1932).
28. Harned H. S., Calmon C., J. Am. chem. Soc., **61**, 1491 (1939); Robinson R. A., Harned H. S., Chem. Rev., **28**, 419 (1941).
29. Crockford H. D., «Symposium on Electrochemical Constants», p. 153, Washington (1951).
30. Feakins D., French C. M., J. chem. Soc., 2581 (1957).
31. Harned H. S., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **36**, 973 (1940).
32. Feates F. S., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 2798 (1956).
33. Harned H. S., Nestler F. M. H., J. Am. chem. Soc., **68**, 966 (1946).
34. Harned H. S., Robinson R. A., J. Am. chem. Soc., **50**, 3157 (1928); Harned H. S., Owen B. B., J. Am chem. Soc., **52**, 5079 (1930); Harned H. S., Murphy G. M., J. Am. chem. Soc., **53**, 8 (1931); Harned H. S., Hickey F. C., J. Am. chem. Soc., **59**, 1284 (1937).
35. Harned H. S., Schupp O. E., J. Am. chem. Soc., **52**, 3892 (1930) $CsOH + CsCl$; Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. chem. Soc., **55**, 2194 (1933) $KOH + KCl$; Harned H. S., Copson H. R., J. Am. chem. Soc., **55**, 2206 (1933) $LiOH + LiCl$; Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. chem. Soc., **55**, 4496 (1933) $NaOH + NaBr$; $KOH + KBr$; Harned H. S., Mannweiler G. E., J. Am. chem. Soc., **57**, 1873 (1935) $NaOH + NaCl$; Harned H. S., Donelson J. G., J. Am. chem. Soc., **59**, 1280 (1937) $LiOH + LiBr$; Harned H. S., Geary C. G., J. Am. chem. Soc., **59**, 2032 (1937) $Ba(OH)_2 + BaCl_2$; Harned H. S., Paxton T. R., J. phys. Chem., **57**, 531 (1953).
36. Harned H. S., Fallon L. D., J. Am. chem. Soc., **61**, 2374 (1939).
37. Noyes A. A., Kato Y., Sosman R. B., J. Am. chem. Soc., **32**, 159 (1910).
38. Hamer W. J., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **35**, 381 (1945).
39. Bates R. G., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **30**, 129 (1943).
40. Bates R. G., Analyst, **77**, 653 (1952).
41. Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **39**, 411 (1947).
42. «pH Scale» British Standard, 1647 (1950), British Standards Institution, London.
43. Nat. Bur. Stand. Letter Circ 993, «Standardization of pH Messurements Made with the Glass Electrode»; Bates R. G., Pinching G. D., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., **45**, 418 (1950); Bates R. G., «Electrometric pH Determinations», John Wiley and Sons, Inc. New York (1954).
44. Bower V. E., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **55**, 197 (1955); Bates R. G., Bower V. E., Anal. Chem., **28**, 1322 (1956).

Глава 13

«СИЛЬНЫЕ» КИСЛОТЫ

Обычные кислоты — соляная, азотная, хлорная и серная — имеют много свойств, общих с другими электролитами, но их диссоциация на ионы водорода (или H_3O^+) и их способность самих действовать как растворители наделяют их некоторыми характерными особенностями, которые отдельно описываются в этой главе.

Водные растворы соляной кислоты

Термодинамические свойства водных растворов соляной кислоты показывают удивительное сходство с растворами хлорида лития (приложение 8.10). Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности соляной кислоты, хлоридов щелочных металлов и хлорида аммония образуют очень правильную группу непересекающихся кривых, причем эти коэффициенты при любой данной концентрации уменьшаются в ряду

$$H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+.$$

Коэффициенты активности могут быть количественно выражены сочетанием теории Дебая—Хюккеля с концепцией ионной гидратации, которая обсуждалась в гл. 9. Величины «чисел гидратации» (h), удовлетворяющие уравнению (9.25) при 25°, равны

$$\text{HCl } 8{,}0;\ \text{LiCl } 7{,}1;\ \text{NaCl } 3{,}5;\ \text{KCl } 1{,}9;\ NH_4Cl\ 1{,}6.$$

Следует напомнить, что эти величины представляют собой некоторое выражение общего взаимодействия ион — растворитель. Мы утверждаем, что термодинамические свойства раствора такие же, какие можно было бы ожидать, если бы «молекула» растворенного вещества состояла из двух ионов, сольватированных общим числом h молекул воды, хотя в действительности кинетическими частичками (возьмем в качестве примера хлорид лития) являются негидратированный ион хлора и ион лития, гидратированный 7,1 молекулами воды. С этой точки зрения высокое значение для числа гидратации иона водорода в соляной кислоте вполне приемлемо. Хорошо знакомая формула H_3O^+ является не более чем утверждением, что в любой данный момент времени протон должен быть у той или иной молекулы воды. Весьма вероятно, что его присутствие приводит к усилению временных связей этой молекулы со своими соседями, что дает для иона водорода большое термодинамическое число гидратации.

Бескомб и Белл [1а] и Вейт [16] нашли, что изменение функции кислотности Хамметта с концентрацией в растворах сильных кислот (вплоть до 8 *м*) согласуется с числом гидратации протона $H^+(H_2O)_4$. К аналогичному заключению пришли Экк, Мендель и Буг [1с] в результате изучения дифракции рентгеновских лучей в концентрированных растворах соляной кислоты. Такой агрегат не является обычно серьезным препятствием для подвижности иона при электропроводности или диффузии, так как основной перенос ионов водорода осуществляется путем «скачков» протона от одной молекулы воды к другой в гораздо большей степени, чем собственным движением целого агрегата (стр. 152). Представление о таком несколько аномальном механизме переноса иона водорода неизбежно, когда нужно объяснить очень высокую подвижность этого иона. Однако возникает вопрос, почему концентрационная зависимость как электропроводности, так и чисел переноса соляной кислоты так успешно рассматривается теорией, развитой в гл. 7 для нормальных электролитов, в которых перенос осуществляется обычным движением ионов через растворитель? Ответ вытекает из рассмотрения теоретического выражения.

Эквивалентная электропроводность иона какого-либо электролита дается уравнением (7.25), где $\frac{\Delta X}{X}$ — эффект релаксации, причем ΔX выражает дополнительное поле, действующее на ион, вызванное полем окружающих ионов. Это чисто электростатический эффект, и его действие заключается просто в стимулировании перескоков протонов так же, как он действует в случае обычного движения ионов. Следовательно, фактор $\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right)$ можно применить к соляной кислоте. Член $\left(\frac{F^2}{6\pi\eta N} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}\right)$ выражает электрофоретический эффект. Это гидродинамический эффект, поэтому его действие распространяется на ионы хлора, но нельзя ожидать, что он сказывается на перескоке протонов. Однако никогда нельзя утверждать, что только механизм перескока протона обусловливает электропроводность иона водорода; если группа молекул воды связана с протоном, то она будет двигаться в электрическом поле, даже если не происходит перескока протона. Действительно, необходимы перескоки лишь относительно небольшого числа протонов, чтобы обеспечить наблюдаемую электропроводность; остальные ионы водорода будут двигаться обычным способом с подвижностью, вероятно, сравнимой с подвижностью ионов лития. Электрофоретический член в уравнении (7.25) уже не включает в себя непосредственно подвижность ионов, и первый фактор может быть записан в виде

$$\left(\lambda_a^0 + \lambda_n^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right),$$

где λ_a^0 — аномальная, или обусловленная перескоком протонов часть предельной электропроводности, а λ_n^0 — часть, обусловленная нормальным движением. Электрофоретическая поправка та же самая, однако общая величина λ_{H^+} обусловлена двумя процессами. Это означает, что уравнение (7.25) применимо к иону водорода в соляной кислоте. Действительно, это уравнение даже в упрощенном виде (7.36) очень хорошо описывает изменение эквивалентной электропроводности с концентрацией вплоть до нескольких десятых моля на литр. Те же самые аргументы, конечно, объясняют успех уравнения (7.40) при описании наблюдаемых чисел переноса. Значение параметра размера иона a в уравнении для чисел переноса равно 4,4 Å, а в уравнении для электропроводности 4,3 Å; они очень близки к величине (4,47 Å), требуемой уравнением Дебая—Хюккеля для коэффициента активности. Только при достаточно высоких концентрациях электропроводность уменьшается быстрее, чем предсказывает уравнение (7.36).

Электропроводность растворов соляной кислоты была тщательно изучена Оуэном и Суитоном [1d] в широком интервале концентраций и температур (табл. 13.1). При концентрациях ниже примерно 0,1 н. их результаты могут быть точно представлены уравнением (7.36), причем величина параметра a берется равной 4,3 Å при всех температурах от 5 до 65°. В этих относительно разбавленных растворах соляная кислота, таким образом, ведет себя как нормальный, неассоциированный электролит. Однако при более высоких концентрациях электропроводность падает быстрее, чем предсказывает уравнение (7.36). Так, в 4 н. растворе при 25° наблюдаемая эквивалентная электропроводность $\Lambda = 200{,}1$; даже при введении поправки на макроскопическую величину вязкости ($\eta/\eta^0 =$

= 1,255 при концентрации 4 н. и 25°), как это сделано в уравнении (11.50), вычисленная величина уменьшается лишь до $\Lambda = 258$, т. е. все еще примерно на 25% завышена. Поскольку уравнение (11.50) сравнительно успешно было применено к другим концентрированным неассоциированным электролитам (рис. 11.5), кажется, что следует прибегнуть к некоторому специальному объяснению его несостоятельности в случае соляной кислоты. Ассоциация в молекулы хлористого водорода не может служить объяснением, ибо слишком низкое давление пара хлористого водорода над 4 н. раствором исключает сколько-нибудь заметную концентрацию таких молекул в жидкости.

Таблица 13.1

Эквивалентная электропроводность (Λ) концентрированных водных растворов соляной кислоты

c	5°	15°	25°	35°	45°	55°	65°
0	297,6	361,9	426,0	489,0	550,2	609,3	666,6
0,25	266,2	322,1	377,4	431,1	482,8	531,9	578,2
1,00	235,2	284,0	332,3	379,4	424,9	468,2	509,2
2,25	192,0	230,9	270,0	308,6	346,1	382,1	416,3
4,00	143,5	171,6	200,1	228,6	256,9	284,2	310,1
6,25	97,9	116,0	134,7	153,6	172,5	191,2	209,5
9,00	61,3	72,2	83,5	94,9	106,6	118,2	130,0

Данные заимствованы из работы Оуэна и Суитона [1 d]. Значения Λ^0, приведенные в оригинальной статье, отличаются от данных этой таблицы примерно на 0,2 единицы. Эти Λ^0 были получены из уравнения [7.37] по результатам измерений с растворами, имеющими концентрацию ниже 0,1 н.

Однако особый механизм перескока протонов, которым в основном обеспечивается перенос этих ионов (гл. 6), приводит к некоторому приемлемому объяснению. При высоких концентрациях электролита, о которых идет речь, значительная часть молекул воды должна быть ориентирована вокруг ионов таким образом, что эти молекулы уже не могут участвовать в нормально координированной или «водородно-связанной» структуре воды. Поэтому такие молекулы, вероятно, непригодны в качестве промежуточных пунктов для «перескакивающих» протонов, в результате чего подвижность протонов значительно снижается. Это предположение принадлежит Онзагеру [2], который далее указывает, что удельное сопротивление соляной, серной и азотной кислот достигает *максимума* порядка 1,3 *ом·см* при высоких концентрациях. Это привело его к оценке времени диэлектрической релаксации воды, равного $1{,}45 \cdot 10^{-12}$ *сек*. Величина, полученная из измерений на высоких радиочастотах, имеет порядок 10^{-11} *сек* при комнатной температуре, следовательно, величина, установленная Онзагером, слишком низка. Она была, однако, получена при пренебрежении вкладом аниона в электропроводность. Учет этого обстоятельства должен привести к увеличению расчетной величины в согласии с опытом, но вычислить эту поправку довольно затруднительно.

Серная кислота как ионизирующий растворитель

Серная кислота представляет исключительный интерес при изучении электролитов. Ее поведение в водных растворах имеет очень большое практическое значение, поскольку ее широко используют в химической промышленности, тогда как с теоретической точки зрения, вероятно, более ценные сведения были получены при изучении серной кислоты как растворителя для электролитов.

Большинство из существующих обширных сведений о свойствах растворов серной кислоты получено в результате недавних исчерпывающих исследований Гиллеспая и сотрудников [3]. Они нашли точку замерзания равной 10,36° для чистой серной кислоты (Канцлер и Жако нашли 10,35°). Точка замерзания понижается при избытке как воды, так и серного ангидрида по отношению к точному стехиометрическому составу H_2SO_4. Чистая жидкость имеет необыкновенно высокую электропроводность:

$$K_{sp}^{25^\circ} = 0{,}01033 \ \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$
$$K_{sp}^{10{,}4^\circ} = 0{,}00580 \ \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Эта электропроводность увеличивается при избытке как воды, так и серного ангидрида, хотя, согласно Канцлеру и Жако, минимум электропроводности имеет место не точно при составе чистой серной кислоты, а при $99{,}996 \pm 0{,}001\%$ H_2SO_4. Диэлектрическая постоянная, которая недавно была определена [5, 6], равна $\varepsilon_s(25^\circ) = 101$, так что серная кислота является одним из немногих растворителей, имеющих диэлектрическую постоянную, более высокую, чем вода. Ее вязкость также необычно велика:

$$\eta_{25^\circ} = 0{,}2454 \ \text{пз},$$

что примерно в 27 раз больше, чем у воды при 25°.

Таким образом, свойства, непосредственно связанные с поведением растворенных ионов, а именно самодиссоциация, диэлектрическая постоянная и вязкость, характеризуются величинами, которые существенно выше, чем соответствующие величины для воды, и это обстоятельство проявляется в ряде интересных особенностей.

Электропроводность чистой серной кислоты приписывается диссоциации

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-,$$

для которой была вычислена кажущаяся константа диссоциации в моляльной шкале

$$K = [H_3SO_4^+][HSO_4^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-4}.$$

Предполагается, что одновременно имеет место другая реакция:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HS_2O_7^-$$

с константой диссоциации $8 \cdot 10^{-5}$. Такая значительная диссоциация растворителя очень усложняет интерпретацию как данных по криоскопии, так и данных по электропроводности растворов в этом растворителе. Общая концентрация продуктов диссоциации кислоты установлена равной 0,043 *м*, что сильно отличается от значения суммы концентраций ионов водорода и гидроксила в воде, равной $2 \cdot 10^{-7}$.

Серная кислота обладает замечательной растворяющей способностью как для органических, так и неорганических соединений. Например, хлористый сульфурил и трихлоруксусная кислота растворяются как неэлектролиты, тогда как бисульфаты и перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, азотная кислота, вода, серный ангидрид, *н*-пропиламин, бензойная кислота, ацетон и спирты растворяются как электролиты. Интересной и неожиданной особенностью электрохимии растворов серной кислоты является следующий факт. Вследствие ярко выраженного протоно-донорного характера растворителя анионом, образующимся в растворах электролитов, почти всегда является бисульфат-ион, например, в следующих реакциях диссоциации:

$$KHSO_4 \longrightarrow K^+ + HSO_4^-,$$

$$H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-,$$

$$C_2H_5OH + 2H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + H_3O^+ + HSO_4^-,$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-,$$

$$NH_4ClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow NH_4^+ + HClO_4 + HSO_4^-.$$

В настоящее время единственно возможным методом изучения термодинамических свойств таких растворов являются измерения понижения точек замерзания, обширные исследования которых с привлечением современной экспериментальной техники недавно были выполнены Гиллеспаем и сотрудниками. Уравнения диссоциации, приведенные выше, были выведены на основании их исследований. Школа Гиллеспая пришла к заключению, что, как ранее предполагали Хаммет и Дейрап [7], межионные взаимодействия незначительны и находятся в пределах экспериментальных ошибок, и постулировала для обоснования этого крайне высокую «ферроэлектрическую» («ferroelectric») диэлектрическую постоянную для серной кислоты. В то время не было никаких надежных измерений диэлектрической постоянной серной кислоты, но Брэнд, Джеймс и Резерфорд [5] при измерениях радиочастотными методами на малых длинах волн порядка 10 *см* преодолели экспериментальные трудности определения диэлектрической постоянной этой высокопроводящей жидкости и показали, что эта величина приблизительно равна $\varepsilon_s = 110$ при 20°. Хотя эта величина выше, чем у воды, нельзя, конечно, считать, что она имеет «ферроэлектрический» порядок величины, поскольку она сравнима с диэлектрической постоянной жидкого цианистого водорода, а в этом растворителе (гл. 7) эффекты межионного взаимодействия не незначительны. Брэнд, Джеймс и Резерфорд указывают, что в качестве вероятного объяснения такого «псевдоидеального» поведения электролитов в серной кислоте может служить то обстоятельство, что ионная сила растворов, используемых в криоскопических исследованиях, неизбежно высока (более 0,05) вследствие сильной диссоциации самого растворителя. Можно было бы ожидать, что в этом интервале ионной силы коэффициент активности и осмотический коэффициент очень слабо изменяются с концентрацией, как это имеет место в воде. Они, действительно, показали, что осмотические коэффициенты ряда электролитов в растворах серной кислоты находятся в очень хорошем согласии с модифицированным Гуггенгеймом уравнением Дебая—Хюккеля [уравнение (9.13)].

Электропроводность растворов в серной кислоте

Гиллеспай и сотрудники произвели также важные исследования электропроводности электролитов в серной кислоте с одновременными измерениями чисел переноса, вязкости и плотности. И в этом случае сильная диссоциация самого растворителя затрудняет измерения при низких значениях ионной силы, которые оказались столь ценными в случае водных и других растворов; тем не менее оказалось возможным сделать некоторые важные выводы. Несмотря на высокую вязкость серной кислоты, значения эквивалентной электропроводности имеют тот же порядок величины, что и в случае водных растворов. Это становится понятным при рассмотрении чисел переноса: в измерениях Гитторфа для бисульфатов щелочных и щелочноземельных металлов самым высоким числом переноса для катионов оказалась величина 0,030 для иона калия в 0,6 *м* бисульфате калия. Было найдено, что эквивалентная электропроводность этого раствора $\Lambda = 78$ (при 25°), так что вклад катиона в электропроводность составляет только 2,3 единицы. В водных растворах такой же концентрации ион калия дает вклад в электропроводность около 50 единиц. Отношение подвижностей иона калия в воде и серной кислоте, таким образом, сравнимо с обратным отношением вязкостей этих растворителей и может считаться нормальным. Не наблюдалось заметного изменения чисел переноса с температурой в интервале 25—60°, хотя может иметь место небольшое увеличение.

Таким образом, наблюдаемые высокие значения электропроводности следует отнести главным образом за счет аномального механизма переноса аниона. Как отмечалось выше, в растворах электролитов в серной кислоте анионом почти всегда является бисульфат-ион, HSO_4^-. Естественным предположением является механизм «перескока протона» [8], такой, как, почти несомненно, существует для ионов водорода и гидроксила в воде, и это согласуется с известной ассоциацией молекул серной кислоты посредством «водородных связей». Ион $H_3SO_4^+$, т. е. протон, сольватированный одной молекулой серной кислоты, проявляет аналогичную высокую подвижность, которая может быть приписана механизму такого же типа.

Эквивалентная электропроводность в серной кислоте сильно зависит от концентрации; так, например, для бисульфата калия эта величина уменьшается от $\Lambda = 158$ при концентрации 0,1 *м* до 63 в 1 *м* растворе. Такое падение электропроводности не может быть вызвано только межионными эффектами и происходит даже в случае бисульфата аммония, вязкость растворов которого едва ли меняется с концентрацией, так что этот факт нельзя объяснить увеличением вязкости. Это явление, по-видимому, возникает благодаря некоторому влиянию ионов на процесс перескока протона, которым определяется подвижность аниона. Примерно такое же явление наблюдается в водных растворах соляной кислоты, но оно становится значительным лишь при гораздо более высоких концентрациях кислоты.

Вязкость растворов бисульфатов металлов в серной кислоте в значительной мере зависит от природы катиона: ион аммония вряд ли изменяет вязкость, тогда как катионы щелочных и щелочноземельных металлов вызывают увеличение вязкости, приблизительно пропорциональное концентрации. Наклон кривых вязкость — концентрация возрастает в ряду

$$NH_4^+ < K^+ < Na^+ < Li^+ < Ba^{2+} < Sr^{2+},$$

причем он особенно велик для последних двух ионов, одномоляльные растворы которых имеют вязкость, по крайней мере в семь раз превышающую вязкость растворителя. Это служит подтверждением сильного взаимодействия ион — растворитель; дальнейшее доказательство сильного взаимодействия ион — растворитель обнаруживается при изучении кажущихся моляльных объемов катионов, которые во всех случаях ниже, чем объемы, определенные на основании кристаллографических радиусов, и в большинстве случаев отрицательны. Эти кажущиеся объемы согласуются с ростом сольватации, что приводит в результате к электрострикции молекул серной кислоты вблизи иона в том же самом порядке, как это следует из вязкостей. Если предположить, что ион аммония сольватирован одной молекулой H_2SO_4, то приходим к числам сольватации 2, 3, 3, 8 и 8 для K^+, Na^+, Li^+, Ba^{2+} и Sr^{2+} соответственно. Числа переноса также согласуются с таким порядком сольватации, который близок к сольватации ионов металлов в воде, и это указывает, таким образом, на электростатическую природу сольватации катиона.

Азотная кислота как растворитель

Понижение точек замерзания азотной кислоты при добавлении как воды, так и азотного ангидрида было изучено Гиллеспаем, Хьюгсом и Инголдом [9]. Азотная кислота, которую они использовали, имела точку замерзания между —41, 71 и —41,81° (Форсайт и Жиок [10] получили величину —41,65°). Азотный ангидрид вызывает вдвое большее понижение, чем эквимолярное количество воды. Этот эффект объясняется диссоциацией азотного ангидрида на два иона, а вода, по-видимому, растворяется в молекулярной форме. Более точная интерпретация данных получается в предположении, что ионы азотного ангидрида сольватированы четырьмя молекулами азотной кислоты, тогда как молекула воды, по-видимому, связана лишь с двумя молекулами азотной кислоты. Предполагается, что ионизация происходит согласно уравнению

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_2^+ + NO_3^-.$$

Эти исследователи предполагают, что поскольку нитрат-ион сольватирован двумя молекулами азотной кислоты, что кажется вероятным из данных Чедина и Вандони [11] по понижению давления пара растворов нитрата калия в азотной кислоте, то ион нитрония также должен удерживать две молекулы азотной кислоты. Дальнейшее доказательство вытекает из электропроводности азотной кислоты, которая очень сильно увеличивается при добавлении азотного ангидрида [12], тогда как добавка воды до 10 вес. % вызывает очень небольшое изменение электропроводности.

Другой интересной особенностью является закругление кривой точек замерзания в области 100%-ной азотной кислоты, что указывает на значительную диссоциацию самого растворителя

$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O,$$

константа диссоциации которого

$$K = m_{NO_2^+} \cdot m_{NO_3^-} \cdot m_{H_2O} = 0{,}020$$

(в единицах концентрации *моль* · *кг*$^{-1}$).

Спектры комбинационного рассеяния азотной кислоты и ее водных растворов

Подобно коэффициенту поглощения растворов при абсорбции света, интенсивность линий спектра комбинационного рассеяния должна быть пропорциональна концентрации, а не активности молекулы или иона, вызывающих эту линию [13]. В спектре комбинационного рассеяния водного раствора азотной кислоты имеется сильная линия при 1050 *см*$^{-1}$, которая была также найдена в спектре водных растворов нитратов щелочных металлов, однако ее интенсивность в концентрированных растворах кислоты меньше, чем в растворах нитратов щелочных металлов той же самой концентрации. Вероятно, эта линия характерна для нитрат-иона, и уменьшение интенсивности в концентрированном растворе азотной кислоты принимается как доказательство образования недиссоциированных молекул. Таким способом была вычислена [14] константа диссоциации $K = 23{,}5$, хорошо согласующаяся с величиной $K = 22$, полученной из измерений ядерного магнитного резонанса [14а]. Эта кислота диссоциирована примерно на 50% при концентрации 11 н. Тем же способом найдено, что перхлорная кислота не полностью диссоциирована [14а, 15] ($K = 38$); она, таким образом, является значительно более сильной кислотой, чем азотная, и ее диссоциация падает до

50% лишь в 15 н. растворах. Неполная диссоциация азотной кислоты отражается на значении ее коэффициента активности; график зависимости стехиометрического коэффициента активности от концентрации не соответствует известным кривым для 1-1-электролитов, но Мак-Кей [15а] показал, что такое совпадение может быть получено, если использовать соответствующие коэффициенты активности ионов с учетом неполной диссоциации.

Спектр комбинационного рассеяния чистой азотной кислоты состоит из восьми более или менее четких линий и диффузной полосы. Шесть линий и полоса приписываются молекулам азотной кислоты; согласно общему мнению большинство из них связано с различными видами колебаний. Ценная работа была выполнена Инголдом и его школой [16], и спектр в общем виде может быть представлен следующим образом:

610 *см*$^{-1}$	деформационные колебания O—N—OH
680	деформационные колебания O—N—O
925	валентные колебания N—OH
1300	симметричное валентное колебание NO_2-группы
1675	несимметричное валентное колебание этой группы
3400 (полоса)	валентное колебание OH, причем полоса диффузна вследствие межмолекулярных водородных связей
1535	первый обертон внеплоскостных колебаний группы NO_3.

Остающиеся две линии вызваны не молекулой азотной кислоты: линия при 1050 *см*$^{-1}$ принадлежит нитрат-иону, а при 1400 *см*$^{-1}$ иону нитрония NO_2^+. Обе эти линии слабые и вызваны незначительной диссоциацией молекул:

$$2HNO_3 \longrightarrow H_2O + NO_2^+ + NO_3^-.$$

Принадлежность этой четкой, сильно поляризованной линии иону нитрония подтверждается несколькими путями. Был выделен ряд твердых солей нитрония: $NO_2^+ClO_4^-$, $NO_2^+HS_2O_7^-$, $(NO_2^+)_2S_2O_7^{2-}$ и $NO_2^+SO_3F^-$, и в каждом случае спектр комбинационного рассеяния показывал линию 1400 *см*$^{-1}$, конечно, вместе с линиями, характерными для аниона.

Более того, солеподобный характер структуры $NO_2^+ClO_4^-$ был подтвержден [17] кристаллографическим исследованием при помощи рентгеновских лучей. Спектр комбинационного рассеяния твердого азотного ангидрида дает обе линии; это вызывает предположение, что в твердом состоянии азотный ангидрид имеет очень интересную солеобразную структуру: $NO_2^+NO_3^-$, аналогично пятихлористому фосфору $(PCl_4^+PCl_6^-)$, и рентгенография снова подтверждает эту структуру [18]. Инголд исследовал этот вопрос и другим путем. В чистой азотной кислоте обе линии при 1050 и 1400 $см^{-1}$ слабы, но после добавления около 10 мол. % перхлорной или селеновой кислоты линия при 1400 $см^{-1}$ усиливалась, а при 1050 $см^{-1}$ подавлялась. Это можно было бы ожидать на основании реакций:

$$HNO_3 + 2HClO_4 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2ClO_4^-,$$

$$HNO_3 + 2H_2SeO_4 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSeO_4^-.$$

Если вместо перхлорной или селеновой кислот использовать серную, то можно было бы ожидать аналогичной реакции:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-,$$

но в этом случае наблюдалось усиление обеих линий. Может показаться, что это аномальное явление, но его легко объяснить, если представить себе, что бисульфат-ион HSO_4^- сам дает линию в спектре комбинационного рассеяния при 1050 $см^{-1}$ — факт, который затруднил интерпретацию экспериментальных данных для смесей HNO_3—H_2SO_4, когда было предположено, что обе эти линии каким-то образом связаны между собой. Поэтому потребовались такие эксперименты, в которых анионы не вызывали линии в спектре комбинационного рассеяния при 1050 $см^{-1}$, чтобы показать, что эти две линии имеют разное происхождение. Действительно, если ион нитрония является продуктом этой реакции, он может вследствие своего центрально-симметричного строения дать только одну линию в спектре. Также важно, что если азотный ангидрид прибавляется к азотной кислоте, то обе линии усиливаются вследствие диссоциации:

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_2^+ + NO_3^-.$$

Отнесение линии 1050 $см^{-1}$ за счет нитрат-иона вполне подтверждается ее появлением в спектре неассоциированных нитратов в водных растворах [13]; именно по этой линии Редлих смог оценить величину константы диссоциации азотной кислоты в водном растворе.

Спектр комбинационного рассеяния серной кислоты

Инголд и другие обнаружили семь линий в спектре комбинационного рассеяния серной кислоты при 391, 416, 562, 910, 976 и 1376 *см*$^{-1}$ с широкой полосой от 1125 до 95 *см*$^{-1}$. Бисульфат-ион HSO_4^- имеет линии при 590, 895 и 1050 *см*$^{-1}$, причем лишь последняя из них достаточно удалена от линий молекулярной серной кислоты и является, таким образом, наиболее удобной для определения бисульфат-иона. Предполагается, что эта линия обусловлена валентным колебанием S—OH. Линия при 590 *см*$^{-1}$ лежит близко от линии 562 *см*$^{-1}$ серной кислоты, а линия при 895 *см*$^{-1}$ близко от линии при 910 *см*$^{-1}$. Поэтому для доказательства наличия этих линий бисульфат-иона требуется очень тщательная проверка микрофотометра.

Прибавление серного ангидрида к серной кислоте приводит к ослаблению линий молекулярной кислоты и, когда растворы имеют состав пиросерной кислоты $H_2S_2O_7$, молекулярные линии серной кислоты отсутствуют и заменяются новой группой с хорошо выраженной линией при 735 *см*$^{-1}$, ценной для характеристики пиросерной кислоты.

Дальнейшее прибавление серного ангидрида приводит к трисерной кислоте $H_2S_3O_{10}$ с четкой характерной линией при 480 *см*$^{-1}$ и другой линией при 530 *см*$^{-1}$, которая также полезна для идентификации, хотя сам серный ангидрид имеет линию, близкую к этой. Имеется некоторое доказательство существования тетрасерной кислоты $H_2S_4O_{13}$ и даже более высоких полимерных форм, пока серный ангидрид не появляется сам в мономерной и полимерной формах. Пользуясь данными оригинальной работы по этому вопросу, можно определить для этих кислот принадлежность различных линий спектра комбинированного рассеяния разным молекулярным и ионным формам.

Водные растворы серной кислоты

Юнг [19] описал конструкцию спектрографа для получения спектров комбинационного рассеяния, который дает количественные результаты с высокой точностью. Уже проделана большая работа по водным растворам серной кислоты, в которой линию 910 *см*$^{-1}$ использовали для идентификации недиссоциированных молекул серной кислоты, линию 1040 *см*$^{-1}$ — для бисульфат-иона, и линию 980 *см*$^{-1}$ — для сульфат-иона SO_4^{2-}. Таким образом, путем сравнения интенсивности линии 980 *см*$^{-1}$ в растворах сульфата аммония и серной кислоты можно вычислить концентрацию иона SO_4^{2-} в предположении, что отношение интенсивностей линий равно отношению концентраций ионов. Концентрация иона HSO_4^- получена по линии 1040 *см*$^{-1}$, а концентрация молекул H_2SO_4— по разности. Последняя концентрация должна быть пропорциональна интенсивности линии 910 *см*$^{-1}$, что служит критерием правильности найденных значений концентрации. Наиболее кратко результаты этой работы, которая недавно была

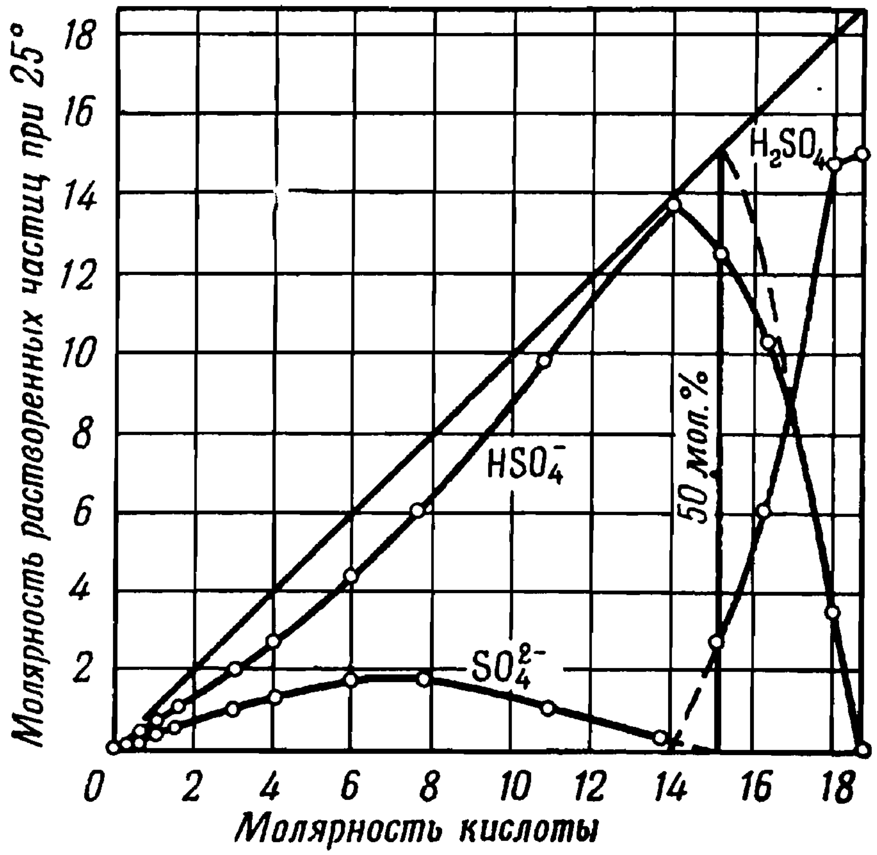


Рис. 13.1. График, показывающий соотношения количеств молекул H_2SO_4, ионов HSO_4^- и ионов SO_4^{2-} в водном растворе серной кислоты (из работы Юнга [19]).

полностью подтверждена измерениями ядерного магнитного резонанса [19а], можно представить в виде графика [19] (рис. 13.1), который показывает, что, за исключением предельно разбавленных растворов, ион SO_4^{2-} не является основным компонентом смеси; при умеренных концентрациях преобладают ионы HSO_4^- и лишь при концентрациях выше $c = 14$ *моль/л* становится значительным содержание недиссоциированных молекул. Пунктирная линия на рисунке вычислена в предположении, что каждая молекула воды, прибавленная к серной кислоте, реагирует согласно уравнению

$$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-.$$

Поскольку диссоциация серной кислоты по второй ступени сравнительно мала, то она подавляется ионами водорода, образующимися при значительной первичной диссоциации по первой ступени. Обозначая степень диссоциации бисульфат-иона α, имеем

$$K = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{HSO_4^-}} \frac{\alpha(1+\alpha)m}{1-\alpha} \approx 0{,}01.$$

Поскольку из рис. 13.1 следует, что $\alpha \approx 0{,}3$ при концентрации 2 *м*, то часть этого выражения, содержащая коэффициенты активности, должна иметь небольшую величину,

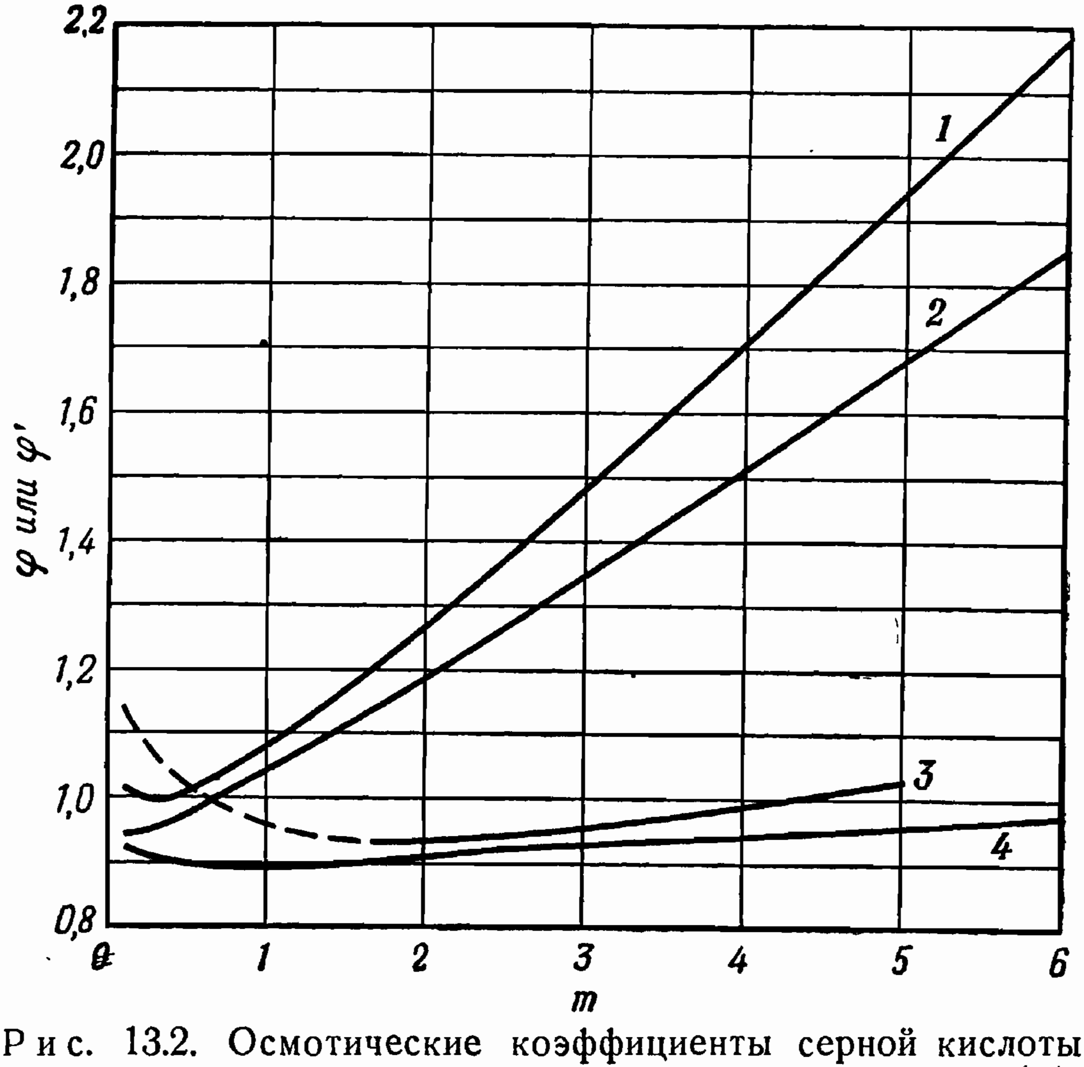


Рис. 13.2. Осмотические коэффициенты серной кислоты и сернокислого аммония при рассмотрении их как 1-1-электролитов [из работы Уайшоу и Стокса, Trans. Faraday Soc., 50, 954 (1954)].

1 — H_2SO_4 ($^3/_2\varphi$); *2* — HCl (φ); *3* — $(NH_4)_2SO_4$ ($^3/_2\varphi$); *4* — NH_4Cl (φ).

примерно 0,01, и это главным образом обусловлено малой величиной $\gamma_{SO_4^{2-}}$, поскольку отношение $\gamma_{H^+}/\gamma_{HSO_4^-}$ должно быть близко единице.

Интересно, что термодинамические свойства водных растворов серной кислоты приближаются к свойствам 1-1-электролита, соляной кислоты. Аналогичный эффект имеет место в случае сульфата и хлорида аммония. Если мы рассматриваем 1-2-электролит формально как 1-1-электролит, то его осмотический коэффициент становится равным $\varphi' = 3\varphi/2$, где φ — осмотический коэффициент 2-1-электролита ($\nu = 3$). На рис. 13.2 такие модифицированные осмотические коэффициенты φ' для серной кислоты сравниваются с осмотическими коэффициентами φ настоящих 1-1-электролитов (хлорид аммония и соляная кислота) до концентраций 6 *м*. Эта кривая лежит несколько выше, чем для соляной кислоты, но имеет тот же самый вид. Подъем, наблюдающийся после минимума, несомненно, обусловлен увеличением роли второй ступени диссоциации с разбавлением. Выше 0,5 *м* между кривыми для серной и соляной кислот гораздо больше сходства, чем между кривыми для соляной кислоты и хлористого аммония. Различие между последними следует отнести за счет большой разницы в степени «термодинамической» гидратации протона и иона аммония, в то время как различие между этими двумя кислотами вызвано, вероятно, главным образом тем обстоятельством, что бисульфат-ион больше, чем ион хлора. Между прочим, следует отметить, что при таких высоких концентрациях сульфат аммония обнаруживает гораздо большее сходство с 1-1-электролитом, хлоридом аммония, чем с полностью диссоциированным 1-2-электролитом; действительно неясно, существует ли такое вещество в растворе, за исключением случаев больших разбавлений. Ионная пара $NH_4SO_4^-$ значительно менее стабильна, чем ион HSO_4^- с ковалентной связью, как видно на рисунке из пунктирной части кривой для сульфата аммония, которая показывает, что диссоциация по типу 1-2-электролита становится значительной для концентраций ниже 2 *м*.

Вторая константа диссоциации серной кислоты

За исключением очень высоких концентраций, серная кислота является неассоциированным электролитом в своей первой стадии диссоциации с константой диссоциации, согласно Юнгу и Блатцу [19], порядка $1 \cdot 10^3$. Во второй стадии диссоциации она является умеренно слабым электролитом с константой диссоциации около 0,01. Кислота подобной силы образует достаточно ионов, и это значительно затрудняет вычисление по сравнению со случаем более слабой кислоты, подобной уксусной. Шерилл и Нойес [20] произвели вычисление из данных по электропроводности, интересное в том отношении, что это был один из первых расчетов, в котором использовали важную теорию Дебая—Хюккеля. Пусть Λ — эквивалентная электропроводность раствора серной кислоты моляльности m, в котором все молекулы потеряли первый ион водорода при диссоциации, и α — доля общего числа молекул, которые утратили второй ион водорода с образованием SO_4^{2-}. Тогда доля ионов $(1-\alpha)$ остается в виде HSO_4^-, в связи с чем

$$2\Lambda = (1+\alpha)\lambda_{H^+} + (1-\alpha)\lambda_{HSO_4^-} + 2\alpha\lambda_{SO_4^{2-}}.$$

Наблюдаемое число переноса получается, по крайней мере в принципе, путем измерения общего переноса иона водорода в приэлектродное пространство при пропускании тока. Часть тока расходуется на перенос ионов HSO_4^- в противоположном направлении, так что:

$$t_{H^+} = \frac{(1+\alpha)\lambda_{H^+} - (1-\alpha)\lambda_{HSO_4^-}}{2\Lambda}.$$

Решая эти два уравнения, получаем

$$\alpha = \frac{(1+t_{H^+})\Lambda - \lambda_{H^+}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}}.$$

Число переноса известно, λ_{H^+} определяется из электропроводности и числа переноса соляной кислоты при сравнимой концентрации ионов, $\lambda_{SO_4^{2-}}$ — из данных для сульфата калия. Необходимо определенное число последовательных приближений, поскольку λ_{H^+} и $\lambda_{SO_4^{2-}}$ в начале вычисления должны экстраполироваться при неизвестной ионной силе.

Два уравнения этого метода можно также решить относительно $\lambda_{HSO_4^-}$, что дает

$$\lambda_{HSO_4^-} = \frac{(1-t_{H^+})\Lambda - \alpha\lambda_{SO_4^{2-}}}{(1-\alpha)}.$$

Поскольку электропроводность раствора бисульфата натрия равна

$$\Lambda = \lambda_{Na^+} + (1-\alpha)\lambda_{HSO_4^-} + \alpha\lambda_{H^+} + 2\alpha\lambda_{SO_4^{2-}}$$

и $\lambda_{HSO_4^-}$ известно из измерений для серной кислоты, то из измерений электропроводности бисульфата натрия может быть получена вторая величина константы ионизации серной кислоты. Шерилл и Нойес получили $K_2 = 0{,}0115$ обоими методами, но проделанное повторное вычисление [21] привело к выводу, что наилучшей величиной следует считать 0,0102.

Вторая попытка решить эту проблему была предпринята в работе [22] после разработки метода Харнеда и Элерса для уксусной кислоты, в котором использовали цепь

$$H_2|NaHSO_4(m),\quad Na_2SO_4(m'),\quad NaCl(m'')|AgCl,\ Ag.$$

Хотя эта цепь дает очень хорошо воспроизводимые электродвижущие силы, имеются некоторые трудности в вычислении, даже в случае такой кислоты, как муравьиная, которые возрастают, если кислота многоосновная и одна из констант диссоциации имеет порядок 0,01. Однако после трудоемкого ряда приближений Хеймер получил величины K между 0 и 60°, причем при 25° эта величина составляла 0,0120. Данные Хеймера были вновь пересчитаны [21] с учетом образования некоторого количества ионов $NaSO_4^-$, что дало при 25° K = 0,0102.

По третьему методу используется цепь

$$H_2|HCl(m),\quad H_2SO_4(m')|AgCl,\ Ag,$$

представляющая собой интересный вариант цепи Харнеда—Элерса, которая позволяет избежать поправки на образование иона $NaSO_4^-$. В остальном вычисление аналогично вычислению для цепи Хеймера. Дейвис, Джонс и Монк [21] получили при 25° величину $K_2 = 0,0103$.

Наиболее надежная величина, вероятно, получается из спектрофотометрических измерений Юнга, Клотца и Синглетерри [23] с применением метода, который отличается от методики Гальбана и соавтора [24] для пикриновой кислоты и α-динитрофенола, но который не ограничивается слабыми кислотами, дающими окрашенные растворы.

Они использовали две оптические кюветы, одна из которых наполнялась индикаторным «стандартным» раствором ($4 \cdot 10^{-6}$ н. метилоранж) и соляной кислотой в интервале концентраций от $3 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ н., так что pH был около 3,4 и, таким образом, присутствовали существенные количества каждой из окрашенных форм метилоранжа. Другая кювета содержала такой же индикаторный раствор, к которому добавляли сульфат натрия. Интенсивность света длиной волны 5200 Å, проходящего через этот раствор, определяли фотоэлектрическим спектрофотометром. Поскольку присутствуют обе формы индикатора — как желтая, так и красная, — то закон Бера имеет вид

$$\lg \frac{I_0}{I} = \alpha c l \varepsilon_a + (1 - \alpha) c l \varepsilon_b,$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и проходящего света, l — длина кюветы, α — часть общей концентрации c индикатора In^-, которая имеет желтую окраску, причем коэффициент поглощения этой формы равен ε_a, тогда как для «красной» формы HIn доля концентрации равна $(1-\alpha)$ с коэффициентом поглощения ε_b. Значения $l\varepsilon_a$ и $l\varepsilon_b$ определяют путем добавления к раствору избытка кислоты или щелочи, так что измерение проходящего света через основной индикаторный раствор, содержащий примерно $5 \cdot 10^{-4}$ н. соляную кислоту и сульфат натрия при концентрации примерно до 0,04 н., по-существу, определяет отношение $c_{In^-}/c_{HIn} = \alpha/(1-\alpha)$. Но это отношение встречается в константе равновесия

$$K_{In} = \frac{y_{H^+} y_{In^-}}{y_{HIn}} \frac{c_{H^+} c_{In^-}}{c_{HIn}}$$

или

$$\lg c_{H^+} = \lg K_{In} - \lg R - 2 \lg y,$$

где R — отношение c_{In^-}/c_{HIn}, а y^2 обозначено $y_{H^+} y_{In^-}/y_{HIn}$.

При использовании того же самого индикаторного раствора, но без добавки сульфата натрия, результаты измерения интенсивности можно представить уравнением

$$\lg c^0_{H^+} = \lg K_{In} - \lg R^0 - 2 \lg y^0.$$

Прибавление сульфата натрия изменяет R по двум причинам: нейтральная соль влияет на y путем изменения общей ионной силы и изменяет c_{H^+} вследствие образования ионов HSO_4^-. Теперь предположим, что добавка соли, такой, как хлористый натрий, изменяет только y, а не c_{H^+}; пусть эта соль прибавлена в таком количестве, чтобы общая ионная сила возросла на такую же величину, как и при добавке сульфата натрия. Тогда новая величина R определяется уравнением

$$\lg c^0_{H^+} = \lg K_{In} - \lg R' - 2 \lg y.$$

Отсюда

$$\lg \frac{c_{H^+}}{c^0_{H^+}} = \lg \frac{R^0}{R} + 2 \lg \frac{y^0}{y}$$

и

$$\lg \frac{R^0}{R'} = -2 \lg \frac{y^0}{y}.$$

Этот метод дает c_{H^+}, концентрацию ионов водорода в растворе сульфата натрия по отношению к концентрации индикаторного раствора, т. е. $c_{H^+} = rc^0_{H^+}$. Но бисульфат-ион подчиняется уравнению равновесия:

$$K_2 = \frac{y_{H^+} y_{SO_4^{2-}} c_{H^+} c_{SO_4^{2-}}}{y_{HSO_4^-} c_{HSO_4^-}}$$

или

$$K_2 = \frac{y_{H^+} y_{SO_4^{2-}}}{y_{HSO_4^-}} \cdot \frac{r\left[c - (1-r)\, c^0_{H^+}\right]}{(1-r)},$$

где c — стехиометрическая концентрация сульфата натрия. Благодаря тому, что значение $c^0_{H^+}$ мало, оно может быть определено с достаточно высокой точностью стеклянным электродом. Член с коэффициентами активности определяют приближением Дебая — Хюккеля [уравнение (9.7)] и путем экстраполяции к нулевой концентрации определяют истинную величину K_2. В табл. 13.2 приведены средние величины, опубликованные Синглетерри.

Таблица 13.2

Вторая константа диссоциации серной кислоты

Температура, °C	K_2	Температура, °C	K_2
5	0,0185±0,0005	35	0,0077 ±0,0002
15	0,0139±0,0004	45	0,00565±0,00007
25	0,0104±0,0003	55	0,00413±0,00001

Воспроизводимость результатов, приведенная в этой таблице, относится к расхождению между двумя сериями опытов Синглетерри, в одной из которых в качестве «нейтральной» соли использовали хлористый натрий, а в другой — хлористый барий. Константа диссоциации может быть представлена уравнением

$$\lg K_2 = -\frac{475{,}14}{T} + 5{,}0435 - 0{,}018222T.$$

Термодинамические величины процесса диссоциации имеют при 25° следующие значения:

$$\Delta\bar{H}^0 = -5237 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1},$$
$$\Delta\bar{C}_P^0 = -49{,}7 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1},$$
$$\Delta\bar{S}^0 = -26{,}6 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Синглетерри из двух серий измерений определил $\Delta\bar{H}^0 =$ —5188 и —5319 *кал·моль*$^{-1}$. Изменение энтропии по каждому из его расчетов было почти одинаково, но для парциальной моляльной теплоемкости он получил величины —45,9 и —57 *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$, так что очевидно, что средней величиной нужно пользоваться с осторожностью. Это уравнение предсказывает, что K_2 должна иметь максимальное значение 0,14 при —112°. Конечно, рискованно проводить экстраполяцию так далеко от области температур, в которой справедливо это уравнение, тем не менее из графика зависимости $\lg K_2$ от температуры видно, что нельзя достигнуть максимума без значительного понижения температуры (ниже 5°).

Высокое значение этой константы диссоциации приводит к некоторым аномальным свойствам серной кислоты по сравнению с неассоциированными электролитами. Например, кажущийся моляльный объем простого электролита в водном растворе обычно является линейной функцией корня квадратного объемной концентрации. Эта закономерность, которую иногда называют правилом Мессона [25], часто оказывается справедливой до удивительно высоких концентраций. Поведение серной кислоты значительно отличается, как было показано Клотцом и Экертом [26]. Кружками на рис. 13.3 показаны их экспериментальные данные, а нижняя прямая линия представляет вычисленные кажущиеся моляльные объемы гипотетического полностью диссоциированного ($2H^+ + SO_4^{2-}$) электролита, полученные путем применения правила аддитивности к кажущимся моляльным объемам сульфата калия, соляной кислоты и хлорида калия. Очевидно, что кажущийся моляльный объем серной кислоты вообще близок к объему полностью диссоциированной кислоты лишь в предельно разбавленных растворах. При экспериментально доступных концентрациях этот объем значительно выше и линейно зависит от корня квадратного из концентрации при высоких концентрациях, когда раствор фактически содержит только ионы H^+ и HSO_4^-. Клотцу и Экерту по известным значениям степени диссоциации удалось вычислить кажущиеся моляльные объемы гипотетического полностью диссоциированного электролита ($H^+ + HSO_4^-$), что показано верхней прямой линией на рис. 13.3. Таким образом, они показали, что аномальные положения экспериментальных точек можно объяснить, предполагая, что две прямые линии представляют зависимость изменения объема от $\sqrt{I}$, и учитывая, согласно известному составу, вклад каждого сорта ионов.

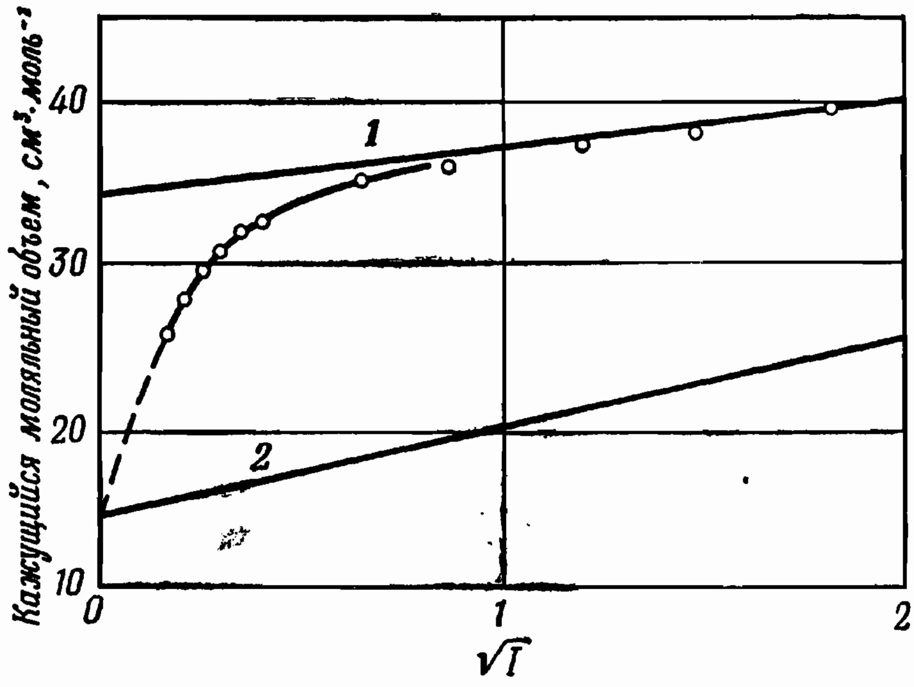


Рис. 13.3. Кажущийся моляльный объем серной кислоты в водном растворе. I дано в единицах молярности.

○ — экспериментальные точки;
1 — $H^+ + HSO_4^-$; 2 — $H^+ + H^+ + SO_4^{2-}$.

Зависимость поверхностного натяжения водных растворов серной кислоты от концентрации более сложна. Поверхностное натяжение раствора какой-либо соли обычно возрастает с моляльностью линейно, причем наклон прямой зависит от природы соли. Однако для соляной и азотной кислот поверхностное натяжение уменьшается с ростом концентрации, и линейность нарушается.

Форма кривых зависимости поверхностного натяжения растворов серной кислоты от концентрации заметно изменяется с температурой. При 0° и при низких концентрациях кривая имеет отрицательный наклон, приводящий к минимуму поверхностного натяжения около 0,6 *м*, после чего поверхностное натяжение вновь возрастает до плоского максимума при концентрации около 7 *м*. При более высоких температурах минимум не обнаруживается, хотя начальная ветвь кривой при 18° имеет почти сигмоидную (S-образную) форму, а максимум с повышением температуры имеет место при более высоких концентрациях. На основании принципа аддитивности, подобного тому, который использовали Клотц и Экерт, Юнгу и Гринстеду [27] удалось вычислить поверхностное натяжение растворов гипотетической полностью диссоциированной кислоты ($2H^+ + SO_4^{2-}$) из данных для соляной кислоты, сульфата натрия и хлорида натрия и показать, что поверхностное натяжение должно уменьшаться с ростом концентрации. Однако поверхностое натяжение полностью диссоциированной кислоты ($H^+ + HSO_4^-$) должно увеличиваться с концентрацией. Качественно можно считать, что наблюдаемый минимум возникает в результате баланса между положительным наклоном кривой ($H^+ + HSO_4^-$) и отрицательным наклоном кривой ($2H^+ + SO_4^{2-}$). Юнгу и Гринстеду удалось пойти дальше и предсказать по известным значениям степени диссоциации при различных концентрациях, что при 0° минумум должен быть при 0,65 *м* (по экспериментальным данным —0,5—0,7 *м*) и понижение поверхностного натяжения в минимуме по отношению к чистой воде составляет 0,15 (наблюдаемая величина 0,21 *дин·см*$^{-1}$). Рассчитать максимум количественно более трудно; в этих растворах ион SO_4^{2-} присутствует в ничтожных количествах, а ион HSO_4^- — в значительном количестве, но его доля по отношению к недиссоциированным молекулам серной кислоты уменьшается. Чистая серная кислота имеет значительно более низкое поверхностное натяжение, чем вода, и образование недиссоциированных молекул серной кислоты должно понижать поверхностное натяжение раствора, т. е. оно должно действовать в направлении, противоположном эффекту повышения кислотой ($H^+ + HSO_4^-$) и, следовательно, должен наблюдаться максимум поверхностного натяжения.

Количественный расчет затрудняется вследствие того, что поведение двухкомпонентных жидких смесей изучено еще недостаточно подробно, но Юнгу и Гринстеду удалось показать, что величина максимального поверхностного натяжения и концентрация, при которой оно имеет место, находятся в согласии с представлением о суммарном действии растворенных частиц двух видов, ионов бисульфата и недиссоциированных молекул.

Следует также отметить, что теплота разбавления серной кислоты до бесконечно разбавленного раствора очень велика. Это обусловлено главным образом той теплотой, которая выделяется при диссоциации бисульфат-ионов, которые при обычных концентрациях присутствуют в значительных количествах, но, конечно, при достаточном разбавлении полностью диссоциируют. Аналогичным процессом сложения вкладов ионов $(H^+ + H^+ + SO_4^{2-})$ и $(H^+ + HSO_4^-)$ Юнгу и Блатцу удалось получить очень хорошее согласие с наблюдаемой теплотой разбавления растворов серной кислоты до концентраций около 0,05 *м*.

Селеновая кислота, по-видимому, сравнима по силе с серной, причем вторая константа диссоциации согласно Памфилову и Агафоновой [28] при 25° равна 0,0120. Их измерения охватывают интервал температур от 0 до 30°, и вычисления, основанные на их результатах, дают $\Delta\bar{H}^0 = -2080$ *кал·моль*$^{-1}$, что значительно ниже величины, найденной Юнгом и др. для серной кислоты. Теллуровая кислота имеет значительно отличающиеся свойства: можно приготовить такие соли, как Ag_6TeO_6; первая константа диссоциации равна $2{,}31 \cdot 10^{-8}$, а вторая около 10^{-12}, так что теллуровая кислота — очень слабая даже на первой ступени диссоциации [29]. Сернистая кислота [30] имеет константы диссоциации $K_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6{,}24 \cdot 10^{-8}$, тогда как иодноватая [31, 32] ($K = 0{,}168$) и трихлоруксусная [32] ($K = 0{,}232$) кислоты представляют собой еще два примера кислот, промежуточных между неассоциированными электролитами и большинством слабых кислот. В противоположность им константы диссоциации ортоиодной кислоты [33] равны $K_1 = 0{,}028$ и $K_2 = 5{,}38 \cdot 10^{-9}$.

Наконец, можно отметить, что фтористоводородная кислота не похожа на другие галогеноводородные кислоты и является слабой кислотой с константой диссоциации [34] $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ при 25° и имеет сильную тенденцию к ассоциации:

$$HF + F^- \rightleftarrows HF_2^-,$$

причем «константа ассоциации» равна 3,9 при 25°. Это приводит к низким величинам стехиометрических коэффициентов активности, что видно из следующей таблицы:

m	0,001	0,003	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0
γ	0,544	0,371	0,300	0,224	0,136	0,106	0,077	0,044	0,031	0,024

ЛИТЕРАТУРА

1a. Bascombe K. N., Bell R. P., Disc. Faraday Soc., **24**, 158 (1957).
1b. Wyatt P. A. H., Disc. Faraday Soc., **24**, 162 (1957).
1c. van Eck C. L. P. v. P., Mendel H., Boog W., Disc. Faraday Soc., **24**, 200 (1957).

1d. Owen B. B., Sweeton F. H, J. Am. chem. Soc, **63**, 2811 (1941).
2. Onsager L., Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 265 (1945).
3. Gillespie R. J., Huges E D., Ingold C. K., Graham J., Peeling E. R. A., Wasif S., J. chem. Soc., 2473—2551, 2997 (1950); 204, 964 (1953). Эти статьи содержат обширную библиографию более ранних работ, в частности работ Ганча Л. и Хаммета Л. П.
4. Kunzler J. E., Giauque W. F., J. Am. chem. Soc., **74**, 804 (1952).
5 Brand J. C. D., James J. C., Rutherford A., J. chem. Soc., 2447 (1953).
6. Gillespie R. J., Cole R. H., Trans. Faraday Soc, **52**, 1325 (1956).
7. Hammett L. P., Deyrup A. J., J. Am. chem. Soc., **55**, 1900 (1933).
8. Hammett L. P., Lowenheim F. A., J. Am. chem. Soc., **56**, 2620 (1934).
9. Gillespie R. J., Hughes E. D., Ingold C. K., J. chem. Soc., 2552 (1950).
10. Forsythe W. R., Giauque W F., J. Am. chem. Soc., **64**, 48 (1942).
11. Chedin J., Vandoni R., C. R. Acad. Sci. Paris, **227**, 1232 (1948).
12. Berl E., Saenger H. H., Monatsh., **54**, 1036 (1929).
13. Redlich O., Chem. Rev., **39**, 333 (1946).
14 Young T. F., Krawetz A. A., Redlich O., Hood G. C., Disc. Faraday Soc., **24**, 87 (1957).
14a. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A., J. chem. Phys., **22**, 2067 (1954).
15 Redlich O., Holt E. K., Bigeleisen J., J. Am. chem. Soc., **66**, 13 (1944).
15a. McKay H. A. C., Trans. Faraday Soc., **52**, 1568 (1956).
16. Ingold C. K., Millen D. J., Poole H. G., J. chem. Soc., 2576 (1950); Millen D. J., J. chem. Soc., 2589, 2600, 2606 (1950); Ingold C. K., Millen D. J., J. chem. Soc., 2612 (1950); Goulden J. D. S., Millen D. J., J. chem. Soc., 2620 (1950).
17. Cox E. G, Jeffery G. A., Truter M. R., Nature, Lond., **162**, 259 (1948).
18. Grison E., Eriks K., de Vries J. L., Acta cryst. Camb., **3**, 290 (1950).
19. Young T. F., Blatz L. A., Chem. Rev., **44**, 93 (1949); Young T. F., Rec. chem. Prog., **12**, 81 (1951).
19a Redlich O., Hood G. C., Disc. Faraday Soc., **24**, 87 (1957).
20 Sherrill M. S., Noyes A. A., J. Am. chem. Soc., **48**, 1861 (1926).
21. Davies C. W., Jones H. W., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **48**, 921 (1952); см. также Kerker M., J. Am. chem. Soc., **79**, 3664 (1957).
22 Hamer W. J., J. Am chem. Soc., **56**, 860 (1934).
23. Klotz I. M., Singleterry C. R, Theses, University of Chicago (1940).

24. Halban H. von, Siedentopf K., Z. phys. Chem., **100**, 208 (1922); Halban H. von, Ebert L., Z. phys. Chem., 112, 359 (1924); Halban H. von, Kortüm G., Z. phys. Chem., **170 A**, 351 (1934).
25. Masson D O., Phil. Mag. **8**, 218 (1929).
26. Klotz I. M., Eckert C. F., J. Am. chem. Soc., **64**, 1878 (1942).
27. Young T. F., Grinstead S. R., Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 765 (1949).
28. Памфилов А. В., Агафонова А. Л., Ж. Ф. Х., **24**, 1147 (1950); Chem Abstr., **45**, 2293 (1951).
29. Blanc E., J. Chim. phys, **18**, 28 (1920); Britton H. T. S., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **28**, 531 (1932); Fouasson F., Ann. Chim., **3**, 594 (1948); Antikainen P. J., Suomen Kem., **28b**, 135 (1955); **30b**, 201 (1957).
30. Tartar H. V., Garretson H. H., J. Am. Chem. Soc., **63**, 808 (1941).
31. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **55**, 476 (1933).
32. Halban H von, Brüll J., Helv. chim. Acta, **27**, 1719 (1944).
33. Näsänen R., Acta chem. scand., 8, 1587 (1954).
34. Broene H. H., De Vries T., J. Am. chem. Soc., **69**, 1644 (1947).

Глава 14

АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ

Концепция ассоциации ионов дает относительно простой и самосогласованный метод рассмотрения проблемы близкого подхода противоположно заряженных ионов. Энергия электростатического притяжения таких ионов может значительно превосходить их тепловую энергию, поэтому они образуют фактически новую частицу в растворе, которая обладает достаточной стабильностью, чтобы не разрушаться в течение большого количества соударений с молекулами растворителя. Ионные пары, образующиеся в растворах симметричных электролитов, не несут электрического заряда, но должны обладать дипольным моментом. Поэтому они не дают никакого вклада в электропроводность, а с термодинамической точки зрения весь эффект сводится к удалению некоторого числа ионов из раствора и введению вместо них дипольных «молекул» в количестве, равном числу ионных пар. С несимметричными электролитами дело обстоит значительно сложнее ввиду того, что в простейшем и наиболее вероятном случае, когда в ассоциации ионов участвуют только две частицы, возникают новые ионы с такими зарядами, которых раньше в растворе не было. Такие ионные пары уже дают вклад в электропроводность, хотя и меньше, чем давали бы входящие в пары ионы в свободном состоянии. В этих случаях вполне можно ожидать возникновения дальнейшей ассоциации до образования нейтральных частиц.

В первую очередь возникает вопрос: когда два соседних иона могут быть названы ионной парой? Этот вопрос по существу аналогичен тому, который уже был рассмотрен нами ранее, а именно: когда можно рассматривать молекулу воды как часть гидратной оболочки иона? На оба вопроса мы дадим весьма сходные ответы, а именно, ионная пара должна существовать достаточно долго, чтобы ее роль как кинетической единицы была ощутима в растворе. При рассмотрении проблемы гидратации мы пользовались упрощенной моделью, согласно которой вместо различных степеней гидратации вводилось среднее число молекул воды, входящих в гидратную оболочку. Подобно этому мы воспользуемся выдвинутой Бьеррумом [1] идеей *, что средние эффекты образования ионной пары можно вычислить, если все противоположно заряженные ионы, находящиеся на некотором расстоянии один от другого, считать «ассоциированными» в ионные пары, хотя на самом деле быстро движущийся ион может на какое-то мгновение подойти к другому иону на такое расстояние и не образовать ионную пару.

Бьеррум предположил, что в качестве такого критического расстояния, которое мы будем обозначать q, должна быть выбрана величина

$$q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\varepsilon kT}. \tag{14.1}$$

Нетрудно видеть, что на расстоянии q взаимная электростатическая потенциальная энергия двух ионов

$$\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon q}$$

равна $2kT$. Такой выбор величины q можно обосновать следующим образом.

При обсуждении уравнения Пуассона — Больцмана

$$\nabla^2 \psi_j = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_i n_i z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right)$$

мы отмечали, что самосогласованное решение можно получить только в том случае, если в разложении экспоненты по степеням ψ ограничиться первым или вторым членом для частного случая симметричных электролитов, и что учет дальнейших членов разложения, кроме математической трудности, приводит к противоречию принципу суперпозиции. Указанные трудности в теории Бьеррума отсутствуют. Плотность ионов сорта i вокруг выбранного иона j, как и раньше, выражается формулой (4.5). Таким образом, число ионов i в слое толщиной dr, находящемся на расстоянии r от иона j, равно

$$n_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right) 4\pi r^2 \, dr.$$

---

* Идея об ассоциации ионов впервые была выдвинута В. К. Семенченко и разработана им применительно к объяснению некоторых закономерностей в зависимости электропроводности от концентрации и диэлектрической постоянной среды [ЖРФХО, часть физич., 56, 541 (1924); Z. phys Chem., 112, 128 (1924)]. — *Прим. перев.*

При малых значениях r Бьеррум пренебрегает эффектом межионных сил ввиду того, что в этой области, естественно, будет преобладать потенциал центрального иона, который имеет вид

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\varepsilon r}.$$

Число ионов i в этом слое равно

$$4\pi n_i \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon k T r}\right) r^2 \, \mathrm{d}r.$$

Рассматривая ряд сферических слоев толщиной dr, можно вычислить среднее во времени число ионов, находящихся в каждом последующем слое. В табл. 14.1 мы приводим результаты расчета для водных растворов 1-1-электролитов при 25° в случае одноименно и противоположно заряженных ионов. Во втором столбце содержится значение фактора вероятности, в следующем — объем слоя толщиной 0,1 Å и в последнем — число находящихся в каждом сферическом элементе ионов. (При вычислении предполагалось, что фактор вероятности, помещенный во втором столбце, не изменяется внутри каждого слоя толщиной 0,1 Å; на самом деле это, конечно, не так. Однако такой грубый метод расчета вполне достаточен в целях иллюстрации.) Видно, что для противоположно заряженных ионов i и j с ростом r вероятность нахождения иона i в единице объема убывает, а объем слоя растет. Конкуренция

Таблица 14.1

r, Å	$\exp[e^2/(\varepsilon kTr)]$	$4\pi r^2\,\mathrm{d}r \cdot 10^{28}$ ($\mathrm{d}r = 0{,}1 \cdot 10^{-8}$ *см*)	Число ионов в сферическом элементе объема$\cdot 10^{22}$	
			противоположно заряженные ионы	одноименно заряженные ионы
2	35,57	0,50	1,77 n_i	0,001 n_j
2,5	17,36	0,79	1,37 n_i	0,005 n_j
3	10,78	1,13	1,22 n_i	0,01 n_j
3,57	7,39	1,60	1,18 n_i	0,02 n_j
4	5,95	2,01	1,20 n_i	0,03 n_j
5	4,17	3,14	1,31 n_i	0,08 n_j
6	3.28	4,52	1,48 n_i	0,14 n_j
7	2,77	6,14	1,70 n_i	0,22 n_j
8	2,44	8,04	1,96 n_i	0,33 n_j

этих двух эффектов приводит к тому, что при некотором критическом расстоянии от центрального иона j вероятность нахождения иона i на соответствующей сфере минимальна. Дифференцируя функцию

$$r^2 \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon k T r}\right),$$

нетрудно убедиться, что минимальной вероятности соответствует расстояние

$$q = \frac{|z_i z_j| e^2}{2\varepsilon k T}.$$

Для водных растворов 1-1-электролитов при 25° $q = 3{,}57$ Å, при более близких расстояниях от центрального иона заселенность противоположно заряженными ионами резко возрастает (рис. 14.1), заселенность также возрастает и при

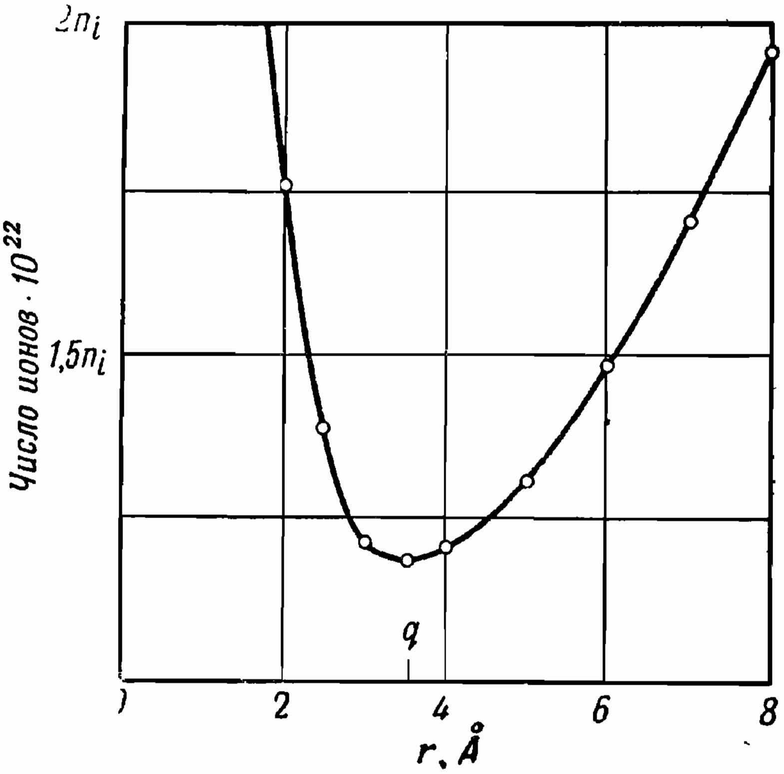


Рис. 14.1. Число ионов в сферическом элементе объема толщиной 0,1 Å, расположенном на расстоянии r от центрального иона.

бо́льших расстояниях, чем q, но скорость роста в этом случае меньше. Для одноименно заряженных ионов описанный выше эффект не наблюдается ввиду того, что вероятность нахождения таких ионов на близком расстоянии мала и кривая заселенности не имеет минимума. Если расстояние ближайшего подхода противоположно заряженных ионов больше или равно 3,57 $|z_1 z_2|$ Å, то считают, что ионные пары не образуются. Если же ионы могут подходить ближе, чем на такое расстояние, то, согласно Бьерруму, их можно рассматривать как «недиссоциированные» ионное пары внутри сферы радиуса 3,57 $|z_1 z_2|$ Å. Теория Дебая—Хюккеля применима именно к тем ионам, которые находятся вне этой области. (Мы пользуемся выражением «число ионов», хотя с физической точки зрения правильнее было бы говорить об усредненной во времени вероятности обнаружения противоположно заряженного иона на расстоянии, меньшем критического.) Прежде чем применить эти соображения к образованию ионной пары, оценим величину обсуждаемого эффекта. Рассмотрим раствор 1-1-электролита концентрации 0,01 н., что соответствует $n_1 = 6 \cdot 10^{18}$ ионов в 1 $см^3$. Даже в отсутствие электрической силы, создаваемой центральным ионом, «нормальное» распределение привело бы к тому, что в слое, заключенном между $r = 8$ Å и $r = 2$ Å, находилось бы 0,0127 ионов или, говоря более наглядно, на каждый ион приходился бы объем, равный $1{,}7 \cdot 10^5$ Å^3. Наличие силы притяжения со стороны центрального иона увеличивает концентрацию на величину, которую можно приблизительно оценить усреднением помещенных в предпоследнем столбце табл. 14.1 чисел, что приводит к значению 0,050 ионов в слое. Эта величина, вероятно, завышена, поскольку в упрощенном рассмотрении Бьеррума на ионы, окружающие центральный ион, действует только поле, создаваемое последним, тогда как учет межионных сил влиял бы в противоположном направлении.

Проинтегрировав выражение для числа ионов по всем слоям, начиная от расстояния ближайшего подхода и до критического расстояния Бьеррума, получим степень ассоциации $(1-\alpha)$:

$$(1-\alpha) = 4\pi n_1 \int_a^q \exp\left(-\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon k T r}\right) r^2 \mathrm{d}r.$$

Полагая

$$x = -\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon k T r},$$

интеграл представим в виде

$$-\left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T}\right)^3 \int_b^2 \frac{e^x}{x^4}\, \mathrm{d}x,$$

где

$$\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T a} = b$$

и

$$\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T q} = 2.$$

Таким образом,

$$(1-\alpha) = \frac{4\pi Nc}{1000}\left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon kT}\right) Q(b$$

где

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^x \, dx.$$

Значения интеграла $Q(b)$ были протабулированы в работах [1] и [2] (приложение 14.1). Из закона действующих масс следует, что

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

если коэффициент активности ионной пары принять равным единице. Дальнейшие вычисления можно произвести в три этапа:

1. В сильно разбавленных растворах $\alpha \approx 1$, $y \approx 1$ и

$$\frac{1}{K} \approx \frac{1-\alpha}{c} \approx \frac{4\pi N}{1000} \cdot \left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon kT}\right)^3 Q(b). \qquad (14.2)$$

Каждой величине $a (< q)$ соответствуют определенные значения b, $Q(b)$, а следовательно, и $\frac{1}{K}$, поэтому K является функцией расстояния ближайшего подхода ионов.

2. Из двух уравнений

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

и

$$-\lg f = \frac{A\sqrt{(\alpha c)}}{1 + Bq\sqrt{(\alpha c)}}$$

можно вычислить методом последовательных приближений степень ассоциации $(1-\alpha)$ при любых значениях c. Поскольку мы считаем, что развитая теория применима только к разбавленным растворам, различием между коэффициентами активностей f и y можно пренебречь.

3. Если из вычислений второго этапа известны значения α и f, то из уравнения [ср. с уравнением (2.40)]

$$f\alpha c = f_{\text{эксп}}\, c$$

можно определить коэффициент активности $f_{эксп}$, который должен получиться при экспериментальных измерениях в предположении полной диссоциации. При этом электролит должен характеризоваться значением параметра a, которое было первоначально принято нами при расчетах. Бьеррум опубликовал большое количество таблиц для степени ассоциации в водных растворах 1-1-электролитов при 18° и коэффициентов активности, которые должны получаться на опыте в предположении полной диссоциации. Помещенные в этих таблицах результаты относятся к области концентраций 0,0001—2 н. и значениям параметра a от 0,47 до 2,82 Å. На рис. 14.2 показана зависимость степени ассоциации от параметра a при $m = 0{,}1$. При $a = 2$ Å ассоциированы приблизительно только 2,5% ионов; при уменьшении a до 1,4 Å эта величина достигает 10% и только при $a = 0{,}6$ Å число ионных пар превосходит число свободных ионов. Столь малые значения ионных радиусов указывают, что в водных растворах нельзя рассчитывать найти типичные примеры образования ионных пар для 1-1-электролитов.

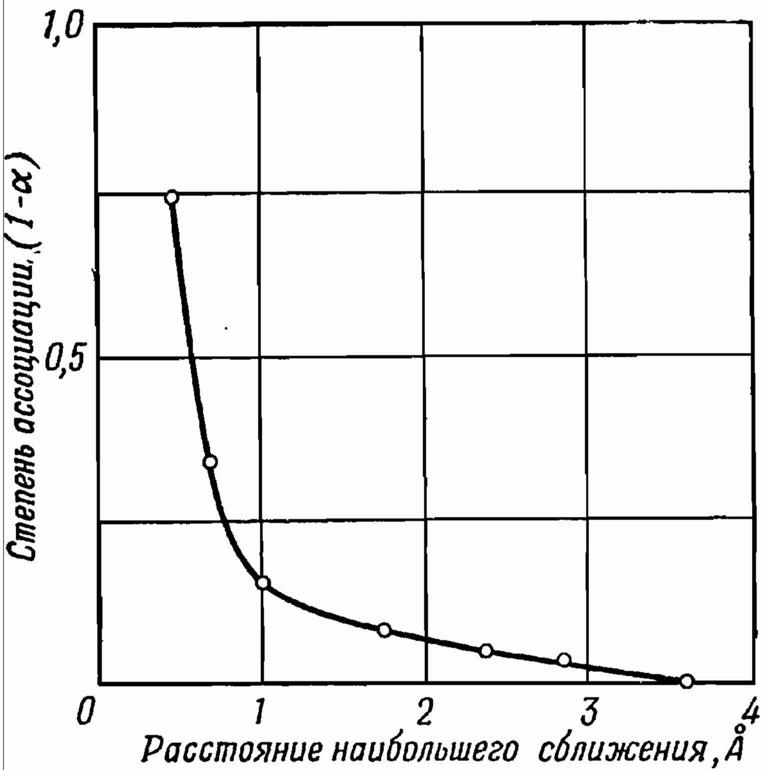


Рис. 14.2. Влияние расстояния наибольшего сближения на степень ассоциации в водных растворах 1-1-электролитов при концентрации 0,1 *м*.

Недавно Фуос [2a] обратил внимание на то, что непрерывные функции распределения такого типа, как изображенная на рис. 14.1, не учитывают дискретную молекулярную природу растворителя. Поэтому он предложил называть ионной парой два таких иона, которые находятся в контакте, т. е. когда между ними нет ни одной молекулы растворителя. Такие конфигурации, когда ионы разделены только на долю диаметра молекулы растворителя, в высшей степени маловероятны. На этом основании он получил более простую формулу для константы диссоциации 1-1-электролита K:

$$\frac{1}{K} = \frac{4\pi N a^3 e^b}{3000}. \qquad (14.2a)$$

При больших значениях b, т. е. в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, этот результат отличается от (14.2) приблизительно множителем b, который несуществен по сравнению с большой величиной e^b. Некоторое дальнейшее обсуждение этой новой теории дано в приложении 14.3.

Можно привести один пример, иллюстрирующий теорию Бьеррума для растворителей, обладающих диэлектрической постоянной, не меньшей чем 57. Недавно была измерена [3, 4] константа диссоциации феррицианида лантана $LaFe(CN)_6$ как в водных растворах, так и в случае, когда растворителем служили смеси воды с этанолом, гликолем, ацетоном, диоксаном и глицином, причем последний был использован с целью изучить растворители, имеющие более высокую, чем вода, диэлектрическую постоянную. Константы диссоциации вычисляли из данных по измерению электропроводности в сильно разбавленных растворах; для водных растворов была найдена величина $K = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$, сравнимая с полученным для муравьиной кислоты результатом. Критическое расстояние для 3-3-электролита равно 32,1 Å. Вычисления показывают, что в теории Бьеррума расстоянию ближайшего подхода 7,2 Å соответствует константа диссоциации $1{,}82 \cdot 10^{-4}$, если считать, что все противоположно заряженные ионы, находящиеся один от другого на расстоянии от 7,2 до 32,1 Å, образуют, по крайней мере временно, ионные пары. Кроме того, оказалось, что для этих растворов выполняется правило Вальдена, причем величина $\Lambda^0\eta^0$ слабо изменяется от одного растворителя к другому. На основании этого было предложено, что указанное расстояние в 7,2 Å не зависит от природы растворителя. Величина K является функцией диэлектрической постоянной, входящей в уравнение (14.2), как через множитель $\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T}$, так и через функцию $Q(b)$. Сплошная линия на рис. 14.3 показывает, как должно зависеть K от диэлектрической постоянной согласно теории Бьеррума, а точки соответствуют экспериментально найденным значениям константы диссоциации. Учитывая трудность определения константы диссоциации, требующего точных измерений при очень низких концентрациях, не удивительно, что существует некоторый разброс точек, тем не менее экспериментальные значения константы диссоциации действительно убывают с уменьшением диэлектрической постоянной таким образом, как это требует теория Бьеррума.

В еще значительно большей степени образованию ионных пар должны способствовать растворители с низкой диэлектрической постоянной. На критическом расстоянии, определяемом из соотношения $q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\varepsilon kT}$, потенциальная энергия ионной пары равна $2kT$. Следовательно, энергия, необходимая для разделения пары, сравнима с энергией теплового

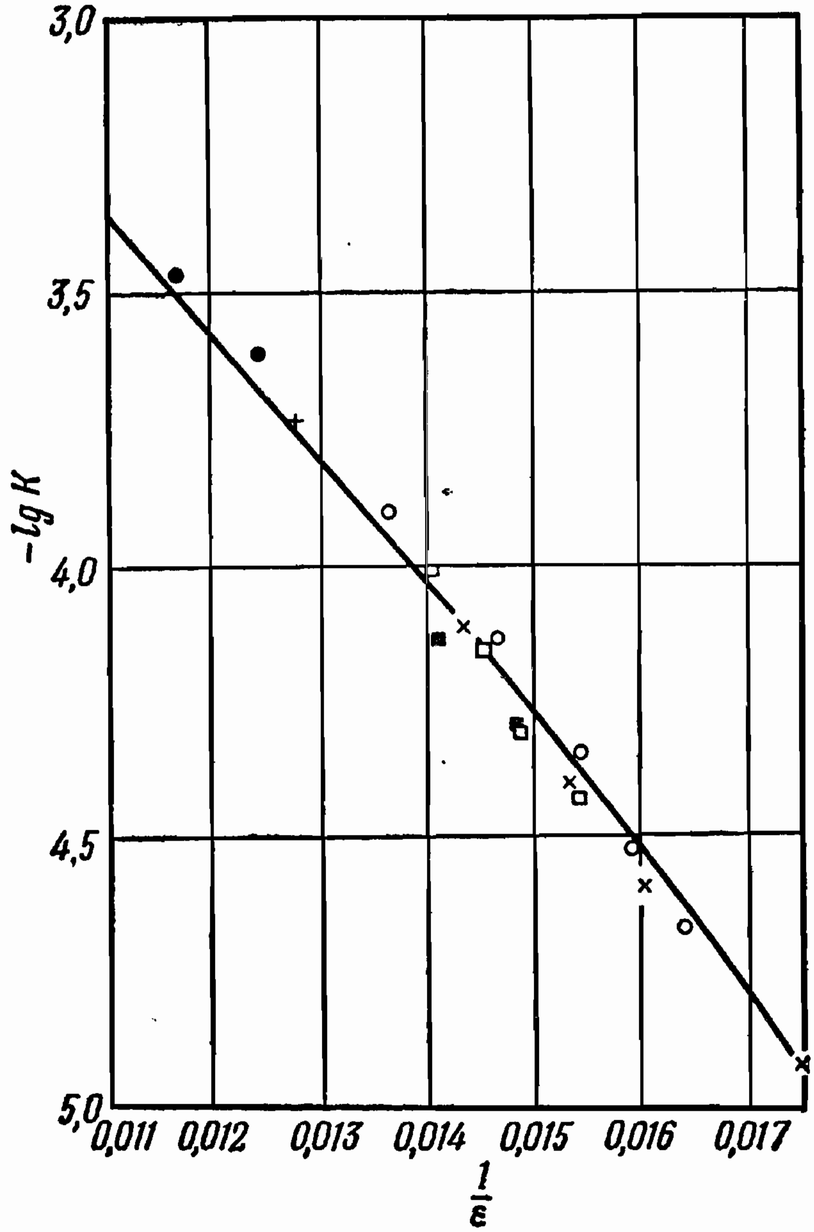


Рис. 14.3. Константа диссоциации феррицианида лантана как функция диэлектрической постоянной растворителя; сравнение экспериментальных величин с уравнением Бьеррума.

● глицин — вода; × диоксан — вода; ○ — ацетон — вода; □ гликоль — вода; ■ этанол — вода; + чистая вода; —— теоретическая кривая.

движения ионов. В то время как в водных растворах большинство ионов, в особенности сольватированных, не может подходить один к другому на расстояние, меньшее критического, при уменьшении диэлектрической постоянной q может оказаться больше, чем обычный диаметр иона. Убедительное доказательство этого было дано Краусом и Фуосом [2, 5], которые измерили электропроводность азотнокислого тетраизоамиламмония в различных смесях воды с диоксаном, имеющих значение диэлектрической постоянной от 2,2 до 79. Исследование растворов при низких концентрациях порядка $c = 10^{-5}$ показало, что эквивалентная электропроводность очень сильно зависит от изменения диэлектрической постоянной; например, при $c = 0{,}0005$ величина Λ в воде оказалась равной 85,1, а в диоксане — всего лишь 0,000129. Весьма любопытно электропроводность зависит от концентрации электролита во всех растворителях *. Если в качестве растворителя использовать чистый диоксан, то в области очень сильного разбавления (при $c = 2 \cdot 10^{-5}$) обнаруживается минимум; при более высоких концентрациях кривая зависимости электропроводности от концентрации (удобнее по осям откладывать $\lg \Lambda$ и $\lg c$) имеет три точки перегиба. При добавлении воды к диоксану, т. е. при увеличении диэлектрической постоянной, минимум смещается в сторону более высоких концентраций и становится менее резко выраженным. При добавлении 4% воды (диэлектрическая постоянная смеси $\varepsilon = 3{,}5$) минимум соответствует концентрации $c = 3 \cdot 10^{-3}$, а при добавлении 20% воды (значение ε соответствующей смеси равно 12) минимум исчезает полностью.

Рассмотрим теперь электропроводность очень сильно разбавленного раствора, т. е. электропроводность в области концентраций более низких, чем концентрации, при которых наблюдается минимум электропроводности. Особенно сильные отклонения от предельного закона Онзагера имеют место в растворах с низкой диэлектрической постоянной. Например, в случае, когда к диоксану добавляют 9,5% воды ($\varepsilon = 5{,}84$), уравнение Онзагера принимает вид

$$\Lambda = 30 - 473\sqrt{c}.$$

Согласно этой формуле, при $c = 4 \cdot 10^{-4}$ $\Lambda = 20{,}5$, в то время как экспериментальное значение Λ составляет лишь 2,48. Если предположить, что это расхождение связано с эффектом образования ионных пар, ряд приближений приводит к константе диссоциации порядка 10^{-6}. Фуос и Краус располагали значениями константы диссоциации азотнокислого тетраизоамиламмония в девяти растворах. Вычисленное при помощи уравнения Бьеррума расстояние ближайшего подхода для всех этих значений константы диссоциации оказалось

* Явление «аномальной» электропроводности, связанное с образованием сложных ионных ассоциатов, впервые обнаружил И. А. Каблуков [ЖРФХО, **23**, 409 (1891)] и исследовал А. Н. Саханов (Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916). — *Прим. перев.*

порядка 6,4 Å (эти величины менялись от 6,01 до 6,70 Å). Фуос и Краус построили график зависимости $\lg K$ от $\lg \varepsilon$, причем величину $\lg K$ они вычисляли из уравнений Бьеррума; при $a = 6{,}4$ Å, полученная кривая оказалась в очень хорошем согласии с экспериментальными данными. Другой метод, позволяющий увидеть это согласие, состоит в расчете K (табл. 14.2) в предположении, что $a = 6{,}4$ Å для каждого растворителя, и сравнении K с экспериментальными значениями. Такой метод проверки теории является строгим, поскольку диэлектрическая постоянная меняется в 16 раз, а константа диссоциации — в 10^{15} раз. Значительное отклонение теоретических величин от экспериментальных имеет место только при наименьшем содержании воды, но в таком растворе минимальной электропроводности соответствует концентрация $c = 0{,}0007$, поэтому на результаты измерений в области более низких концентраций могли вполне воздействовать те же факторы, которые обусловливают наличие минимума. Этот эксперимент Крауса и Фуоса должен рассматриваться как полностью подтверждающий концепцию Бьеррума об электростатических ионных парах, хотя в настоящее время Фуос [2а] полагает, что полученные данные, возможно, лучше согласуются с уравнением (14.2а), чем с формулой Бьеррума (14.2).

Таблица 14.2

Константа диссоциации азотнокислого тетраизоамиламмония в смесях диоксана с водой

($a = 6{,}4$ Å)

Содержание воды, %	ε	$K_{\text{эксп}}$	$K_{\text{выч}}$
0,60	2,38	$2 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-15}$
1,24	2,56	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$
2,35	2,90	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12}$
4,01	3,48	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$
6,37	4,42	$3 \cdot 10^{-8}$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
9,50	5,84	$1{,}65 \cdot 10^{-6}$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$
14,95	8,5	$1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}9 \cdot 10^{-4}$
20,2	11,9	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
53,0	38,0	0,25	0,28

Образование ионных пар действительно происходит при растворении большинства электролитов в любом растворителе, за исключением немногих растворителей, имеющих большую диэлектрическую постоянную. Одним из таких растворителей является вода. Ввиду того, что вода — наиболее дешевый и доступный растворитель, не удивительно, что большая часть информации, которой мы располагаем по электропроводности электролитов, относится к водным растворам. С одной стороны, это весьма благоприятно, поскольку именно в растворителях, имеющих такую большую диэлектрическую постоянную, электролиты подчиняются относительно простым законам; однако не следует забывать, что электролиты в большинстве растворителей не полностью диссоциированы. Это видно из приложения 14.2, где помещены значения предельной эквивалентной электропроводности и константы диссоциации большого числа солей в пяти различных растворителях. В растворителях, имеющих низкую диэлектрическую постоянную, даже простые соли являются слабыми электролитами. В подтверждение этого мы приведем несколько примеров из новой работы [5а]

Соль	Растворитель	[illegible]	Температура, °C	*K*
KBr	Уксусная кислота	6,20	30	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$
KBr	Аммиак	22	—34	$18{,}9 \cdot 10^{-4}$
CsCl	Этанол	24,30	25	$6{,}6 \cdot 10^{-3}$
KJ	Ацетон	20,70	25	$8{,}02 \cdot 10^{-3}$
KJ	*н*-Пропанол	20,1	25	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
KJ	Пиридин	12,0	25	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
NaJ	Этилендиамин	12,9	25	$6{,}86 \cdot 10^{-4}$

Образование ионных тройников

Из простой электростатической теории известно, что если две заряженные сферы поместить симметрично по обе стороны от противоположно заряженной сферы, имеющей такой же радиус, как и две остальные, то потенциальная энергия системы трех зарядов будет больше на 50%, чем энергия двух противоположно заряженных сфер. Поэтому можно полагать, что в растворителях с низким значением диэлектрической постоянной могут образоваться тройные ассоциаты ионов типа (+ — +) или (— + —). Ниже мы изложим теорию, развитую в работе Фуоса и Крауса [6]. Рассмотрим упрощенный случай, когда имеется крайне разбавленный раствор, в котором коэффициенты активности можно считать равными единице. При таком низком значении концентрации электропроводность раствора полностью диссоциированной соли можно с хорошим приближением получить из предельной электропроводности бесконечно разбавленного раствора. Будем считать, что растворитель имеет низкую диэлектрическую постоянную, так что степень диссоциации ионных пар очень мала и $(1-\alpha) \approx 1$.

Тогда для реакции

$$MX \rightleftarrows M^+ + X^-$$
$$K \approx \alpha^2 c.$$

Если предположить, что имеются равновесия

$$(MXM)^+ \rightleftarrows MX + M^+$$

и

$$(XMX)^- \rightleftarrows MX + X^-,$$

получим

$$k = \frac{[M^+][MX]}{[MXM^+]} = \frac{[X^-][MX]}{[XMX^-]}.$$

Эта формула предполагает равенство размеров ионов M^+ и X^-, а также вероятностей образования ионных тройников $(MXM)^+$ и $(XMX)^-$.

Полная концентрация равна

$$c = [MX] + \frac{1}{2}[M^+] + \frac{1}{2}[X^-] + \frac{3}{2}[MXM^+] + \frac{3}{2}[XMX^-].$$

Полагая

$$\alpha_T = [MXM^+]/c = [XMX^-]/c$$

при малых α и α_T получим

$$k \approx \frac{\alpha}{\alpha_T} c \quad \text{и} \quad \alpha_T \approx \frac{\sqrt{Kc}}{k}.$$

Предельную электропроводность неассоциированных ионов при бесконечном разбавлении обозначим Λ^0:

$$\Lambda^0 = \lambda^0_{M^+} + \lambda^0_{X^-},$$

а соответствующую величину для ионных тройников Λ^0_T, причем

$$\Lambda^0_T = \lambda^0_{MXM^+} + \lambda^0_{XMX^-}.$$

Для наблюдаемой на опыте электропроводности получим формулу

$$\Lambda = \alpha\Lambda^0 + \alpha_T\Lambda^0_T = \sqrt{\frac{K}{c}}\,\Lambda^0 + \frac{\sqrt{Kc}}{k}\,\Lambda^0_T,$$

которая имеет вид

$$\Lambda = Ac^{-1/2} + Bc^{1/2}.$$

Соответствующая этому уравнению кривая имеет минимум. Приравняв производную от этого выражения нулю, получим значение концентрации, при которой электропроводность минимальна:

$$c_{\text{мин}} = \frac{A}{B} = \frac{k\Lambda^0}{\Lambda_T^0} \quad \text{и} \quad \Lambda_{\text{мин}} = 2\sqrt{AB}.$$

Из этих формул можно получить три более важных соотношения:

$$K = c_{\text{мин}}\left(\frac{\Lambda_{\text{мин}}}{2\Lambda^0}\right)^2; \quad k = c_{\text{мин}}\frac{\Lambda_T^0}{\Lambda^0};$$

$$\Lambda_{\text{мин}} = 2\alpha_{\text{мин}}\Lambda^0 = 2\alpha_{T\,(\text{мин})}\Lambda_T^0;$$

которые показывают, что в точке минимума неассоциированные ионы и ионные тройники вносят одинаковые вклады в

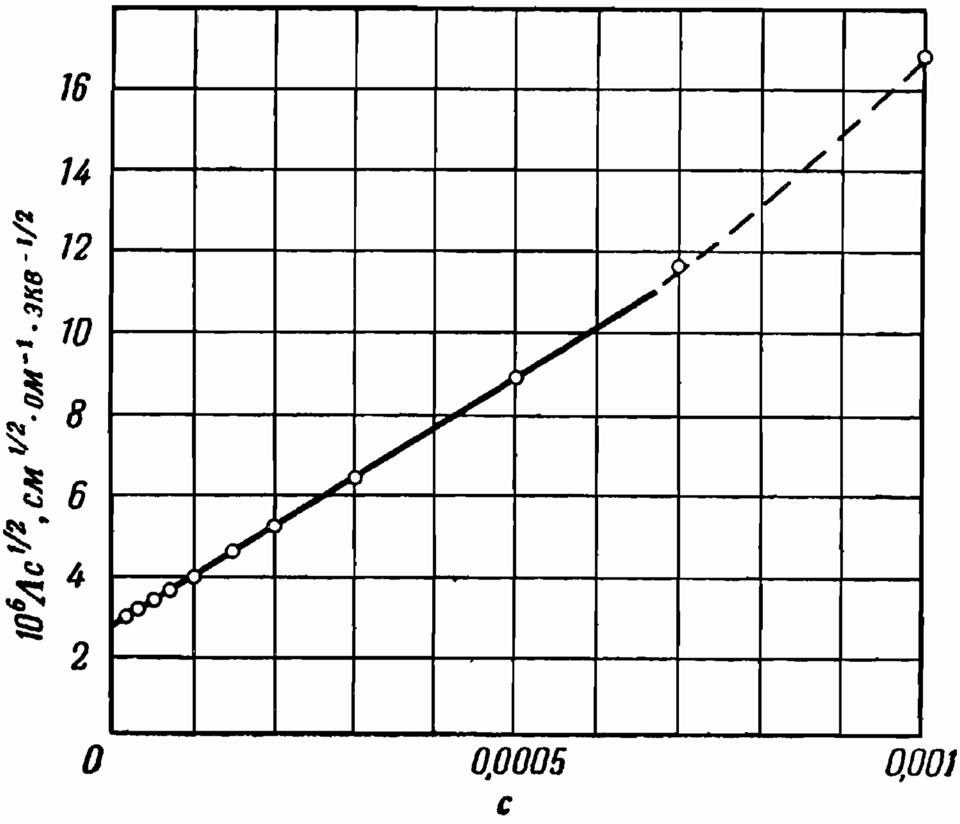


Рис. 14.4. График зависимости $\Lambda\sqrt{c}$ от c для азотнокислого тетраизоамиламмония в смеси диоксан — вода, имеющей диэлектрическую постоянную 2,56.

электропроводность. На рис. 14.4 изображена кривая зависимости $\Lambda\sqrt{c}$ от c для азотнокислого тетраизоамиламмония в смеси диоксана с водой, имеющей диэлектрическую постоянную 2,56. Вплоть до $c = 0{,}0007$ экспериментальные точки ложатся на прямую линию, имеющую наклон, равный 0,0119, и пересекающую ось абсцисс в точке $2{,}85 \cdot 10^{-6}$. Если принять, что $\Lambda^0 = 30$ (по аналогии с величиной Λ^0 для этой соли, растворенной в среде приблизительно той же вязкости) и $\Lambda_T^0 = 10$, поскольку ионные тройники будут двигаться приблизительно в три раза медленнее, получим

$$c_{\text{мин}} = A/B = 2{,}85 \cdot 10^{-6}/0{,}0119 = 2{,}4 \cdot 10^{-4},$$

$$\Lambda_{\text{мин}} = 2\sqrt{AB} = 3{,}68 \cdot 10^{-4},$$

$$K = 9 \cdot 10^{-15},$$

$$k = 8 \cdot 10^{-5}.$$

Чтобы получить представление о порядках величин этих двух констант диссоциации, следует обратиться к табл. 14.3.

Таблица 14.3

$c \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^5$	$\alpha_T \cdot 10^5$	$\Lambda_{\text{выч}} \cdot 10^4$	$\Lambda_{\text{эксп}} \cdot 10^4$
1,5	2,4	0,5	7,7	7,5
3,0	1,7	0,7	5,8	5,8
8,0	1,1	1,1	4,4	—
10	0,95	1,2	4,05	4,03
24	0,61	1,9	3,68	—
30	0,55	2,1	3,75	3,68
100	0,30	3,8	4,70	5,25

С ростом концентрации, начиная с наименьших значений, величина α убывает гораздо быстрее, чем растет α_T, при этом электропроводность также падает, когда $c = 8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = \alpha_T$, но электропроводность продолжает уменьшаться. И только при $c = 24 \cdot 10^{-5}$ вклады обоих типов ионов в электропроводность равны, и электропроводность достигает минимума. После этого образование ионных тройников начинает преобладать и электропроводность снова возрастает.

Следует отметить, что благодаря нашему выбору растворителя с низкой диэлектрической постоянной (и, следовательно, низких значений α и α_T), можно было пренебречь эффектами межионного взаимодействия, что позволило упростить вычисления. В растворителе с более высоким значением диэлектрической постоянной нельзя пренебрегать силами межионного взаимодействия, и вычисления не удается проводить так просто.

Фуосу и Краусу удалось продвинуться в обсуждении еще дальше; рассматривая сближение отрицательного иона с положительным, входящим в ионную пару под действием только кулоновских сил, они смогли показать, что существует критическое расстояние, соответствующее максимальному расстоянию между ионом и ионной парой, при котором происходит образование ионного тройника. Полученная ими формула для константы диссоциации выражается через сложные интегралы; для более подробного ознакомления с этими результатами необходимо обратиться к оригинальной работе. Хорошее согласие с экспериментальными значениями величины k было достигнуто, однако, в предположении, что критическое расстояние равно 9Å. Для смеси диоксана с водой, имеющей диэлектрическую постоянную 2,56, экспериментальное значение k оказалось равным $8 \cdot 10^{-5}$, теория же дает величину $9{,}3 \cdot 10^{-5}$. Критическое расстояние 9 Å может показаться существенно отличным от величины 6,4 Å, которой следует пользоваться при рассмотрении образования ионной пары. Однако это объясняется тем, что последняя величина относится к более простому типу ассоциации ионов (+ —), в то время как при образовании ионных тройников (+ — +) и (— + —) один из них обязательно будет включать в себя два очень больших иона, в результате чего средняя величина критического расстояния окажется значительной.

Большой интерес представляет случай, когда при образовании ионного тройника имеет место конкуренция между двумя ионами. Для случайного распределения количество XMX^- и YMY^- должно быть одно и то же, а концентрация XMY^- — в два раза больше, чем концентрация XMX^- или YMY^-. Справедливость этого утверждения была доказана [6a] для растворов хлорида и азида тетра-*н*-бутиламмония в бензоле, однако в смесях хлорида с нитратом, хлорида с перхлоратом и нитрата с перхлоратом оказалось, что ионные тройники XMY^- преобладают.

Образование квадруполей

Наличие минимума на кривой зависимости электропроводности от концентрации электролита объяснялось образованием ионных тройников. При дальнейшем росте концентрации электропроводность ведет себя очень сложно, что, по-видимому, связано с образованием более сложных агрегатов, например квадруполей (+ — + —). Это было определенно установлено из измерений точки замерзания растворов пикрата триизоамиламмония в бензоле [7]. При крайне низких концентрациях значения точек замерзания можно объяснить на основании уравнений [8] для функции j, описывающей понижение точки замерзания, если для ионной пары воспользоваться приемлемой моделью эллипсоида с отношением осей 2 : 1, содержащей точечный диполь с моментом 12,9 единиц Дебая [9]. Но при более высоких концентрациях кажущийся молекулярный вес возрастает. Предполагается, что имеет место следующая реакция:

$$2M^+X^- \longrightarrow M^+X^-M^+X^-.$$

Если долю ионных пар M^+X^-, ассоциирующихся таким путем, обозначить α, мы можем написать:

$$k_4 = \frac{2(1-\alpha)^2 c}{\alpha}.$$

Поскольку после замены каждой ионной пары на $\frac{\alpha}{2}$ квадруполей остается еще $(1-\alpha)$ ионных пар, то полное число частиц равно $\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)$. Эту величину приравняем осмотическому коэффициенту, т. е. $(1-j)$, откуда $j=\frac{\alpha}{2}$ и $(1-2j) = (1-\alpha)$, так что

$$k_4 = \frac{(1-2j)^2 c}{j},$$

или, переписав в другом виде,

$$\frac{j}{(1-2j)^2} = c/k_4.$$

Следовательно, функция $j/(1-2j)^2$, найденная из экспериментальных данных, должна линейно зависеть от концентрации. Именно это было найдено Фуосом и Краусом [9], которые получили прямую линию вплоть до концентраций около 0,03 н. Вычисленная из наклона константа диссоциации данного электролита в бензоле оказалась равной 0,105.

Образование ионных пар в водных растворах

В рассмотренных до сих пор электролитах, обнаруживавших признаки образования ионных пар, это явление происходит в заметной степени. Поэтому оно может быть обнаружено даже при низких концентрациях, когда электропроводность и коэффициент активности немногих диссоциированных ионов могут быть законно описаны уравнениями, которые с большой точностью справедливы при таких высоких разбавлениях. Однако в некоторых электролитах, например в водных растворах азотнокислого калия, ионные пары все же образуются, хотя, по-видимому, в значительно меньшей степени, чем в рассмотренных выше случаях. Электропроводность азотнокислого калия подчиняется предельному закону Онзагера гораздо точнее и при более высоких концентрациях, чем этого следовало ожидать. Иначе говоря, если ввести фактор $(1 + \varkappa a)$ в уравнение Онзагера для предельной электропроводности, требуемое значение параметра a (около 1,9 Å) оказывается еще возможным, если плоская структура нитрата иона допускает сближения на малые расстояния. Коэффициент активности азотнокислого калия также оказывается значительно ниже, чем следовало бы ожидать. Многие полагают, что поведение азотнокислого калия можно объяснить образованием небольшого количества ионных пар; достаточно было бы предположить наличие около 3% ионных пар при концентрации 0,1 н. Обнаружить наличие ионов, если 3% молекул азотнокислого калия диссоциировано, было бы сравнительно легко, но когда только 3% ионов образуют ионные пары, последние очень трудно обнаружить, за исключением, может быть, некоторых нетипичных случаев, когда ионные пары обладают характерными спектрами комбинационного рассеяния или спектрами поглощения в ультрафиолетовой области. Мы должны измерить уменьшение количества ионов приблизительно от 100 до 97%, что особенно трудно сделать в области относительно высоких концентраций, которые необходимы для обнаружения ионных пар, если они вообще присутствуют в растворе. Следовательно, нам приходится оценивать концентрации ионов в такой области, где наши теории неприменимы с достаточно большой точностью. Например, если концентрацию ионов оценить из электропроводности, трудно доказать, что отклонения от теории на 3% связаны с образованием ионных пар, а не с каким-либо дефектом теории. Основная трудность этой проблемы в действительности состоит в описании поведения диссоциированной части молекул при сравнительно высоких концентрациях. Для описания электропроводности раствора вплоть до концентраций порядка 0,5 н. Дэйвис [10] воспользовался эмпирическим уравнением; из сравнения с экспериментальными значениями электропроводности он пришел к выводу, что многие соли, включая азотнокислые натрий и калий, иодаты натрия и калия, азотнокислое серебро и бромат калия, при концентрации 0,1 н. диссоциированы приблизительно только на 97%.

Мы уже видели, что теоретическое уравнение (7.36) дает очень хорошие результаты для водных растворов 1-1-электролитов неассоциированного типа. Поэтому естественно было бы ожидать, что это уравнение будет описывать электропроводность ассоциированного электролита, если в качестве параметра a выбрать критическое расстояние Бьеррума. При температуре 25° напишем

$$\Lambda_{\text{выч}} = \Lambda^0 - (0{,}2300\Lambda^0 + 60{,}65)\frac{\sqrt{\alpha c}}{1 + Ba\sqrt{\alpha c}},$$

где α — степень диссоциации ионных пар. Но если принять $a = 3{,}57$ Å в этом уравнении, то этим же значением a следует пользоваться и в уравнении для коэффициента активности

$$-\lg f = \frac{A\sqrt{\alpha c}}{1 + Ba\sqrt{\alpha c}}, \tag{14.3}$$

которое необходимо для вычисления константы диссоциации:

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

(при пренебрежении незначительной разницей между f и y). В табл. 14.4 содержатся результаты вычислений константы диссоциации для азотнокислых калия и серебра и хлористого таллия [1], основанные на использовании данных по электропроводности, полученных для первых двух солей Шедловским [11] и для последней соли — Гарретом и Велленга [12] и Брэем и Виннинггофом [13]. «Константа» диссоциации вряд ли оправдывает свое название постоянной для обоих нитратов, поскольку с увеличением концентрации она растет для азотнокислого калия и убывает для азотнокислого серебра, но для хлористого таллия она оказывается практически постоянной. При низких концентрациях эта «константа» очень чувствительна к небольшим изменениям Λ или Λ^0, например изменение последних величин на 0,01 при концентрации 0,005 н. приводит к изменению α всего лишь на 0,01%, но для $(1 - \alpha)$ получается 5%. По теории Бьеррума, полученные нами значения констант диссоциации для азотнокислых калия и серебра по порядку величины соответствуют электролитам, ионы которых могут подходить друг к другу ближе, чем на 2 Å, что вполне реально, поскольку плоская структура нитрат-иона допускает сближение на сравнительно малые расстояния. Однако для хлористого таллия (I) это расстояние оказывается порядка лишь 1 Å, что несовместимо со значениями размера иона. Гипотезу образования ионной пары можно проверить другим путем, так как произведение α и γ, как было показано выше, должно быть равно коэффициенту активности, измеренному экспериментально и рассчитанному в предположении полной диссоциации. Для азотнокислых калия и натрия при концентрации 0,1 н. вычисленная из уравнения (14.3) величина γ равна 0,765, а произведение $\alpha\gamma$ соответственно 0,745 и 0,741, вместо экспериментальных величин коэффициентов активности 0,739 и 0,734 (приложение 8 10). Как и прежде, в этом случае согласие неудовлетворительное, но для хлористого таллия при концентрации 0,01 н. $\alpha\gamma = 0{,}878$,

Таблица 14.4

Константы диссоциации азотнокислого калия, азотнокислого серебра и хлористого таллия при 25°

c	$\Lambda_{\text{эксп}}$	$\Lambda_{\text{выч}}$	$\alpha = \Lambda_{\text{эксп}}/\Lambda_{\text{выч}}$	$-2\lg f$	K
			Азотнокислый калий		
0,005	138,48	138,86	0,9973	0,0664	1,42
0,01	135,82	136,61	0,9942	0,0909	1,38
0,02	132,41	133,67	0,9906	0,1230	1,57
0,05	126,31	128,51	0,9829	0,1792	1,8[illegible]
0,07	123,56	126,23	0,9788	0,2040	1,98
0,1	120,40	123,60	0,9741	0,2327	2,14
					Среднее 1,73
			Азотнокислое серебро		
0,005	127,20	127,43	0,9982	0,0664	2,38
0,01	124,76	125,24	0,9962	0,0910	2,12
0,02	121,41	122,38	0,9921	0,1231	1,88
0,05	115,23	117,39	0,9816	0,1719	1,73
0,1	109,13	112,64	0,9688	0,2322	1,76
					Среднее 1,97
			Хлористый таллий (I)		
0,00507	143,10	144,85	0,9879	0,0665	0,351
0,00604	142,25	144,34	0,9855	0,0721	0,343
0,00750	141,13	143,65	0,9825	0,0794	0,345
0,01	139,00	142,65	0,9744	0,0901	0,302
0,01108	138,35	142,27	0,9724	0,0942	0,306
0,01501	136,03	141,05	0,9644	0,1074	0,306
0,01607	135,40	140,75	0,9620	0,1105	0,303
					Среднее 0,322

а соответствующая экспериментальная величина составляет 0,876.

Проблема неполной диссоциации была рассмотрена с другой точки зрения на основании изучения скоростей реакций [14]. Скорость реакции между нейтральной молекулой S и ионом X^- электролита MX согласно теории переходного состояния зависит от концентраций S и X^- и коэффициентов активности $f_S f_{X^-}/f_{SX}$, где SX^- — переходный комплекс. В разбавленном растворе f_S близко единице, а коэффициенты активности X^- и SX^-, которые имеют одинаковые заряды, приблизительно равны. В результате скорость реакции должна зависеть скорее от концентрации, чем от активности X^-, и всякое образование ионной пары между M^+ и X^- должно снижать скорость реакции пропорционально числу образовавшихся ионных пар, если только переходный комплекс SX^- не может образовать ионную пару с M^+. Вообще говоря, такую возможность нельзя исключить; более того, она, по-видимому, действительно осуществляется при омылении этилацетата [15], но этот эффект должен быть пренебрежимо мал, если комплекс SX^- имеет большой размер, например, в случае каталитического разложения диацетонового спирта ионами гидроксила. Это предположение подтверждается дальнейшими экспериментами по гидролизу иодистого карбэтоксиметилтриэтиламмония $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_3J$, переходный комплекс которого электрически нейтрален; эти эксперименты привели к таким же выводам, как и опыты с использованием диацетонового спирта.

В растворах гидроокиси калия или рубидия этот спирт разлагается со скоростью, прямо пропорциональной стехиометрической концентрации щелочи, причем константа скорости на моль гидроокиси изменяется только в пределах между 0,2165 и 0,2193 для области концентраций вплоть до 0,4 н. Несколько интересных результатов было получено для гидроокиси натрия. Увеличение концентрации до 0,4 н. привело к уменьшению константы реакции от 0,2182 до 0,2051. Это может означать, что гидроокись натрия при концентрации 0,4 н. диссоциирована только на 94%, а при концентрации 0,1 н. — на 98%, что соответствует среднему диаметру иона около 3,1 Å, если механизм ассоциации состоит в образовании ионных пар по Бьерруму. «Эффективный» радиус гидратированного иона натрия, образованного при диссоциации хлористого натрия с учетом поправки 0,7 Å на проникновение (гл. 9), равен 2,2 Å, так что ион гидроксила смог бы подойти к нему на расстояние 3,1 Å, если бы имел радиус 0,9 Å, что не исключено, поскольку радиус молекулы воды равен 1,4 Å. Однако против этой идеи можно выдвинуть следующее возражение. Каковы бы ни были наши сомнения относительно точности размеров некоторых ионов, ясно, что ионы рубидия и калия в любом случае должны быть значительно меньше, чем гидратированный ион натрия, а, следовательно, гидроокиси рубидия и цезия должны быть даже более слабыми электролитами. Однако это противоречит результатам Бэлла и Пру и вообще всем нашим представлениям о гидроокисях щелочных металлов. Несколько позже (стр. 489) мы еще вернемся к этому вопросу. Сейчас нас интересуют главным образом гидроокиси кальция, бария и таллия. С ростом концентрации гидроокиси константа скорости во всех случаях падает, сильно отклоняясь от величины 0,218, соответствующей полностью диссоциированным гидроокисям, что указывает на большую степень ассоциации. Сделав ряд приемлемых предположений относительно коэффициентов активности различных соединений, Бэлл и Пру нашли, что константы диссоциации гидроокисей кальция, бария и таллия равны соответственно 0,051, 0,23 и 0,38. Последняя величина показывает, что около 87% гидроокиси таллия диссоциировано при концентрации 0,1 н. Воспользовавшись этими значениями констант диссоциации и уравнением Бьеррума [14.2], можно вычислить расстояния наибольшего сближения и сравнить с соответствующими кристаллографическими радиусами. В результате была получена следующая таблица:

	Расстояние наибольшего сближения по Бьерруму, Å	Сумма кристаллографических радиусов, Å
$CaOH^+$	2,55	2,52
$BaOH^+$	5,55	2,88
TlOH	1,23	2,97

Для гидроокисей кальция и бария значения параметров a имеют правильный порядок величины, хотя и несколько странно, что ионы бария и гидроксила не подходят друг к другу ближе чем на 5,55 Å. Но размеры ионов гидроокиси таллия не позволяют им подходить ближе чем на 2,97 Å, если только не существует взаимодействия более сильного, чем кулоновское. Поэтому Бэлл и Пру сделали вывод, что в этом случае должно происходить образование ковалентных связей.

Еще один метод изучения неполной диссоциации электролитов основан на измерении растворимости умеренно растворимых римого электролита в присутствии другого электролита [16]. Примерами умеренно растворимых солей могут служить иодаты кальция и таллия. Эти измерения позволяют получить коэффициент активности в присутствии постороннего электролита, если воспользоваться условием насыщения $f_0 s_0 = fs$, где s_0 и s — растворимость соответственно в чистой воде и в присутствии другого электролита, а f_0 и f — соответствующие значения коэффициента активности. Эти коэффициенты активности должны удовлетворять какому-то определенному уравнению, которое справедливо для всех солей при низких концентрациях, и всякое отклонение от этого уравнения должно рассматриваться как указание на наличие неполностью диссоциированного «промежуточного иона», ионной пары или молекулы. Проиллюстрировать этот метод можно рассмотрением некоторых результатов измерений растворимости иодата таллия в растворе хлористого калия [17].

Растворимость иодата таллия в чистой воде при 25° равна $1{,}838 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, а в присутствии хлористого калия с концентрацией 0,05422 н. повышается до $c = 2{,}359 \cdot 10^{-3}$. Коэффициент активности f_0, вычисленный из уравнения

$$-\lg f = \frac{0{,}5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}1I \tag{14.4}$$

при концентрации, соответствующей растворимости иодата таллия в воде, равен 0,954. Коэффициент активности иодата таллия, вычисленный из данных по растворимости в 0,05422 н. растворе хлористого калия, равен 0,743. Если считать, что измерения растворимости дают концентрации ионов, то полученная нами величина является стехиометрическим коэффициентом активности. Подставив в уравнение (14.4) эту полную ионную силу, получим коэффициент активности, равный 0,812. Отношение этих двух коэффициентов активности является мерой количества ионов таллия, истраченных на образование молекул хлористого таллия. Отсюда можно вычислить константу диссоциации хлористого таллия. Фактически, однако, дело обстоит совсем не так просто, так как для получения полной ионной силы необходимо вычислить поправки методом последовательных приближений. Иодат таллия и иодат калия образуют небольшие количества недиссоциированных молекул и в некоторых опытах, например при растворении иодата таллия в растворе сульфата калия, необходимо учесть наличие ионов KSO_4^-. Бэлл и Джордж дают следующие значения констант диссоциации:

	0°	25°	40°
$TlSO_4^-$	0,042	0,043	0,044
TlCl	0,165	0,210	0,230
TlOH	0,155	0,150	0,142
TlCNS	0,115	0,160	0,230
TlF	—	0,8	—
$TlFe(CN)_6^{3-}$	0,00065	0,00060	0,00054
$CaOH^+$	0,043	0,040	0,033
$CaSO_4$	0,0060	0,0049	0,0041

Из растворимости иодата кальция в растворе гидроокиси кальция Дейвис и Хойл [18] для константы диссоциации $CaOH^+$ получили значение 0,050 в хорошем согласии с величиной, найденной Бэллом и Пру из данных по измерению скоростей реакций. Кроме того, были изучены гидроокиси магния и стронция; в результате получился следующий ряд значений: $MgOH^+$ (0,0026), $CaOH^+$ (0,05), $SrOH^+$ (0,11), $BaOH^+$ (0,23).

Образование ионных пар в 2-2-электролитах

Мы уже отмечали трудность, связанную с нахождением уравнений, описывающих поведение диссоциированной части частично диссоциированного 1-1-электролита во всех растворах, кроме разбавленных. В случае 2-2-электролитов, таких, как сульфат цинка, возникает еще две дополнительные трудности. Во-первых, очень сомнительно, чтобы мы располагали уравнением, которое описывает электропроводность даже гипотетического неассоциированного 2-2-электролита, поскольку, как было показано в гл. 7, нельзя удовлетворительным образом оправдать сохранение только первых двух электрофоретических членов в уравнении (7.24), в то же время нельзя вводить и члены высокого порядка, пока мы пользуемся модифицированным распределением Больцмана (4.9). Другими словами, мы пытаемся разрешить проблему частично диссоциированного 2-2-электролита, не имея адекватного решения проблемы неассоциированного 2-2-электролита. Во-вторых, значительная трудность возникает при нахождении значений Λ^0 для таких электролитов. Эту трудность нельзя назвать теоретической проблемой, но, несмотря на это, она весьма усложняет нашу задачу. Для двух электролитов — сульфата кадмия и сульфата магния — можно избежать этой трудности, так как для первого из них можно экстраполировать данные по электропроводности [19], полученные при очень низких концентрациях, а для второй соли известна предельная подвижность иона магния из данных по хлористому магнию и предельная подвижность сульфата иона из данных по сульфату натрия. Определив косвенным путем величину $\Lambda^0 = 133{,}07$, можно воспользоваться результатами измерений Дансмора и Джеймса [4] при концентрациях ниже 0,001 *м* и применить описанный выше метод для азотнокислых калия и серебра. Запишем уравнение электропроводности (7.36) в виде

$$\Lambda = 133{,}07 - 484{,}8\frac{\sqrt{\alpha c}}{1 + 9{,}378\sqrt{\alpha c}}, \tag{14.5}$$

а уравнение для коэффициента активности как

$$-\lg f = \frac{4{,}074\sqrt{\alpha c}}{1 + 9{,}378\sqrt{\alpha c}}, \tag{14.6}$$

где величина 9,378 выбрана в соответствии со значением бьеррумовского критического расстояния $a = 14{,}28$ Å для 2-2-электролита при 25°. Эти уравнения можно разрешить относительно α методом последовательных приближений, что приводит к результатам, помещенным в табл. 14.5. Значения оказываются в достаточной степени постоянными, причем их среднее значение равно $4{,}96 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 14.5

Константа диссоциации сульфата магния при 25°

$c \cdot 10^4$	$\Lambda_{эксп}$	$\Lambda_{выч}$	α	$-2\lg f$	$K \cdot 10^3$
0,8098	127,31	129,07	0,9864	0,0672	4,96
1,6336	124,27	127,60	0,9739	0,0919	4,81
2,6924	121,34	126,30	0,9607	0,1138	4,87
4,297	117,85	124,86	0,9439	0,1380	4,97
6,006	114,92	123,70	0,9290	0,1575	5,08
8,380	111,61	122,43	0,9116	0,1791	5,21
0,8511	127,11	128,98	0,9855	0,0687	4,87
1,994	123,13	127,11	0,9687	0,1002	4,75
3,090	120,33	125,90	0,9558	0,1205	4,84
4,270	117,80	124,88	0,9433	0,1376	4,88
5,597	115,50	123,95	0,9318	0,1533	5,01
7,197	113,14	123,02	0,9197	0,1689	5,02
8,846	111,02	122,21	0,9084	0,1825	5,23

$K = 4{,}96 \cdot 10^{-3}$

Из семи измерений, проведенных Дойбнером и Гейзе с сульфатом кальция при 18°, четыре, соответствующие самым низким концентрациям, согласуются с предсказаниями предельного закона Онзагера:

$$\Lambda = 113{,}15 + 408{,}1 \sqrt{c}.$$

Остальные три точки соответствуют очень низким концентрациям, так что можно воспользоваться уравнением (14.5) без фактора $(1 + \varkappa a)$, в результате для константы диссоциации получим 0,0066, 0,0051 и 0,0043.

Джонс и Монк [21] предложили новый метод, использующий цепь

$$H_2 \mid HCl,\ MgSO_4 \mid AgCl,\ Ag.$$

Они измерили величину $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-} m_{H^+}$ для раствора, содержащего ионы H^+, Mg^{2+}, HSO_4^- и SO_4^{2-}, а также недиссоциированные молекулы $MgSO_4$. При помощи последовательных приближений и известной величины константы диссоциации иона HSO_4^- была найдена константа диссоциации сульфата магния. Джонс и Монк определили эту величину в интервале температур от 20 до 35° и, в частности, при температуре 25° они получили $K = 0{,}0044$. Аналогичный метод был использован [21] для изучения равновесия между ионами магния и ионами фосфата глюкозо-1-фосфата и глицерин-1-фосфата, причем соответствующие константы диссоциации при 25° оказались равными $1{,}95 \cdot 10^{-3}$; $3{,}31 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}25 \cdot 10^{-3}$. Для глюкозо-1-фосфата кальция [21а] при 25° $K = 3{,}20 \cdot 10^{-3}$. Эти исследования проводились в широкой области температур и представляют большой интерес в биологии.

Следует также отметить спектрофотометрический метод [22], который использует неассоциированное состояние перхлоратов двухвалентных металлов. Перхлорат меди обладает характеристической полосой поглощения в ультрафиолетовой области, обусловленной, по-видимому, ионом меди. Если к растворам перхлората меди добавлять сульфат лития (который, по-видимому, также является неассоциированным электролитом), оказывается, что коэффициент экстинкции растет с увеличением количества сульфата лития. Это объясняется образованием молекул $CuSO_4$ или ионных пар. Были также проведены измерения [23] с чистым раствором сульфата меди, из которых получилось значение константы диссоциации 0,0035 при 25° в согласии с величиной 0,0039, вычисленной из данных по электропроводности [24] при той же температуре, и величиной 0,0033 по данным криоскопических экспериментов

[25]. Было показано, что если расстояние наибольшего сближения ионов выбрать небольшим, значения константы диссоциации оказываются гораздо более высокими; указанные значения вычислены в предположении, что правильная величина a для определения осмотического коэффициента и коэффициента активности свободных ионов равна критическому расстоянию Бьеррума 14 Å.

Кроме того, были получены подтверждающие результаты еще двумя различными путями. Первый из них состоит в том, что значения коэффициентов диффузии сульфатов магния и цинка, как мы видели в гл. 11, могут быть объяснены на основе предположения об образовании ионных пар, константа диссоциации которых порядка 0,005. Другое доказательство основано на измерении эффекта Вина. При обсуждении электропроводности мы совершенно не затрагивали этот вопрос. Теория эффекта Вина, созданная Онзагером и Вильсоном [26], очень сложна, однако кратко она может быть сформулирована следующим образом. Этот эффект связан с тем, что при движении ионов под действием очень высоких потенциалов благодаря большой скорости движения ионов «ионная атмосфера» не успевает образоваться полностью, а при достаточно высоких напряженностях электрического поля атмосфера не возникает вообще. Это приводит к увеличению подвижности ионов. В случае слабых электролитов имеет место еще один дополнительный эффект. Онзагер [27] показал, что в сильных электрических полях константа диссоциации увеличивается, причем он получил уравнение, связывающее константу диссоциации с напряженностью поля. Разъяснить, почему константа диссоциации растет, не легко, однако, если выразить это в крайне упрощенном виде, можно сказать, что отсутствие «ионной атмосферы» вокруг иона приводит к уменьшению концентрации ионов и, согласно закону действующих масс, способствует дальнейшей диссоциации молекул. Усовершенствовав экспериментальные методы исследования эффекта Вина, Паттерсон и др. нашли, что этот эффект для сульфатов магния, цинка и меди, а также для феррицианида лантана [28] значительно больше, чем предсказывается теорией Онзагера — Вильсона. Подобрав приемлемые значения констант диссоциации этих электролитов в очень слабых электрических полях, которые определяются описанными выше методами, они воспользовались уравнением Онзагера для вычисления в сильных электрических полях возросших значений констант диссоциации и концентрации ионов, приводящих к высоким значениям электропроводности. Учет этой поправки приводит к хорошему согласию с теорией Онзагера — Вильсона и тем самым косвенно подтверждает теорию ионных пар.

Еще один многообещающий метод [29] основан на использовании поглощения звука. 2-2-Электролиты, в противоположность электролитам другого типа валентности, обладают двумя максимумами в спектре поглощения звука, которые однозначным образом могут быть приписаны взаимодействию между катионом и анионом.

Образование ионных пар в несимметричных электролитах

При использовании метода электропроводности для изучения образования ионных пар в несимметричных электролитах следует проявлять чрезвычайную осторожность. Как было показано в гл. 7, при выводе уравнения (7.36) из соображений самосогласованности были отброшены электрофоретические члены более высокого порядка, хотя они и не всегда малы. Это приводит к тому, что теоретический расчет электропроводности несимметричных электролитов оказывается менее удачным. Таблица 7.6 показывает, что при концентрации вплоть до $c = 0{,}005$ электропроводность хлористого кальция в среднем отклоняется на 0,3 единицы, а в случае хлористого лантана — на 0,4 единицы. Поскольку вычисленные значения оказываются больше, чем экспериментальные, можно предположить, что даже эти соли не диссоциированы полностью, если только отклонения не связаны с неприменимостью теории к несимметричным электролитам. Дженкинс и Монк [30] исследовали растворы сульфата натрия, начиная с концентраций порядка $c = 6 \cdot 10^{-5}$; при максимальной концентрации $c = 6 \cdot 10^{-4}$ электропроводность оказалась равной 123,57, в то время как из предельного закона [уравнение (7.29)] получается 123,85. Если ввести фактор $(1 + \varkappa a)$ с $a = 4$ Å [уравнение (7.36)], то теоретическое значение электропроводности увеличится до 124,14, что на 0,57 больше экспериментальной величины; однако, учитывая, что в теоретическом уравнении были отброшены электрофоретические члены высокого порядка, это отклонение следует признать незначительным. Эти же авторы исследовали растворы сульфата лантана. При максимальной использованной ими концентрации $c = 3 \cdot 10^{-4}$ экспериментальное значение электропроводности оказалось равным 72,81, тогда как предельный закон дает 126,31, а введение фактора $(1 + \varkappa a)$ с $a = 6$ Å приводит к увеличению электропроводности до 129,07. В этом случае разница между экспериментальным и вычисленным из предельного закона значениями электропроводности велика и доказательство образования ионных пар в этом электролите кажется в значительно большей степени убедительным. Дженкинс и Монк вычислили $K = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$, что находится в хорошем согласии с величиной $2{,}2 \cdot 10^{-4}$, найденной Дэйвисом [31] при измерениях растворимости иодата лантана в растворе сульфата калия [32]. Согласно экспериментальным результатам, полученным в этой работе, растворимость в $20 \cdot 10^{-4}$ *м* растворе сульфата калия равна $12{,}153 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, в то время как растворимость в воде составляет $8{,}9006 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Если вычислить коэффициент активности из предельного закона Дебая — Хюккеля [уравнение (9.10)], то для произведения растворимости получим

$$3^3 f_0^4 (8{,}9006 \cdot 10^{-4})^4 = 6{,}06 \cdot 10^{-12}.$$

Произведение растворимости в растворе сульфата калия равно $11{,}64 \cdot 10^{-12}$. Это, видимо, указывает на то, что было растворено слишком много иодата лантана. Предполагая, что истинная концентрация ионов лантана снижается за счет образования ионов $LaSO_4^+$, правильное значение произведения растворимости можно получить, если принять концентрацию ионов $LaSO_4^+$ равной $7{,}499 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, причем для нахождения f полную ионную силу следует вычислять методом последовательных приближений. Тогда на основании закона действующих масс получим $K = 2{,}12 \cdot 10^{-4}$. Чтобы выяснить смысл принятого нами приближения, которое основано на использовании уравнения (9.10), необходимо проверить этот расчет. Если повторить вычисления, используя уравнение (14.4), видоизмененное для применения к 3-1-электролиту, иодату лантана, то получим, что произведение растворимости равно $6{,}60 \cdot 10^{-12}$, концентрация ионов $LaSO_4^+$ в растворе сульфата калия равна $7{,}753 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* и $K = 2{,}15 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, мы можем найти значение константы диссоциации, практически не зависящее от предположения, которое делается относительно уравнения для коэффициента активности и находится в хорошем согласии с результатом, полученным совершенно независимым методом электропроводности.

Именно вывод констант диссоциации, имеющих большие значения (для сильно диссоциированных электролитов), полученный на основании величин электропроводности, которые не отличаются значительно от теоретических результатов для полностью диссоциированного электролита, вызывает у нас сомнения, в особенности если он не подтверждается измерениями растворимости. Ввиду того что настоящее состояние теории электропроводности для несимметричных электролитов неудовлетворительно, метод растворимости кажется более надежно обоснованным. Поэтому на практике особенно часто использовался именно этот метод для определения констант диссоциации. В табл. 14.6 помещены некоторые результаты, собранные в работе Денни и Монка [33] и вычисленные главным образом из данных по растворимости.

Таблица 14.6

Константы диссоциации электролитов в воде при 25°

(Данные взяты из работы Денни и Монка [33])

Катион	Тиосульфат	Сульфат	Малонат·10^1	Оксалат·10^4
H^+	0,035	0,012	0,02	0,52
Na^+	0,21	0,19	—	—
K^+	0,12	0,11	—	—
Mg^{2+}	0,0145	0,0070	14,0	3,7
Ca^{2+}	0,0104	0,0053	32,0	10,0
Sr^{2+}	0,0092	—	—	29,0
Ba^{2+}	0,0047	—	196,0	47,0
Mn^{2+}	0,0112	0,0052	5,1	1,3
Co^{2+}	0,0090	0,0034	1,9	0,20
Ni^{2+}	0,0087	0,0040	0,99	0,05
Zn^{2+}	0,0040	0,0049	2,1	0,13

Спектрофотометрические доказательства ассоциации ионов

Аналогично тому как константы диссоциации некоторых слабых кислот могут быть определены при помощи спектра поглощения в ультрафиолетовой области, можно вычислить константу диссоциации не полностью диссоциированной соли, если только содержащиеся в растворе два вещества поглощают свет различных длин волн. Ранее уже отмечалось использование спектра поглощения растворов сульфата меди; другим примером служит ион $PbCl^+$, максимум полосы поглощения которого соответствует 2380 Å, тогда как для иона Pb^{2+} максимум находится около 2080 Å.

В качестве примера одного из методов использования таких спектров поглощения (метод «непрерывных изменений») приведем следующий [34]. Из 0,0005 *м* растворов перхлората свинца и хлористого калия приготавливают смеси в различных пропорциях так, чтобы полная молярность оставалась постоянной, т. е. чтобы растворы содержали xc перхлората свинца и $(1-x)c$ хлористого калия. Оптическая плотность D измеряется вблизи длины волны 2380 Å. Обозначим α ту часть свинца, которая образует комплекс $PbCl_n$ с зарядом $(2-n)$. Тогда концентрации различных частиц можно записать в виде

$$c_{Pb^{2+}} = (1-\alpha)\,xc.$$

$$c_{PbCl_n} = \alpha xc.$$

$$c_{Cl^-} = (1-x)\,c - n\alpha xc,$$

а для оптической плотности получим выражение

$$D = \varepsilon_{Pb^{2+}}(1-\alpha)\,xc + \varepsilon_{PbCl_n}\alpha xc,$$

опуская длину ячейки в этом уравнении, т. е. вычисляя оптическую плотность для ячейки единичной длины. Перепишем эту формулу в виде

$$D - xc\varepsilon_{Pb^{2+}} = \alpha xc\left(\varepsilon_{PbCl_n} - \varepsilon_{Pb^{2+}}\right).$$

Величина в левой части уравнения представляет собой «избыточную» оптическую плотность, т. е. разницу между экспериментальным значением плотности и величиной, вычисленной в предположении, что плотность целиком обусловлена ионами свинца и что ионы хлора и свинца не взаимодействуют. Значение $\varepsilon_{Pb^{2+}}$ находят из растворов, не содержащих ионов хлора $(x=1)$. Обычно, если эксперимент проводят с характеристической длиной волны комплекса, $xc\varepsilon_{Pb^{2+}}$ оказывается значительно меньше чем D, и величина $\left(D - xc\varepsilon_{Pb^{2+}}\right)$ достигает максимума (или минимума, если $\varepsilon_{Pb^{2+}} > \varepsilon_{PbCl_n}$), когда αx принимает наибольшее значение. Пренебрегая коэффициентами активности, которые в разбавленных растворах должны слабо меняться в зависимости от x, из закона действующих масс получим

$$K\alpha x = (1-\alpha)\,x\,[(1-x) - n\alpha x]^n c^n,$$

причем αx достигает максимума, когда

$$x = \frac{1}{n+1}.$$

Таким образом, если построить график зависимости избыточной оптической плотности $\left(D - xc\varepsilon_{Pb^{2+}}\right)$ от x, то можно найти значение x, при котором кривая имеет максимум, а следовательно, и величину n. Такой график для смесей перхлорат свинца — хлористый калий в 90%-ном этаноле изображен на рис. 14.5, из которого ясно, что максимум достигается при $x = 0{,}5$, т. е. химическая формула комплекса имеет вид $PbCl^+$.

Этот метод дает состав комплекса, но ничего не говорит о его стабильности. Чтобы показать, каким образом может

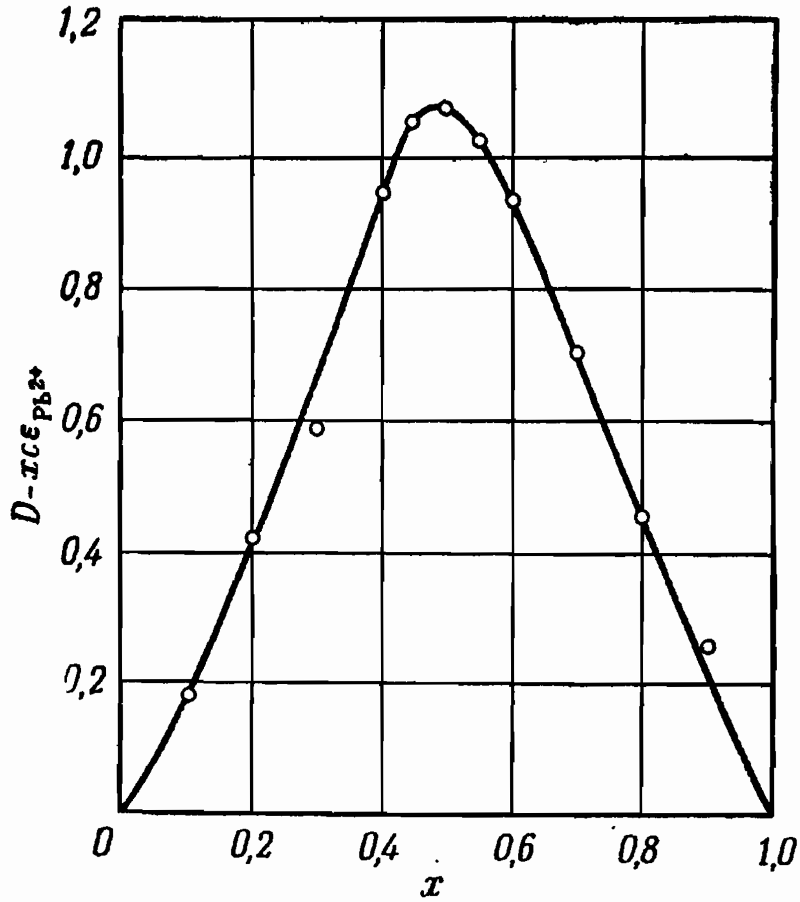


Рис. 14.5. Применение «метода непрерывных изменений» к смесям перхлорат свинца — хлористый калий в 90%-ном этаноле при общей молярности, равной 0,0005.

быть измерена константа диссоциации комплекса, мы воспользуемся результатами работы Гершензона, Смита и Хюма [35], которые исследовали ион $PbNO_3^+$. Максимум полосы поглощения нитрата-иона находится около 3000 Å, но для иона $PbNO_3^+$ положение максимума в настоящее время точно не установлено. Известно только, что этот ион поглощает свет с длиной волны около 3000 Å. Состав комплекса был найден методом непрерывных изменений. После этого были проведены дополнительные исследования растворов, каждый из которых имел концентрацию 0,05 н. азотнокислого натрия и содержал перхлорат свинца в количестве от 0,1 до 0,6 *моль/л*, причем полную ионную силу каждого раствора доводили до двух путем добавления перхлората натрия. Полную ионную силу поддерживали постоянной с той целью, чтобы изменениями коэффициентов активности разных компонентов смесей можно было пренебречь. Эти растворы содержали ионы свинца, ионы $PbNO_3^+$ и ионы нитрата, каждый из которых поглощает свет длиной волны 3000 Å, хотя ионы свинца вносят вклад только в нижнюю часть пика при длине волны 2080 Å,

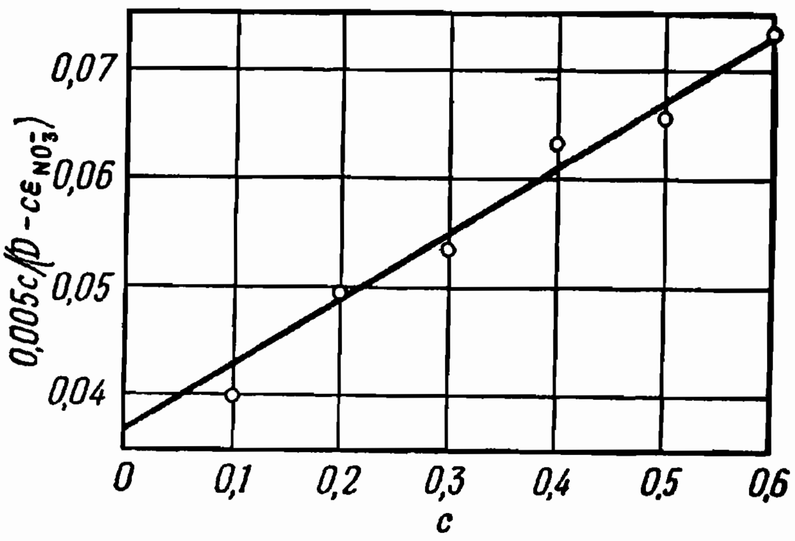


Рис. 14.6. Определение константы диссоциации иона $PbNO_3^+$.

что составляет лишь небольшую поправку. Поэтому для элемента единичной длины оптическая плотность равна

$$D = \varepsilon_{NO_3^-} c_{NO_3^-} + \varepsilon_{PbNO_3^+} c_{PbNO_3^+}.$$

Если c — стехиометрическая концентрация перхлората свинца, концентрации различных ионов можно записать в виде

$$c_{NO_3^-} + c_{PbNO_3^+} = 0{,}05,$$

$$c_{Pb^{2+}} + c_{PbNO_3^+} = c \approx c_{Pb^{2+}},$$

так что

$$D - 0{,}05\varepsilon_{NO_3^-} = \left(\varepsilon_{PbNO_3^+} - \varepsilon_{NO_3^-}\right) c_{PbNO_3^+}.$$

Согласно закону действующих масс,

$$c_{PbNO_3^+} = \frac{0{,}05c}{(c + K)},$$

откуда

$$\frac{0{,}05c}{D - 0{,}05\varepsilon_{NO_3^-}} = \frac{K}{\varepsilon_{PbNO_3^+} - \varepsilon_{NO_3^+}} + \frac{c}{\varepsilon_{PbNO_3^+} - \varepsilon_{NO_3^-}}.$$

Если построить график зависимости левой части этого уравнения от стехиометрической концентрации перхлората свинца, то получится прямая линия, имеющая наклон $\left(\varepsilon_{PbNO_3^+} - \varepsilon_{NO_3^-}\right)^{-1}$ и пересекающая ось абсцисс при $K\left(\varepsilon_{PbNO_3^+} - \varepsilon_{NO_3^-}\right)^{-1}$. Измеряя $\varepsilon_{NO_3^-}$ в растворе, не содержащем перхлората свинца, можно определить K и $\varepsilon_{PbNO_3^+}$. На рис. 14.6 изображена прямая, проведенная через точки, вычисленные из результатов Гершензона, Смита и Хюма, которые изучали поглощение света длиной волны 3000 Å. Величина наклона и пересечение с осью абсцисс этой кривой приводят к значению $K = 0{,}62$.

Изучение ассоциации ионов при помощи опытов по распределению

Изучение распределения электролита между двумя частично смешивающимися жидкостями может дать существенную информацию о состоянии электролита. Однако эти опыты редко выполняют с такой точностью, как другие, рассмотренные нами ранее. Из немногих точно выполненных измерений заслуживает рассмотрения распределение калиевых и натриевых производных гваякола (*о*-метоксифенол) между водой и гваяколом [36]. С первого взгляда может показаться странным, что была выбрана именно эта система. Интерес к ней объясняется тем, что в работе Остерхаута по переносу электролитов в живых клетках в качестве модели равновесия протоплазмы с клеточным соком была использована система гваякол — вода. На основании опытов по измерению электропроводности был сделан вывод, что эти соли, по-видимому, полностью диссоциированы в водных растворах (по крайней мере вплоть до максимальной используемой на практике концентрации 0,14 н.), в то время как при растворении в гваяколе они являются слабыми электролитами и, возможно, образуют ионные пары. Эксперименты по распределению весьма просты. Натриевая или калиевая соль распределяется между двумя фазами при вращении в течение 15 *час* стеклянной трубки, находящейся в термостате при температуре 25°, в которую помещают 50 *мл* раствора. Концентрацию определяют титрованием соляной кислотой, причем используют дифференциальный титровальный аппарат со стеклянным электродом. Когда мы говорим о водной фазе или гваяколовой фазе, мы все время имеем в виду соответственно водную фазу, насыщенную гваяколом, гваяколовую фазу, насыщенную водой. В трех молях гваякола может раствориться один моль воды. Хотя непосредственные измерения и отсутствуют, но из величины диэлектрической постоянной насыщенного водного раствора следует, что один моль гваякола может раствориться приблизительно в двухстах молях воды. Из этих экспериментов можно определить две величины — константу диссоциации соли в гваяколовой фазе и коэффициент распределения. В гваяколовой фазе мы имеем

$$K=\frac{\alpha^2 y^2 c}{1-\alpha}$$

и для распределения между фазами

$$S_0=\frac{\alpha y c}{y' c'},$$

где c и c' — концентрации в гваяколовой и водной фазах, а y и y' — соответствующие коэффициенты активности, которые могут быть вычислены из уравнения Дебая — Хюккеля, если, согласно кристаллографическим данным, принять, что $a = 7$ Å. На опыте измеряется величина $S=\frac{c}{c'}$. Нетрудно показать, что

$$\alpha=\frac{S_0}{S}\frac{y'}{y} \quad \text{и} \quad S(1-\alpha)=\frac{S_0^2}{K}c'y'^2.$$

Построив график зависимости S от $c'y'^2$ и экстраполируя эту кривую к $c'y'^2 = 0$, можно грубо оценить величину S_0. После ряда последовательных приближений была найдена величина S_0, при которой $S(1-\alpha)$ линейно зависит от $c'y'^2$, причем прямая проходит через начало координат. Наклон этой прямой равен S_0^2/K. Шедловский и Улих таким способом нашли, что $K = 5{,}5 \cdot 10^{-5}$ для калиевой соли и $K = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ для натриевой соли.

Некоторые общие замечания относительно образования ионных пар в водных растворах

Мы отметили два доказательства гипотезы Бьеррума, одно из которых связано с исследованием солей высокого типа валентности, растворенных в среде с высокой диэлектрической постоянной, а другое основано на экспериментах, проводимых в крайне разбавленных растворах с низкой диэлектрической постоянной. Хотя эти примеры очень убедительны, но из них ни в коем случае не следует, что они справедливы при образовании ионных пар в более простых солях, растворенных в среде с высокой диэлектрической постоянной. Имеются две причины, которые заставляют нас быть очень осторожными. При растворении феррицианида лантана в воде предполагается, что ионы не могут подходить один к другому ближе чем на 7,2 Å; подходящие же на расстояние от 7,2 до 32,1 Å ионы рассматриваются как ионные пары. Не следует забывать, что в этой области имеется большое число молекул воды. Предполагая, что молекулы растворителя занимают такой же объем, как и в чистом растворителе (30 Å^3 на 1 молекулу), получим, что в этой сферической оболочке заключено около пяти тысяч молекул воды. Большое количество молекул растворителя находится вокруг иона и в тех растворах, которыми пользовались в своих работах Фуос и Краус. Например, в растворителе, содержащем 4,01% воды и 95,99% диоксана, критическое расстояние Бьеррума значительно больше, чем в воде. Для 1-1-электролита эта величина приблизительно равна 80 Å. Для электролита мы уже видели, что в качестве расстояния «недоступности», ближе которого не могут подходить другие ионы, целесообразно принять величину 6,4 Å, а ионы, находящиеся на расстоянии от 6,4 до 80 Å, могут образовывать ионные пары. В этой сферической оболочке содержится около 17 000 молекул растворителя. Из всех ионов, которые попадают в эту оболочку и по крайней мере временно образуют ионные пары, лишь небольшая часть будет подходить очень близко к центральному иону. Вообще говоря, ионы, образующие пару, будут удерживаться электростатическими силами, которые действуют через большое число молекул растворителя, причем это число настолько велико, что растворитель в этой области имеет такие же свойства (в том числе и диэлектрическую постоянную), как в объеме, чем и оправдывается наше рассмотрение. Критическое расстояние для водного раствора 2-2-электролита равно 14,28 Å. В сфере такого радиуса содержится около 400 молекул воды, из которых лишь небольшое число прочно связано с катионом. Совершенно иначе обстоит дело в водных растворах 1-1-электролитов, где бьеррумовское критическое расстояние составляет лишь 3,57 Å, и полный объем сферической оболочки, в котором может происходить образование ионных пар, равен лишь 190 Å^3. Поскольку в этом объеме должно находиться два иона, образующие пару, то в нем может поместиться еще не более чем приблизительно четыре молекулы воды. Можно ли оправдать то, что в области, где имеется лишь малое число молекул растворителя, мы пользуемся объемной диэлектрической постоянной, в особенности если учесть, что эти молекулы должны находиться в состоянии диэлектрического насыщения?

Другое соображение, которое следует рассмотреть, касается природы анионов тех электролитов, в которых может происходить образование ионных пар. Анионы лишь в очень редких случаях имеют простое строение. В качестве примера рассмотрим хлористый таллий. Из измерений электропроводности была вычислена величина константы диссоциации, которая оказалась приблизительно равной 0,3, в то время как из измерений растворимости была получена величина около 0,2. Теория Бьеррума требует, чтобы ионы подходили приблизительно на расстоянии 1 Å, тогда как сумма кристаллографических радиусов равна 3,26 Å. По-видимому, из спектров комбинационного рассеяния и спектров поглощения нельзя сделать окончательного вывода, что хлористый таллий образует молекулу с ковалентной связью, хотя в этом, вероятно, заключается объяснение аномалии, связанной с очень близким подходом ионов. В случае хлористого свинца очень убедительное доказательство ковалентной природы связи в промежуточном ионе $PbCl^+$ было получено из спектров поглощения в ультрафиолетовой области [37], согласно которым константа диссоциации по порядку величины равна 0,03. Азотнокислый свинец [35] также обнаруживает признаки образования $PbNO_3^+$, причем это один из немногих известных примеров, когда ион нитрата образует ковалентную связь. Возвращаясь к хлористому таллию, нам бы хотелось подчеркнуть, что этот «простой» электролит не может быть приведен как убедительный пример в пользу теории Бьеррума. Как указали Бэлл и Джордж, трудно согласовать поведение этой соли, если его объяснять образованием ионных пар, с известными величинами кристаллографических радиусов. Образование же ковалентных связей представляет собой весьма привлекательную, но еще не доказанную возможность.

Во всех остальных случаях образования ионных пар в водных растворах 1-1-электролитов анионы многоатомны: нитраты, хлораты, перхлораты, броматы и анионы $H_2PO_4^-$. Благодаря плоской конфигурации нитрат-иона катион может приблизиться к нему в одном направлении на расстояние менее 3,57 Å. Однако очень трудно предположить такое сильное сближение в случае объемного тетраэдрического иона перхлората. Кроме того, во всех случаях, когда ионные пары могут образоваться на столь малых расстояниях, участвуют катионы, которые либо не сольватированы, либо по крайней мере содержат лишь несколько сольватирующих молекул. Сильно гидратированный ион лития не ассоциирует с анионами; кроме того, перхлораты гидратированных катионов двухвалентных металлов, видимо, представляют собой неассоциированные электролиты (сильно гидратированный ион кальция ведет себя совершенно иначе при образовании $CaOH^+$, где радикал гидроксила, по-видимому, замещает молекулу воды). В общем случае ионные пары образуют те катионы, у которых электростатические силы не насыщены полностью гидратацией и которые поэтому способны поляризовать анионы кислородных кислот. Некоторые водные растворы 1-1-электролитов особенно подвержены такому поляризационному эффекту. Необходимое условие наличия этого эффекта состоит в том, что катион должен быть негидратирован или гидратирован лишь в небольшой степени и что анион должен обладать структурой, допускающей поляризацию. Кроме того, ионы должны иметь возможность подойти на гораздо более близкие расстояния, чем это имеет место в случае гидратированных катионов. Эти условия выполняются в таком большом числе случаев так называемого образования ионных пар, что возникает вопрос, не является ли картина ионных пар слишком упрощенной? По-видимому, в первом приближении они могут быть рассмотрены как ионные пары, однако мы полагаем, что более правильно было бы рассматривать эти случаи как примеры взаимодействия между катионом и диполем, индуцированным в анионе.

Гипотеза «локализованного» гидролиза

Рассмотрение данных по коэффициентам активности, помещенных в приложении 8.10, показывает, что при данной концентрации эти величины для большинства электролитов щелочных металлов располагаются в следующем порядке:

$$Li > Na > K > Rb > Cs.$$

Это относится к хлоридам, бромидам, иодидам, нитратам, хлоратам, перхлоратам и т. д. и находится в согласии с фактом, что гидратация катионов растет от цезия к литию. Однако для гидроокисей щелочных металлов расположение обратное:

$$Cs > K > Na > Li.$$

Как мы уже указывали в настоящей главе, этот факт нельзя объяснить образованием ионных пар: низкий коэффициент активности, подобный тем, которые встречаются при образовании ионных пар, был найден для гидроокиси лития, электропроводность которой настолько мала, что ей была приписана константа диссоциации 1,2 [37а], несмотря на то что катион гидратирован и имеет слишком большой размер для возникновения ассоциации ионов. Для объяснения этого факта Робинсоном и Харнедом [38] была выдвинута гипотеза «локализованного гидролиза». Молекулы воды в гидратной оболочке вокруг катиона должны быть сильно поляризованы, причем внешняя обкладка этой оболочки заряжена положительно:

$$\overset{+}{\mathrm{Na}}\ldots\overset{-}{\mathrm{OH}}\ldots\overset{+}{\mathrm{H}}.$$

Вполне возможно, что связанный «ион водорода» в состоянии взаимодействовать со сравнительно небольшим ионом, таким, как ион гидроксила, настолько сильно, чтобы образовать кратковременную связь:

$$\overset{+}{\mathrm{Na}}\ldots\overset{-}{\mathrm{OH}}\ldots\overset{+}{\mathrm{H}}\ldots\overset{-}{\mathrm{OH}}.$$

Это приводит к образованию своеобразной ионной пары, которая отличается от обычной тем, что между ионами находится молекула воды. Чем меньше катион, тем сильнее он поляризует молекулы растворителя, в результате чего этот эффект должен убывать от лития к цезию. Поскольку такое взаимодействие должно приводить к снижению коэффициентов активности, оно могло бы объяснить, почему гидроокись лития имеет низкий коэффициент активности, а гидроокись цезия — высокий. Таким же путем можно объяснить и результаты, полученные Бэллом и Пру [14], согласно которым каталитическое действие гидроокиси натрия на разложение диацетонового спирта мало по сравнению с действием гидроокиси калия и рубидия. Каталитическое действие еще меньше в случае гидроокиси лития [39].

Такое же явление должно иметь место не только в случае ионов гидроксила, но и в случае любых других анионов, которые могут служить акцепторами протонов. Действительно, обратную последовательность коэффициентов активности $\mathrm{Li} < \mathrm{Na} < \mathrm{K} < \mathrm{Rb} < \mathrm{Cs}$ можно обнаружить в солях муравьиной кислоты, ацетатах и, возможно, фторидах. Аналогично объясняются [40] осмотические коэффициенты ацетатов магния и бария вплоть до концентраций 1 *м*, если учесть, что ион магния гидратирован более сильно, а следовательно, в большей степени склонен к такому локализованному гидролизу. При концентрациях выше 1 *м* осмотический коэффициент бариевой соли меньше, чем магниевой соли, что, по-видимому, объясняется большей тенденцией ионов бария к образованию ионных пар бьеррумовского типа. Это служит хорошим примером того сложного поведения, с которым мы сталкиваемся в растворах, когда изучаем концентрационную область, отличную от области разбавленных растворов. Обратная последовательность наблюдается и в смесях; коэффициенты активности ионов водорода и ацетата, образующихся при диссоциации уксусной кислоты, меньше в растворе хлористого натрия, чем в растворе хлористого калия, хотя для коэффициента активности соляной кислоты в растворах этих солей отсутствует обратная последовательность. В растворах этих солей также наблюдается обратная последовательность для коэффициентов активности ионов самой воды $\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}$. Короче говоря, этот эффект, по-видимому, наблюдается в тех случаях, когда катионы малы и гидратированы, а анион может служить акцептором протонов.

Недавно было высказано [49] мнение, что эту гипотезу можно распространить и на галогениды щелочных металлов, причем эффект оказывается относительно большим для галогенидов лития и пренебрежимо малым для галогенидов цезия. Таким образом, последовательность коэффициентов активности $Cl^- > Br^- > J^-$, которая получается для галогенидов рубидия и цезия, можно считать нормальной в отсутствие «локализованного гидролиза», а обратная последовательность для галогенидов лития, натрия и калия может быть приписана такому гидролизу. В этом отношении гидратированные катионы должны быть более эффективными, а для данного катиона степень гидролиза должна быть больше в случае анионов меньшего размера.

Комплексные ионы

Здесь мы не ставим целью подробное обсуждение проблемы комплексных ионов [41]. Вместо этого ограничимся некоторыми замечаниями, чтобы отметить те трудности, которые возникают при рассмотрении наименее устойчивых комплексных ионов. Это касается галогенидов переходных металлов, и в особенности галогенидов кадмия и цинка, у которых за образованием ионных пар следует дальнейшая ассоциация с образованием нейтральных молекул и отрицательно заряженных анионов вплоть до заполнения координационной оболочки. Обсуждение экспериментов, выполненных методом электродвижущих сил с растворами иодида кадмия, к которым добавляли сульфат кадмия или иодид калия, было дано Бейтсом [42], который получил значения констант устойчивости CdJ^+, CdJ_2 и CdJ_3^-. Результаты его исследований приведены на рис. 14.7. Вплоть до концентраций около 0,005 *м* большая часть кадмия присутствует в виде ионов Cd^{2+}, хотя даже при концентрации 0,001 *м* имеется значительное количество ионов CdJ^+. С ростом концентрации доля ионов CdJ^+ возрастает до максимальной величины (45%), которая достигается при концентрации 0,01 *м*, после чего доля ионов CdJ^+ начинает убывать; при этом большую роль начинают играть

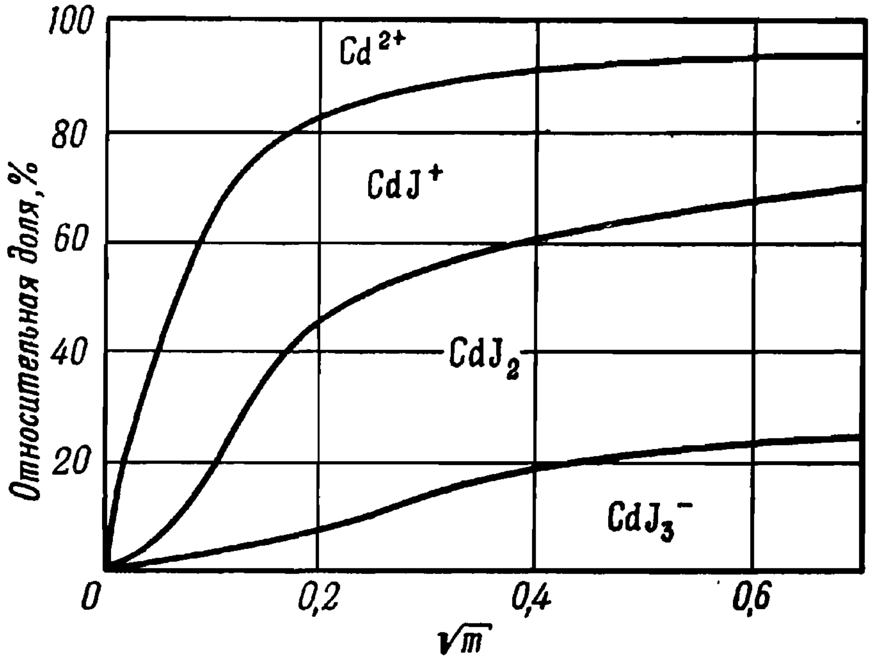


Рис. 14.7. Диаграмма, показывающая относительные доли (%) ионов Cd^{2+}, CdJ^+ и CdJ_3^- и молекул CdJ_2 в растворах иодида кадмия при концентрациях вплоть от 0,5 *м*.

молекулы иодида кадмия, в состав которых при концентрации 0,5 *м* входит 46% общего количества кадмия. Комплексные ионы CdJ_3^- образуются в значительно меньшей степени, хотя при концентрации 0,5 *м* они составляют 24%. Возможно, в более концентрированных растворах происходит дальнейшая ассоциация с образованием ионов CdJ_4^{2-}. Такое поведение типично для галогенидов цинка и кадмия вообще. Образование комплексных ионов облегчается в последовательности

$$ZnCl_2 > ZnBr_2 > ZnJ_2$$

для солей цинка и в обратной последовательности для солей кадмия:

$$CdJ_2 > CdBr_2 > CdCl_2.$$

Такая же последовательность соответствует расположению кривых для коэффициентов активности. Действительно, тенденция иодида цинка к образованию комплексных ионов в противоположность иодиду кадмия настолько мала, что вплоть до концентрации около 0,3 *м* он ведет себя как типичный неассоциированный электролит. Однако при высоких концентрациях все же образуются комплексные ионы, что подтверждается отрицательным значением числа переноса при концентрации выше 3,5 *м* (табл. 7.9). Тот факт, что бромид цинка легче образует комплексные ионы, а хлорид цинка даже значительно легче, подтверждается не только расположением кривых для коэффициентов активности, но и тем, что числа переноса становятся отрицательными для бромида цинка при концентрации около 2,8 *м*, а для хлорида цинка при концентрации 2 *м*.

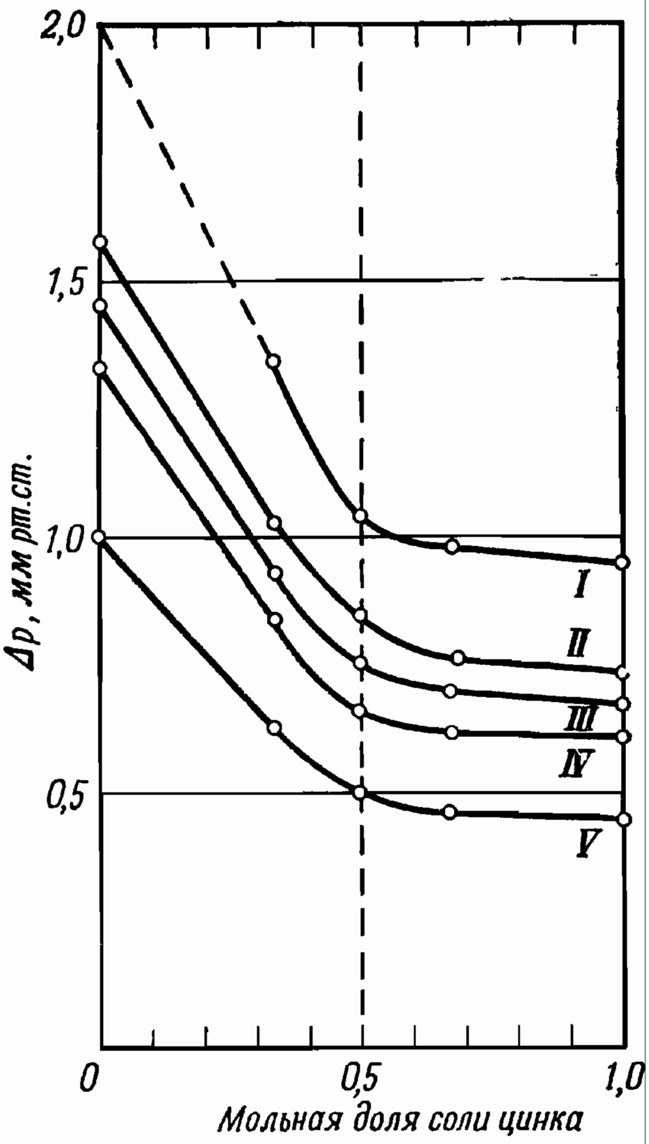


Рис. 14.8. Понижение давления пара смесей галогенидов цинка и магния при постоянной общей моляльности (данные взяты из работы Стокса [43]).

I — $ZnCl_2$ — $MgCl_2$ при *м*=7; *II* — ZnJ_2 — MgJ_2 при *м*=5; *III* — $ZnBr_2$ — $MgCl_2$ при *м*=5; *IV* — $ZnCl_2$ — $MgCl_2$ при *м*=5; *V* — $ZnCl_2$ — $MgCl_2$ при *м*=4.

Доказательство формул комплексных ионов, образующихся в концентрированных растворах галогенидов цинка, было получено из экспериментов по измерению давления паров [43]. Приготовляли смеси галогенида магния с соответствующим галогенидом цинка с постоянной моляльностью, но при различных отношениях Mg : Zn и измеряли давление паров. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 14.8. Галогениды магния представляют неассоциированные электролиты, которые приводят к очень сильному понижению давления пара. Далее, перхлорат цинка и перхлорат магния имеют весьма близкие значения коэффициентов активности, следовательно, гидратированные ионы цинка и магния должны иметь приблизительно одинаковые размеры. Поэтому можно ожидать, что в отсутствие образования комплексных ионов галогенидом цинка его понижение давления пара будет того же порядка, что и у галогенида магния, и соответственно графики на рис. 14.8 должны были бы изображаться почти горизонтальными прямыми линиями. Вместо этого понижение давления пара резко убывает до тех пор, пока количества ионов цинка и магния не станут одинаковыми, а дальнейшее замещение магния цинком вызывает очень незначительные изменения. Эти результаты могут быть объяснены образованием иона ZnX_4^{2-}.

Например, при общей моляльности 4 понижение давления пара для 4 *м* $MgCl_2$ обусловлено наличием 4 *м* Mg^{2+} и 8 *м* Cl^-. Если магний и цинк присутствуют в равных количествах, то эффект обусловлен 2 *м* Mg^{2+} и 2 *м* $ZnCl_4^{2-}$ и окажется значительно более слабым. И, наконец, при наличии одного хлорида цинка понижение давления пара обусловлено 2 *м* Zn^{2+} и 2 *м* $ZnCl_4^{2-}$, поэтому, после того как отношение Zn : Mg станет больше 1,0, заметных изменений не должно происходить. Согласно рис. 14.8, экспериментальные результаты подтверждают именно такое поведение всех трех галогенидов цинка.

Еще одно доказательство образования иона $ZnCl_4^{2-}$ было получено в результате рентгенографического исследования [44] комплексной соли $(NH_4)_3ZnCl_5$ в твердом состоянии, часть узлов кристаллической решетки которой занята ионами $ZnCl_4^{2-}$.

Как показывают спектрофотометрические опыты [45], хлорид меди легко образует ион $CuCl^+$, кроме того, было доказано образование молекул $CuCl_2$ и $CuCl_3^-$ и даже ионов $CuCl_4^2$ [46].

Над выяснением состава и устойчивости комплексных ионов в растворе особенно активно работали скандинавские исследователи. Большую ценность представляют работы Бьеррума [47], изучившего аммиачные и этилендиаминовые комплексы большого числа ионов металлов, и Силлена и сотрудников [48], исследовавших комплексы ионов цинка и ртути с анионами. Для экспериментального исследования Силлен применял метод потенциометрического титрования с использованием цепи с жидкостным соединением. При титровании в растворе поддерживали относительно высокую и постоянную полную ионную силу, что обеспечивалось введением большого количества таких электролитов, как перхлорная кислота, перхлорат натрия. Концентрация ионов, взаимодействие которых изучали, например ионов Zn^{2+} и Cl^-, выбирали относительно гораздо более низкими. Таким путем исключались неопределенные эффекты, связанные с изменением коэффициентов активности ионов при изменении концентрации, и удавалось проследить за изменениями *концентрации* ионов Zn^{2+} при изменении содержания хлорида в растворе при помощи измерения потенциала электрода из цинковой амальгамы относительно каломельного электрода сравнения. Силлен и Лилиеквист пришли, таким образом, к следующим оценкам констант равновесия в молярной шкале для различных стадий образования комплексов из цинка и ионов галоида при 3 н. концентрации раствора перхлората натрия (25°):

$$Zn^{2+} + Cl^- \rightleftarrows ZnCl^+, \qquad K_1 = 0{,}65,$$

$$Zn^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows ZnCl_2, \qquad K_2 = 0{,}25,$$

$$Zn^{2+} + 3Cl^- \rightleftarrows ZnCl_3^-, \qquad K_3 = 1{,}4,$$

$$Zn^{2+} + Br^- \rightleftarrows ZnBr^+, \qquad K_1 = 0{,}25.$$

(дальнейшие стадии также существуют)

$$Zn^{2+} + J^- \quad \text{для всех стадий } K < 0{,}05.$$

Эта работа подтверждает вывод, что образование комплексов между цинком и ионами галогена должно быть наименьшим для иодида и наибольшим для хлорида, как это было установлено другими методами, рассмотренными выше. Однако не проводились опыты при достаточно высоких концентрациях ионов цинка и галогена, которые могли бы обнаружить стадию $Zn^{2+} + 4X^- \rightleftarrows ZnX_4^{2-}$, на существование которой указывают измерения давления паров смешанных растворов.

Аналогичные исследования, проведенные для ртутных комплексов, показали, что константы равновесия для взаимодействия ртути с ионом галогена имеют гораздо бо́льшие значения:

	X = Cl	Br	J
$Hg^{2+} + X^- \rightleftarrows HgX^+$,	$\lg K_1 = 6{,}74$	9,05	12,87
$Hg^{2+} + 2X^- \rightleftarrows HgX_2$,	$\lg K_2 = 13{,}22$	17,33	23,82
$Hg^{2+} + 3X^- \rightleftarrows HgX_3^-$,	$\lg K_3 = 14{,}07$	19,74	27,60
$Hg^{2+} + 4X^- \rightleftarrows HgX_4^{2-}$,	$\lg K_4 = 15{,}07$	21,10	29,83

Так же как и в случае кадмия, для ртути наиболее устойчивыми комплексами являются иодидные и наименее устойчивыми — хлоридные, хотя все они значительно более устойчивы, чем соответствующие комплексы цинка и кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bjerrum N., K. danske vidensk. Selsk., **7**, N9 (1926); «Selected Papers» p. 108, Einar Munksgaard, Copenhagen (1949).
2. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **55**, 1019 (1933).
2a Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., **80**, 5059 (1958).
3. Davies C. W., James J. C., Proc. roy. Soc., **195 A**, 116 (1948); James J. C., J. chem. Soc., 1094 (1950).
4. Dunsmore H. S., James J. C., J. chem. Soc., 2925 (1951).
5. Kraus C. A., Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., **55**, 21 (1933).
5a. Jones M. M., Griswold E., J. Am. chem. Soc., **76**, 3247 (1954): уксусная кислота; Hnizda V. F., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **71**, 1565 (1949): жидкий аммиак; El-Aggan A. M., Bradley D. C., Wardlaw W., J. chem. Soc., 2092 (1958): этанол; Gover T. A., Sears P. G., J. phys. Chem., **60**, 330 (1956): *н*-пропанол; Hibbard B. B., Schmidt F. C., J. Am. chem. Soc., **77**, 225 (1955): этилендиамин; Reynolds M. B., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **70**, 1709 (1948): ацетон; Burgess D. S., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **70**, 706 (1948): пиридин.
6 Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **55**, 2387 (1933).
6a. Hughes E. D., Ingold C. K., Patai S., Pocker Y., J. chem. Soc., 1206 (1957).
7. Batson F. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **56**, 2017 (1934).
8. Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., **56**, 1027 (1934).
9. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **57**, 1 (1935).
10. Davies C. W., Trans. Faraday Soc., **23**, 351 (1927); Robinson R. A., Davies C. W., J chem. Soc., 574 (1937).
11. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1411 (1932).
12. Garrett A. B., Vellenga S. J., J. Am. chem. Soc., **67**, 225 (1945).
13. Bray W. C., Winninghof W. J., J. Am. chem. Soc., **33**, 1663 (1911).
14. Bell R. P., Prue J. E., J. chem. Soc., 362 (1949).
15. Bell R. P., Waind G. M., J. chem. Soc., 1979 (1950).
16. Davies C. W., J. chem. Soc., 2410 (1930).
17. Bell R. P., George J. H. B., Trans. Faraday Soc., **49**, 619 (1953).
18. Davies C. W., Hoyle B. E., J. chem. Soc., 233 (1951); Stock D. I., Davies C. W., Trans. Faraday Soc., **44**, 856 (1948); Colman-Porter C. A., Monk C. B., J. chem. Soc., 1312 (1952).

19. Deubner A., Heise E., Ann. Phys., Lpz., **9**, 213 (1951).
20 Jones H. W., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **48**, 929 (1952).
21. Clarke H. B., Cusworth D. C., Datta S. P., Biochem. J., **58**, 146 (1954).
21a. Clarke H. B., Datta S. P., Biochem. J., **64**, 604 (1956).
22. Näsänen R., Acta chem. scand., **3**, 179 (1949).
23. Davies W. G., Otter R. J., Prue J. E., Disc. Faraday Soc., **24**, 103 (1957).
24. Owen B. B., Gurry R. W., J. Am. chem. Soc., **60**, 3074 (1938).
25. Brown P. G. M., Prue J. E., Proc. Roy. Soc., **232A**, 320 (1955).
26. Wilson W. S., Thesis, Yale University (1936). Эта диссертация не была опубликована в журналах, однако полное изложение этой работы и статьи Онзагера [27] имеется в книге: Харнед Г. и Оуэн Б., «Физическая химия растворов электролитов», ИЛ, 1952, стр. 101 и далее.
27. Onsager L., J. chem. Phys., **2**, 599 (1934).
28. Gledhill J. A., Patterson A., J. phys.. Chem., **56**, 999 (1952); Bailey F. E., Patterson A., J. Am. chem. Soc., **74**, 4428 (1952); Berg D., Patterson A., J. Am. chem. Soc., **74**, 4704 (1952); J. Am. chem. Soc., **75**, 1484 (1953).
29 Eigen M., Disc. Faraday Soc., **24**, 25 (1957).
30 Jenkins I. L., Monk C. B., J. Am. chem. Soc., **72**, 2695 (1950).
31. Davies C. W., J. chem. Soc., 2421 (1930).
32. LaMer V. K., Goldman F. H., J. Am. chem. Soc., **51**, 2632 (1931).
33. Denney T. O., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **47**, 992 (1951).
34. Job P., Ann. chim., 9, 113 (1928); Vosburgh W. C.. Cooper G. R,. J. Am. chem. Soc., **63**, 437 (1941); Foley R. T., Anderson R. C., J. Am. chem. Soc., **71**, 909 (1949).
35 Hershenson H. M., Smith M. E., Hume D. N., J. Am. chem. Soc., **75**, 507 (1953).
36. Shedlovsky T., Uhlig H. H., J. gen. Physiol., **17**, 549, 563 (1934).
37. Fromherz H., Lih K. H., Z. phys. Chem., **153 A**, 321 (1931; Biggs A. I., Panckhurst M. H., Parton H. N., Trans. Faraday Soc., **51**, 802 (1955); Panckhurst M. H., Parton H. N., Trans. Faraday Soc., **51**, 806 (1955); Biggs A. I., Parton H. N., Robinson R. A., J. Am. chem. Soc., **77**, 5844 (1955).
37a. Darken L. S., Meier H. F., J. Am. chem. Soc., **64**, 621 (1942).
38. Robinson R. A., Harned H. S., Chem. Rev., **28**, 419 (1941).
39. Akerlöf G., J. Am. chem. Soc., **49**, 2955 (1927).
40. Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **75**, 3856 (1953).
41. См., например, Martell A. E., Galvin M., «Chemistry of the metal chelate compounds», Prentice-Hall, Inc., New York (1952).
42. Bates R. G., Vosburgh W. C., J. Am. chem. Soc., **60**, 137 (1938)

43. Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **44**, 137 (1948).
44. Klug H. P., Alexander L., J. Am. chem. Soc., **66**, 1056 (1944).
45. Brown J. B., Proc. roy. Soc., New Zealand, **77**, 19 (1948); Nätäsen R., Acta chem. scand., **4**, 140 (1950); McConnell H., Davidson N., J. Am. chem. Soc., **72**, 3164 (1950).
46. Bjerrum J., K. danske vidensk. Selsk., **22**, N18 (1946).
47. Bjerrum J., «Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions» P. Haase and Son, Copenhagen (1941); Bjerrum J., Nielsen E. J., Acta chem. scand., **2**, 297 (1948). См. также другие работы, приведенные в списке литературы этой статьи.
48. Sillen L. G., Liljeqvist B., Svensk. kem. Tidskr., **56**, 85 (1944); Sillen L. G., Acta chem. scand., **3**, 539 (1949). См. также другие работы, приведенные в списке литературы этой статьи.
49. Diamond R. M., J. Am. chem. Soc., **80**, 4808 (1958).

Глава 15

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследование химических потенциалов и явлений переноса в растворах одного-единственного электролита весьма существенно, так как оно позволяет подвергнуть предсказания теории количественной проверке. Как было показано в предыдущих главах, в растворе электролита имеется несколько видов взаимодействий, и теория объясняет их лишь частично. В связи с этим не удивительно, что смеси электролитов представляют еще более трудную проблему. Смеси электролитов, однако, играют весьма важную роль; они используются во многих процессах химической промышленности, в огромных количествах содержатся в воде океанов, играют важную роль в физиологических процессах в тканевых жидкостях и принимают участие в поддержании клеточного равновесия. Вероятно также, что и ионообменные смолы можно рассматривать как смеси электролитов. Исследование смесей электролитов началось с изучения проводимости и диффузии, но наиболее детально исследована термодинамика таких смесей.

Начнем с рассмотрения системы соляная кислота — хлорид натрия. Кривая *1* рис. 15.1 характеризует коэффициент активности соляной кислоты в водном растворе при 25° в отсутствие какого-либо другого растворенного вещества. В гл. 9 мы уже видели, что кривая с минимумом при $\gamma = 0{,}755$ и $m = 0{,}4$ и последующим быстрым увеличением коэффициента активности при высокой концентрации может быть получена в предположении, что средний диаметр ионов равен 4,47 Å, а каждый катион связан в среднем с 8 молекулами воды. Кривая *7* на рис. 15.1 характеризует коэффициент активности одного хлорида натрия, растворенного в воде при 25°; имеется минимум при $\gamma = 0{,}654$ и $m = 1{,}2$; средний диаметр ионов 3,97 Å и гидратное число 3,5 позволяют представить коэффициент активности вплоть до высоких концентраций. Можно, однако, измерять коэффициент активности соляной кислоты в присутствии хлорида натрия. Для этого необходимо составить раствор из двух частей кислоты и одной части соли и исследовать изменение коэффициента активности кислоты при изменении общей концентрации. Проделав такие измерения, мы получим кривую, подобную кривой *2* рис. 15.1

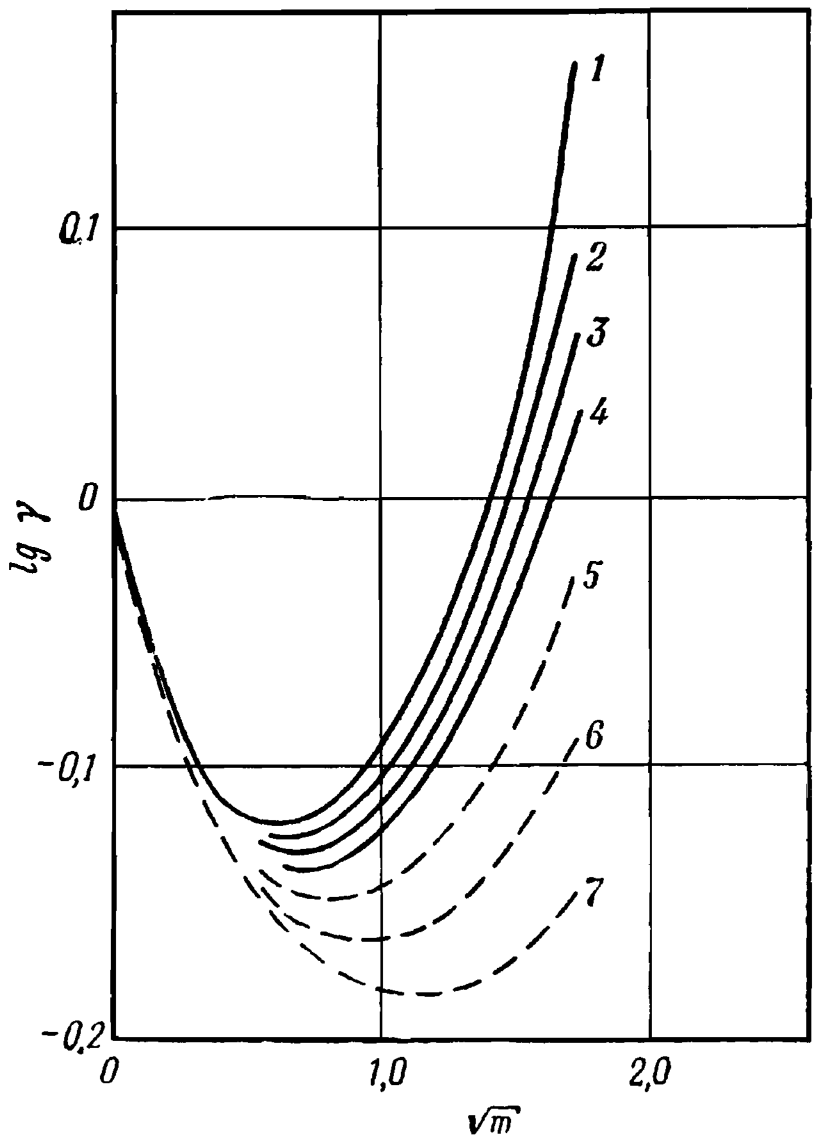


Рис. 15.1. Коэффициенты активности соляной кислоты и хлорида натрия в смешанном растворе

1	2	3	4	5	6	7
$x_{HCl}=1$	$x_{HCl}=0{,}667$	$x_{HCl}=0{,}333$	$x_{HCl}=0$ $x_{NaCl}=0$	$x_{NaCl}=0{,}333$	$x_{NaCl}=0{,}667$	$x_{NaCl}=1$

(x_{HCl} = 0,667). Эта кривая по форме в общем совпадает с кривой, полученной для одной соляной кислоты, однако она располагается несколько ниже. Так, коэффициент активности HCl в 3 *м* растворе равен 1,316, а коэффициент активности ее смеси 2 *м* HCl + 1 *м* NaCl составляет 1,225. Труднее определить в подобных смесях коэффициент активности хлорида натрия, однако это также было сделано. Кривая

6 ($x_{\text{NaCl}}=0{,}667$) показывает, что при замене части хлорида натрия в растворе соляной кислотой коэффициент активности соли растет. Так, коэффициент активности одного хлорида натрия при концентрации 3 *м* равен 0,714, а в смеси 2 *м* NaCl + 1 *м* HCl он становится равным 0,816. Такое поведение типично для этих смесей. При увеличении доли хлорида натрия коэффициент активности соляной кислоты уменьшается, и кривая для $x_{\text{HCl}} = 0{,}333$ идет даже ниже, чем для $x_{\text{HCl}} = 0{,}667$. Напротив, если постепенно увеличивать в растворе, содержавшем вначале только хлорид натрия, содержание соляной кислоты, то коэффициент активности хлорида натрия увеличивается. Таким образом, кривая *5* ($x_{\text{NaCl}} = 0{,}333$) лежит выше кривой *6* ($x_{\text{NaCl}} = 0{,}667$). Методом экстраполяции можно определить коэффициент активности соляной кислоты, присутствующей в растворе хлорида натрия в крайне низких концентрациях. Аналогично, коэффициент активности хлорида натрия можно определить для предельного случая нулевого содержания соли в растворе соляной кислоты. Проделав это, получим парадоксальный результат: коэффициент активности соляной кислоты в растворе, содержащем фактически только хлорид натрия, почти равен коэффициенту активности хлорида натрия в растворе, содержащем только соляную кислоту. Эти предельные случаи, представляющие большой теоретический интерес, пришлось изобразить на рис. 15.1 одной кривой *4* ($x_{\text{HCl}} = 0$, $x_{\text{NaCl}} = 0$), так как, чтобы изобразить имеющееся между ними различие, потребовалось бы значительно увеличить масштаб.

Обозначим $\gamma_{B(0)}$ коэффициент активности электролита *B* в растворе, содержащем только этот электролит, и $\gamma_{(0)B}$ коэффициент активности того же электролита *B* в предельном случае, когда он полностью заменен электролитом *C*. (В специальной литературе эти величины обозначают $\gamma_{1(0)}$ и $\gamma_{(0)1}$; мы изменили эти обозначения, поскольку символ γ_1 используется для обозначения коэффициента активности иона 1.) Таким образом, кривая *4* на рис. 15.1 соответствует и $\gamma_{(0)\text{HCl}}$ и $\gamma_{(0)\text{NaCl}}$, а кривые *1* и *7* представляют $\gamma_{\text{HCl}(0)}$ и $\gamma_{\text{NaCl}(0)}$ соответственно. Из следующей таблицы видно, насколько близки значения $\gamma_{(0)\text{HCl}}$ и $\gamma_{(0)\text{NaCl}}$:

m	$\gamma_{\text{HCl}(0)}$	$\gamma_{(0)\text{HCl}}$	$\gamma_{(0)\text{NaCl}}$	$\gamma_{\text{NaCl}(0)}$	$\gamma_{\text{cp}} = \sqrt{[\gamma_{\text{HCl}(0)}\gamma_{\text{NaCl}(0)}]}$
0,5	0,757	0,726	0,727	0,681	0,718
1,0	0,809	0,752	0,751	0,657	0,729
2,0	1,009	0,875	0,873	0,668	0,821
3,0	1,316	1,063	1,066	0,714	0,969

Из таблицы видно также, что эти значения сильно отличаются как от коэффициента активности кислоты, так и от коэффициента активности соли в тех случаях, когда последние представляют единственный электролит в растворе. Более того, последний столбец, в котором приведены средние из $\gamma_{HCl\,(0)}$ и $\gamma_{NaCl\,(0)}$

$$\lg \gamma_{ср} = \frac{1}{2}[\lg \gamma_{HCl\,(0)} + \lg \gamma_{NaCl\,(0)}],$$

показывает, что $\gamma_{0(HCl)}$ и $\gamma_{0(NaCl)}$ ближе к $\gamma_{HCl\,(0)}$, чем к $\gamma_{NaCl\,(0)}$.

Это описание системы соляная кислота — хлорид натрия типично для растворов смесей электролитов, за исключением того, что в других случаях значения $\gamma_{(0)B}$ и $\gamma_{(0)C}$ не столь близки. Так, в системе соляная кислота — хлорид калия с общей концентрацией 3 *м*, $\gamma_{(0)HCl} = 0{,}858$ и $\gamma_{(0)\,KCl} = 0{,}845$, а в системе соляная кислота — хлорид цезия той же концентрации $\gamma_{(0)\,HCl} = 0{,}669$, а $\gamma_{(0)\,CsCl} = 0{,}634$.

Прежде чем приступить к изучению существующих методов измерения этих коэффициентов активности, рассмотрим некоторые теоретические положения, которые подразумеваются в теории Дебая — Хюккеля. Для чрезвычайно разбавленных водных растворов, в которых влияние конечных размеров ионов ничтожно, применим предельный закон (9.10). Следовательно, различие между $\gamma_{(0)B}$ и $\gamma_{(0)C}$ для смеси электролитов, обладающих теми же валентностями и той же общей моляльностью, может обусловливаться только разницей в ионных силах, которые измеряются либо в молярной, либо в моляльной шкале; в столь разбавленных растворах это различие должно быть ничтожно. К менее разбавленным растворам должно быть применимо уравнение (9.7), однако следует соблюдать осторожность в выборе значения, приписываемого a. Рассмотрим в качестве примера смесь соляной кислоты и хлорида натрия с моляльным отношением $x:(1-x)$. Хотелось бы предположить, что коэффициент активности γ_{HCl} можно изобразить в виде суммы двух членов, один из которых соответствует ионам водорода с a_{H-Cl}, зависящим главным образом от размеров ионов водорода и хлора, так как противоположно заряженные ионы сталкиваются чаще. Другой параметр, относящийся к иону хлора, должен быть сложнее, поскольку необходимо учесть взаимодействия иона хлора с каждым из катионов, что может быть записано в виде $[xa_{H-Cl} + (1-x)\,a_{Na-Cl}]$. Эта величина может быть использована также для определения вклада иона хлора в γ_{NaCl}, однако при этом мы должны знать величину a_{Na-Cl}, позволяющую учитывать вклад иона натрия. При любых допущениях такого рода необходимо помнить простейшее следствие из того, что химический потенциал является частной производной полной свободной энергии по концентрации; так, для смеси двух 1-1-электролитов [1] справедливо соотношение (стр. 509)

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial m_C}\right)_{m_B} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial m_B}\right)_{m_C}. \tag{15.1}$$

Трудно одновременно удовлетворить этому уравнению и уравнению (9.7), если только параметр a для каждого из электролитов смеси не является почти одинаковым. Допустимы только такие различия в параметре a каждого компонента, которые обусловлены тем, что в (9.7) концентрации выражены в объемных единицах, а в (15.1) — в моляльных. Однако, вызванные этим отклонения a невелики. Обобщенное уравнение (9.11) позволяет нам более произвольно изменять a, однако некоторые ограничения для значений a и b при этом все еще сохраняются.

Теория смесей электролитов Гуггенгейма

Исходя из уравнения (9.13), в котором параметр a принимался одинаковым для всех электролитов, а специфические межионные взаимодействия учитывались при помощи члена, линейного по концентрации, Гуггенгейм [2] построил теорию растворов смесей электролитов, согласующуюся с уравнением (15.1). Согласно Брёнстеду [3], принцип специфического взаимодействия ионов заключается в следующем: «в разбавленном солевом растворе с постоянной общей концентрацией ионы подвергаются равномерному воздействию ионов того же знака; специфические эффекты проявляются во взаимодействиях противоположно заряженных ионов». Исходя из этого положения, Гуггенгейм вводит коэффициенты специфического взаимодействия в коэффициент активности электролита B в присутствии другого электролита C:

$$\ln \gamma_B = -\frac{\alpha\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \left[2xb_{M^+X^-} + (b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-})(1-x)\right]m.$$

В этом уравнении M^+ и X^- представляют ионы B, N^+ и Y^- — ионы C; для простоты мы рассматриваем 1-1-электролиты в водном растворе при 25°, общей моляльности m. Тогда xm и $(1-x)m$ — моляльности B и C соответственно. Мы несколько отклоняемся от метода Гуггенгейма, выражая коэффициенты активности и концентрации в моляльных единицах. Нужно отметить, что в этом уравнении отсутствует член b, описывающий взаимодействие ионов одного знака; это согласуется с принципом Брёнстеда. Для электролита C имеем

$$\ln \gamma_C = -\frac{\alpha \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + [2(1-x) b_{N^+Y^-} + x(b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-})] m.$$

Легко показать, что эти два уравнения, определяющие коэффициенты активности γ_B и γ_C, согласуются с уравнением (15.1) Более того, первый член в правой части этих уравнений не меняется с изменением x, так что мы будем обозначать γ' и φ' составляющие, обусловленные вторым членом. При $x = 0$ получаем

$$\ln \gamma'_{(0)B} = (b_{M^+Y^-} + b_{N^+X^-}) m, \quad \ln \gamma'_{C(0)} = 2b_{N^+Y^-} m.$$

При $x = 1$ имеем

$$\ln \gamma'_{B(0)} = 2b_{M^+X^-} m, \quad \ln \gamma'_{(0)C} = [b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-}] m$$

Таким образом,

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_{(0)B} + [\ln \gamma_{B(0)} - \ln \gamma_{(0)B}] x$$

и аналогично для C

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_{(0)C} + [\ln \gamma_{C(0)} - \ln \gamma_{(0)C}] (1-x).$$

Следовательно, логарифм коэффициента активности любого компонента смеси при постоянной общей моляльности является линейной функцией состава. Далее,

$$\ln \gamma_{(0)B} = \ln \gamma_{(0)C}.$$

Эти уравнения можно преобразовать и записать в виде

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_{(0)B} + (2b_{M^+X^-} - b_{N^+X^-} - b_{M^+Y^-}) xm,$$

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_{(0)C} + (2b_{N^+Y^-} - b_{N^+X^-} - b_{N^+Y^-}) (1-x) m.$$

Отсюда следует, что $\lg \gamma_B$ и $\lg \gamma_C$ в зависимости от x изображаются прямыми линиями, наклон которых, вообще говоря, различен. Только в том случае, когда два электролита обладают общим анионом или катионом, $M^+ = N^+$ или $X^- = Y^-$, наклоны кривых одинаковы по величине и противоположны по знаку. Используя уравнение Гиббса — Дюгема, можно также показать, что

$$\varphi' = m \{b_{M^+X^-} x^2 + (b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-}) x(1-x) + b_{N^+Y^-} (1-x)^2\},$$

Таким образом, φ, вообще говоря, не является линейной функцией состава; если же, однако, два электролита имеют общий ион, т. е. $X^- = Y^-$, то выражение для φ принимает вид

$$\varphi' = m \{b_{M^+X^-} x + b_{N^+X^-} (1 - x)\}$$

или

$$\varphi = \varphi_C + (\varphi_B - \varphi_C) x$$

и осмотический коэффициент представляет собой линейную функцию состава.

Экспериментальные методы измерения коэффициентов активности электролитов в смешанных растворах

Один чрезвычайно точный метод основан на использовании ячейки типа

$$H_2 | HCl (m_B),\ NaCl (m_C) | AgCl,\ Ag,$$

потенциал которой определяется выражением

$$E = E^0 - k \lg \gamma^2_{HCl} m_B (m_B + m_C).$$

Так как E^0 известно из измерений в ячейках, содержащих только соляную кислоту, потенциал этой ячейки определяет коэффициент активности соляной кислоты в присутствии хлорида натрия. Метод может быть использован для любого электролита при условии, что мы располагаем электродами, обратимыми по отношению к каждому из ионов электролита. Одно из наиболее ранних исследований с применением этого метода было выполнено Гюнтельбергом [4] для растворов соляной кислоты и хлоридов лития, натрия, калия и цезия; концентрации веществ менялись таким образом, чтобы общая моляльность раствора оставалась равной 0,1 *м*. Эта работа является образцом экспериментального мастерства и точности.

Бóльшая часть работ с такими ячейками сделана либо 1) при условии $m_B = \text{const}$ и изменяющемся m_C, либо 2) при изменяющихся m_B и m_C, но с сохранением постоянства их суммы $(m_B + m_C)$. Весьма обстоятельные измерения в рамках этих условий были выполнены йельской школой. На некоторые из этих работ мы уже ссылались (гл. 12) при описании способов определения константы диссоциации воды. Таким путем были изучены растворы соляная кислота + хлорид щелочного металла и хлорид щелочного металла + гидроокись щелочного металла (а также соответствующие цепи с бромидами). Измерения были проведены также для серной кислоты в растворе сульфата лития, натрия и калия [5].

Системы при постоянной полной моляльности

Если провести вертикальную линию, соответствующую любой полной моляльности, пересекающую четыре верхние кривые, изображенные на рис. 15.1, мы получим четыре значения коэффициента активности соляной кислоты в присутствии хлорида натрия. Эти значения соответствуют различным моляльностям обоих растворенных веществ при условии сохранения полной моляльности. Измерения, проводимые при постоянной полной моляльности, дают более подробную информацию о величине γ_{HCl}, так как она изменяется от $\gamma_{HCl(0)}$ в растворе, содержащем только кислоту, до предельной величины $\gamma_{(0)HCl}$ в растворе, содержащем только соль. О работе Гюнтельберга упоминалось ранее. Многочисленные измерения при условии постоянства полной моляльности были проделаны Харнедом и сотрудниками. В результате этих измерений было сформулировано так называемое правило Харнеда: логарифм коэффициента активности одного электролита в смеси с постоянной полной моляльностью линейно зависит от моляльности другого компонента, или

$$\lg \gamma_B = \lg \gamma_{B(0)} - \alpha_B m_C. \tag{15.2}$$

Когда $m_C = m$ = полной моляльности,

$$\lg \gamma_{(0)B} = \lg \gamma_{B(0)} - \alpha_B m, \tag{15.3}$$

так что

$$\lg \gamma_B = \lg \gamma_{(0)B} + \alpha_B m_B. \tag{15.4}$$

Для другого компонента

$$\lg \gamma_C = \lg \gamma_{C(0)} - \alpha_C m_B = \lg \gamma_{(0)C} + \alpha_C m_C, \tag{15.5}$$

где α_B и α_C — функции полной моляльности m, не зависящие от индивидуальных моляльностей m_B и m_C. Эти уравнения содержатся также в теории Гуггенгейма. Однако было обнаружено, что они справедливы в более широкой области концентраций, чем можно было ожидать, и, как будет показано ниже, при более высоких концентрациях поведение осмотического коэффициента не столь просто, как предсказываемое для более разбавленных растворов уравнением Гуггенгейма.

Чтобы проиллюстрировать эти уравнения, сошлемся на одну недавнюю работу [6] по этому вопросу, в которой измерялся коэффициент активности соляной кислоты в присутствии хлорида калия при общей моляльности раствора $m = 2$ при помощи ячейки

$$H_2 | HCl\,(m_B), \quad KCl\,(m_C) | AgCl, Ag.$$

В следующей таблице наблюдаемые значения γ_{HCl} сравниваются с полученными из уравнения

$$\lg \gamma_{HCl} = 0{,}00358 - 0{,}0580\, m_{KCl}$$

m_{HCl}	0,1	0,5	1,0	2,0
$\gamma_{набл}$	0,7838	0,8243	0,8822	1,008
$\gamma_{выч}$	0,7823	0,8252	0,8822	1,008

Разброс данных лежит в пределах ошибок измерений. Правило Харнеда было подтверждено также для хлорида калия, взятого в качестве добавляемой соли, при полной моляльности от $m = 0{,}1$ до $m = 3$, для хлорида натрия при $m = 0{,}1$; 1 и 3 и для хлорида лития при этих же полных моляльностях. Хокинс [7] показал, что правило справедливо для системы соляная кислота — хлорид калия при $m = 4$ и $m = 5$ и для систем соляная кислота — хлорид лития и соляная кислота — хлорид натрия вплоть до концентраций 6 *м* (хотя система соляная кислота — хлорид лития характеризуется удивительным свойством, которое проявляется в том, что коэффициент α для соляной кислоты принимает отрицательное значение, это означает, что коэффициент активности кислоты при добавлении хлорида лития растет). Правило справедливо для систем $HCl—NaClO_4$ [8], $HCl—HClO_4$ [9], $HCl—Na_2SO_6$ [9], $HCl—BaCl_2$ [10], $HCl—AlCl_3$ [11] и $HCl—CeCl_3$ [12] при условии, что постоянной поддерживается полная ионная сила.

К немногочисленным известным исключениям [13] из этого правила относятся смеси электролитов $NaOH—NaCl$ и $KOH—KCl$ при высоких концентрациях, хотя максимальная ошибка в коэффициенте активности при использовании уравнения (15.2) составляет только 3,9%. Харнед и Кук [14] сумели измерить коэффициенты активности гидроокиси и хлорида в отдельности при помощи цепей

$$H_2 | MOH\,(m_B), \; MCl\,(m_C) | AgCl, Ag$$

$$M_xHg | MOH\,(m_B), \; MCl\,(m_C) | AgCl, Ag$$

с

$$M = K, \quad (m_B + m_C) = 1{,}0$$

и

$$M = Na, \quad (m_B + m_C) = 0{,}5 \text{ и } 1{,}0.$$

Было показано, что в этих случаях необходимо пользоваться уравнениями

$$\lg \gamma_B = \lg \gamma_{B(0)} - \alpha_B m_C - \beta_B m_C^2, \qquad (15.6)$$

$$\lg \gamma_C = \lg \gamma_{C(0)} - \alpha_C m_B - \beta_C m_B^2. \qquad (15.7)$$

Еще одним примером неприменимости уравнения (15.2) служит смесь солей $CaCl_2$—$ZnCl_2$, в которой происходит образование комплексного иона [15]. За исключением смесей гидроокись — хлорид, всегда измерялась активность только одного из электролитов; как будет показано позже, даже если правило Харнеда выполняется для одного электролита, оно не обязательно должно выполняться для другого электролита в смеси.

Измерения давления пара смесей электролитов

Давление пара раствора нелетучих веществ B и C с некоторой полной моляльностью и некоторыми значениями m_B и m_C может быть измерено изопиестическим методом. Первыми такие измерения со смесью хлоридов калия и лития проделали Оуен и Кук [16].

Уравнения (15.2) и (15.6) являются частными случаями общего разложения $\lg \gamma_B$ в ряд по степеням m_C. Однако до сих пор не было случая, где бы понадобился еще один член, кроме квадратичного по m_C, для описания изменений $\lg \gamma_B$. Следовательно, мы можем пользоваться уравнением (15.6), обладающим достаточной общностью, для практических целей. Положим $m_B = xm$ и $m_C = (1-x)m$, где m — полная моляльность, которая сохраняется постоянной. Тогда из уравнения Гиббса — Дюгема для водного раствора двух 1-1-электролитов получим

$$\begin{aligned} -55{,}51 \mathrm{d} \lg a_w &= 2m_B \mathrm{d} \lg m_B \gamma_B + 2m_C \mathrm{d} \lg m_C \gamma_C = \\ &= 2xm \mathrm{d} \lg \gamma_B + 2(1-x) m \mathrm{d} \lg \gamma_C = \\ &= 2xm\,[\alpha_B m + 2\beta_B (1-x) m^2]\, \mathrm{d}x - 2(1-x)\, m\,[\alpha_C m + 2\beta_C x m^2]\, \mathrm{d}x = \\ &= m^2 \{4x^2 m (\beta_C - \beta_B) + 2[(\alpha_B + \alpha_C) - 2m(\beta_C - \beta_B)]\, x - 2\alpha_C\}\, \mathrm{d}x. \end{aligned}$$

Интегрируя от $x = 0$ и принимая $\lg a_w = \lg a_{w(C)}$, получим для раствора, содержащего только электролит C при моляльности m, выражение

$$-\frac{55{,}51}{xm^2} \lg \frac{a_{w(x)}}{a_{w(C)}} = \frac{4}{3} x^2 m (\beta_C - \beta_B) + x[(\alpha_B + \alpha_C) - 2m(\beta_C - \beta_B)] - 2\alpha_C; \qquad (15.8)$$

через $a_{w(x)}$ обозначена активность воды в растворе B и C с моляльностями xm и $(1-x)m$ соответственно. В левой части уравнения содержатся только величины, получаемые из опыта; это выражение должно быть квадратичной функцией состава x. Если $\beta_B = \beta_C$, то

$$-\frac{55{,}51}{xm^2}\lg\frac{a_{w(x)}}{a_{w(C)}} = x(\alpha_B+\alpha_C) - 2\alpha_C = 0{,}8686\,\frac{\varphi-\varphi_C}{xm}, \quad (15.9)$$

где φ — осмотический коэффициент смешанного раствора, φ_C — осмотический коэффициент раствора, содержащего только электролит C в концентрации m. Отложив значение

$$-\left[\frac{55{,}51}{xm^2}\lg\frac{a_{w(x)}}{a_{w(C)}}\right],$$

в зависимости от x мы должны получить прямую с наклоном $(\alpha_B+\alpha_C)$, которая пересекает ось абсцисс в точке $-2\alpha_C$.

Если $x = 1$, $\lg a_{w(x)} = \lg a_{w(B)}$, $\varphi = \varphi_B$ и

$$-\frac{55{,}51}{m^2}\lg\frac{a_{w(B)}}{a_{w(C)}} = \alpha_B - \alpha_C = 0{,}8686\,\frac{\varphi_B-\varphi_C}{m}, \quad (15.10)$$

то мы приходим к соотношению между α_B и α_C, которое справедливо при условии, что выполняется правило Харнеда для обоих электролитов.

Прежде чем перейти к сравнению уравнений (15.8) и (15.9) с опытом, необходимо рассмотреть некоторые ограничения, налагаемые на свойства коэффициентов α и β.

Связь между коэффициентами α и β

Уравнение (15.1) является следствием определения химического потенциала как частной производной полной свободной энергии по концентрации. Это налагает на коэффициенты уравнений (15.6) и (15.7) некоторые ограничения. Чтобы пояснить это, приведем формулы для случая 1-1-электролитов

$$\left(\frac{\partial\lg\gamma_B}{\partial m_C}\right)_{m_B} = \left(\frac{\partial\lg\gamma_{B(0)}}{\partial m_C}\right)_{m_B} - \alpha_B - m_C\left(\frac{\partial\alpha_B}{\partial m_C}\right)_{m_B} - 2m_C\beta_B - m_C^2\left(\frac{\partial\beta_B}{\partial m_C}\right)_{m_B},$$

$$\left(\frac{\partial\lg\gamma_C}{\partial m_B}\right)_{m} = \left(\frac{\partial\lg\gamma_{C(0)}}{\partial m_B}\right)_{m_C} - \alpha_C - m_B\left(\frac{\partial\alpha_C}{\partial m_B}\right)_{m_C} - 2m_B\beta_C - m_B^2\left(\frac{\partial\beta_C}{\partial m_B}\right)_{m_C}.$$

Ни одна из величин $\gamma_{B(0)}$, $\gamma_{C(0)}$, α_B, α_C, β_B, β_C не зависит от x:

$$\frac{d\lg\gamma_{B(0)}}{dm} - \alpha_B - (1-x)m\frac{d\alpha_B}{dm} - 2(1-x)m\beta_B - (1-x)^2m^2\frac{d\beta_B}{dm} = \frac{d\lg\gamma_{C(0)}}{dm} - \alpha_C - xm\frac{d\alpha_C}{dm} - 2xm\beta_C - x^2m^2\frac{d\beta_C}{dm}.$$

Поскольку это должно быть справедливо для всех значений x, получаем

$$xm\frac{d\alpha_B}{dm} + 2xm\beta_B + x(2-x)m^2\frac{d\beta_B}{dm} = -xm\frac{d\alpha_C}{dm} - 2xm\beta_C - x^2m^2\frac{d\beta_C}{dm}.$$

Во всех исследованных случаях было обнаружено, что члены β_B и β_C, если даже они необходимы для описания опытных данных, чрезвычайно малы и, кроме того, их изменения в зависимости от m невозможно обнаружить на опыте. Ограничиваясь экспериментально достижимой в настоящее время точностью, можно написать

$$\frac{d\alpha_B}{dm} + 2\beta_B = -\frac{d\alpha_C}{dm} - 2\beta_C$$

или

$$(\alpha_B + \alpha_C) = \mathrm{const} - 2m(\beta_B + \beta_C), \quad (15.11)$$

и в еще более простом случае, когда $\beta_B = \beta_C = 0$,

$$(\alpha_B + \alpha_C) = \mathrm{const}, \text{ не зависящая от } m.$$

Этот результат был получен Глюкауфом, Мак-Кеем и Матийсоном [17].

Если применить правило Харнеда к электролиту B с $\beta_B = 0$, то получим

$$\left[\frac{\partial}{\partial m}(\alpha_C m_B + \beta_C m_B^2)\right]_{m_C} = \frac{d}{dm}\lg\frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}} + \alpha_B + m_C\frac{d\alpha_B}{dm}. \quad (15.12)$$

Если проинтегрировать это уравнение по m в пределах $m = m_C$ и $m = m$ при $m_C = \mathrm{const}$, получим

$$(\alpha_C + \beta_C m_B)m_B = \left[\lg\frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}}\right]_{m_C}^{m} + m_C[\alpha_C]_{m_C}^{m} + \int_{m_C}^{m}\alpha_B dm. \quad (15.13)$$

При $m_B \to m$, $m_C \to 0$ и из (15.13) следует

$$(\alpha_C + \beta_C m) m = \lg \frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}} + \int_0^m \alpha_B \mathrm{d}m,$$

где $\gamma_{C(0)}$ и $\gamma_{B(0)}$ взяты при концентрации m. При $m_C \to m$, $m_B \to 0$ и из (15.12) получаем

$$\alpha_C = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}m} \lg \frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}} + \alpha_B + m \frac{\mathrm{d}\alpha_B}{\mathrm{d}m}.$$

Три последние формулы полезны для расчета α_C и β_C для электролита C в случае, когда известно, что правило Харнеда применимо к другому электролиту. Аналогичные уравнения были выведены Мак-Кееем [18]. В качестве иллюстрации мы приведем данные Харнеда и Ганси [6] для смесей B = HCl и C = KCl при $m = 2$. При m_C = 0,5; 1,0 и 1,5 три члена в правой части уравнения (15.12) имеют следующие значения:

m_C	1-й член	2-й член	3-й член	$\alpha_C + \beta_B m_B$	γ_C (1)	γ_B (2)
0,5	0,1788	0,0020	0,0842	—0,0617	0,7098	0,7092
1,0	0,1187	0,0027	0,0568	—0,0592	0,6608	0,6569
1,5	0,0592	0,0020	0,0288	—0,0568	0,6154	0,6132

Отсюда следует, что α_C = —0,0543 и β_C = 0,0050. В двух последних столбцах приводятся значения γ_C (1), рассчитанные по этим значениям α_C и β_C, и значения γ_C (2), вычисленные в предположении, что правило Харнеда выполняется для C с α_C = —0,0619 из уравнения (15.10). Различие мало, но достаточно для того, чтобы указать на необходимость учета члена β_C.

Другой метод использования измерений давления пара

Исходя из уравнения (15.1) Мак-Кей и Перринг [19] получили ряд соотношений, одно из которых, полезное для обработки результатов изопиестических измерений, имеет вид

$$0{,}002 W_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_C m}{\partial \ln a_A}\right)_{m_B/m_C} = -\frac{1}{m^2}\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{a_A} - \frac{1}{m}.$$

В этом уравнении, применимом к 1-1-электролитам, левая часть описывает изменение активности электролита C при повышении активности растворителя, т. е. при таком изменении полной моляльности, при котором x остается постоянным. В правой части содержится член, характеризующий изменение полной моляльности, которое необходимо производить, для того чтобы активность растворителя оставалась постоянной, когда отношения моляльностей двух электролитов изменяются; он связан, таким образом, с условиями, определяющими сохранение изопиестичности в серии растворов. Это уравнение можно проинтегрировать при постоянном x

$$0{,}002 W_A \ln \gamma_C m = -\int \left[\frac{1}{m^2}\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{a_A} + \frac{1}{m}\right] \mathrm{d} \ln a_A. \qquad (15.14)$$

Здесь, конечно, появится постоянная интегрирования, которую можно исключить при граничном условии $x = 0$, т. е. в том случае, когда раствор содержит только один электролит C. Обозначим моляльность и коэффициент активности электролита C в растворе, не содержащем электролита B, через M и Γ_C соответственно; при этом a_A в этом растворе должно сохранять ту же величину, что и в растворе смеси общей моляльности m. Тогда, согласно уравнению (15.14), получаем

$$0{,}002 W_A \ln \Gamma_C M = -\int \left[\frac{1}{M^2} \lim_{x\to 0}\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{a_A} + \frac{1}{M}\right] \mathrm{d} \ln a_A.$$

Из уравнения Гиббса—Дюгема следует, что

$$0{,}002 W_A \ln \Gamma_C M = -\int \frac{1}{M} \mathrm{d} \ln a_A.$$

Следовательно,

$$0{,}002 W_A \ln \frac{\gamma_C m}{\Gamma_C M} = -\int\limits_{a_A=1}^{a_A} \left[\frac{1}{m^2}\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{a_A} + \frac{1}{m} - \frac{1}{M}\right] \mathrm{d} \ln a_A. \qquad (15.15)$$

Напомним, что в этом уравнении γ_C — коэффициент активности электролита C в растворе, содержащем оба электролита с общей моляльностью m и активностью взятого в отдельности растворителя a_A; в отсутствие электролита B эта активность растворителя относится к раствору электролита C с моляльностью M и коэффициентом активности Γ_C; последняя величина не равна $\gamma_{C(0)}$, поскольку $\gamma_{C(0)}$ представляет собой коэффициент активности электролита C концентрации m в отсутствие электролита B. Интегрирование должно производиться при постоянном значении x, связанном с γ_C и m, стоящими в левой части уравнения, подлежащей определению. Таким образом, m, $\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{a_A}$ и M являются функциями от x и a_A, но им следует приписать значения, соответствующие определенному значению x при интегрировании от $a_A = 1$ до a_A, характерного для рассматриваемого раствора. Это уравнение выражено в форме, особенно удобной для обработки результатов изопиестических измерений давления пара, так как величину $\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{a_A}$ можно вычислить как функцию от x и a_A при изопиестических измерениях с использованием эксикатора с большим количеством чашек, содержащих растворы электролитов B и C.

Может оказаться полезной и другая форма уравнения (15.15):

$$\ln \gamma_C = \ln \Gamma_C + \lg R + \int_0^{m\varphi} \left[\frac{1}{m^2}\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{m\varphi} + \frac{R-1}{M}\right] d(m\varphi),$$

где $R = M/m$.

Мы провели несколько изопиестических измерений [20] в системе B = NaCl, C = KCl, результаты которых не опубликованы. Приводим некоторые из полученных результатов для $m = 4$, рассчитанные по методу Мак-Кея—Перринга:

x	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
$-\lg \gamma_B$	—	0,1919	0,1740	0,1550	0,1349	0,1158	0,1062
$-\lg \gamma_C$	0,2388	0,2354	0,2276	0,2206	0,2139	0,2089	—
α_B	—	0,0238	0,0242	0,0244	0,0239	0,0240	—
$-\alpha_C$	—	0,0085	0,0093	0,0091	0,0089	0,0083	—

В пределах точности опыта α_B и α_C являются постоянными, и мы считаем, что к этой системе электролитов применимо правило Харнеда. Важность предложенного Мак-Кеем и Перрингом метода заключается в том, что он позволяет получать α_C для ряда значений x при определенном значении m, причем вовсе не предполагается, что справедливо уравнение (15.5). Таким образом, результаты расчетов, проведенных по методу Мак-Кея—Перринга, могут быть использованы для непосредственной проверки уравнения (15.5) для любой бинарной смеси солей, без всяких предварительных допущений о его справедливости.

Обсуждение коэффициентов активности смесей электролитов

Мы видели, что имеются все основания считать уравнения типа (15.6) и (15.7) необходимыми для представления коэффициентов активности ряда электролитов в растворах смесей. В некоторых случаях оказываются справедливыми более простые уравнения (15.2) и (15.5), которые служат вполне удовлетворительным приближением в других случаях. Харнед [21] подробно рассмотрел следствия, вытекающие из этих уравнений; его обсуждение настолько важно, что заслуживает краткого изложения.

1. Наиболее общим случаем, который может быть ограничен условием $\beta_B = \beta_C = 0$, является тот, когда $\alpha_B \neq -\alpha_C$ и $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$. Из первого условия с необходимостью вытекает, согласно уравнению (15.9), что осмотический коэффициент является квадратичной функцией от x. К этому случаю приближается система $B = HCl$, $C = CsCl$, хотя, возможно, необходим малый член β_C. Проделанные Харнедом и Шуппом [22] измерения э. д. с. в ячейках без переноса приводят к значениям $\alpha_B = 0{,}098$ и $\alpha_C = -0{,}041$ при концентрации, равной 3 *м*. Коэффициент активности самой соляной кислоты при 3 *м* $\gamma_{B(0)} = 1{,}316$, а коэффициент активности хлорида цезия $\gamma_{C(0)} = 0{,}478$. Очевидно, что эти величины сильно различаются. В предельном случае соляной кислоты в растворе, содержащем только 3 *м* хлорид цезия, коэффициент α теперь приводит к $\gamma_{(0)B} = 0{,}669$ и к соответствующему значению коэффициента активности хлорида цезия в 3 *м* растворе соляной кислоты $\gamma_{(0)C} = 0{,}634$. Таким образом $\gamma_{(0)B}$ и $\gamma_{(0)C}$ различаются значительно, но не так сильно, как $\gamma_{B(0)}$ и $\gamma_{C(0)}$. Неравенство α_B и α_C приводит по уравнению (15.9) к $a_{w(x)} = 0{,}8908$ при $x = 0{,}5$ по сравнению с $a_{w(x)} = 0{,}8868$, которое получилось бы при линейной зависимости $\lg a_w$ от x. Эта разница может показаться незначительной; однако осмотический коэффициент 3 *м* соляной кислоты равен 1,348, а 3 *м* хлорида цезия — 0,879; если осмотический коэффициент линеен по x, он должен быть равен 1,114 при $x = 0{,}5$, в то время как наблюдаемое значение составляет 1,070.

Для иллюстрации того, что осмотический коэффициент является далеко не линейной функцией состава, сравним наблюдаемые осмотические коэффициенты систем NaCl—CsCl [23] концентраций 3 *м* с рассчитанными в предположении, что изменения пропорциональны составу.

Доля CsCl в смеси	0	0,1335	0,2698	0,3689	0,4989	0,6354	0,7978	1,0
$\varphi_{набл}$	1,045	1,008	0,976	0,953	0,929	0,910	0,895	0,879
$\varphi_{выч}$	—	1,023	1,000	0,984	0,963	0,940	0,913	—

$$\alpha_B = \alpha_{NaCl} = 0{,}0429, \quad \alpha_C = \alpha_{CsCl} = -0{,}0048.$$

2. $\alpha_B \neq -\alpha_C$, но $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$. Снова осмотический коэффициент не является линейной функцией от x, но

$$\lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}} = (\alpha_B - \alpha_C)\, m.$$

Из уравнений (2.28) и (15.10) вытекает, что

$$\lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}} = 0{,}8686\,(\varphi_B - \varphi_C) = \frac{2}{m}\int_0^m m \, \mathrm{d} \lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}}.$$

Это может выполняться только в том случае, если

$$\lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}} = Km,$$

где K — независимая от m постоянная; уравнение это предложено Акерлофом и Томасом [24]. Указанным условиям почти точно удовлетворяет система B = HCl и C = NaCl [25]. В начале этой главы мы видели, что $\gamma_{(0)B} = 1{,}063$ и $\gamma_{(0)C} = 1{,}066$ при 3 *м*, но $\alpha_B = 0{,}031$ и $\alpha_C = -0{,}058$. Для того чтобы показать, что правило Акерлофа — Томаса выполняется с большой точностью, приведем численные значения отношений двух коэффициентов активности при различных концентрациях:

m	1	2	3	4
$\gamma_{HCl(0)}$	0,809	1,009	1,316	1,762
$\gamma_{NaCl(0)}$	0,657	0,668	0,714	0,783
$\frac{1}{m}\lg\frac{\gamma_{HCl(0)}}{\gamma_{NaCl(0)}}$	0,0903	0,0896	0,0885	0,0881

3. $\alpha_B = -\alpha_C$, но $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$. В этих условиях осмотический коэффициент линеен по x, и из уравнения (15.9) вытекает

$$\varphi_B - \varphi_C = -2{,}303 m \alpha_C = 2{,}303 m \alpha_B.$$

Таким образом, для любой пары электролитов, для которой $\alpha_B = -\alpha_C$, значения α_B и α_C связаны с осмотическими коэффициентами весьма простыми соотношениями. Это условие выполняется редко; система B = KCl, C = CsCl [26] приближается по своим свойствам к этому типу; в этом случае $\alpha_B = 0{,}011$ и $\alpha_C = -0{,}005$ при 3 *м*. То, что зависимость осмотического коэффициента от состава близка к линейной, иллюстрируется приводимым ниже сопоставлением наблюдаемых значений осмотических коэффициентов с рассчитанными в линейном приближении:

Доля CsCl в смеси	0	0,1411	0,3025	0,4007	0,6443	0,7726	1,0
$\varphi_{\text{набл}}$	0,937	0,927	0,916	0,910	0,896	0,890	0,879
$\varphi_{\text{выч}}$	—	0,929	0,919	0,914	0,900	0,892	—

Коэффициенты активности 3 *м* KCl и 3 *м* CsCl равны 0,569 и 0,478 соответственно. При $\alpha_B = 0{,}011$ и $\alpha_C = 0{,}005$ расчеты приводят к значениям $\gamma_{(0)B} = 0{,}527$ и $\gamma_{(0)C} = 0{,}494$, откуда следует, что $\gamma_{(0)B}$ и $\gamma_{(0)C}$ отнюдь не одинаковы.

4. $\alpha_B = -\alpha_C$ и $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$. К этим условиям приближается бинарная смесь солей B = LiCl и C = NaCl [27]. При $m = 3$, $\varphi_B = 1{,}286$ и $\varphi_C = 1{,}045$, так что если $\alpha_B = -\alpha_C$, то необходимо, чтобы $\alpha_B = 0{,}035$ и $\alpha_C = -0{,}035$. Эти величины были получены из опыта, хотя в уравнениях (15.7) и (15.8) имеются малые члены β, в результате чего этот пример может рассматриваться только как приближение к случаю $\alpha_B = -\alpha_C$. Линейность осмотического коэффициента по моляльности иллюстрируется следующим сопоставлением наблюдаемых значений осмотических коэффициентов с коэффициентами, рассчитанными в линейном приближении:

Доля LiCl в смеси	0	0,3392	0,5167	0,6699	1,0
$\varphi_{\text{набл}}$	1,045	1,125	1,170	1,207	1,286
$\varphi_{\text{выч}}$	—	1,127	1,170	1,206	—

Кроме того, коэффициенты активности хлорида лития и хлорида натрия в тех случаях, когда они являются единственными электролитами, равны соответственно 1,156 и 0,714; если

$$\alpha_{\text{LiCl}} = -\alpha_{\text{NaCl}} = 0{,}035, \text{ то } \gamma_{(0)\,\text{LiCl}} = 0{,}908, \text{ а } \gamma_{(0)\,\text{NaCl}} = 0{,}909.$$

Если эти уравнения справедливы для ряда значений m, то отсюда следует, что применимо правило Акерлофа — Томаса. Действительно, опыты показали, что оно должно быть хорошим приближением в широкой области концентраций; это вытекает из следующих цифр:

m	1	2	3	4	5	6
γ_{LiCl}	0,774	0,921	1,156	1,510	2,02	2,72
γ_{NaCl}	0,657	0,668	0,714	0,783	0,874	0,986
$\frac{1}{m} \lg \frac{\gamma_{LiCl}}{\gamma_{NaCl}}$	0,0711	0,0698	0,0698	0,0713	0,0728	0,0734

Подводя итоги, можно сказать, что $\beta_B = \beta_C = 0$, но:

1. $\alpha_B \neq -\alpha_C$, $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$, осмотический коэффициент квадратичен по x. Пример: система HCl—CsCl.

2. $\alpha_B \neq -\alpha_C$, $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$, осмотический коэффициент квадратичен по x, выполняется правило Акерлофа — Томаса. Пример: система HCl—NaCl.

3. $\alpha_B = -\alpha_C$, $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$, осмотический коэффициент линеен по x, коэффициенты α_B и α_C выражаются через $(\varphi_B—\varphi_C)$. Пример: система KCl—CsCl.

4. $\alpha_B = -\alpha_C$, $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$, осмотический коэффициент линеен по x, выполняется правило Акерлофа — Томаса и α_B и α_C выражаются через $(\varphi_B - \varphi_C)$. Пример: система LiCl—NaCl.

Имеется, однако, несколько пар электролитов, которые строго подчиняются правилу Харнеда. К ним относятся системы: B = HCl, C = LiCl (до 3 *м* [28]); B = HCl, C = NaCl [25]; B = NaCl, C = KCl [20]; B = NaCl, C = CsCl [23]; B = = KCl, C = KBr [29]; B = KCl, C = CsCl [26]. Среди систем, не подчиняющихся правилу Харнеда, возможно несколько типов:

1. $\beta_B = 0$, $\beta_C \neq 0$. В качестве примера уже приводилась система B = HCl, C = KCl. Расчеты Аргерзингера и Мохилнера [30] показывают, что это же справедливо для смесей соляной кислоты с хлоридами бария, стронция, алюминия и церия.

2. $\beta_B \approx \beta_C \neq 0$. Системой такого типа является B = LiCl, C = NaCl [27], которую исследовали при помощи измерений давления пара. Для любой полной моляльности функция в левой части уравнения (15.8) в зависимости от x хорошо изображается прямой линией.

Это указывает на то, что $\beta_B \approx \beta_C$. Однако наклон этой прямой при различных значениях полной моляльности различен; а именно в первом приближении наклоны были пропорциональны m:

$$(\alpha_{NaCl} + \alpha_{LiCl}) = -0{,}013 + 0{,}004m.$$

Из уравнения (15.11) следует, что суммой $(\beta_B + \beta_C)$ пренебречь нельзя, но эта сумма по порядку величины должна составлять —0,002. Поскольку $\beta_B \approx \beta_C$, каждое из слагаемых должно быть приблизительно равно —0,001. Малые значения β_B и β_C обнаружены также для систем KCl — LiCl и LiCl—$LiNO_3$.

3. $\beta_B \neq \beta_C \neq 0$. Примером [26] служит сложная система CsCl—LiCl, также исследованная посредством определения давления пара. Ни при одном из значений полной моляльности в пределах между $m = 0{,}5$ и $m = 6$ левая часть уравнения (15.8), построенная как функция x, не является прямой линией. Таким образом, $\beta_B \neq \beta_C$, причем по крайней мере одна из этих величин отлична от 0. Для полного исследования этой системы требуются многочисленные трудоемкие и очень точные опыты. Пока проделаны только следующие предварительные измерения. При одном частном значении полной моляльности, а именно $m = 5$, были проведены измерения давления пара при целом ряде значений x, так что кривизна линии, соответствующей уравнению (15.8), могла быть установлена с некоторой точностью; значения α_{CsCl}, α_{LiCl} и $(\beta_{CsCl} - \beta_{LiCl})$, необходимые для представления этой кривой, были вычислены для $m = 5$. Затем было сделано предположение о том, что β_{CsCl} и β_{LiCl} не зависят от m и было использовано уравнение (15.8) для определения двух коэффициентов α, причем в него подставляли эти значения β наряду с менее многочисленными экспериментальными данными, полученными при других общих моляльностях. Было найдено, что сумма этих коэффициентов $(\alpha_{CsCl} + \alpha_{LiCl})$ является линейной функцией от полной моляльности. Так было получено два уравнения: одно, справедливое при $m = 5$,

$$\beta_{LiCl} - \beta_{CsCl} = -0{,}0058,$$

которым можно, по предположению, пользоваться и при других значениях m, и другое

$$(\alpha_{CsCl} + \alpha_{LiCl}) = \text{const} - 2m(\beta_{LiCl} + \beta_{CsCl}) = 0{,}082 + 0{,}009m,$$

откуда

$$\beta_{CsCl} = 0{,}001 \quad \text{и} \quad \beta_{LiCl} = -0{,}005.$$

Необходимо повторно исследовать эти системы при помощи метода Мак-Кея — Перринга. Для системы *п*-толуолсульфоновая кислота и ее натриевая соль [31] даже уравнения (15.6) и (15.7) дают только приближенное описание наблюдаемых свойств.

Расчет коэффициентов α на основании других данных

Коэффициенты α в уравнениях (15.2) — (15.5) определяют многие важные свойства растворов смесей электролитов. Очевидно, что можно было бы избежать большого количества экспериментальной работы, если бы мы умели правильно рассчитывать эти коэффициенты, исходя из свойств растворов с одним электролитом. Такие расчеты выполнимы в случае разбавленных растворов, когда применимо уравнение типа (9.13). Например, если коэффициент активности одного электролита можно выразить уравнением

$$\ln \gamma_{B(0)} = -\frac{\alpha \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 2b_{M^+X^-}m$$

и аналогичное уравнение с $b_{N^+X^-}$ справедливо для электролита C с тем же анионом X^-, из уравнения Гуггенгейма для раствора смеси следует:

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_{(0)B} + (b_{M^+X^-} - b_{N^+X^-})\,xm$$

и, следовательно, α_B из уравнения (15.2)

$$\alpha_B = 0{,}4343\,(b_{M^+X^-} - b_{N^+X^-}).$$

Таким образом, коэффициент α_B можно предсказать, исходя из свойств растворов, содержащих один электролит. Используя коэффициенты активности соляной кислоты и хлоридов натрия, калия и цезия при концентрации 0,1 *м* для расчета b и полагая $B = MX = HCl$, $C = NX = LiCl$, NaCl, KCl или CsCl, мы можем вычислить коэффициенты α_B для соляной кислоты в растворе галогенида щелочного металла и сравнить их со значениями, полученными Гюнтельбертом:

Электролит	$-\lg \gamma$	$0{,}4343\ b_{N^+X^-}$	α_B(выч.)	α_B(набл.)
HCl	0,0991	(0,116)	—	—
LiCl	0,1024	0,100	0,016	0,009
NaCl	0,1090	0,067	0,049	0,043
KCl	0,1135	0,044	0,072	0,077
CsCl	0,1215	0,004	0,112	0,143

Эти расчеты, конечно, точны только при условии, что $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$, так что имеется весьма мало систем при более высоких концентрациях, к которым может быть применен этот метод предсказания. Наконец, если $\alpha_B = -\alpha_C$, то мы можем воспользоваться соотношением $(\varphi_B - \varphi_C) = 2{,}303m\alpha_B$. Это приводит для системы HCl—CsCl к $\alpha_B = -\alpha_C = 0{,}068$ при 3 *м*, в то время как экспериментально полученное для α_B значение равно 0,098. Очевидно, подобные вычисления дают только порядок величины. Чтобы подчеркнуть это, мы приводим для сопоставления несколько цифр при концентрации 1 *м*.

Электролит B	Электролит C	$\alpha_B = -\alpha_C = \frac{\varphi_B - \varphi_C}{2{,}303}$	Наблюдаемые значения α_B
HCl	NaCl	0,045	0,032
HBr	NaBr	0,050	0,038
HCl	KCl	0,061	0,056
HBr	KBr	0,072	0,080

Важная проблема расчета свойств смесей на основании свойств их компонентов еще далека от разрешения.

Простое правило аддитивности для понижения давления пара растворов смесей электролитов

Для некоторых целей, не требующих особо большой точности, можно отвлечься от сложностей, характерных для смесей, и воспользоваться простым правилом аддитивности. Давление пара растворов, содержащих такие электролиты, как $(2KCl + MgCl_2)$, измерялось при 25° в довольно широкой области концентраций [32]. В 0,5 *м* растворе двойной соли K_2MgCl_4 понижение давления пара $\Delta p/p^0 = 0{,}06040$; концентрация хлорида калия в этом растворе равна 1 *м*. При такой концентрации KCl в отсутствие других растворенных веществ понижение давления пара $\Delta p/p^0$ составляет 0,03182. Аналогично, для 0,5 *м* хлорида магния $\Delta p/p^0$ равно 0,02525. Сложив эти величины, мы получим искомое понижение давления пара $\Delta p/p^0 = 0{,}05707$, т. е. величину, отличающуюся от наблюдаемой только на 5,5%. Еще лучшего совпадения можно добиться при небольшом уточнении расчета, которое иллюстрируется следующим примером. Полная ионная сила раствора $(2KCl + MgCl_2)$ равна 2,5, и мы используем понижения моляльных давлений пара компонентов именно при этой ионной силе $\Delta p/mp^0 = 0{,}03195$ для хлорида калия и 0,05530 для хлорида магния; вклад в $\Delta p/p^0$ смеси равен 0,03195 для хлорида калия и 0,02765 для хлорида магния с суммой, равной 0,05960, которая лишь на 1,3% отличается от наблюдаемой величины. Согласие такого порядка наблюдается для целого ряда смесей с полной моляльностью вплоть до 1. В более сложном случае растворов хлоридов лития и кальция может быть получено согласие в пределах 5% даже для 4 *м* $CaCl_2$ + + 8 *м* LiCl. Так, для Li_2CaCl_4 при концентрации в 3,833 *м* наблюдаемое относительное понижение давления пара равно 0,7698, а вычисленное — 0,7379; расхождение составляет только 4,2%.

В качестве третьего примера успешного применения этого эмпирического правила можно указать на смеси хлорида лития с нитратом лития [19]. Известно, что для смеси 4,662 *м* $LiNO_3$ и 5,338 *м* LiCl, $\Delta p/p^0 = 0{,}5141$. Рассчитывая эту величину по имеющимся для каждого компонента данным, получаем $\Delta p/p^0 = 0{,}5215$; разница составляет всего лишь 1,4%. Это эмпирическое правило почти эквивалентно предположению, что осмотический коэффициент является линейной функцией от доли нитрата лития в смеси и, следовательно, предположению

$$\alpha_{LiCl} = -\alpha_{LiNO_3} = \frac{1}{2{,}303m}\left(\varphi_{LiCl} - \varphi_{LiNO_3}\right) = 0{,}036.$$

Эта цифра сильно отличается от значений, найденных при более детальном исследовании системы $\alpha_{LiCl} = 0{,}050$ и $\alpha_{LiNO_3} = -0{,}023$. Для коэффициентов активности хлорида лития в смеси первая величина дает $\gamma_{LiCl} = 6{,}39$, а последняя — $\gamma_{LiCl} = 5{,}50$. Мы подчеркиваем это по той причине, что, хотя эмпирическое правило весьма полезно для расчета свойств растворителя, оно может повести к большим ошибкам, если применять его к растворенным компонентам.

Сольватация смесей электролитов

Мы хотим выяснить, не окажется ли полезным «гидратное» уравнение, выведенное в гл. 9 при объяснении некоторых особенностей растворов смесей электролитов. Предположим, что мы имеем S молей воды, содержащих один моль электролита B и ζ молей электролита C. Для простоты рассмотрим только случай 1-1-электролитов. Обозначим гидратные числа электролитов h_B и h_C. Можно показать, что уравнение (9.16) приобретает вид

$$\ln\frac{f_B'}{f_B}+\zeta\ln\frac{f_C'}{f_C}=\frac{h_B+\zeta h_C}{2}\ln a_w+(1+\zeta)\ln\frac{S+2(1+\zeta)-h_B-\zeta h_C}{S+2(1+\zeta)},$$

или, в моляльностях m_B и m_C,

$$\ln\frac{f_B'}{f_B}+\zeta\ln\frac{f_C'}{f_C}=\frac{h_B+\zeta h_C}{2}\ln a_w+$$
$$+(1+\zeta)\ln\frac{1+0{,}018(2m-h_Bm_B-h_Cm_C)}{1+0{,}036m},$$

где $m = m_B + m_C$. Перейдем в этом выражении к моляльным коэффициентам активности:

$$\ln\frac{f_B'}{\gamma_B}+\zeta\ln\frac{f_C'}{\gamma_C}=\frac{h_B+\zeta h_C}{2}\ln a_w+$$
$$+(1+\zeta)\ln[1+0{,}018(2m-h_Bm_B-h_Cm_C)].$$

Если мы можем разбить это уравнение на два, то

$$\ln\gamma_B=\ln f_B'-\frac{h_B}{2}\ln a_w-\ln[1+0{,}018(2m-h_Bm_B-h_Cm_C)],$$

$$\ln\gamma_C=\ln f_C'-\frac{h_C}{2}\ln a_w-\ln[1+0{,}018(2m-h_Bm_B-h_Cm_C)]$$

и принять, что f_B' не зависит от состава раствора, имеющего постоянную полную моляльность, то

$$\lg\gamma_{B(0)}=\lg f_B'-\frac{h_B}{2}\lg a_{w(B)}-\lg[1+0{,}018(2m-h_Bm)]$$

и

$$\lg\gamma_{(0)B}=\lg f_B'-\frac{h_B}{2}\lg a_{w(C)}-\lg[1+0{,}018(2m-h_Cm)].$$

Следовательно, если можно применить уравнение (15.2), то получим

$$\alpha_Bm=0{,}0078h_Bm(\varphi_B-\varphi_C)+\lg\frac{1+0{,}018(2-h_C)m}{1+0{,}018(2-h_B)m}$$

или, в хорошем приближении,

$$\alpha_B=0{,}0078h_B(\varphi_B-\varphi_C)+0{,}0078(h_B-h_C)$$

и

$$\alpha_C=0{,}0078h_C(\varphi_C-\varphi_B)+0{,}0078(h_C-h_B).$$

При помощи этих уравнений были вычислены значения α. В табл. 15.1 приведены результаты расчетов для полной моляльности, равной единице.

Таблица 15.1

Сравнение наблюдаемых и вычисленных коэффициентов α при общей моляльности, равной единице

Электролит		α_B		$-\alpha_C$	
B	C	набл.	выч.	набл	выч.
HCl	LiCl	0,005	0,008	0,012	0,008
KCl	CsCl	0,016	0,015	0,019	0,015
NaCl	CsCl	0,021	0,029	0,047	0,027
HCl	NaCl	0,032	0,041	0,058	0,038
HCl	KCl	0,056	0,056	0,072	0,050

Несмотря на то что расчеты не слишком хорошо согласуются с экспериментальными данными, развитая нами грубая теория позволяет по меньшей мере предугадать знак и величину эффекта и правильно определить порядок коэффициентов. Среднее отклонение для α_B и α_C составляет только 0,01. На меньшее отклонение нельзя рассчитывать до тех пор, пока у нас не будет гораздо более ясного представления о многообразных сложных особенностях таких систем.

Мы не рассмотрели возможных вариаций f'_B и f'_C в зависимости от изменения состава при сохранении постоянной полной моляльности. Это сложный вопрос, требующий внесения изменений в теорию Дебая — Хюккеля на случай взаимодействия ионов разных размеров. Почти ничего не известно о влиянии различий в размере на характер межионных взаимодействий. К тому же, как указывалось в гл. 9, «гидратное» уравнение не рассматривает «неэлектролитных» эффектов, так что введенное гидратное число h фактически учитывает не только гидратационный эффект, но и влияние соотношения свободных объемов и теплоты смешения гидратированных ионов с растворителем. Нарисованная нами картина весьма неполна даже для раствора одного электролита. Поэтому нет ничего удивительного в том, что более специфические взаимодействия в смеси электролитов понятны в еще меньшей степени. Обнадеживает, конечно, то, что можно пренебречь этими более тонкими деталями картины и получить качественное совпадение, подобное приведенному в табл. 15.1. В изложенном выше рассуждении следствия из «гидратного» уравнения были рассмотрены с исчерпывающей полнотой в расчете на то, что эта грубая схема может по крайней мере послужить основой для улучшения теории и получения способов расчета α_B и α_C. Точная теория была бы крайне необходима. В настоящее время термодинамические свойства такой сравнительно простой системы, как морская вода, известны только благодаря многочисленным трудоемким экспериментам; даже в такой простой системе имеется много степеней свободы, и поэтому для ответа на такой вопрос, например, каково влияние изменения соотношения хлоридов натрия и магния на активность воды, необходимо проделать большую экспериментальную работу. Свойства морской воды должны были бы рассчитываться на основании свойств нескольких растворов, каждый из которых содержит одну-единственную соль. Однако, используя теорию в ее настоящем виде, мы можем получить только приближенные оценки эффектов взаимодействия этих солей [33]. В качестве другого примера, где теория смесей электролитов могла бы привести к прогрессу, можно указать различные физиологические жидкости. Действительно, вопрос о коэффициенте активности слабой кислоты в присутствии одной из ее солей, т. е. в буферном растворе, нельзя полностью разрешить до тех пор, пока мы не будем располагать гораздо бóльшим количеством сведений о характере взаимодействий в растворе двух электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуггенгейм Э., Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, ГНТИ химической литературы, Л.—М., 1941.
2. Guggenheim E. A., Phil, Mag., **19**, 588 (1935).
3. Brönsted J. N., J. Am. chem. Soc., **44**, 877 (1922).
4. Güntelberg E., Z. phys. Chem., **123**, 199 (1926); «Studier over Elektrolyt-Activiteter», G E. C. Gabs Forlag, Copenhagen (1938).
5 Akerlöf G., J. Am. chem. Soc., **48**, 1160 (1926).
6. Harned H. S., Gancy A. B., J. phys. Chem., **62**, 627 (1958); см. также Harned H. S., J. Am. chem. Soc., **48**, 326 (1926); Harned H. S., Akerlöf G., Phys. Z., **27**, 411 (1926).
7. Hawkins J. E., J. Am. chem. Soc., **54**, 4480 (1932).
8. Bates S. J., Urmston J. W., J. Am. chem. Soc., **55**, 4068 (1933).
9. Murdock P. G., Barton R. C., J. Am. chem. Soc., **55**, 4074 (1933).
10. Harned H. S., Gary R., J. Am. chem. Soc., **76**, 5924 (1954).
11. Harned H. S., Mason C. M., J. Am. chem. Soc., **53**, 3377 (1931).
12. Mason C. M., Kellam D. B., J. phys. Chem., **38**, 689 (1934).
13. Harned H. S., Harris J. M., J. Am. chem. Soc., **50**, 2633 (1928).
14. Harned H. S., Cook M. A., J. Am. chem. Soc., **59**, 1890 (1937).

15. Robinson R. A., Farrelly R. O., J phys. Chem., **51**, 704 (1947).
16. Owen B. B., Cooke T. F., J. Am. chem. Soc., **59**, 2273 (1937).
17. Glueckauf E., McKay H. A. C., Mathieson A. R., J. chem. Soc., 299 (1949).
18. McKay H. A. C., Trans. Faraday Soc., **51**, 902 (1955).
19. McKay H. A. C., Perring J. K., Trans. Faraday Soc., **49**, 163 (1953).
20. Robinson R. A., «Symposium on Electrochemical Constants», p. 171, Washington (1951); Lim C. K., Thesis, University of Malaya (1950); Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **49**, 1411 (1953).
21. Харнед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, Москва, 1952.
22. Harned H. S., Schupp O. E., J. Am. chem. Soc., **52**, 3892 (1930).
23. Robinson R. A., J. Am. chem. Soc., **74**, 6035 (1952).
24. Akerlöf G., Thomas H. C., J. Am. chem. Soc., **56**, 593 (1934).
25. Harned H. S., J. Am. chem. Soc., **57**, 1865 (1935).
26. Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **49**, 1147 (1953).
27. Robinson R. A., Lim C. K., J. Am. chem. Soc., **49**, 1144 (1953).
28. Harned H. S., Copson H. R., J. Am. chem. Soc., **55**, 2206 (1933).
29. McCoy W. H., Wallace W. E., J. Am. chem. Soc., **78**, 1830 (1956).
30. Argersinger W. J., Mohilner D. M., J. phys. Chem., **61**, 99 (1957).
31. Bonner O. D., Holland V. F., J. Am. chem. Soc., **77**, 5828 (1955).
32. Robinson R. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **41**, 752 (1945).
33. Robinson R. A., Stokes R. H., J. Mar. biol. Ass. U. K., **33**, 449 (1954).

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1

Физические свойства воды

Температура, °C	Плотность, *г/мл*	Удельный объем, *мл/г*	Давление пара, *мм рт. ст.*	Диэлектрическая постоянная	Вязкость, *спз*
0	0,99987	1,00013	4,580	$87{,}74_0$	1,787
5	0,99999	1,00001	6,538	$85{,}76_3$	1,516
10	0,99973	1,00027	9,203	$83{,}83_2$	1,306
15	0,99913	1,00087	12,782	$81{,}94_5$	1,138
18	0,99862	1,00138	15,471	$80{,}83_5$	1,053
20	0,99823	1,00177	17,529	$80{,}10_3$	1,002
25	0,99707	1,00293	23,753	$78{,}30_3$	0,8903
30	0,99568	1,00434	31,824	$76{,}54_6$	0,7975
35	0,99406	1,00598	42,180	$74{,}82_3$	0,7194
38	0,99299	1,00706	49,702	$73{,}81_7$	0,6783
40	$0{,}9922_4$	$1{,}0078_2$	55,338	$73{,}15_1$	0,6531
45	$0{,}9902_4$	$1{,}0098_5$	71,90	$71{,}51_1$	0,5963
50	$0{,}9880_7$	$1{,}0120_7$	92,56	$69{,}91_0$	0,5467
55	$0{,}9857_3$	$1{,}0144_8$	118,11	$68{,}34_4$	0,5044
60	$0{,}9832_4$	$1{,}0170_5$	149,47	$66{,}81_3$	0,4666
65	$0{,}9805_9$	$1{,}0197_9$	187,65	$65{,}31_9$	$0{,}434_2$
70	$0{,}9778_1$	$1{,}0227_0$	233,81	$63{,}85_5$	$0{,}404_9$
75	$0{,}9748_9$	$1{,}0257_6$	289,22	$62{,}42_5$	$0{,}378_8$
80	$0{,}9718_3$	$1{,}0289_9$	355,31	$61{,}02_7$	$0{,}355_4$
85	$0{,}9686_5$	$1{,}0323_7$	433,64	$59{,}65_7$	$0{,}334_5$
90	$0{,}9653_4$	$1{,}0359_0$	525,92	$58{,}31_7$	$0{,}315_6$
95	$0{,}9619_2$	$1{,}0395_9$	634,04	$57{,}00_5$	$0{,}298_5$
100	$0{,}9583_8$	$1{,}0434_3$	760,00	$55{,}72_0$	$0{,}282_9$

Плотность и удельный объем — [1]; давление пара — [2]; диэлектрическая постоянная — [3]; вязкость — [4].

1. Int. Crit. Tab., III. 25—26; Owen B. B., White J. R., Smith J. S., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3561 (1956).
2. Keyes F. G., J. Chem. Soc., **15**, 602 (1947).
3. Malberg C. G., Maryott A. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., **56**, 1 (1956).
4. Swindells J. F., Coe J. R., Godfrey T. B., J. Res. Nat. Bur. Stand., **48**., 1 (1952); Coe J. R., Godfrey T. B., J. Appl. Phys., **15**, 625 (1944); Weber W., Z. angew. Phys., **7**, 96 (1955).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2

Плотность, диэлектрическая постоянная и вязкость некоторых растворителей электролитов[a]

Температура 25°, если не указана другая

Растворитель	Плотность, *г/мл*	Диэлектрическая постоянная	Вязкость, *спз*
Вода	0,99707	78,30	0,8903
Ацетон	0,7850	20,70	0,3040
Ацетонитрил	0,7768	36,7	0,344
Аммиак (—34°)	0,6826	22	0,2558
Бензол	0,8707	2,273	0,6028
о-Дихлорбензол	1,3003	9,93	1,96
1, 1-Дихлорэтан	1,2453	10,36	0,787
1, 2-Дихлорэтан	1,1667	10,00	0,466
Диметилацетамид	0,9366	37,78	0,919
Диметилформамид	0,9443	36,71	0,796
Диметилпропионамид	0,9205	32,9	0,935
Диметилсульфоксид	1,0958	46,7	1,96
Диоксан	1,0269	2,209	1,196
Этанол	0,7851	24,30	1,078
Этилендиамин	0,8922	12,9	1,54
Формамид	1,1292	109,5	3,302
Глицерин	1,2583	42,5	945
Цианистый водород (18°)	0,6900	118,3	0,206
Перекись водорода (20°)	1,4489	74	1,24
Метанол	0,7868	32,63	0,5445
N-Метилацетамид (40°)	0,9420	165,5	3,020
N-Метилбутирамид (30°)	0,9068	124,7	7,472
N-Метилформамид	0,9976	182,4	1,65
N-Метилпропионамид (30°)	0,9269	164,3	4,568
Нитробензол	1,1986	34,82	1,811
н-Пропанол	0,7995	20,1	2,004
Пиридин	0,9779	12,0	0,8824
Серная кислота	1,8255	101	24,54

[a] Величины, приведенные в приложении 1.2., выбраны из большого числа литературных источников. Значительное число ссылок содержится в [1,2], в многочисленных работах Крауса и сотрудников (см. литературу к приложению 14.2) и в работах Вальдена и сотрудников.

Приведенные величины вязкости в большинстве случаев были получены при измерениях в вискозиметрах, калиброванных по воде, с использованием ранее полученных значений вязкости воды. С учетом новых данных по вязкости воды эти величины должны быть уменьшены на 0,3%.

Плотность этилендиамина была измерена по просьбе авторов П. В. Брюстером в лаборатории проф. Ф. К. Шмидта, Университет Индианы.

1. Timmermans J., Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, 1950.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители, ИЛ., М., 1958.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.1

Связь между моляльностью, средней моляльностью, активностью и средним коэффициентом активности для электролитов различных типов валентности

m — моляльность, a_B — активность растворенного вещества. Индексы 1 и 2 относятся к катиону и аниону соответственно

Тип валентности	Пример	$\gamma_\pm$	$m_\pm = Qm$	$a_B = (m_\pm \gamma_\pm)^\nu$
Неэлектролит	Тростниковый сахар	—	—	$m\gamma$
1-1; 2-2; 3-3	KCl, $ZnSO_4$, $LaFe(CN)_6$	$(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$	m	$m^2\gamma_\pm^2$
2-1	$CaCl_2$	$(\gamma_1\gamma_2^2)^{1/3}$	$4^{1/3}m$	$4m^3\gamma_\pm^3$
1-2	Na_2SO_4	$(\gamma_1^2\gamma_2)^{1/3}$	$4^{1/3}m$	$4m^3\gamma_\pm^3$
3-1	$LaCl_3$	$(\gamma_1\gamma_2^3)^{1/4}$	$27^{1/4}m$	$27m^4\gamma_\pm^4$
1-3	$K_3Fe(CN)_6$	$(\gamma_1^3\gamma_2)^{1/4}$	$27^{1/4}m$	$27m^4\gamma_\pm^4$
4-1	$Th(NO_3)_4$	$(\gamma_1\gamma_2^4)^{1/5}$	$256^{1/5}m$	$256m^5\gamma_\pm^5$
1-4	$K_4Fe(CN)_6$	$(\gamma_1^4\gamma_2)^{1/5}$	$256^{1/5}m$	$256m^6\gamma_\mp^5$
3-2	$Al_2(SO_4)_3$	$(\gamma_1^2\gamma_2^3)^{1/5}$	$108^{1/5}m$	$108m^5\gamma_\pm^5$

$$Q = \left(\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2}\right)^{1/\nu}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.2

Функция $\sigma(x) = \dfrac{3}{x^3}\left[1 + x - \dfrac{1}{1+x} - 2\ln(1+x)\right]$

x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$
0	1,0000	0,50	0,5377	1,00	0,3411	2,0	0,17604
0,05	0,9293	0,55	0,5108	1,10	0,3154	2,25	0,15407
0,10	0,8662	0,60	0,4860	1,20	0,2926	2,50	0,13608
0,15	0,8097	0,65	0,4631	1,30	0,2723	2,75	0,12115
0,20	0,7588	0,70	0,4418	1,40	0,2541	3,00	0,10860
0,25	0,7129	0,75	0,4220	1,50	0,2377	3,25	0,09796
0,30	0,6712	0,80	0,4035	1,60	0,2229	3,50	0,08884
0,35	0,6332	0,85	0,3863	1,70	0,2095	3,75	0,08096
0,40	0,5986	0,90	0,3703	1,80	0,1973	4,00	0,07412
0,45	0,5668	0,95	0,3553	1,90	0,1862	4,25	0,06812

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.3

Значения функции $\varphi^0 = 1 - 1{,}352\sqrt{m}\,\sigma(\beta\sqrt{m})$ для 2-1- и 1-2-электролитов в воде при 25°

См. уравнения (8.4а) и (8.48) и приложение 2.2

β	Функция φ^0 при значениях m			
	0,1	0,2	0,3	0,4
1,8	0,7858	0,7571	0,7445	0,7381
2,0	0,7986	0,7751	0,7656	0,7613
2,2	0,8104	0,7911	0,7841	0,7814
2,4	0,8210	0,8053	0,8004	0,7991
2,6	0,8308	0,8181	0,8149	0,8146
2,8	0,8398	0,8296	0,8278	0,8283
3,0	0,8479	0,8401	0,8393	0,8405
3,2	0,8554	0,8496	0,8497	0,8515
3,4	0,8626	0,8582	0,8592	0,8612

1. Guggenheim E. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., 54, 1646 (1958).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.1

Радиус ионов, Å

Li^+	0,60	Be^{2+}	0,31					F^-	1,36
Na^+	0,95	Mg^{2+}	0,65	Al^{3+}	0,50			Cl^-	1,81
K^+	1,33	Ca^{2+}	0,99					Br^-	1,95
NH_4^+	(1,48)								
Rb^+	1,48	Sr^{2+}	1,13					J^-	2,16
Cs^+	1,69	Ba^{2+}	1,35	La^{3+}	1,15				
						Mn^{2+}	(0,80)		
						Fe^{2+}	(0,75)		
						Co^{2+}	(0,72)		
						Ni^{2+}	(0,70)		
		Zn^{2+}	0,74						
Ag^+	1,26	Cd^{2+}	0,97						
Tl^+	(1,44)	Hg^{2+}	1,10	Tl^{3+}	0,95				

Данные заимствованы у Полинга [1]. Значения в скобках были получены Полингом из данных, собранных в [2].

1. Полинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М. — Л., 1947, гл. X.
2. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skrifter det Norske Videnskaps. Akad. Oslo, I. Matem — Náturvid Klasse (1926), Trans. Faraday Soc., 25, 253 (1929).

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.1

Удельная электропроводность растворов хлористого калия ([6] *гл.* 5)

Концентрация раствора, *D*	*г* KCl/1000 *г* раствора (в вакууме)	Электропроводность, *межд.ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$, при температуре		
		0°	18°	25°
1	71,1352	$0{,}06517_6$	$0{,}09783_8$	$0{,}11134_2$
0,1	7,41913	$0{,}007137_9$	$0{,}011166_7$	$0{,}012856_0$
0,01	0,745263	$0{,}0007736_4$	$0{,}0012205_2$	0,0014087

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.1

Предельная эквивалентная электропроводность ионов при 25° в воде, см² · межд. ом⁻¹ · экв.⁻¹

Ион	λ_0 a	Ссылка на литературу	Ион	λ_0 a	Ссылка на литературу
H^+	$349{,}8_1$	1, 2	OH^-	198,3	3, 12b
Li^+	$38{,}6_8$	2	F^-	55,4	4
Na^+	50,10	2, 5	Cl^-	76,35	5, 6
K^+	73,50	5, 6	Br^-	78,14	5, 6
Rb^+	$77{,}8_1$	7	J^-	$76{,}8_4$	6
Cs^+	$77{,}2_6$	7	N_3^-	69	8
Ag^+	$61{,}9_0$	2	NO_3^-	71,46	2
Tl^+	74,7	9	ClO_3^-	64,6	10
NH_4^+	$73{,}5_5$	11	BrO_3^-	$55{,}7_4$	12
$CH_3NH_3^+$	$58{,}7_2$	11a	JO_3^-	$40{,}5_4$	12c
$(CH_3)_2NH_2^+$	$51{,}8_7$	11a	ClO_4^-	$67{,}3_6$	13
$(CH_3)_3NH^+$	$47{,}2_5$	11a	JO_4^-	$54{,}5_5$	10
$N(CH_3)_4^+$	$44{,}9_2$	12	ReO_4^-	$54{,}9_7$	10
$N(C_2H_5)_4^+$	$32{,}6_6$	12	HCO_3^-	$44{,}5_0$	14
$N(C_3H_7)_4^+$	$23{,}4_2$	12	Формиат	$54{,}5_9$	15
$N(C_4H_9)_4^+$	$19{,}4_7$	12	Ацетат	$40{,}9_0$	16
$N(C_5H_{11})_4^+$	$17{,}4_7$	12	Бромацетат	$39{,}2_2$	16a
$(CH_3)_3(C_6H_5)N^+$	$34{,}6_5$	12a	Хлорацетат	$42{,}2_0$	16a
$CH_2OHCH_2NH_3^+$	$42{,}2_3$	12	Цианацетат	$43{,}4_2$	16b
Be^{2+}	45	4	Фторацетат	$44{,}3_9$	16a
Mg^{2+}	$53{,}0_5$	17	Иодацетат	$40{,}6_0$	16b
Ca^{2+}	59,50	17, 19	Пропионат	35,8	18
Sr^{2+}	$59{,}4_5$	17	Бутират	32,6	18
Ba^{2+}	$63{,}6_3$	17	Бензоат	$32{,}3_8$	20
			Пикрат	30,39	12
			SO_4^{2-}	$80{,}0_2$	22

Продолжение приложения 6.1

Ион	λ_0 [a]	Ссылка на литературу	Ион	λ_0 [a]	Ссылка на литературу
Cu^{2+}	53,6	21	$C_2O_4^{2-}$	74,1	23
Zn^{2+}	52,8	21	CO_3^{2-}	69,3	25
Co^{2+}	55	24	$Fe(CN)_6^{3-}$	100,9	27
Pb^{2+}	69,5	24a	$P_3O_9^{3-}$	83,6	28
La^{3+}	69,7	26	$Fe(CN)_6^{4-}$	110_5	29
Ce^{3+}	69,8	26	$P_4O_{12}^{3-}$	93_7	28
Pr^{3+}	69,6	26	$P_2O_7^{4-}$	95_9	30
Nd^{3+}	69,4	26	$P_3O_{10}^{5-}$	109	31
Sm^{3+}	68,5	26	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	101,9	27
Eu^{3+}	67,8	26	$[Co_2\ tri\text{-}en_3]^{6+}$	68_7	32
Gd^{3+}	67,3	26	$[Ni_2\ tri\text{-}en_3]^{4+}$	52_5	33
Dy^{3+}	65,6	26			
Ho^{3+}	66,3	26			
Er^{3+}	65,9	26			
Tu^{3+}	65,4	26			
Yb^{3+}	65,6	26			

[a] Последняя значащая цифра точна в пределах 1—2 единиц, если она напечатана нормально. Цифры, опущенные ниже строки, точны в пределах около 5 единиц.

1. Owen B. B., Sweeton F. H., J. Am. chem. Soc., **63**, 2811 (1941).
2. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1411 (1932).
3. Darken L. S., Meier H. F., J. Am. chem. Soc., **64**, 621 (1942).
4. Walden P., Londolt-Börnstein, «Tabellen», Eg. IIIc, p. 2059, Julius Springer, Berlin (1936).
5. Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 473 (1945).
6. Owen B. B., Zeldes H., J. chim. Phys., **18**, 1083 (1950).
7. Voisenet W. E., Thesis, Yale (1951); Owen B. B., J. chim. phys., **49**, C—72 (1952).
8. Semenchenko V., Serpinskii V. V., Z. Phys. Chem., **167A**, 197 (1933).
9. Robinson R. A., Davies C. W., J. chem. Soc., 574 (1937).
10. Monk C. B., J. Am. chem. Soc., **70**, 3281 (1948).

11. Longsworth L. G., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1185 (1935).
11a. Jones J. H., Spuhler F. J., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **64**, 965 (1942).
12. Daggett H. M., Bair E. J., Kraus C. A., J Am chem. Soc., **73**, 799 (1951).
12a. McDowell M. J., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 2170 (1951); Sears P. G., Wilhoit E. D., Dawson L. R., J. chem. Phys., **23**, 1274 (1955).
12b. Sivertz V., Reitmeier R. E., Tartar H. V., J Am. chem. Soc., **62**, 1379 (1940).
12c. Spiro M., J. phys. Chem., **60**, 976 (1956); Krieger K. A., Kilpatrick M., J. Am. chem. Soc., **64**, 7 (1942).
13. Jones J. H., J. Am. chem. Soc., **67**, 855 (1945).
14. Shedlovsky T., MacInnes D. A., J. Am. chem. Soc., **57**, 1705 (1935).
15. Saxton B., Darken L. S., J. Am. chem. Soc., **62**, 846 (1940).
16. MacInnes D. A., Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1429 (1932).
16a. Ives D. J. G., Pryor J. H., J. chem. Soc., 2104 (1955). Авторы приводят значения Λ^0 от 15 до 35°.
16b. Feates F. S., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 2798 (1956). Авторы приводят значения Λ^0 от 5 до 45°.
17. Shedlovsky T., Brown A. S., J. Am. chem. Soc., **56**, 1066 (1934).
18. Belcher D., J. Am. chem. Soc., **60**, 2744 (1938).
19. Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 470 (1945).
20. Brockman F. G., Kilpatrick M., J. Am. chem. Soc., **56**, 1483 (1934).
21. Owen B. B., Gurry R. W., J. Am. chem. Soc., **60**, 3074 (1938).
22. Jenkins I. L., Monk C. B., J. Am. chem. Soc., **72**, 2695 (1950).
23. Darken L. S., J. Am. chem. Soc., **63**, 1007 (1941).
24. Cantello R. C., Berger A. J., J. Am. chem. Soc., **52**, 2648 (1930).
24a. Nancollas G. H., J. chem. Soc., 1458 (1955).
25. Monk C. B., J. chem. Soc., 429 (1949).
26. Spedding F. H., Porter P. E., Wright J. M., J. Am. chem. Soc., **74**, 2055 (1952); Spedding F. H., Yaffe I. S., J. Am. chem. Soc., **74**, 4751 (1952); Spedding F. H., Dye J. L., J. Am. chem. Soc., **76**, 879 (1954).
27. Hartley G. S., Donaldson G. W., Trans. Faraday Soc., **33**, 457 (1937).
28. Davies C. W., Monk C. B., J. chem. Soc., 413 (1949).
29. Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **61**, 1393 (1939).
30. Monk C. B., J. chem. Soc., 423 (1949).
31. Monk C. B., J. chem. Soc., 427 (1949).
32. James J. C., Trans. Faraday Soc., **47**, 392 (1951).
33. Davies C. W., Owen B. D. R., Trans. Faraday Soc., **52**, 998 (1956),

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.2

Предельная эквивалентная электропроводность λ^0 ионов в воде при различных температурах[a]

Ион	0°	5°	15°	18°	25°	35°	45°	55°	100°
H^+	225	250,1	300,6	315	$349{,}8_1$	397,0	441,4	483,1	630
OH^-	105	—	—	171	198,3	—	—	—	450
Li^+	19,4	$22{,}7_6$	$30{,}2_0$	32,8	$38{,}6_8$	$48{,}0_0$	$58{,}0_4$	$68{,}7_4$	115
Na^+	26,5	$30{,}3_0$	$39{,}7_7$	42,8	50,10	$61{,}5_4$	$73{,}7_3$	$86{,}8_8$	145
K^+	40,7	$46{,}7_5$	$59{,}6_6$	63,9	73,50	$88{,}2_1$	$103{,}4_9$	$119{,}2_9$	195
Rb^+	43,9	$50{,}1_3$	$63{,}4_4$	66,5	$77{,}8_1$	$92{,}9_1$	$108{,}5_5$	$124{,}2_5$	—
Cs^+	44	$50{,}0_3$	$63{,}1_6$	67	$77{,}2_6$	$92{,}1_0$	$107{,}5_3$	$123{,}6_6$	—
Ag^+	33,1	—	—	53,5	$61{,}9_0$	—	—	—	175
NH_4^+	40,2	—	—	63,9	$73{,}5_5$	$88{,}7_3$	—	—	180
$N(CH_3)_4^+$	24,1	—	—	40,0	$44{,}9_2$	—	—	—	—
$N(C_2H_5)_4^+$	16,4	—	—	28,2	$32{,}6_6$	—	—	—	—
$N(C_3H_7)_4^+$	11,5	—	—	20,9	$23{,}4_2$	—	—	—	—
$N(C_4H_9)_4^+$	9,6	—	—	—	$19{,}4_7$	—	—	—	—
$N(C_5H_{11})_4^+$	8,8	—	—	—	$17{,}4_7$	—	—	—	—
F^-	—	—	—	47,3	55,4	—	—	—	—
Cl^-	41,0	$47{,}5_1$	$61{,}4_1$	66,0	76,35	$92{,}2_1$	$108{,}9_2$	$126{,}4_0$	212
Br^-	42,6	$49{,}2_5$	$63{,}1_5$	68,0	$78{,}1_4$	$94{,}0_3$	$110{,}6_8$	$127{,}8_6$	—
J^-	41,4	$48{,}5_7$	$62{,}1_7$	66,5	$76{,}8_4$	$92{,}3_9$	$108{,}6_4$	$125{,}4_4$	—
NO_3^-	40,0	—	—	62,3	71,46	$85{,}4_8$	—	—	195
ClO_4^-	36,9	—	—	58,8	$67{,}3_6$	—	—	—	185
Ацетат	20,1	—	—	35	$40{,}9_0$	—	—	—	—
Mg^{2+}	28,9	—	—	44,9	$53{,}0_5$	—	—	—	165
Ca^{2+}	31,2	—	$46{,}9_8$	50,7	59,50	$73{,}2_6$	88,2	—	180
Sr^{2+}	31	—	—	50,6	$59{,}4_5$	—	—	—	—
Ba^{2+}	34,0	—	—	54,6	$63{,}6_3$	—	—	—	195
Cd^{2+}	—	—	—	44,8	—	—	—	—	—
La^{3+}	34_4	—	—	59,5	$69{,}7_5$	—	—	—	215
SO_4^{2-}	41	—	—	68,4	$80{,}0_2$	—	—	—	260
Вязкость воды, *спз*	1,787	1,516	1,138	1,053	0,8903	0,7194	0,5963	0,5044	0,2829

[a] Данные при 25° взяты из литературы к приложению 6.1.

Данные при 0 и 18° взяты из таблиц Ландольта — Бёрнштейна, в которых принято, что $\lambda^0_{Cl^-}(0°) = 41{,}0$, $\lambda^0_{Cl^-}(18°) = 66{,}0$.

Данные при 5, 15, 35, 45 и 55° взяты из работ Гордона и сотрудников и Оуэна и сотрудников. Для NH_4^+ и NO_3^- при 35° данные взяты из [1].

Данные при 100° взяты из таблиц Ландольта — Бёрнштейна и пересчитаны исходя из величины $\lambda^0_{Cl^-}(100°) = 212$.

Значения при 100° надежны только в пределах нескольких единиц; при 5, 15, 25, 35 и 45° в пределах последней значащей цифры; при 0 и 18° — в пределах 2—3 единиц в последней значащей цифре.

1. Campbell A. N., Bock E., Canad. J. Chem., 36, 330 (1958).

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.3

Таблица 1

Эквивалентная электропроводность типичных электролитов вплоть до высоких концентраций в водных растворах при 25°

c, моль/л	Эквивалентная электропроводность, *см²·межд.ом⁻¹·экв⁻¹*			
	NaCl	KCl	$BaCl_2$	$LaCl_3$
0,0	126,45	149,85	139,98	146,0
0,0005	124,51	147,81	134,34	135,21
0,001	123,74	146,95	132,27	131,16
0,005	120,64	143,55	123,94	118,11
0,01	118,53	141,27	119,09	111,25
0,02	115,76	138,34	—	—
0,05	111,06	133,37	105,19	94,95
0,1	106,74	128,96	98,68	87,89
0,2	101,71	124,08	—	—
0,5	93,62	117,27	80,60	66,68
1	85,76	111,87	68,98	51,15
1,5	79,86	108,27	—	—
2	74,71	105,23	—	—
3	65,57	99,46	—	—
4	57,23	93,46	—	—
5	49,46	—	—	—
Ссылка на литературу	1, 2	1, 2	3, 4, 7	5, 6

1. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1411 (1932).
2. Chambers J. F., Stokes J. M., Stokes R. H., J. phys. Chem., **60**, 985 (1956).
3. Jones G., Dole M., J. Am. chem. Soc., **52**, 2245 (1930).
4. Shedlovsky T., Brown A. S., J. Am. bem. Soc., **57**, 1905 (1935).
5. Jones G., Bickford C. F., J. Am. chem. Soc., **56**, 602 (1934).
6. Longsworth L. G., MacInnes D. A., J. Am. chem. Soc., **60**, 3070 (1938).
7. Calvert R., Cornelius J. A., Griffiths V. S., Stock D. I., J. phys. Chem., **62**, 47 (1958).

Таблица 2

Библиография последних работ по измерению электропроводности в концентрированных водных растворах

Растворенное вещество	Максимальная концентрация, *моль/л*	Температура, °C	Ссылка на литературу
HCl	9—12	5—65	1
$LiClO_3$	19	25	2 [а]
$LiClO_3$	23,11 [б]	131,8	2 [а]
$LiNO_3$	13,6	25	3 [а]
$LiNO_3$	14,4	110	3 [а]
$NaCl$	5	25	5
$NaCl$	5	50	6
NaJ	10	0, 30, 50	7 [а]
$NaClO_3$	10	0, 30, 50	7 [а]
$NaCNS$	10	0, 30, 50	7 [а]
Na_2HPO_4	3,9	25	8
KCl	4	25	5
$LiNO_3$ в C_2H_5OH и в смеси $C_2H_5OH—H_2O$	3—11	25	4 [а]
KBr	3,75	0, 25	9 [а]
KJ	6	25, 50	6
KH_2PO_4	1,9	25	8
NH_4Cl	5	25	10
NH_4NO_3	8	25	10
NH_4NO_3	11	25, 35	11 [а]
NH_4NO_3	15	95	16 [а]
NH_4NO_3	18,0 [б]	180	12 [а]
$AgNO_3$	8	25, 35	11 [а]
$AgNO_3$	14	95	16 [а]
$AgNO_3$	23,19 [б]	221,7	12 [а]
H_2SO_4	18	50, 75	13 [а]
H_2SO_4	18	25—155	14
H_3PO_4	18	25	8 [а]
$K_3Fe(CN)_6$	1	25	15

Продолжение табл. 2

Растворенное вещество	Максимальная концентрация, *моль/л*	Температура, °C	Ссылка на литературу
$K_4Fe(CN)_6$	0,7	25	15
$MgSO_4$	2,9	25	15
HCOOK	6,5	50,5	17 [a]
HCOOK	10	50,5	17 [a]

[a] В работах имеются данные по вязкости.

[б] Расплавленная соль.

Данные при более низких концентрациях опубликованы в работах, приведенных в табл. 1 приложения 6.3. Сводку более ранних работ, выполненных обычно с меньшей точностью, см. в [18].

1. Owen B. B., Sweeton F. H., J. Am. chem. Soc., **63**, 2811 (1941).
2. Campbell A. N., Patterson W. G., Canad. J. Chem., **36**, 1004 (1958).
3. Campbell A. N., Debus G. H., Kartzmark E. M., Canad. J. Chem., **33**, 1508 (1955).
4. Campbell A. N., Debus G. H., Kartzmark E. M., Canad. J. Chem., **34**, 1232 (1956).
5. Chambers J. F., Stokes J. M., Stokes R. H., J. phys. Chem., **60**, 985 (1956).
6. Chambers J. F., J. phys. Chem., **62**, 1136 (1958).
7. Miller M. L., J. phys. Chem., **60**, 189 (1956).
8. Mason C. M., Culvern J. B., J. Am. chem. Soc., **71**, 2387 (1949).
9. Jones G., Bickford C. E., J. Am. chem. Soc., **56**, 602 (1934).
10. Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 2065, (1954).
11. Campbell A. N., Kartzmark E. M., Canad. J. Res., **28b**, **43** (1950); Campbell A. N., Gray A. P., Kartzmark E. M., Canad. J. Chem., **31**, 617 (1953).
12. Campbell A. N., Kartzmark E. M., Bednas M. E., Herron J. T., Canad. J. Chem., **32**, 1051 (1954).
13. Campbell A. N., Kartzmark E. M., Bisset D., Bednas M. E., Canad. J. Chem., **31**, 303 (1953).
14. Roughton J. E., J. appl. Chem., I, S. 141 (1951).
15. Calvert R., Cornelius J. A., Griffiths V. S, Stock D. I., J. phys. Chem., **62**, 47 (1958).
16. Campbell A. N., Kartzmark E. M., Can. J. Chem., **30**, 128 (1952).
17. Rice M. J., Kraus C. A., Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S. A.), **39**, 802 (1953).
18. Int. crit. Tab., Vol. VI, 230—256.

ПРИЛОЖЕНИЕ 7.1

Значения параметров уравнения Дебая — Хюккеля — Онзагера для водных растворов 1-1-электролитов

Температура, °C	$10^8 \frac{e^2}{\varepsilon kT}$, *см*	A	$10^{-8} B$	B_1	B_2
0	6,971	0,4918	0,3248	0,2211	29,82
5	7,004	0,4952	0,3256	0,2227	35,23
10	7,039	0,4989	0,3264	0,2243	41,00
15	7,076	0,5028	0,3273	0,2261	47,18
18	7,099	0,5053	0,3278	0,2271	51,07
20	7,115	0,5070	0,3282	0,2280	53,73
25	7,156	0,5115	0,3291	0,2300	60,65
30	7,200	0,5161	0,3301	0,2321	67,91
35	7,246	0,5211	0,3312	0,2343	75,52
38	7,274	0,5242	0,3318	0,2357	80,25
40	7,294	0,5262	0,3323	0,2366	83,46
45	7,344	0,5317	0,3334	0,2391	91,72
50	7,396	0,5373	0,3346	0,2416	100,4
55	7,450	0,5432	0,3358	0,2443	109,2
60	7,506	0,5494	0,3371	0,2470	118,5
65	7,564	0,5558	0,3384	0,2499	127,8
70	7,625	0,5625	0,3397	0,2529	137,6
75	7,688	0,5695	0,3411	0,2560	147,7
80	7,752	0,5767	0,3426	0,2593	158,1
85	7,820	0,5842	0,3440	0,2627	168,7
90	7,889	0,5920	0,3456	0,2662	179,6
95	7,961	0,6001	0,3471	0,2698	190,8
100	8,036	0,6086	0,3488	0,2736	202,2

Для многовалентных электролитов используются следующие коэффициенты:

Тип валентности	Пример	$\frac{\lvert z_1 z_2 \rvert \sqrt{I}}{\sqrt{c}}$	$\frac{\sqrt{I}}{\sqrt{c}}$
1-1	KCl	1	1
2-1	$CaCl_2$	$2\sqrt{3} = 3{,}464$	$\sqrt{3} = 1{,}732$
2-2	$ZnSO_4$	8,000	2,000
3-1	$LaCl_3$	$3\sqrt{6} = 7{,}350$	$\sqrt{6} = 2{,}450$
4-1	$Th(NO_3)_4$	$4\sqrt{10} = 12{,}65$	$\sqrt{10} = 3{,}162$
3-2	$Al_2(SO_4)_3$	$6\sqrt{15} = 23{,}24$	$\sqrt{15} = 3{,}873$
3-3	$LaFe(CN)_6$	27,00	3,000

A в уравнении (9.7) [$моль^{-1/2} \cdot л^{1/2}$]; B в уравнении (9.7) [$см^{-1} \times моль^{-1/2} \cdot л^{1/2}$]; B_1 в уравнении (7.35) [$моль^{-1/2} \cdot л^{1/2}$]; B_2 в уравнении (7.32) [$см^2 \cdot ом^{-1} \cdot экв^{-1} \cdot (л/моль)^{1/2}$].

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.1

Значения величин $k = 2{,}3026\ RT/F$ и RT/F^2

°C	*k, абс.в*	$10^7\ RT/F^2$
0	0,054197	2,4381
5	0,055189	2,4827
10	0,056182	2,5273
15	0,057173	2,5719
18	0,057768	2,5987
20	0,058165	2,6166
25	0,059158	2,6612
30	0,060149	2,7058
35	0,061141	2,7505
38	0,061736	2,7772
40	0,062133	2,7951
45	0,063126	2,8397
50	0,064117	2,8843
55	0,065109	2,9290
60	0,066102	2,9736
65	0,067093	3,0182
70	0.068085	3,0629
75	0,069078	3,1075
80	0,070069	3,1521
85	0,071061	3,1967
90	0,072054	3,2414
95	0,073046	3,3860
100	0,074037	3,3306

Значения k в международных вольтах приведены в [1]. Значения RT/F^2 в последней колонке даны в единицах [*межд. ом·экв·сек*$^{-1}$], чтобы при использовании их с величинами λ, выраженными в обычных единицах *см*^{2}·*межд.ом*$^{-1}$·*экв*$^{-1}$, получать коэффициенты диффузии [*см*^{2}·*сек*$^{-1}$], например, в уравнениях (11.3) и (11.49)

1. Manov G. G., Bates R. G., Hamer W. J., Acree S. F., J. Am. chem. Soc., 65, 1765 (1943).

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.2

Стандартная электродвижущая сила гальванических цепей. Знак электродвижущей силы принят положительным, если правый электрод записанных цепей положителен по отношению к левому электроду (шкала моляльностей)

1. Гальваническая цепь H_2 | HCl | AgCl, Ag в различных растворителях

Таблица 1

Вода		Вода (высокая температура)		Температура, °C	Диоксан				Метиловый спирт						
температура, °C		температура, °C			20%	45%	70%	82%	10%	20%	43,3%	64%	84,2%	94,2%	100%
0	0,23655	55	0,20056	0	0,21975	0,18938	0,10584	—	0,22762	0,22022	—	—	—	—	—
5	0,23413	60	0,19649	5	0,21677	0,18468	0,09784	—0,0130	0,22547	0,21837	—	—	—	—	—
10	0,23142	70	0,18782	10	0,21362	0,17972	0,08970	—0,0246	0,22328	0,21631	—	—	—	—	—
15	0,22857	80	0,1787	15	0,21025	0,17454	0,08123	—0,0370	0,22085	0,21405	0,2010	0,1864	0,1452	0,0979	0,0014
20	0,22557	90	0,1695	20	0,20674	0,16916	0,07267	—0,0487	0,21821	0,21155	0,1975	0,1813	0,1384	0,0908	—0,0044
25	0,22234	95	0,1651	25	0,20303	0,16358	0,06395	—0,0614	0,21535	0,20881	0,1939	0,1765	0,1319	0,0838	—0,0103
30	0,21904			30	0,19914	0,15778	0,05500	—0,0738	0,21220	0,20567	0,1901	0,1717	0,1252	0,0768	—0,0164
35	0,21565			35	0,19505	0,15182	0,04587	—0,0871	0,20892	0,20246	0,1860	0,1668	0,1184	0,0693	—0,0228
40	0,21208			40	0,19080	0,14560	0,03661	—0,1012	0,20550	0,19910	0,1818	0,1620	0,1114	0,0618	(—0,0293)
45	0,20835			45	0,18634	0,13925	0,02705	—0,1172	—	—	0,1771	0,1563	0,1039	0,0539	(—0,0361)
50	0,20449			50	0,18171	0,13282	0,01746	—	—	—	—	—	—	—	—
Ссылка на литературу	1				2	2	3	4	5	5	6	6	6	6	6

Продолжение табл. 1

Температура, °C	Этиловый спирт		Изопропиловый спирт			Глицерин			50%-ный глицерин (высокая температура)	
	10%	20%	5%	10%	20%	10%	30%	50%	температура, °C	
0	0,22726	0,21606	0,23106	0,22543	0,21612	0,23075	0,21684	0,20065	55	0,15890
5	—	—	0,22892	0,22365	0,21492	0,22824	0,21421	0,19760	60	0,15420
10	0,22328	0,21367	0,22654	0,22158	0,21336	0,22557	0,21141	0,19441	65	0,14936
15	—	—	0,22390	0,21922	0,21138	0,22274	0,20851	0,19103	70	0,14437
20	0,21901	0,21013	0,22107	0,21667	0,20906	0,21970	0,20545	0,18760	75	0,13912
25	0,21467	0,20757	0,21807	0,21383	0,20637	0,21620	0,20221	0,18398	80	0,13394
30	0,21383	0,20587	0,21494	0,21081	0,20341	0,21315	0,19882	0,18015	85	0,12838
35	—	—	0,21164	0,20754	0,20009	0,20965	0,19521	0,17618	90	0,12280
40	0,20783	0,19962	0,20809	0,20410	0,19652	0,20600	0,19140	0,17202		
45	—	—	—	—	—	—	—	0,16780		
50	—	—	—	—	—	—	—	0,16341		
Ссылка на литературу	7	7	8	8	8	9	9	10		

Продолжение табл. 1

Гальваническая цепь H_2 | HCl | AgCl, Ag при 25°

Содержание растворителя, %	Ацетон	2,3-Бутиленгликоль	Этиловый спирт	Этиленгликоль	Фруктоза	Глюкоза	Глицерин	Метиловый спирт	*н*-Пропиловый спирт	Пропиленгликоль
4,92	—	—	—	—	—	—	0,21960	—	—	—
5	0,2190	—	—	0,2190$_5$	0,2190$_0$	0,2186$_3$	—	—	—	—
10	0,2156$_5$	0,2144	—	0,2163$_5$	0,2150$_2$	0,2141$_9$	—	—	0,2141	0,2150$_5$
15	—	—	—	0,2133$_0$	—	—	—	—	—	—
20	0,2079$_5$	0,2063	—	0,2102$_0$	—	0,2045$_1$	—	0,2094	0,2066	0,2077$_5$
21,2	—	—	—	—	—	—	0,2082$_5$	—	—	—
30	—	—	0,2003$_3$	0,2036$_0$	—	0,1935$_5$	—	—	—	—
40	0,1859$_5$	—	0,1945$_4$	0,1972$_0$	—	—	—	0,1968	—	—
50	—	—	0,1858$_8$	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	0,1807$_0$	—	—	—	0,1818	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	0,1492	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	0,1135	—	—
100	—	—	—0,0813$_8$	—	—	—	—	—0,0099	—	—
Ссылка на литературу	11	12	13, 14	12, 15	16	17	18	19, 20	21	12

Метилэтилкетон (10%) 0,2153$_5$*в*, (20%) 0,2078*в* [13a].
Триэтиленгликоль (10%) 0,2161$_5$*в*, (20%) 0,209$_4$*в* [13a].
Фруктоза (17%) 0,2088$_6$*в*, (25%) 0,2020$_0$*в* [16a].
Изопропиловый спирт (100%) — 0,109*в*; *н*-бутиловый спирт (100%) — 0,132*в*; изобутиловый спирт (100%) — 0,134*в*; изоамиловый спирт (100%) — 0,134*в*; бензиловый спирт (100%) — 0,163*в* [40].
Формамид (100%) — 0,204*в* [41].
Уксусная кислота (100%) при 35° — 0,6208$_4$*в*.
Муравьиная кислота (100%) при 35° — 0,1302$_2$*в* [22].

Продолжение табл. 1

2. Гальваническая цепь H_2 | HBr | AgBr, Ag (E_1^0) или H_2 | HJ | AgJ, Ag (E_2^0) [23]

Температура, °C	0	5	10	15	20	25
E_1^0	0,08163	0,07991	0,07802	0,07595	0,07372	0,07131
E_2^0	—	—0,14712	—0,14805	—0,14920	—0,15062	—0,15225
Температура, °C	**30**	**35**	**40**	**45**	**50**	
E_1^0	0,06872	0,06597	0,06304	0,05995	0,05667	—
E_2^0	—0,15396	—0,15586	—0,15787	—	—	—

Для первой цепи в метиловом спирте при 25° $E^0 = -0{,}1328$ [24], в этиловом спирте при 35° $E_1^0 = -0{,}06895$ и $E_2^0 = -0{,}2404_7$ [25].

3. Гальваническая цепь H_2 | HX | HgX, Hg, где X — хлор, бром или иод

X = Cl, $E^0 = 0{,}26796$ при 25° [26].

В температурном интервале 0—60°:

$$E^0 = 0{,}26647 - 3{,}465 \cdot 10^{-4}\,(t - 30) - 2{,}87 \cdot 10^{-6}\,(t - 30)^2 + 8{,}5 \cdot 10^{-9}\,(t - 30)^3 \quad [27].$$

В смесях метанола с водой (x — вес. % метанола) [28]

x	20,22	43,12	68,33	97,29
E^0	0,2545	0,2415	0,2173	0,1027

X = Br, $E^0 = 0{,}13956$ при 25° [29].
X = J, $E^0 = -0{,}0405$ при 25° [30].

4. Гальваническая цепь H_2 | H_2SO_4 | Hg_2SO_4, Hg [31]

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
E^0	0,63495	0,63097	0,62704	0,62307	0,61930	0,61515	0,61107
Температура, °C	**35**	**40**	**45**	**50**	**55**	**60**	**—**
E^0	0,60701	0,60305	0,59900	0,59487	0,59051	0,58659	—

Продолжение табл. 1

Для этой же цепи в метиловом спирте [32]:

Температура, °C	20	25	30	35	—	—	—
E^0	0,5443	0,5392	0,5351	0,5318	—	—	—

и в смесях воды с этиленгликолем (x — вес. % этиленгликоля) [33]:

x	5	10	20	30
E^0	0,6095	0,6077	0,6026	0,5982

5. Гальваническая цепь $H_2 \mid H_2SO_4 \mid PbSO_4$, PbO_2 (Pt) [a] [34]

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
E^0	1,67694	1,67846	1,67998	1,68159	1,68322	1,68488	1,68671
Температура, °C	35	40	45	50	55	60	—
E^0	1,68847	1,69036	1,69231	1,69436	1,69649	1,69861	—

[a] См. также [42].

6. Гальваническая цепь $M_xHg \mid MX_2 \mid AgX$, Ag

M — цинк или кадмий; X — хлор, бром или иод.

Температура, °C	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	ZnJ_2	$CdCl_2$	$CdBr_2$
0	—	—	—	0,58151	—
5	—	—	0,6176	0,58039	0,4250
10	0,99617	—	0,6161	0,57900	0,4248
15	0,99192	—	0,6145	0,57755	0,4243
20	0,98849	0,83684	0,6126	0,57581	0,4236

Продолжение табл. 1

Температура, °C	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	ZnJ_2	$CdCl_2$	$CdBr_2$
25	0,98485	0,83388	0,6105	0,57390	0,4227
30	0,98103	0,83084	0,6083	0,57175	0,4215
35	0,97702	0,82766	0,6059	0,56955	0,4201
40	0,97281	0,82430	0,6033	0,56730	0,4185
Ссылка на литературу	35	36	37	38	39

1. Bates R. G., Bowers V. E, J. Res. Nat. Bur. Stand., **53**, 283 (1954).
Данные Харнеда и Элерса [Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **54**, 1350 (1931)], пересчитанные со значениями констант, входящих в k, приведенных у Бёрджа, отличаются от данных Бэйтса и Бауэрса в среднем менее чем на 0,1 *мв*; данные Харнеда и Пэкстона [Harned H. S., Paxton T. R., J. Phys. Chem., **57**, 531 (1953)] — менее чем на 0,05 *мв*.
2. Harned H. S., J. Am. chem. Soc., **60**, 336 (1938).
3. Harned H. S., Calmon C., J. Am. chem. Soc., **60**, 2130 (1938).
4. Harned H. S., Walker F., Calmon C., J. Am. chem. Soc., **61**, 44 (1939); Danyluk S. S., Taniguchi H., Janz G. J., J. phys. Chem., **61**, 1679 (1957).
5. Harned H. S., Thomas H. C., J. Am. chem. Soc., **57**, 1666 (1935).
6. Austin J. M., Hunt A. H., Johnson F. A, Parton H. N., частное сообщение.
7. Patterson A., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **64**, 1478 (1942).
8. Moore R. L., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **69**, 1076 (1947).
Харнед и Аллен нашли для изопропилового спирта при 25° $E^0 = 0{,}2060$ *в* [Harned H. S., Allen D. S., J. phys. Chem., **58**, 191 (1954)].
9. Knight S. B., Crockford H. D., James F. W., J. phys. Chem., **57**, 463 (1953).
10. Harned H. S., Nestler F. H. M., J. Am. chem. Soc., **68**, 665 (1946).
11. Feakins D., French C. M., J. chem. Soc., 3168 (1956).
11a. Feakins D., French C. M., J. chem. Soc., 2284 (1957).
12. Claussen B. H., French C. M., Trans. Faraday Soc., **51**, 1124 (1955).
13. Harned H. S., Allen D. S., J. phys. Chem., **58**, 191 (1954).

14. Taniguchi H., Janz G. J., J. phys. Chem., **61**, 688 (1957); Мукерджи нашел в 100%-ном этаноле при 35° $E^0 = 0{,}00977$ *в* [Mukherjee L. M., J. phys. Chem., **58**, 1042 (1954)].
15. Knight S. B., Masi J. F., Roešel D., J. Am. chem. Soc., **68**, 661 (1946); Crockford H. D., Knight S. B., Staton H. A., J. Am. chem. Soc., **72**, 2164 (1950).
16. Crockford H. D., Sakhnovsky A. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 4177 (1951).

16a. Crockford H. D., Little W. F., Wood W. A., J. phys. Chem., **61**, 1674 (1957).

17. Williams J. P., Knight S. B., Crockford H. D., J. Am. chem. Soc., **72**, 1277 (1950).
18. Lacasse W. W., Z. phys. Chem., **121**, 254 (1926).
19. Oiwa I. T., J. phys. Chem., **60**, 754 (1956).
20. Koskikallio J., Suomen Kem., **30b**, 38, 43, 111 (1957).
21. Claussen B. H., French C. M., Trans. Faraday Soc., **51**, 708 (1955).
22. Mukherjee L. M., J. Am. chem. Soc., **79**, 4040 (1957).
23. Harned H. S., Donelson J. G., J. Am. chem. Soc., **59**, 1280 (1937); Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **57**, 1526 (1935).
24. Kanning E. W., Campbell A. W., J. Am. chem. Soc., **64**, 517 (1942).
25. Mukherjee L. M., J. phys. Chem., **60**, 974 (1956).
26. Hills G. J., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 318 (1951).
27. Grzybowski A. K., J. phys. Chem., **62**, 550 (1958).
28. Schwabe K., Ziegenbalg S., Z. Elektrochem., **62**, 172 (1958).
29. Larson W. D., J. Am. chem. Soc., **62**, 765 (1940); Dakin T. W., Ewing D. T., J. Am. chem. Soc., **62**, 2280 (1940).
30. Bates R. G., Vosburgh W. C., J. Am. chem. Soc., **59**, 1188 (1937).
31. Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. chem. Soc., **57**, 27 (1935).
32. Kannig E. W., Bowman M. G., J. Am. chem. Soc., **68**, 2042 (1946).
33. French C. M., Hussain Ch. F., J. chem. Soc., 2211 (1955).
34. Hamer W. J., J. Am. chem. Soc., **57**, 9 (1935).
35. Robinson R. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **36**, 740 (1940).
36. Stokes R. H., Stokes J. M., Trans. Faraday Soc., **41**, 688 (1945).
37. Bates R. G., J. Amer, chem. Soc., **60**, 2983 (1938).
38. Harned H. S., Fitzgerald M. E., J. Am. chem. Soc., **58**, 2624 (1936); Treumann W. B., Ferris L. M., J. Am. chem. Soc., **80**, 5048 (1958).
39. Bates R. G., J. Am. chem. Soc., **61**, 308 (1939).
40. Измайлов Н. А., Александров В. В., ЖФХ, **31**, 2619 (1957).
41. Mandel M., Dectroly P., Nature, Lond., **182**, 794 (1958).
42. Beck W. H., Singh K. P., Wynne-Jones W. F. K., Trans. Faraday Soc., **55** (1959) 331.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.3

Активность воды, осмотический коэффициент, коэффициент активности и относительное моляльное понижение давления пара в растворах хлоридов натрия и калия при 25°

m	Хлористый натрий				Хлористый калий			
	a_w [a]	φ	$1+\lg\gamma$	$\frac{p^0-p}{Mp^0}$	a_w	φ	$1+\lg\gamma$	$\frac{p^0-p}{Mp^0}$
0,1	0,996646	0,9324	0,8912	0,03354	0,996668	0,9266	0,8864	0,03332
0,2	0,993360	0,9245	0,8661	0,03320	0,993443	0,9130	0,8562	0,03279
0,3	0,99009	0,9215	0,8511	0,03303	0,99025	0,9063	0,8373	0,03250
0,4	0,98682	0,9203	0,8406	0,03295	0,98709	0,9017	0,8233	0,03228
0,5	0,98355	0,9209	0,8332	0,03290	0,98394	0,8989	0,8124	0,03212
0,6	0,98025	0,9230	0,8278	0,03292	0,98078	0,8976	0,8038	0,03203
0,7	0,97692	0,9257	0,8240	0,03296	0,97763	0,8970	0,7967	0,03196
0,8	0,97359	0,9288	0,8211	0,03301	0,97448	0,8970	0,7907	0,03190
0,9	0,97023	0,9320	0,8190	0,03308	0,97133	0,8971	0,7854	0,03186
1,0	0,96686	0,9355	0,8175	0,03314	0,96818	0,8974	0,7809	0,03182
1,2	0,9601	0,9428	0,8158	0,03325	0,9619	0,8986	0,7733	0,03175
1,4	0,9532	0,9513	0,8159	0,03343	0,9556	0,9010	0,7676	0,03171
1,6	0,9461	0,9616	0,8178	0,03369	0,9492	0,9042	0,7634	0,03175
1,8	0,9389	0,9723	0,8208	0,03394	0,9428	0,9081	0,7603	0,03178
2,0	0,9316	0,9833	0,8245	0,03420	0,9364	0,9124	0,7580	0,03180
2,2	0,9242	0,9948	0,8291	0,03445	0,9299	0,9168	0,7564	0,03186
2,4	0,9166	1,0068	0,8344	0,03475	0,9234	0,9214	0,7554	0,03192
2,6	0,9089	1,0192	0,8402	0,03504	0,9169	0,9264	0,7549	0,03198
2,8	0,9011	1,0321	0,8466	0,03532	0,9103	0,9315	0,7548	0,03204
3,0	0,8932	1,0453	0,8535	0,03560	0,9037	0,9367	0,7550	0,03210
3,2	0,8851	1,0587	0,8608	0,03591	0,8971	0,9421	0,7557	0,03216
3,4	0,8769	1,0725	0,8684	0,03621	0,8904	0,9477	0,7567	0,03223
3,6	0,8686	1,0867	0,8766	0,03650	0,8837	0,9571	0,7578	0,03230
3,8	0,8600	1,1013	0,8852	0,03684	0,8770	0,9588	0,7593	0,03237
4,0	0,8515	1,1158	0,8939	0,03713	0,8702	0,9647	0,7610	0,03245
4,2	0,8428	1,1306	0,9029	0,03743	0,8634	0,9707	0,7629	0,03252
4,4	0,8339	1,1456	0,9122	0,03775	0,8566	0,9766	0,7649	0,03259
4,6	0,8250	1,1608	0,9218	0,03804	0,8498	0,9824	0,7670	0,03266
4,8	0,8160	1,1761	0,9315	0,03833	0,8429	0,9883	0,7693	0,03273
5,0	0,8068	1,1916	0,9415	0,03864	—	—	—	—
5,2	0,7976	1,2072	0,9517	0,03892	—	—	—	—
5,4	0,7883	1,2229	0,9620	0,03920	—	—	—	—
5,6	0,7788	1,2389	0,9726	0,03950	—	—	—	—
5,8	0,7693	1,2548	0,9833	0,03977	—	—	—	—
6,0	0,7598	1,2706	0,9940	0,04003	—	—	—	—

[a] Давление пара в столбцах 2, 5, 6 и 9 вычислено по давлению пара чистой воды при 25° $p^0 = 23{,}753$ *мм рт. ст.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.4

Активность воды, осмотический коэффициент и коэффициент активности в растворах серной кислоты при 25°

m	a_w	φ	γ	m	a_w	φ	γ
0,1	0,99633	0,680	0,2655	19,0	0,0925	2,318	1,771
0,2	0,99281	0,668	0,2090	20,0	0,0796	2,341	1,940
0,3	0,98923	0,668	0,1826	21,0	0,0686	2,361	2,114
0,5	0,98190	0,676	0,1557	22,0	0,0589	2,381	2,300
0,7	0,97427	0,689	0,1417	23,0	0,0506	2,401	2,495
1,0	0,96176	0,721	0,1316	24,0	0,0441	2,407	2,666
1,5	0,93872	0,780	0,1263	26,0	0,0331	2,426	3,040
2,0	0,91261	0,846	0,1276	28,0	0,0250	2,438	3,423
2,5	0,8836	0,916	0,1331	30,0	0,0191	2,441	3,792
3,0	0,8516	0,991	0,1422	32,0	0,01472	2,439	4,152
3,5	0,8166	1,071	0,1547	34,0	0,01148	2,431	4,493
4,0	0,7799	1,150	0,1700	36,0	0,00900	2,421	4,828
4,5	0,7422	1,226	0,1875	38,0	0,00711	2,408	5,145
5,0	0,7032	1,303	0,2081	40,0	0,00575	2,386	5,406
5,5	0,6643	1,376	0,2312	42,0	0,00467	2,364	5,656
6,0	0,6259	1,445	0,2567	44,0	0,00381	2,342	5,891
6,5	0,5879	1,512	0,2852	46,0	0,00315	2,317	6,097
7,0	0,5509	1,576	0,3166	48,0	0,00262	2,291	6,278
7,5	0,5152	1,636	0,350	50,0	0,00220	2,265	6,443
8,0	0,4814	1,691	0,386	52,0	0,001855	2,238	6,586
8,5	0,4488	1,744	0,426	54,0	0,001585	2,209	6,700
9,0	0,4180	1,793	0,467	56,0	0,001355	2,182	6,817
9,5	0,3886	1,841	0,512	58,0	0,001168	2,154	6,906
10,0	0,3612	1,884	0,559	60,0	0,001010	2,127	6,982
11,0	0,3111	1,964	0,661	62,0	0,000882	2,099	7,045
12,0	0,2681	2,030	0,770	64,0	0,000774	2,071	7,091
13,0	0,2306	2,088	0,888	66,0	0,000684	2,043	7,125
14,0	0,1980	2,140	1,017	68,0	0,000606	2,016	7,153
15,0	0,1698	2,187	1,154	70,0	0,000537	1,990	7,171
16,0	0,1456	2,228	1,300	72,0	0,000480	1,964	7,181
17,0	0.1252	2,262	1,450	74,0	0,000430	1,938	7,184
18,0	0,1076	2,292	1,608	76,0	0,000387	1,913	7,182

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.5

Активность воды, осмотический коэффициент и коэффициент активности в растворах хлористого кальция при 25°

m	a_w	φ	γ	m	a_w	φ	γ
0,1	0,99540	0,854	0,518	3,0	0,7494	1,779	1,483
0,2	0,99073	0,862	0,472	3,5	0,6875	1,981	2,078
0,3	0,98590	0,876	0,455	4,0	0,6239	2,182	2,934
0,4	0,98086	0,894	0,448	4,5	0,5602	2,383	4,17
0,5	0,97552	0,917	0,448	5,0	0,4988	2,574	5,89
0,6	0,96998	0,940	0,453	5,5	0,4425	2,743	8,18
0,7	0,96423	0,963	0,460	6,0	0,3916	2,891	11,11
0,8	0,95818	0,988	0,470	6,5	0,3482	3,003	14,53
0,9	0,95174	1,017	0,484	7,0	0,3117	3,081	18,28
1,0	0,94504	1,046	0,500	7,5	0,2815	3,127	22,13
1,2	0,93072	1,107	0,539	8,0	0,2561	3,151	26,02
1,4	0,91521	1,171	0,587	8,5	0,2337	3,165	30,1
1,6	0,8986	1,237	0,644	9,0	0,2139	3,171	34,2
1,8	0,8808	1,305	0,712	9,5	0,1963	3,171	38,5
2,0	0,8618	1,376	0,792	10,0	0,1804	3,169	43,0
2,5	0,8091	1,568	1,063				

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.6

Активность воды, осмотический коэффициент и коэффициент активности в растворах тростникового сахара при 25°

m	a_w	φ	γ	m	a_w	φ	γ
0,1	0,99819	1,008	1,017	1,6	0,96740	1,150	1,335
0,2	0,99634	1,017	1,034	1,8	0,96280	1,169	1,387
0,3	0,99448	1,024	1,051	2,0	0,95807	1,189	1,442
0,4	0,99258	1,033	1,068	2,5	0,94569	1,240	1,590
0,5	0,99067	1,041	1,085	3,0	0,93276	1,288	1,751
0,6	0,98872	1,050	1,105	3,5	0,91933	1,334	1,924
0,7	0,98672	1,060	1,125	4,0	0,90567	1,375	2,101
0,8	0,98472	1,068	1,144	4,5	0,8917	1,414	2,310
0,9	0,98267	1,079	1,165	5,0	0,8776	1,450	2,481
1,0	0,98059	1,088	1,188	5,5	0,8634	1,482	2,680
1,2	0,97634	1,108	1,233	6,0	0,8493	1,511	2,878
1,4	0,97193	1,129	1,283				

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.7

Моляльный коэффициент активности солей при температуре замерзания раствора

m	$LiCl$	$LiBr$	$LiNO_3$	$LiClO_3$	$LiClO_4$	$LiHCO_2$	$LiC_2H_3O_2$	$NaCl$	$NaBr$	$NaNO_3$	$NaClO_3$
0,001	0,964	0,967	0,967	0,967	0,968	0,967	0,967	0,967	0,968	0,967	0,967
0,002	0,950	0,955	0,955	0,955	0,956	0,954	0,954	0,955	0,957	0,954	0,954
0,005	0,924	0,934	0,932	0,932	0,933	0,935	0,931	0,932	0,937	0,931	0,930
0,01	0,899	0,891	0,910	0,911	0,915	0,907	0,908	0,909	0,917	0,906	0,905
0,02	0,870	0,886	0,882	0,884	0,890	0,876	0,878	0,880	0,891	0,874	0,873
0,05	0,826	0,847	0,839	0,843	0,853	0,827	0,832	0,831	0,847	0,818	0,819
0,1	0,791	0,817	0,804	0,810	0,825	0,784	0,794	0,787	0,808	0,765	0,769
0,2	0,760	0,793	0,772	0,782	0,805	0,739	0,758	0,740	0,765	0,701	0,711
0,3	0,748	0,787	0,758	0,771	0,804	0,714	0,742	0,712	0,741	0,659	0,673
0,4	0,744	0,788	0,752	0,768	0,810	0,697	0,733	0,693	0,726	0,627	0,645
0,5	0,745	0,795	0,751	0,769	0,821	0,686	0,729	0,678	0,714	0,601	0,621
0,6	0,748	0,805	0,752	0,773	0,835	0,677	0,728	0,666	0,705	0,578	0,602
0,7	0,755	0,818	0,755	0,780	0,852	0,672	0,730	0,657	0,699	0,559	0,585
0,8	0,763	0,832	0,760	0,788	0,871	0,667	0,732	0,650	0,695	0,542	0,569
0,9	0,773	0,849	0,766	0,798	0,891	0,663	0,736	0,643	0,691	0,526	0,556
1,0	0,784	0,867	0,772	0,809	0,913	0,660	0,742	0,639	0,688	0,512	0,544
1,1	0,797	0,886	0,780	0,820	0,936	0,658	0,749	0,634	0,686	0,499	0,534
Ссылка на литературу	1	1	2	3	3	4	4	1	1	2	3

Продолжение прилож. 8.7

m	$NaClO_4$	$NaHCO_2$	$NaC_2H_3O_2$	KCl	KBr	KNO_3	$KClO_3$	$KClO_4$	$KHCO_2$	$KC_2H_3O_2$	NH_4Cl
0,001	0,967	0,967	0,967	0,967	0,967	0,966	0,968	0,965	0,967	0,967	0,961
0,002	0,953	0,954	0,954	0,954	0,954	0,953	0,956	0,951	0,955	0,955	0,944
0,005	0,929	0,932	0,932	0,930	0,931	0,927	0,933	0,923	0,933	0,932	0,911
0,01	0,904	0,909	0,910	0,905	0,906	0,899	0,908	0,893	0,911	0,910	0,880
0,02	0,873	0,880	0,882	0,874	0,876	0,862	0,874	0,852	0,882	0,882	0,845
0,05	0,821	0,833	0,841	0,821	0,824	0,794	0,810	—	0,837	0,841	0,790
0,1	0,773	0,792	0,808	0,773	0,778	0,726	0,745	—	0,796	0,810	0,742
0,2	0,720	0,748	0,778	0,720	0,726	0,642	0,665	—	0,755	0,783	0,689
0,3	0,686	0,722	0,766	0,687	0,694	0,584	—	—	0,732	0,774	0,658
0,4	0,662	0,704	0,760	0,663	0,670	0,540	—	—	0,717	0,772	0,636
0,5	0,640	0,691	0,759	0,645	0,652	0,504	—	—	0,707	0,775	0,619
0,6	0,623	0,681	0,760	0,630	0,638	0,473	—	—	0,699	0,781	0,606
0,7	0,609	0,673	0,762	0,618	0,625	0,446	—	—	0,693	0,788	0,596
0,8	0,597	0,666	0,766	0,607	0,615	0,423	—	—	0,689	0,797	0,587
0,9	0,586	0,661	0,774	0,597	0,606	0,403	—	—	0,686	0,808	0,579
1,0	0,576	0,656	0,781	0,589	0,598	0,393	—	—	0,684	0,819	0,572
1,1	0,567	0,653	0,789	0,594	0,590	—	—	—	0,680	0,831	0,567
Ссылка на литературу	3	4	4	1	1	2	3	3	4	4	5

Продолжение прилож. 8.7

m	NH_4Br	NH_4J	NH_4NO_3	CH_3NH_3Cl	$(CH_3)_2NH_2Cl$	$(CH_3)_3NHCl$	$Mg(ClO_4)_2$	$Ca(ClO_4)_2$	$Sr(ClO_4)_2$	$Ba(ClO_4)_2$
0,001	0,964	0,962	0,959	0,961	0,959	0,955	0,901	0,900	0,900	0,897
0,002	0,936	0,946	0,942	0,943	0,941	0,932	0,869	0,869	0,871	0,864
0,005	0,901	0,917	0,912	0,909	0,904	0,888	0,814	0,814	0,815	0,805
0,01	0,870	0,889	0,882	0,877	0,869	0,842	0,764	0,763	0,763	0,751
0,02	0,834	0,856	0,844	0,838	0,827	0,789	0,707	0,706	0,706	0,689
0,05	0,780	0,804	0,783	0,778	0,762	0,715	0,633	0,633	0,630	0,602
0,1	0,733	0,760	0,726	0,729	0,708	0,661	0,587	0,587	0,580	0,541
0,2	0,683	0,711	0,660	0,677	0,654	0,606	0,567	0,554	0,543	0,489
0,3	0,653	0,683	0,616	0,649	0,622	0,572	0,575	0,551	0,526	0,463
0,4	0,633	0,662	0,584	0,627	0,601	0,550	0,598	0,561	0,534	0,449
0,5	0,617	0,646	0,557	0,611	0,584	0,533	0,630	0,579	0,542	0,441
0,6	0,605	0,634	0,534	0,599	0,571	0,520	0,668	0,603	0,555	0,438
0,7	0,593	0,623	0,515	0,590	0,563	0,509	0,713	0,633	0,572	0,437
0,8	0,586	0,615	0,497	0,581	0,553	0,499	0,767	0,668	0,594	0,438
0,9	0,578	0,607	0,482	0,575	0,546	0,492	0,828	0,710	0,619	0,442
1,0	0,572	0,600	0,467	0,569	0,542	0,486	0,898	0,763	0,648	0,449
1,1	0,566	0,594	0,454	—	—	—	—	—	—	—
Ссылка на литературу	5	5	5	6	5	6	7	7	7	7

1. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., **55**, 4355 (1933).
2. Scatchard G., Prentiss S. S., Jones P. T., J. Am. chem. Soc., **54**, 2690 (1932).
3. Scatchard G., Prentiss S. S., Jones P. T., J. Am. chem. Soc., **56**, 805 (1934).
4. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., **56**, 807 (1934).
5. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., **54**, 2696 (1932).
6. Jones J. H., Spuhler F. J., Felsing W A., J. Am. chem. Soc., **64**, 965 (1942).
7. Nicholson D. E., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **72**, 4469 (1950); **73**, 3520 (1951).

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.8

Осмотический коэффициент и коэффициент активности хлористого натрия и бромистого калия между 60 и 100° из измерений повышения точки кипения растворов

Таблица 1

Хлористый натрий [1]

m	Моляльный осмотический коэффициент					Моляльный коэффициент активности				
	60°	70°	80°	90°	100°	60°	70°	80°	90°	100°
0,05	0,940	0,939	0,938	0,936	0,935	0,811	0,807	0,803	0,799	0,794
0,1	0,929	0,927	0,926	0,924	0,923	0,766	0,762	0,757	0,752	0,746
0,2	0,921	0,919	0,918	0,916	0,914	0,721	0,717	0,711	0,705	0,698
0,3	0,919	0,917	0,916	0,914	0,911	0,697	0,691	0,686	0,679	0,672
0,4	0,921	0,919	0,917	0,915	0,912	0,682	0,676	0,671	0,663	0,655
0,5	0,923	0,921	0,920	0,917	0,915	0,672	0,667	0,660	0,653	0,644
0,6	0,927	0,925	0,923	0,921	0,918	0,665	0,659	0,653	0,645	0,636
0,7	0,931	0,928	0,927	0,924	0,921	0,661	0,654	0,648	0,640	0,631
0,8	0,935	0,934	0,931	0,929	0,926	0,657	0,651	0,644	0,636	0,627
1,0	0,944	0,942	0,940	0,937	0,935	0,655	0,648	0,641	0,632	0,622
1,5	0,968	0,968	0,966	0,963	0,960	0,662	0,656	0,646	0,638	0,629
2,0	0,999	0,998	0,995	0,991	0,986	0,683	0,672	0,663	0,651	0,641
2,5	1,031	1,029	1,026	1,022	1,016	0,707	0,697	0,685	0,674	0,659
3,0	1,061	1,059	1,057	1,053	1,048	0,736	0,724	0,709	0,700	0,687
3,5	1,092	1,090	1,086	1,082	1,077	0,771	0,758	0,742	0,730	0,716
4,0	1,130	1,127	1,120	1,113	1,105	0,811	0,794	0,777	0,763	0,746

Таблица 2

Бромистый калий [2]

m	Моляльный осмотический коэффициент					Моляльный коэффициент активности				
	60°	70°	80°	90°	100°	60°	70°	80°	90°	100°
0,1	0,924	0,922	0,922	0,920	0,920	0,759	0,756	0,752	0,748	0,744
0,2	0,913	0,912	0,912	0,911	0,910	0,711	0,708	0,704	0,699	0,695
0,3	0,909	0,909	0,909	0,908	0,907	0,684	0,681	0,677	0,673	0,668
0,4	0,908	0,908	0,908	0,907	0,906	0,666	0,663	0,660	0,655	0,650
0,5	0,909	0,909	0,909	0,908	0,906	0,653	0,649	0,647	0,643	0,637
0,6	0,911	0,911	0,910	0,909	0,908	0,644	0,641	0,638	0,633	0,628
0,8	0,915	0,915	0,914	0,914	0,912	0,632	0,628	0,625	0,620	0,615
1,0	0,920	0,920	0,920	0,920	0,919	0,623	0,621	0,618	0,613	0,607
1,5	0,936	0,937	0,937	0,937	0,936	0,615	0,613	0,611	0,606	0,600
2,0	0,953	0,955	0,956	0,955	0,955	0,616	0,615	0,613	0,608	0,602
2,5	0,971	0,973	0,974	0,974	0,973	0,622	0,622	0,620	0,615	0,609
3,0	0,988	0,991	0,992	0,992	0,992	0,631	0,631	0,629	0,625	0,619
3,5	1,005	1,008	1,010	1,010	1,010	0,642	0,642	0,641	0,637	0,630
4,0	1,022	1,026	1,028	1,028	1,028	0,654	0,655	0,654	0,650	0,644

1. Smith R. P., J. Am. chem. Soc., **61**, 500 (1939); Smith R. P., Hirtle D. S., J. Am. chem. Soc., **61**, 1123 (1939).
2. Johnson G. C., Smith R. P., J. Am. chem. Soc., **63**, 1351 (1941).

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.9

Осмотический коэффициент электролитов при концентрациях до 0,1 м при разных температурах

Таблица 1

Моляльный коэффициент активности при 25°

m	HCl	HBr	HJ	TlCl	H_2SO_4	$LaCl_3$
0,001	0,966	0,966	0,966	0,962	0,830	0,790
0,002	0,952	0,952	0,953	0,946	0,757	0,729
0,005	0,929	0,930	0,931	0,912	0,639	0,636
0,01	0,905	0,906	0,908	0,876	0,544	0,560
0,02	0,876	0,879	0,882	—	0,453	0,483
0,05	0,830	0,838	0,845	—	0,340	0,388
Ссылка на литературу	1	2	3	4	5	6

$\sqrt{m}$	φ_{NaCl}				γ_{NaCl}			
	15°	25°	35°	45°	15°	25°	35°	45°
0,04	—	—	—	—	0,9576	0,9570	0,9563	0,9554
0,08	0,9740	0,9737	0,9732	0,9727	0,9211	0,9198	0,9185	0,9171
0,12	—	—	—	—	0,8892	0,8878	0,8859	0,8839
0,16	0,9552	0,9548	0,9541	0,9532	0,8614	0,8598	0,8576	0,8551
0,20	—	—	—	—	0,8368	0,8352	0,8327	0,8297
0,24	0,9416	0,9414	0,9406	0,9395	0,8147	0,8134	0,8108	0,8074
0,28	—	—	—	—	0,7956	0,7940	0,7914	0,7876
0,32	0,9319	0,9320	0,9312	0,9298	0,7782	0,7768	0,7741	0,7702
Ссылка на литературу	7				8			

Продолжение прилож. 8.9

$\sqrt{m}$	φ_{KCl}				γ_{KCl}			
	15°	25°	35°	45°	15°	25°	35°	45°
0,04	—	—	—	—	0,9572	0,9568	0,9561	0,9552
0,08	0,9736	0,9733	0,9728	0,9723	0,9202	0,9192	0,9177	0,9162
0,12	—	—	—	—	0,8876	0,8861	0,8843	0,8823
0,16	0,9538	0,9533	0,9526	0,9517	0,8588	0,8570	0,8549	0,8523
0,20	—	—	—	—	0,8329	0,8312	0,8285	0,8259
0,24	0,9385	0,9381	0,9372	0,9362	0,8097	0,8078	0,8052	0,8021
0,28	—	—	—	—	0,7887	0,7869	0,7840	0,7807
0,32	0,9266	0,9264	0,9255	0,9243	0,7697	0,7679	0,7649	0,7617
Ссылка на литературу	8				8			

$\sqrt{m}$	φ_{CaCl_2}			γ_{CaCl_2}		
	15°	25°	35°	15°	25°	35°
0,04	0,9545	0,9538	0,9530	0,8660	0,8640	0,8618
0,08	0,9215	0,9203	0,9188	0,7700	0,7667	0,7631
0,12	0,8975	0,8960	0,8940	0,6986	0,6947	0,6901
0,16	0,8805	0,8788	0,8763	0,6443	0,6397	0,6346
0,20	0,8687	0,8669	0,8640	0,6021	0,5974	0,5914
0,24	0,8612	0,8594	0,8560	0,5689	0,5642	0,5546
0,28	0,8571	0,8554	0,8514	0,5424	0,5377	0,5305
Ссылка на литературу	9			9		

Продолжение прилож. 8.9

Логарифм коэффициента активности многих галогенидов редкоземельных элементов до концентрации 0,03 *м* может быть выражен уравнением $3{,}745\sqrt{c}/(1+0{,}8049\cdot 10^8 a\sqrt{c})$ со следующими значениями *a* [10]:

Таблица 2

Соль	10^8 *a, см*	Соль	10^3 *a, см*
$LaCl_3$	5,75	$LaBr_3$	6,20
$CeCl_3$	5,75	—	—
$PrCl_3$	5,73	$PrBr_3$	6,10
$NdCl_3$	5,92	$NdBr_3$	6,06
$SmCl_3$	5,63	—	—
$EuCl_3$	5,60	—	—
$GdCl_3$	5,63	$GdBr_3$	5,72
—	—	$HoBr_3$	6,42
$ErCl_3$	5,65	$ErBr_3$	5,90
$YbCl_3$	5,65	—	—

1. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **55**, 2179 (1933); Robinson R. A., Harned H. S., Chem. Rev., **28**, 419 (1941).
2. Harned H. S., Keston A. S., Donelson J. G., J. Am. chem. Soc., **58**, 989 (1936).
3. Экстраполировано по данным Харнеда и Робинсона [Harned H. S., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **37**, 302 (1941)].
4. Cowperthwaite J. A., La Mer V. K., Barksdale J., J. Am. Chem. Soc., **56**, 544 (1934).
5. Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. chem. Soc., **57**, 27 (1935).
6. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **72**, 3680 (1950).
   В работе имеются также данные для HCl, NaCl, KCl и $CaCl_2$.
7. Janz G. J., Gordon A. R., J. Am. chem Soc., **65**, 218 (1943).
8. Hornibrook W. J., Janz G. J., Gordon A R., J. Am. chem. Soc, **64**, 513 (1942).
9. McLeod H. G., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **68**, 58 (1946).
10. Spedding F. H., Porter P. E., Wright J. M., J. Am. chem. Soc., **74**, 2781 (1952); Spedding F. H., Yaffe I. S., J. Am. chem. Soc., **74**, 4751 (1952).

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.10

Таблица 1

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	HCl	HBr	HJ	$HClO_4$	HNO_3	LiOH	LiCl	LiBr	LiJ
0,1	0,943	0,948	0,953	0,947	0,940	0,894	0,939	0,943	0,952
0,2	0,945	0,954	0,969	0,951	0,935	0,889	0,939	0,944	0,966
0,3	0,952	0,964	0,984	0,958	0,936	0,881	0,945	0,952	0,980
0,4	0,963	0,978	1,001	0,966	0,940	0,874	0,954	0,960	0,995
0,5	0,974	0,993	1,019	0,976	0,944	0,870	0,963	0,970	1,008
0,6	0,986	1,007	1,038	0,988	0,950	0,865	0,973	0,981	1,022
0,7	0,998	1,023	1,057	1,000	0,957	0,862	0,984	0,993	1,034
0,8	1,011	1,038	1,075	1,013	0,964	0,860	0,995	1,007	1,049
0,9	1,025	1,054	1,094	1,026	0,971	0,858	1,006	1,021	1,063
1,0	1,039	1,072	1,113	1,041	0,979	0,857	1,018	1,035	1,080
1,2	1,067	1,111	1,153	1,072	0,994	0,861	1,041	1,067	1,111
1,4	1,096	1,147	1,193	1,106	1,009	0,864	1,066	1,098	1,143
1,6	1,126	1,184	1,233	1,141	1,025	0,868	1,091	1,130	1,176
1,8	1,157	1,222	1,273	1,175	1,042	0,871	1,116	1,163	1,212
2,0	1,188	1,261	1,315	1,210	1,060	0,874	1,142	1,196	1,250
2,5	1,266	1,365	1,424	1,305	1,106	0,881	1,212	1,276	1,351
3,0	1,348	1,475	1,535	1,406	1,154	0,885	1,286	1,364	1,467
3,5	1,431	—	—	1,511	—	0,888	1,366	1,467	—
4,0	1,517	—	—	1,622	—	0,891	1,449	1,578	—
4,5	1,598	—	—	1,738	—	—	1,533	1,687	—
5,0	1,680	—	—	1,860	—	—	1,619	1,793	—
5,5	1,763	—	—	1,981	—	—	1,705	1,891	—
6,0	1,845	—	—	2,106	—	—	1,791	1,989	—

Продолжение табл. 1

m	$LiClO_4$	$LiNO_3$	$LiC_2H_3O_2$	LiTol [a]	NaOH	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	$NaClO_3$	$NaClO_4$	$NaBrO_3$
0,1	0,951	0,938	0,935	0,928	0,925	0,924	0,932	0,934	0,938	0,927	0,930	0,918
0,2	0,959	0,935	0,928	0,917	0,925	0,908	0,925	0,928	0,936	0,913	0,920	0,896
0,3	0,971	0,940	0,929	0,912	0,929	0,898	0,922	0,928	0,939	0,904	0,915	0,883
0,4	0,985	0,946	0,931	0,908	0,933	0,891	0,920	0,929	0,945	0,897	0,912	0,873
0,5	0,999	0,954	0,935	0,906	0,937	0,886	0,921	0,933	0,952	0,892	0,910	0,865
0,6	1,013	0,962	0,940	0,906	0,941	0,882	0,923	0,937	0,959	0,888	0,909	0,857
0,7	1,027	0,970	0,945	0,905	0,945	0,879	0,926	0,942	0,967	0,885	0,910	0,851
0,8	1,043	0,978	0,951	0,905	0,949	0,876	0,929	0,947	0,975	0,883	0,911	0,845
0,9	1,058	0,987	0,956	0,905	0,953	0,874	0,932	0,953	0,983	0,882	0,912	0,839
1,0	1,072	0,997	0,962	0,905	0,958	0,872	0,936	0,958	0,991	0,880	0,913	0,833
1,2	1,104	1,015	0,975	0,904	0,969	—	0,943	1,969	1,007	0,878	0,916	0,824
1,4	1,137	1,033	0,988	0,901	0,980	—	0,951	0,983	1,025	0,876	0,920	0,815
1,6	1,170	1,052	1,001	0,899	0,991	—	0,962	0,997	1,043	0,874	0,925	0,808
1,8	1,204	1,070	1,014	0,894	1,002	—	0,972	1,012	1,061	0,875	0,930	0,804
2,0	1,238	1,088	1,027	0,893	1,015	—	0,983	1,028	1,079	0,876	0,934	0,800
2,5	1,328	1,134	1,061	0,899	1,054	—	1,013	1,067	1,129	0,879	0,947	0,792
3,0	1,419	1,181	1,093	0,912	1,094	—	1,045	1,107	1,188	0,881	0,960	—
3,5	1,512	1,227	1,123	0,930	1,139	—	1,080	1,150	1,243	0,886	0,975	—
4,0	1,595	1,270	1,153	0,951	1,195	—	1,116	1,199	—	—	0,991	—
4,5	—	1,312	—	0,972	1,255	—	1,153	—	—	—	1,008	—
5,0	—	1,352	—	—	1,314	—	1,192	—	—	—	1,025	—
5,5	—	1,387	—	—	1,374	—	1,231	—	—	—	1,042	—
6,0	—	1,420	—	—	1,434	—	1,271	—	—	—	1,060	—

[a] Tol — *n*-толуолсульфонат.

Таблица 2

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	$NaNO_3$	Формиат натрия	Ацетат натрия	Пропионат натрия	Бутират натрия	Валерат натрия	Капронат натрия	Гептилат натрия	Каприлат натрия	Пеларгонат натрия	Кислый капринат натрия	Кислый малонат натрия	Кислый сукцинат натрия	Кислый адипат натрия
0,1	0,921	0,931	0,940	0,944	0,944	0,944	0,946	0,946	0,947	—	—	0,923	0,924	0,931
0,2	0,902	0,924	0,939	0,947	0,949	0,951	0,952	0,953	0,955	—	—	0,907	0,910	0,921
0,3	0,890	0,922	0,945	0,955	0,961	0,963	0,964	0,966	0,968	0,812	—	0,896	0,898	0,917
0,4	0,881	0,923	0,951	0,965	0,975	0,983	0,984	0,978	0,960	0,607	0,448	0,888	0,892	0,914
0,5	0,873	0,925	0,959	0,975	0,991	0,998	0,999	0,987	0,882	0,521	0,370	0,880	0,888	0,912
0,6	0,867	0,927	0,967	0,986	1,009	1,013	1,017	0,986	0,802	0,458	0,326	0,876	0,885	0,911
0,7	0,862	0,929	0,977	0,997	1,027	1,028	1,034	0,982	0,722	0,416	0,293	0,872	0,882	0,911
0,8	0,858	0,932	0,986	1,008	1,043	1,042	1,046	0,958	0,644	0,385	0,270	0,869	0,880	—
0,9	0,854	0,936	0,994	1,020	1,060	1,057	1,052	0,892	0,568	0,362	0,251	0,866	0,879	—
1,0	0,851	0,939	1,002	1,032	1,076	1,071	1,054	0,833	0,535	0,343	0,235	0,863	0,878	—
1,2	0,845	0,945	1,018	1,058	1,106	1,101	1,050	0,740	0,486	0,316	0,230	0,860	0,880	—
1,4	0,839	0,951	1,038	1,083	1,132	1,126	1,033	0,683	0,448	0,304	0,231	0,858	0,878	—
1,6	0,835	0,957	1,057	1,107	1,157	1,142	1,000	0,635	0,420	0,300	0,234	0,857	0,880	—
1,8	0,830	0,964	1,074	1,131	1,182	1,152	0,960	0,596	0,394	0,298	0,236	0,856	0,883	—
2,0	0,826	0,970	1,092	1,151	1,203	1,159	0,925	0,562	0,386	0,296	—	0,856	0,887	—
2,5	0,817	0,988	1,137	1,205	1,241	1,124	0,827	0,505	0,387	0,289	—	0,855	0,895	—
3,0	0,810	1,005	1,181	1,252	1,272	1,065	0,770	0,492	0,394	—	—	0,855	0,907	—
3,5	0,804	1,022	1,223	—	1,297	0,980	0,746	0,495	—	—	—	0,855	0,917	—
4,0	0,797	—	—	—	—	—	0,745	0,502	—	—	—	0,856	0,929	—
4,5	0,792	—	—	—	—	—	0,761	0,511	—	—	—	0,857	0,942	—
5,0	0,788	—	—	—	—	—	—	0,523	—	—	—	0,858	0,958	—
5,5	0,787	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	0,788	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 2

m	NaTol	NaCNS	NaH_2PO_4	KOH	KF	KCl	KBr	KJ	$KClO_3$	$KBrO_3$	KNO_3	Ацетат калия
0,1	0,924	0,937	0,911	0,933	0,930	0,927	0,928	0,932	0,913	0,910	0,906	0,943
0,2	0,907	0,934	0,884	0,930	0,919	0,913	0,916	0,922	0,887	0,881	0,873	0,944
0,3	0,897	0,935	0,864	0,934	0,915	0,906	0,910	0,918	0,867	0,858	0,851	0,951
0,4	0,887	0,938	0,847	0,941	0,914	0,902	0,906	0,917	0,849	0,837	0,833	0,958
0,5	0,880	0,943	0,832	0,951	0,915	0,899	0,904	0,917	0,832	0,816	0,817	0,968
0,6	0,874	0,948	0,819	0,960	0,916	0,898	0,904	0,918	0,816	—	0,802	0,977
0,7	0,867	0,953	0,808	0,970	0,919	0,897	0,904	0,919	0,802	—	0,790	0,987
0,8	0,861	0,958	0,798	0,982	0,923	0,897	0,905	0,922	—	—	0,778	0,997
0,9	0,855	0,963	0,789	0,992	0,926	0,897	0,906	0,924	—	—	0,767	1,007
1,0	0,849	0,969	0,780	1,002	0,931	0,897	0,907	0,926	—	—	0,756	1,017
1,2	0,837	0,979	0,765	1,025	0,941	0,899	0,910	0,931	—	—	0,736	1,038
1,4	0,824	0,990	0,751	1,050	0,951	0,901	0,914	0,937	—	—	0,718	1,060
1,6	0,811	1,002	0,739	1,075	0,962	0,904	0,917	0,943	—	—	0,700	1,081
1,8	0,799	1,014	0,729	1,099	0,973	0,908	0,922	0,950	—	—	0,684	1,103
2,0	0,787	1,025	0,721	1,124	0,984	0,912	0,927	0,957	—	—	0,669	1,123
2,5	0,763	1,055	0,705	1,183	1,014	0,924	0,941	0,974	—	—	0,631	1,177
3,0	0,748	1,086	0,696	1,248	1,048	0,937	0,955	0,990	—	—	0,602	1,228
3,5	0,738	1,118	0,691	1,317	1,084	0,950	0,969	1,006	—	—	0,577	1,274
4,0	0,733	1,150	0,691	1,387	1,124	0,965	0,984	1,021	—	—	—	—
4,5	—	—	0,694	1,459	—	0,980	1,000	1,032	—	—	—	—
5,0	—	—	0,699	1,524	—	—	1,015	—	—	—	—	—
5,5	—	—	0,706	1,594	—	—	1,028	—	—	—	—	—
6,0	—	—	0,713	1,661	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	Кислый малонат калия	Кислый сукцинат калия	Кислый адипат калия	KTol	KCNS	KH_2PO_4	NH_4Cl	NH_4NO_3	RbCl	RbBr	RbJ
0,1	0,920	0,922	0,928	0,921	0,926	0,901	0,927	0,911	0,923	0,922	0,921
0,2	0,903	0,904	0,917	0,901	0,911	0,868	0,913	0,890	0,907	0,905	0,904
0,3	0,891	0,892	0,909	0,886	0,904	0,843	0,906	0,876	0,898	0,897	0,896
0,4	0,877	0,882	0,904	0,873	0,900	0,823	0,901	0,864	0,893	0,892	0,890
0,5	0,866	0,875	0,900	0,860	0,897	0,805	0,899	0,855	0,889	0,888	0,886
0,6	0,856	0,870	0,899	0,847	0,896	0,789	0,897	0,847	0,887	0,886	0,884
0,7	0,847	0,867	0,898	0,834	0,895	0,773	0,896	0,840	0,886	0,884	0,881
0,8	0,840	0,862	0,898	0,822	0,895	0,760	0,896	0,834	0,886	0,882	0,880
0,9	0,835	0,859	0,898	0,809	0,894	0,747	0,896	0,829	0,885	0,881	0,879
1,0	0,829	0,856	0,899	0,798	0,894	0,736	0,897	0,823	0,885	0,881	0,878
1,2	0,820	0,851	—	0,775	0,893	0,716	0,898	0,813	0,886	0,880	0,878
1,4	0,811	0,848	—	0,751	0,892	0,698	0,900	0,803	0,888	0,881	0,878
1,6	0,805	0,846	—	0,732	0,892	0,683	0,903	0,793	0,890	0,882	0,880
1,8	0,802	0,845	—	0,715	0,893	0,669	0,906	0,785	0,893	0,884	0,882
2,0	0,799	0,845	—	0,700	0,894	—	0,909	0,776	0,896	0,887	0,886
2,5	0,792	0,848	—	0,664	0,898	—	0,918	0,758	0,905	0,893	0,893
3,0	0,785	0,854	—	0,637	0,903	—	0,926	0,743	0,916	0,899	0,901
3,5	0,778	0,865	—	0,615	0,908	—	0,936	0,728	0,928	0,907	0,911
4,0	0,771	0,870	—	—	0,912	—	0,945	0,715	0,941	0,916	0,921
4,5	0,764	0,876	—	—	0,917	—	0,953	0,702	0,952	0,924	0,931
5,0	0,757	—	—	—	0,921	—	0,958	0,690	0,966	0,934	0,940
5,5	—	—	—	—	—	—	0,963	0,679	—	—	—
6,0	—	—	—	—	—	—	0,969	0,670	—	—	—

Продолжение табл. 3

m	$RbNO_3$	Ацетат рубидия	$CsOH$	$CsCl$	$CsBr$	CsJ	$CsNO_3$	Ацетат цезия	$AgNO_3$	$TlClO_4$	$TlNO_3$	Ацетат таллия
0,1	0,903	0,943	0,954	0,917	0,917	0,916	0,902	0,945	0,903	0,900	0,881	0,913
0,2	0,871	0,945	0,903	0,897	0,896	0,895	0,869	0,947	0,870	0,867	0,883	0,891
0,3	0,847	0,952	0,889	0,885	0,882	0,880	0,842	0,954	0,847	0,842	0,800	0,876
0,4	0,826	0,961	0,952	0,875	0,873	0,870	0,820	0,964	0,827	0,821	0,775	0,865
0,5	0,809	0,971	0,962	0,869	0,865	0,863	0,802	0,975	0,811	0,804	—	0,855
0,6	0,794	0,981	0,972	0,864	0,861	0,858	0,787	0,986	0,795	—	—	0,849
0,7	0,781	0,992	0,984	0,861	0,857	0,855	0,774	0,996	0,779	—	—	0,843
0,8	0,768	1,002	0,994	0,859	0,854	0,852	0,761	1,006	0,766	—	—	0,838
0,9	0,756	1,013	1,004	0,858	0,852	0,849	0,748	1,016	0,754	—	—	0,833
1,0	0,745	1,023	1,014	0,857	0,850	0,846	0,736	1,026	0,742	—	—	0,829
1,2	0,725	1,046	—	0,856	0,849	0,842	0,715	1,049	0,720	—	—	0,823
1,4	0,706	1,068	—	0,856	0,848	0,839	0,695	1,072	0,699	—	—	0,818
1,6	0,689	1,091	—	0,857	0,848	0,836	—	1,095	0,680	—	—	0,814
1,8	0,673	1,114	—	0,859	0,850	0,834	—	1,119	0,662	—	—	0,810
2,0	0,656	1,137	—	0,864	0,852	0,832	—	1,142	0,646	—	—	0,807
2,5	0,620	1,192	—	0,871	0,859	0,827	—	1,196	0,609	—	—	0,801
3,0	0,588	1,248	—	0,880	0,866	0,822	—	1,251	0,576	—	—	0,796
3,5	0,561	1,302	—	0,891	0,874	—	—	1,306	0,550	—	—	0,789
4,0	0,538	—	—	0,901	0,884	—	—	—	0,523	—	—	0,783
4,5	0,516	—	—	0,913	0,892	—	—	—	0,502	—	—	0,777
5,0	—	—	—	0,923	0,901	—	—	—	0,483	—	—	0,772
5,5	—	—	—	0,934	—	—	—	—	0,467	—	—	0,766
6,0	—	—	—	0,945	—	—	—	—	0,452	—	—	0,760

Таблица 4

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgJ_2	$Mg(ClO_4)_2$	$Mg(NO_3)_2$	Ацетат магния	$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaJ_2	$Ca(ClO_4)_2$
0,1	0,861	0,874	0,892	0,898	0,857	0,797	0,854	0,863	0,880	0,883
0,2	0,877	0,898	0,921	0,935	0,869	0,793	0,862	0,878	0,906	0,911
0,3	0,895	0,928	0,957	0,974	0,890	0,795	0,876	0,900	0,935	0,942
0,4	0,919	0,963	0,998	1,016	0,914	0,800	0,894	0,927	0,969	0,976
0,5	0,947	1,004	1,044	1,062	0,940	0,807	0,917	0,958	1,008	1,014
0,6	0,976	1,042	1,090	1,108	0,967	0,816	0,940	0,990	1,044	1,051
0,7	1,004	1,082	1,139	1,158	0,991	0,826	0,963	1,022	1,083	1,089
0,8	1,036	1,127	1,192	1,211	1,017	0,838	0,988	1,057	1,128	1,131
0,9	1,071	1,172	1,249	1,267	1,046	0,850	1,017	1,093	1,173	1,175
1,0	1,108	1,218	1,306	1,323	1,074	0,861	1,046	1,131	1,217	1,219
1,2	1,184	1,314	1,421	1,437	1,134	0,886	1,107	1,207	1,310	1,310
1,4	1,264	1,410	1,537	1,558	1,192	0,910	1,171	1,286	1,407	1,405
1,6	1,347	1,510	1,660	1,683	1,251	0,935	1,237	1,370	1,504	1,503
1,8	1,434	1,610	1,784	1,815	1,311	0,961	1,305	1,455	1,605	1,605
2,0	1,523	1,715	1,912	1,945	1,372	0,987	1,376	1,547	1,710	1,710
2,5	1,762	1,999	2,25	2,306	1,535	1,049	1,568	1,790	—	1,992
3,0	2,010	2,29	2,60	2,667	1,710	1,109	1,779	2,048	—	2,261
3,5	2,264	2,59	2,96	3,036	1,878	1,159	1,981	2,297	—	2,521
4,0	2,251	2,89	3,34	3,397	2,043	1,207	2,182	2,584	—	2,769
4,5	2,783	3,19	3,72	—	2,209	—	2,383	2,908	—	3,005
5,0	3,048	3,50	4.11	—	2,376	—	2,574	3,239	—	3,233
5,5	—	—	—	—	—	—	2,743	3,564	—	3,454
6,0	—	—	—	—	—	—	2,891	3,880	—	3,655

Продолжение табл. 4

m	$Ca(NO_4)_2$	$SrCl_2$	$SrBr_2$	SrJ_2	$Sr(ClO_4)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$BaCl_2$	$BaBr_2$	BaJ_2	$Ba(ClO_4)_2$
0,1	0,827	0,850	0,859	0,876	0,864	0,816	0,843	0,851	0,869	0,857
0,2	0,819	0,854	0,871	0,899	0,886	0,796	0,837	0,857	0,891	0,868
0,3	0,818	0,864	0,888	0,925	0,915	0,785	0,843	0,869	0,918	0,884
0,4	0,821	0,880	0,908	0,955	0,947	0,778	0,853	0,884	0,949	0,905
0,5	0,825	0,899	0,932	0,987	0,982	0,773	0,864	0,906	0,985	0,929
0,6	0,831	0,918	0,957	1,021	1,107	0,769	0,877	0,926	1,017	0,954
0,7	0,837	0,937	0,983	1,056	1,052	0,765	0,890	0,945	1,050	0,977
0,8	0,843	0,959	1,011	1,095	1,090	0,762	0,904	0,965	1,085	1,000
0,9	0,850	0,983	1,042	1,136	1,130	0,760	0,918	0,989	1,122	1,024
1,0	0,859	1,009	1,074	1,177	1,170	0,757	0,934	1,013	1,159	1,046
1,2	0,879	1,061	1,142	1,264	1,249	0,754	0,976	1,063	1,231	1,094
1,4	0,898	1,116	1,210	1,352	1,329	0,754	1,002	1,112	1,308	1,141
1,6	0,917	1,173	1,284	1,443	1,413	0,754	1,034	1,162	1,388	1,188
1,8	0,934	1,232	1,360	1,540	1,492	0,755	1,065	1,212	1,470	1,233
2,0	0,953	1,292	1,440	1,641	1,577	0,758	—	1,263	1,599	1,279
2,5	1,001	1,454	—	—	1,789	0,768	—	—	—	1,394
3,0	1,051	1,631	—	—	2,008	0,783	—	—	—	1,509
3,5	1,103	1,802	—	—	2,196	0,800	—	—	—	1,619
4,0	1,157	1,966	—	—	2,372	0,818	—	—	—	1,713
4,5	1,210	—	—	—	2,538	—	—	—	—	1,791
5,0	1,263	—	—	—	2,693	—	—	—	—	1,862
5,5	1,313	—	—	—	2,834	—	—	—	—	1,945
6,0	1,361	—	—	—	2,962	—	—	—	—	—

Таблица 5

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	$Ba(NO_3)_2$	Ацетат бария	$MnCl_2$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$CoBr_2$	CoJ_2	$Co(NO_3)_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$Cu(NO_3)_2$
0,1	0,771	0,800	0,853	0,854	0,857	0,871	0,89	0,854	0,857	0,845	0,847
0,2	0,724	0,807	0,859	0,863	0,869	0,894	0,92	0,861	0,868	0,843	0,849
0,3	0,687	0,817	0,872	0,877	0,886	0,922	0,96	0,875	0,885	0,848	0,860
0,4	0,659	0,828	0,889	0,896	0,907	0,955	1,00	0,892	0,907	0,860	0,875
0,5	—	0,841	0,908	0,920	0,932	0,992	1,05	0,914	0,934	0,876	0,895
0,6	—	0,849	0,929	0,943	0,959	1,029	1,10	0,936	0,960	0,892	0,914
0,7	—	0,857	0,950	0,968	0,982	1,068	1,15	0,958	0,987	0,908	0,934
0,8	—	0,864	0,971	0,994	1,011	1,109	1,21	0,981	1,016	0,922	0,955
0,9	—	0,869	0,995	1,024	1,043	1,152	1,26	1,007	1,048	0,938	0,978
1,0	—	0,873	1,022	1,055	1,075	1,196	1,32	1,033	1,082	0,952	1,001
1,2	—	0,881	1,072	1,117	1,141	1,286	1,43	1,087	1,150	0,978	1,046
1,4	—	0,884	1,124	1,180	1,208	1,382	1,54	1,143	1,221	1,000	1,087
1,6	—	0,885	1,173	1,244	1,274	1,482	1,65	1,199	1,293	1,022	1,131
1,8	—	0,884	1,221	1,307	1,339	1,580	1,78	1,258	1,366	1,043	1,177
2,0	—	0,878	1,264	1,371	1,404	1,678	1,90	1,317	1,442	1,062	1,224
2,5	—	0,856	1,366	—	1,564	1,921	2,24	1,468	1,633	1,100	1,339
3,0	—	0,832	1,454	—	1,711	2,149	2,56	1,620	1,816	1,131	1,480
3,5	—	0,804	1,528	—	1,821	2,358	2,87	1,769	1,969	1,160	1,610
4,0	—	—	1,584	—	1,896	2,564	3,17	1,913	2,100	1,183	1,732
4,5	—	—	1,634	—	—	2,737	3,41	2,053	2,202	1,201	1,841
5,0	—	—	1,671	—	—	2,880	3,59	2,196	2,292	1,219	1,940
5,5	—	—	1,704	—	—	2,990	3,63	2,323	—	—	2,035
6,0	—	—	1,735	—	—	—	3,61	—	—	—	2,125

Продолжение табл. 5

m	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	ZnJ_2	$Zn(ClO_4)_2$	$Zn(NO_3)_2$	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2	$Cd(NO_3)_2$	$Pb(ClO_4)_2$
0,1	0,847	0,869	0,893	0,893	0,862	0,622	0,592	0,416	0,850	0,858
0,2	0,845	0,886	0,924	0,928	0,873	0,571	0,533	0,390	0,852	0,870
0,3	0,842	0,911	0,957	0,966	0,890	0,542	0,502	0,371	0,861	0,886
0,4	0,838	0,937	0,994	1,010	0,909	0,522	0,480	0,365	0,873	0,907
0,5	0,833	0,962	1,038	1,056	0,934	0,506	0,466	0,366	0,888	0,930
0,6	0,829	0,984	1,083	1,105	0,958	0,492	0,455	0,370	0,903	0,954
0,7	0,824	1,002	1,124	1,157	0,982	0,481	0,449	0,376	0,917	0,976
0,8	0,817	1,018	1,163	1,212	1,009	0,473	0,445	0,383	0,931	1,002
0,9	0,810	1,032	1,194	1,269	1,037	0,465	0,441	0,388	0,946	1,031
1,0	0,805	1,039	1,220	1,328	1,064	0,458	0,439	0,394	0,962	1,060
1,2	0,792	1,047	1,260	1,450	1,120	0,448	0,439	0,405	0,995	1,118
1,4	0,782	1,049	1,283	1,578	1,180	0,440	0,444	0,419	1,025	1,179
1,6	0,781	1,047	1,291	1,708	1,238	0,435	0,449	0,436	1,057	1,240
1,8	0,785	1,043	1,292	1,843	1,296	0,431	0,455	0,451	1,085	1,301
2,0	0,792	1,042	1,282	1,986	1,355	0,428	0,462	0,463	1,114	1,363
2,5	0,820	1,048	1,262	2,358	1,510	0,430	0,483	0,507	1,182	1,521
3,0	0,858	1,066	1,262	2,739	1,664	0,434	0,504	—	—	1,693
3,5	0,903	1,100	1,278	3,117	1,814	0,442	0,527	—	—	1,853
4,0	0,955	1,143	1,297	3,494	1,957	0,454	0,548	—	—	1,999
4,5	1,022	1,195	1,335	—	2,098	0,466	—	—	—	2,137
5,0	1,091	1,253	1,381	—	2,235	0,482	—	—	—	2,271
5,5	1,160	1,314	1,436	—	2,366	0,497	—	—	—	2,399
6,0	1,229	1,379	1,487	—	2,489	0,514	—	—	—	2,516

Таблица 6

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	$Pb(NO_3)_2$	UO_2Cl_2	$UO_2(ClO_4)_2$	$UO_2(NO_3)_2$	Li_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2CrO_4	$Na_2S_2O_3$
0,1	0,746	0,870	0,921	0,875	0,818	0,793	0,814	0,805
0,2	0,692	0,890	0,972	0,899	0,792	0,753	0,788	0,774
0,3	0,656	0,914	1,028	0,928	0,780	0,725	0,769	0,753
0,4	0,628	0,942	1,089	0,960	0,775	0,705	0,759	0,741
0,5	0,606	0,975	1,152	0,996	0,772	0,690	0,751	0,731
0,6	0,588	1,005	1,216	1,031	0,773	0,678	0,747	0,724
0,7	0,572	1,034	1,284	1,067	0,775	0,667	0,743	0,719
0,8	0,558	1,066	1,356	1,105	0,778	0,658	0,740	0,713
0,9	0,545	1,097	1,430	1,143	0,782	0,650	0,738	0,709
1,0	0,533	1,128	1,507	1,182	0,787	0,642	0,737	0,707
1,2	0,511	1,188	1,661	1,258	0,800	0,631	0,737	0,707
1,4	0,494	1,247	1,823	1,330	0,815	0,625	0,743	0,713
1,6	0,481	1,303	1,990	1,398	0,832	0,621	0,751	0,719
1,8	0,472	1,356	2,165	1,466	0,847	0,620	0,763	0,728
2,0	0,465	1,406	2,354	1,532	0,867	0,621	0,780	0,739
2,5	—	1,530	2,818	1,673	0,923	0,635	0,838	0,779
3,0	—	1,655	3,284	1,764	0,984	0,661	0,905	0,829
3,5	—	—	3,721	1,807	—	0,696	0,992	0,890
4,0	—	—	4,152	1,809	—	0,740	1,100	—
4,5	—	—	4,561	1,790	—	—	—	—
5,0	—	—	4,907	1,765	—	—	—	—
5,5	—	—	5,220	1,753	—	—	—	—
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 6

m	Фумарат натрия	Малеат натрия	K_2SO_4	K_2CrO_4	$K_2Cr_2O_7$	$(NH_4)_2SO_4$	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
0,1	0,812	0,770	0,779	0,805	0,868	0,767	0,799	0,804
0,2	0,801	0,744	0,742	0,774	0,813	0,731	0,764	0,772
0,3	0,797	0,731	0,721	0,753	0,779	0,707	0,740	0,751
0,4	0,797	0,726	0,703	0,741	0,753	0,690	0,724	0,739
0,5	0,803	0,726	0,691	0,733	0,735	0,677	0,714	0,731
0,6	0,816	0,729	0,679	0,727	—	0,667	0,705	0,725
0,7	0,827	0,733	0,670	0,722	—	0,658	0,698	0,721
0,8	0,841	0,738	—	0,718	—	0,652	0,691	0,717
0,9	0,855	0,742	—	0,714	—	0,646	0,686	0,714
1,0	0,870	0,747	—	0,711	—	0,640	0,681	0,712
1,2	0,894	0,760	—	0,709	—	0,632	0,677	0,711
1,4	0,920	0,773	—	0,711	—	0,628	0,677	0,713
1,6	0,949	0,788	—	0,716	—	0,624	0,679	0,716
1,8	0,972	0,804	—	0,722	—	0,623	0,684	0,722
2,0	0,993	0,820	—	0,730	—	0,623	—	—
2,5	—	0,863	—	0,757	—	0,626	—	—
3,0	—	0,910	—	0,794	—	0,635	—	—
3,5	—	—	—	0,830	—	0,647	—	—
4,0	—	—	—	—	—	0,660	—	—
4,5	—	—	—	—	—	0,673	—	—
5,0	—	—	—	—	—	0,686	—	—
5,5	—	—	—	—	—	0,699	—	—
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 7

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	$BeSO_4$	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$NiSO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	UO_2SO_4	$AlCl_3$	$ScCl_3$
0,1	0,582	0,606	0,587	0,581	0,561	0,590	0,565	0,529	0,819	0,797
0,2	0,560	0,562	0,538	0,533	0,515	0,533	0,513	0,488	0,841	0,827
0,3	0,544	0,540	0,516	0,508	0,494	0,506	0,490	0,463	0,889	0,868
0,4	0,536	0,529	0,501	0,488	0,478	0,492	0,476	0,460	0,947	0,917
0,5	0,535	0,522	0,490	0,475	0,469	0,483	0,466	0,462	1,008	0,969
0,6	0,540	0,518	0,481	0,465	0,462	0,476	0,458	0,465	1,074	1,027
0,7	0,548	0,517	0,475	0,458	0,458	0,473	0,452	0,470	1,145	1,090
0,8	0,555	0,518	0,472	0,456	0,457	0,473	0,450	0,477	1,220	1,156
0,9	0,565	0,520	0,472	0,456	0,458	0,474	0,449	0,485	1,299	1,222
1,0	0,580	0,525	0,475	0,459	0,461	0,478	0,452	0,495	1,382	1,291
1,2	0,608	0,542	0,485	0,472	0,473	0,489	0,461	0,517	1,560	1,430
1,4	0,640	0,567	0,504	0,492	0,491	0,508	0,476	0,542	1,749	1,572
1,6	0,676	0,597	0,527	0,517	—	0,533	0,496	0,571	1,951	1,718
1,8	0,715	0,630	0,556	0,551	—	0,566	0,522	0,600	2,175	1,869
2,0	0,757	0,666	0,588	0,589	—	0,602	0,551	0,628	—	—
2,5	0,889	0,780	0,677	0,708	—	0,717	0,632	0,710	—	—
3,0	1,019	0,992	0,782	—	—	0,861	0,726	0,792	—	—
3,5	1,171	—	0,909	—	—	1,033	0,832	0,873	—	—
4,0	1,327	—	1,048	—	—	—	—	0,951	—	—
4,5	—	—	—	—	—	—	—	1,025	—	—
5,0	—	—	—	—	—	—	—	1,092	—	—
5,5	—	—	—	—	—	—	—	1,150	—	—
6,0	—	—	—	—	—	—	—	1,198	—	—

Продолжение табл. 7

m	$CrCl_3$	YCl_3	$LaCl_3$	$CeCl_3$	$PrCl_3$	$NdCl_3$	$SmCl_3$	$EuCl_3$	$Cr(NO_3)_3$
0,1	0,811	0,789	0,788	0,782	0,784	0,783	0,789	0,794	0,795
0,2	0,833	0,810	0,800	0,805	0,801	0,801	0,809	0,812	0,818
0,3	0,875	0,847	0,833	0,835	0,830	0,833	0,841	0,842	0,860
0,4	0,926	0,892	0,871	0,872	0,866	0,871	0,879	0,882	0,906
0,5	0,983	0,939	0,912	0,914	0,905	0,913	0,921	0,926	0,953
0,6	1,045	0,989	0,955	0,955	0,945	0,954	0,964	0,971	1,003
0,7	1,111	1,042	0,998	1,007	0,996	1,006	1,019	1,027	1,055
0,8	1,181	1,100	1,052	1,057	1,046	1,056	1,074	1,082	1,111
0,9	1,250	1,161	1,102	1,107	1,100	1,110	1,128	1,137	1,168
1,0	1,319	1,223	1,154	1,158	1,154	1,165	1,186	1,193	1,227
1,2	1,443	1,354	1,266	1,264	1,271	1,283	1,302	1,310	1,343
1,4	—	1,491	1,384	1,387	1,388	1,404	1,427	1,438	1,456
1,6	—	1,631	1,502	1,504	1,507	1,527	1,554	1,570	—
1,8	—	1,780	1,623	1,638	1,631	1,656	1,686	1,707	—
2,0	—	1,940	1,748	1,777	1,759	1,789	1,824	1,853	—
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 8

Осмотический коэффициент электролитов при 25°

m	$K_3Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$	$Al_2(SO_4)_3$	$Cr_2(SO_4)_3$	$Th(NO_3)_4$
0,1	0,727	0,595	0,420	0,414	0,675
0,2	0,695	0,556	0,390	0,401	0,685
0,3	0,682	0,535	0,391	0,412	0,705
0,4	0,678	0,518	0,421	0,437	0,734
0,5	0,676	0,506	0,477	0,473	0,770
0,6	0,676	0,498	0,545	0,524	0,807
0,7	0,679	0,494	0,625	0,585	0,846
0,8	0,685	0,494	0,718	0,657	0,885
0,9	0,694	0,501	0,809	0,740	0,925
1,0	0,705	—	0,922	0,832	0,965
1,2	0,727	—	—	1,031	1,044
1,4	0,750	—	—	—	1,120
1,6	—	—	—	—	1,192
1,8	—	—	—	—	1,259
2,0	—	—	—	—	1,325
2,5	—	—	—	—	1,455
3,0	—	—	—	—	1,546
3,5	—	—	—	—	1,616
4,0	—	—	—	—	1,659
4,5	—	—	—	—	1,688
5,0	—	—	—	—	1,706

Таблица 9

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	HCl	HBr	HJ	$HClO_4$	HNO_3	$LiOH$	$LiCl$	$LiBr$	LiJ	$LiClO_4$	$LiNO_3$
0,1	0,796	0,805	0,818	0,803	0,791	0,718	0,790	0,796	0,815	0,812	0,788
0,2	0,767	0,782	0,807	0,778	0,754	0,663	0,757	0,766	0,802	0,794	0,752
0,3	0,756	0,777	0,811	0,768	0,735	0,628	0,744	0,756	0,804	0,792	0,736
0,4	0,755	0,781	0,823	0,766	0,725	0,603	0,740	0,752	0,813	0,798	0,728
0,5	0,757	0,789	0,839	0,769	0,720	0,583	0,739	0,753	0,824	0,808	0,726
0,6	0,763	0,801	0,860	0,776	0,717	0,566	0,743	0,758	0,838	0,820	0,727
0,7	0,772	0,815	0,883	0,785	0,717	0,553	0,748	0,767	0,852	0,834	0,729
0,8	0,783	0,832	0,908	0,795	0,718	0,541	0,755	0,777	0,870	0,852	0,733
0,9	0,795	0,850	0,935	0,808	0,721	0,532	0,764	0,789	0,888	0,869	0,737
1,0	0,809	0,871	0,963	0,823	0,724	0,523	0,774	0,803	0,910	0,887	0,743
1,2	0,840	0,917	1,027	0,858	0,734	0,512	0,796	0,837	0,955	0,931	0,757
1,4	0,876	0,969	1,098	0,900	0,745	0,503	0,823	0,874	1,007	0,979	0,774
1,6	0,916	1,029	1,175	0,947	0,758	0,496	0,853	0,917	1,063	1,034	0,792
1,8	0,960	1,094	1,260	0,998	0,775	0,489	0,885	0,964	1,127	1,093	0,812
2,0	1,009	1,168	1,356	1,055	0,793	0,485	0,921	1,015	1,198	1,158	0,835
2,5	1,147	1,389	1,641	1,227	0,846	0,475	1,026	1,161	1,418	1,350	0,896
3,0	1,316	1,674	2,015	1,448	0,909	0,467	1,156	1,341	1,715	1,582	0,966
3,5	1,518	—	—	1,726	—	0,460	1,317	1,584	—	1,866	1,044
4,0	1,762	—	—	2,08	—	0,454	1,510	1,897	—	2,18	1,125
4,5	2,04	—	—	2,53	—	—	1,741	2,28	—	—	1,215
5,0	2,38	—	—	3,11	—	—	2,02	2,74	—	—	1,310
5,5	2,77	—	—	3,83	—	—	2,34	3,27	—	—	1,407
6,0	3,22	—	—	4,76	—	—	2,72	3,92	—	—	1,506

Таблица 10

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	Ацетат лития	LiTol	NaOH	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	$NaClO_3$	$NaClO_4$	$NaBrO_3$	$NaNO_3$	Формиат натрия	Ацетат натрия	Пропионат натрия
0,1	0,784	0,772	0,764	0,765	0,778	0,782	0,787	0,772	0,775	0,758	0,762	0,778	0,791	0,800
0,2	0,742	0,723	0,725	0,710	0,735	0,741	0,751	0,720	0,729	0,696	0,703	0,734	0,757	0,772
0,3	0,721	0,695	0,706	0,676	0,710	0,719	0,735	0,688	0,701	0,657	0,666	0,710	0,744	0,763
0,4	0,709	0,674	0,695	0,651	0,693	0,704	0,727	0,664	0,683	0,628	0,638	0,696	0,737	0,762
0,5	0,700	0,659	0,688	0,632	0,681	0,697	0,723	0,645	0,668	0,605	0,617	0,685	0,735	0,764
0,6	0,691	0,647	0,683	0,616	0,673	0,692	0,723	0,630	0,656	0,585	0,599	0,676	0,736	0,769
0,7	0,689	0,638	0,680	0,603	0,667	0,689	0,724	0,617	0,648	0,569	0,583	0,671	0,740	0,777
0,8	0,688	0,630	0,677	0,592	0,662	0,687	0,727	0,606	0,641	0,554	0,570	0,667	0,745	0,787
0,9	0,688	0,623	0,676	0,582	0,659	0,687	0,731	0,597	0,635	0,541	0,558	0,664	0,752	0,797
1,0	0,689	0,617	0,677	0,573	0,657	0,687	0,736	0,589	0,629	0,528	0,548	0,661	0,757	0,808
1,2	0,693	0,605	0,679	—	0,654	0,692	0,747	0,575	0,622	0,507	0,530	0,658	0,769	0,833
1,4	0,700	0,595	0,684	—	0,655	0,699	0,763	0,563	0,616	0,489	0,514	0,657	0,789	0,864
1,6	0,709	0,586	0,690	—	0,657	0,706	0,780	0,553	0,613	0,473	0,501	0,656	0,809	0,897
1,8	0,719	0,575	0,698	—	0,662	0,718	0,799	0,545	0,611	0,461	0,489	0,657	0,829	0,932
2,0	0,729	0,568	0,707	—	0,668	0,731	0,820	0,538	0,609	0,450	0,478	0,658	0,851	0,966
2,5	0,762	0,558	0,741	—	0,688	0,768	0,883	0,525	0,609	0,426	0,455	0,667	0,914	1,061
3,0	0,798	0,556	0,782	—	0,714	0,812	0,963	0,515	0,611	—	0,437	0,678	0,982	1,160
3,5	0,837	0,559	0,833	—	0,746	0,865	1,053	0,508	0,617	—	0,422	0,691	1,057	—
4,0	0,877	0,566	0,901	—	0,783	0,929	—	—	0,626	—	0,408	—	—	—
4,5	—	0,575	0,982	—	0,826	—	—	—	0,637	—	0,396	—	—	—
5,0	—	—	1,074	—	0,874	—	—	—	0,649	—	0,386	—	—	—
5,5	—	—	1,178	—	0,928	—	—	—	0,662	—	0,378	—	—	—
6,0	—	—	1,296	—	0,986	—	—	—	0,677	—	0,371	—	—	—

Продолжение табл. 10

m	Бутират натрия	Валерат натрия	Капронат натрия	Гептилат натрия	Каприлат натрия	Пеларгонат натрия	Кислый капринат натрия	Кислый малонат натрия	Кислый сукцинат натрия	Кислый адипат натрия	NaTol	NaCNS	NaH_2PO_4
0,1	0,800	0,800	0,803	0,803	—	—	—	0,764	0,765	0,776	0,765	0,787	0,744
0,2	0,774	0,776	0,779	0,780	—	—	—	0,709	0,712	0,730	0,709	0,750	0,675
0,3	0,769	0,771	0,775	0,777	—	—	—	0,674	0,677	0,703	0,674	0,731	0,629
0,4	0,774	0,780	0,783	0,780	—	—	—	0,647	0,653	0,683	0,648	0,720	0,593
0,5	0,782	0,790	0,794	0,783	0,693	0,390	0,285	0,626	0,635	0,670	0,627	0,715	0,563
0,6	0,795	0,805	0,810	0,781	0,621	0,335	0,244	0,609	0,618	0,658	0,609	0,712	0,539
0,7	0,812	0,817	0,826	0,775	0,553	0,295	0,212	0,595	0,607	0,650	0,593	0,710	0,517
0,8	0,830	0,835	0,841	0,754	0,491	0,264	0,184	0,582	0,596	—	0,579	0,710	0,499
0,9	0,848	0,852	0,851	0,700	0,434	0,239	0,169	0,572	0,586	—	0,566	0,711	0,483
1,0	0,868	0,868	0,858	0,650	0,401	0,219	0,147	0,563	0,579	—	0,554	0,712	0,468
1,2	0,908	0,907	0,865	0,562	0,349	0,189	0,120	0,546	0,565	—	0,532	0,716	0,442
1,4	0,952	0,945	0,855	0,512	0,309	0,168	0,107	0,533	0,556	—	0,511	0,723	0,420
1,6	0,992	0,984	0,830	0,468	0,279	0,152	0,097	0,523	0,548	—	0,493	0,730	0,401
1,8	1,036	1,012	0,799	0,430	0,253	0,140	0,089	0,514	0,543	—	0,476	0,737	0,385
2,0	1,083	1,030	0,763	0,398	0,236	0 130	—	0,507	0,538	—	0,460	0,744	0,371
2,5	1,182	1,027	0,673	0,340	0,206	0,126	—	0,490	0,529	—	0,427	0,779	0,343
3,0	1,278	0,982	0,612	0,306	0,185	—	—	0,477	0,526	—	0,402	0,814	0,320
3,5	1,368	0,901	0,576	0,284	—	—	—	0,467	0,524	—	0,383	0,854	0,305
4,0	—	—	0,556	0,267	—	—	—	0,458	0,525	—	0,368	0,897	0,293
4,5	—	—	0,542	0,255	—	—	—	0,451	0,528	—	—	—	0,283
5,0	—	—	—	0,245	—	—	—	0,445	0,534	—	—	—	0,276
5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,270
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,265

Таблица 11

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	KOH	KF	KCl	KBr	KJ	$KClO_3$	$KBrO_3$	KNO_3	Ацетат калия	Кислый малонат калия	Кислый сукцинат калия	Кислый адипат калия	KTol	KCNS
0,1	0,776	0,775	0,770	0,772	0,778	0,749	0,745	0,739	0,796	0,759	0,762	0,772	0,762	0,769
0,2	0,739	0,727	0,718	0,722	0,733	0,681	0,674	0,663	0,766	0,702	0,705	0,724	0,702	0,716
0,3	0,721	0,700	0,688	0,693	0,707	0,635	0,625	0,614	0,754	0,665	0,668	0,693	0,662	0,685
0,4	0,713	0,682	0,666	0,673	0,689	0,599	0,585	0,576	0,750	0,634	0,640	0,669	0,632	0,663
0,5	0,712	0,670	0,649	0,657	0,676	0,568	0,552	0,545	0,751	0,610	0,619	0,654	0,605	0,646
0,6	0,712	0,661	0,637	0,646	0,667	0,541	—	0,519	0,754	0,588	0,602	0,642	0,582	0,633
0,7	0,715	0,654	0,626	0,636	0,660	0,518	—	0,496	0,759	0,570	0,588	0,631	0,560	0,623
0,8	0,721	0,650	0,618	0,629	0,654	—	—	0,476	0,766	0,554	0,575	0,622	0,541	0,614
0,9	0,728	0,646	0,610	0,622	0,649	—	—	0,459	0,774	0,541	0,564	0,615	0,523	0,606
1,0	0,735	0,645	0,604	0,617	0,645	—	—	0,443	0,783	0,528	0,553	0,609	0,506	0,599
1,2	0,754	0,643	0,593	0,608	0,640	—	—	0,414	0,803	0,507	0,536	—	0,476	0,587
1,4	0,778	0,644	0,586	0,602	0,637	—	—	0,390	0,827	0,488	0,521	—	0,448	0,577
1,6	0,804	0,647	0,580	0,598	0,636	—	—	0,369	0,854	0,472	0,510	—	0,424	0,569
1,8	0,832	0,652	0,576	0,595	0,636	—	—	0,350	0,881	0,460	0,501	—	0,404	0,562
2,0	0,863	0,658	0,573	0,593	0,637	—	—	0,333	0,910	0,450	0,493	—	0,386	0,556
2,5	0,947	0,678	0,569	0,593	0,644	—	—	0,297	0,995	0,427	0,478	—	0,347	0,546
3,0	1,051	0,705	0,569	0,595	0,652	—	—	0,269	1,086	0,408	0,468	—	0,317	0,538
3,5	1,181	0,738	0,572	0,600	0,662	—	—	0,246	1,181	0,392	0,463	—	0,292	0,533
4,0	1,314	0,779	0,577	0,608	0,673	—	—	—	—	0,377	0,457	—	—	0,529
4,5	1,49	—	0,583	0,616	0,683	—	—	—	—	0,365	0,453	—	—	0,526
5,0	1,67	—	—	0,626	—	—	—	—	—	0,353	—	—	—	0,524
5,5	1,90	—	—	0,636	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	2,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 11

m	KH_2PO_4	NH_4Cl	NH_4NO_3	RbCl	RbBr	RbJ	$RbNO_3$	Ацетат рубидия	CsOH	CsCl	CsBr	CsJ	$CsNO_3$	Ацетат цезия
0,1	0,731	0,770	0,740	0,764	0,763	0,762	0,734	0,796	0,809	0,756	0,754	0,754	0,733	0,799
0,2	0,653	0,718	0,677	0,709	0,706	0,705	0,658	0,767	0,774	0,694	0,694	0,692	0,655	0,771
0,3	0,602	0,687	0,636	0,675	0,673	0,671	0,606	0,756	0,757	0,656	0,654	0,651	0,602	0,761
0,4	0,561	0,665	0,606	0,652	0,650	0,647	0,565	0,753	0,752	0,628	0,626	0,621	0,561	0,759
0,5	0,529	0,649	0,582	0,634	0,632	0,629	0,534	0,755	0,752	0,606	0,603	0,599	0,528	0,762
0,6	0,501	0,636	0,562	0,620	0,617	0,614	0,508	0,759	0,755	0,589	0,586	0,581	0,501	0,768
0,7	0,477	0,625	0,545	0,608	0,605	0,602	0,485	0,766	0,761	0,575	0,571	0,567	0,478	0,776
0,8	0,456	0,617	0,530	0,599	0,595	0,591	0,465	0,773	0,767	0,563	0,558	0,554	0,458	0,783
0,9	0,438	0,609	0,516	0,590	0,586	0,583	0,446	0,782	0,775	0,553	0,547	0,543	0,439	0,792
1,0	0,421	0,603	0,504	0,583	0,578	0,575	0,430	0,792	0,785	0,544	0,538	0,533	0,422	0,802
1,2	0,393	0,592	0,483	0,572	0,565	0,562	0,402	0,815	—	0,529	0,523	0,516	0,393	0,826
1,4	0,369	0,584	0,464	0,563	0,556	0,551	0,377	0,840	—	0,518	0,510	0,501	0,368	0,853
1,6	0,348	0,578	0,447	0,556	0,547	0,544	0,356	0,869	—	0,509	0,500	0,489	—	0,883
1,8	0,332	0,574	0,433	0,551	0,541	0,537	0,338	0,900	—	0,501	0,493	0,479	—	0,916
2,0	—	0,570	0,419	0,546	0,536	0,533	0,321	0,933	—	0,496	0,486	0,470	—	0,950
2,5	—	0,564	0,391	0,539	0,526	0,524	0,285	1,023	—	0,485	0,474	0,450	—	1,041
3,0	—	0,561	0,368	0,536	0,520	0,518	0,257	1,126	—	0,479	0,465	0,434	—	1,145
3,5	—	0,560	0,348	0,536	0,516	0,516	0,234	1,240	—	0,475	0,460	—	—	1,263
4,0	—	0,560	0,331	0,538	0,514	0,515	0,216	—	—	0,474	0,457	—	—	—
4,5	—	0,561	0,316	0,541	0,514	0,516	0,200	—	—	0,474	0,455	—	—	—
5,0	—	0,562	0,302	0,546	0,515	0,517	—	—	—	0,475	0,453	—	—	—
5,5	—	0,563	0,290	—	—	—	—	—	—	0,477	—	—	—	—
6,0	—	0,564	0,279	—	—	—	—	—	—	0,480	—	—	—	—

Таблица 12

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	$AgNO_3$	$TlClO_4$	$TlNO_3$	Ацетат таллия
0,1	0,734	0,730	0,702	0,750
0,2	0,657	0,652	0,606	0,686
0,3	0,606	0,599	0,545	0,644
0,4	0,567	0,559	0,500	0,614
0,5	0,536	0,527	—	0,589
0,6	0,509	—	—	0,570
0,7	0,485	—	—	0,553
0,8	0,464	—	—	0,539
0,9	0,446	—	—	0,526
1,0	0,429	—	—	0,515
1,2	0,399	—	—	0,496
1,4	0,374	—	—	0,480
1,6	0,352	—	—	0,466
1,8	0,333	—	—	0,454
2,0	0,316	—	—	0,444
2,5	0,280	—	—	0,422
3,0	0,252	—	—	0,405
3,5	0,229	—	—	0,389
4,0	0,210	—	—	0,376
4,5	0,194	—	—	0,364
5,0	0,181	—	—	0,354
5,5	0,169	—	—	0,344
6,0	0,159	—	—	0,335

Таблица 13

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgJ_2	$Mg(ClO_4)_2$	$Mg(NO_3)_2$	Ацетат магния	$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaJ_2	$Ca(ClO_4)_2$	$Ca(NO_3)_2$
0,1	0,528	0,542	0,571	0,577	0,522	0,459	0,518	0,532	0,552	0,557	0,488
0,2	0,488	0,512	0,550	0,565	0,480	0,397	0,472	0,491	0,524	0,532	0,429
0,3	0,476	0,511	0,558	0,576	0,467	0,366	0,455	0,481	0,524	0,532	0,397
0,4	0,474	0,520	0,575	0,599	0,465	0,347	0,448	0,482	0,535	0,544	0,378
0,5	0,480	0,538	0,605	0,633	0,469	0,335	0,448	0,490	0,553	0,564	0,365
0,6	0,490	0,564	0,643	0,673	0,478	0,326	0,453	0,504	0,576	0,589	0,356
0,7	0,505	0,591	0,688	0,723	0,488	0,320	0,460	0,521	0,605	0,618	0,349
0,8	0,521	0,627	0,742	0,780	0,501	0,316	0,470	0,542	0,641	0,654	0,344
0,9	0,543	0,668	0,805	0,849	0,518	0,314	0,484	0,567	0,682	0,695	0,340
1,0	0,569	0,714	0,879	0,925	0,536	0,313	0,500	0,596	0,731	0,743	0,338
1,2	0,630	0,826	1,053	1,112	0,580	0,314	0,539	0,664	0,840	0,853	0,337
1,4	0,708	0,962	1,272	1,355	0,631	0,316	0,587	0,746	0,978	0,992	0,337
1,6	0,802	1,128	1,556	1,667	0,691	0,321	0,644	0,846	1,148	1,161	0,339
1,8	0,914	1,333	1,928	2,08	0,758	0,327	0,712	0,968	1,356	1,372	0,342
2,0	1,051	1,593	2,39	2,59	0,835	0,336	0,792	1,119	1,617	1,634	0,347
2,5	1,538	2,56	4,27	4,78	1,088	0,358	1,063	1,654	—	2,62	0,362
3,0	2,32	4,20	7,81	8,99	1,449	0,386	1,483	2,53	—	4,21	0,382
3,5	3,55	7,06	14,8	17,26	1,936	0,414	2,08	3,88	—	6,76	0,407
4,0	5,53	12,0	28,6	33,3	2,59	0,445	2,93	6,27	—	10,77	0,438
4,5	8,72	20,8	56,7	—	3,50	—	4,17	10,64	—	17,02	0,472
5,0	13,92	36,1	113	—	4,74	—	5,89	18,43	—	26,7	0,510
5,5	—	—	—	—	—	—	8,18	31,7	—	41,7	0,551
6,0	—	—	—	—	—	—	11,11	55,7	—	63,7	0,596

Продолжение табл. 13

m	$SrCl_2$	$SrBr_2$	SrJ_2	$Sr(ClO_4)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$BaCl_2$	$BaBr_2$	BaJ_2	$Ba(ClO_4)_2$	$Ba(NO_3)_2$	Ацетат бария
0,1	0,515	0,527	0,549	0,528	0,478	0,508	0,517	0,536	0,524	0,431	0,462
0,2	0,466	0,483	0,516	0,494	0,410	0,450	0,469	0,503	0,481	0,345	0,406
0,3	0,446	0,468	0,513	0,488	0,373	0,425	0,450	0,496	0,464	0,295	0,380
0,4	0,436	0,465	0,520	0,494	0,348	0,411	0,440	0,504	0,459	0,262	0,366
0,5	0,433	0,467	0,532	0,507	0,329	0,403	0,438	0,517	0,462	—	0,356
0,6	0,434	0,473	0,551	0,525	0,314	0,397	0,442	0,534	0,469	—	0,349
0,7	0,437	0,484	0,573	0,546	0,302	0,397	0,446	0,556	0,477	—	0,344
0,8	0,445	0,497	0,603	0,573	0,292	0,397	0,452	0,581	0,487	—	0,340
0,9	0,453	0,515	0,637	0,604	0,283	0,397	0,462	0,610	0,500	—	0,337
1,0	0,465	0,535	0,675	0,638	0,275	0,401	0,473	0,642	0,513	—	0,334
1,2	0,493	0,583	0,767	0,718	0,262	0,411	0,500	0,716	0,545	—	0,329
1,4	0,528	0,643	0,878	0,812	0,253	0,424	0,533	0,805	0,581	—	0,323
1,6	0,570	0,715	1,013	0,928	0,244	0,439	0,571	0,914	0,622	—	0,319
1,8	0,619	0,800	1,181	1,060	0,238	0,455	0,614	1,043	0,674	—	0,314
2,0	0,675	0,906	1,396	1,220	0,232	—	0,661	1,208	0,718	—	0,309
2,5	0,862	—	—	1,755	0,223	—	—	—	0,868	—	0,294
3,0	1,135	—	—	2,57	0,217	—	—	—	1,047	—	0,278
3,5	1,504	—	—	3,68	0,214	—	—	—	1,287	—	0,263
4,0	1,993	—	—	5,20	0,212	—	—	—	1,545	—	—
4,5	—	—	—	7,30	—	—	—	—	1,826	—	—
5,0	—	—	—	10,09	—	—	—	—	2,13	—	—
5,5	—	—	—	13,73	—	—	—	—	—	—	—
6,0	—	—	—	18,43	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 14

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	$MnCl_2$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$CoBr_2$	CoJ_2	$Co(NO_3)_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$Cu(NO_3)_2$	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	ZnJ_2
0,1	0,518	0,520	0,523	0,540	0,56	0,521	0,523	0,510	0,512	0,518	0,547	0,572
0,2	0,471	0,475	0,479	0,507	0,54	0,474	0,479	0,457	0,461	0,465	0,510	0,550
0,3	0,452	0,456	0,463	0,503	0,55	0,455	0,463	0,431	0,440	0,435	0,502	0,555
0,4	0,444	0,450	0,459	0,511	0,57	0,448	0,460	0,419	0,430	0,413	0,504	0,573
0,5	0,442	0,452	0,462	0,526	0,60	0,448	0,464	0,413	0,427	0,396	0,511	0,605
0,6	0,445	0,456	0,470	0,548	0,64	0,451	0,471	0,411	0,428	0,382	0,519	0,635
0,7	0,450	0,465	0,479	0,574	0,69	0,458	0,482	0,411	0,432	0,371	0,528	0,672
0,8	0,457	0,475	0,492	0,605	0,74	0,468	0,496	0,412	0,438	0,359	0,537	0,713
0,9	0,468	0,490	0,511	0,641	0,81	0,480	0,515	0,415	0,446	0,350	0,547	0,750
1,0	0,481	0,508	0,531	0,682	0,88	0,493	0,536	0,419	0,456	0,341	0,552	0,788
1,2	0,509	0,549	0,578	0,780	1,05	0,526	0,586	0,427	0,479	0,325	0,561	0,857
1,4	0,544	0,598	0,634	0,904	1,27	0,566	0,647	0,436	0,504	0,311	0,567	0,914
1,6	0,583	0,656	0,699	1,057	1,54	0,613	0,720	0,446	0,534	0,302	0,569	0,957
1,8	0,626	0,722	0,773	1,241	1,89	0,668	0,805	0,457	0,570	0,296	0,570	0,991
2,0	0,671	0,797	0,860	1,462	2,3	0,730	0,906	0,468	0,610	0,291	0,572	1,012
2,5	0,796	—	1,120	2,23	3,4	0,926	1,236	0,496	0,728	0,287	0,581	1,053
3,0	0,938	—	1,458	3,38	7,4	1,189	1,692	0,522	0,905	0,289	0,598	1,106
3,5	1,088	—	1,832	5,04	13,2	1,535	2,26	0,549	1,120	0,297	0,626	1,170
4,0	1,240	—	2,22	7,54	23	1,984	2,96	0,575	1,384	0,309	0,664	1,239
4,5	1,401	—	—	10,90	39	2,57	3,76	0,599	1,693	0,330	0,714	1,336
5,0	1,56	—	—	15,19	60	3,33	4,69	0,623	2,05	0,356	0,774	1,453
5,5	1,72	—	—	—	80	—	—	0,650	2,48	0,385	0,845	1,588
6,0	1,89	—	—	—	99	—	—	0,676	2,99	0,420	0,930	1,747

Продолжение табл. 14

m	$Zn(ClO_4)_2$	$Zn(NO_3)_2$	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2	$Cd(NO_3)_2$	$Pb(ClO_4)_2$	$Pb(NO_3)_2$	UO_2Cl_2	$UO_2(ClO_4)_2$	$UO_2(NO_3)_2$
0,1	0,568	0,530	0,2280	0,1900	0,1060	0,516	0,525	0,405	0,539	0,604	0,543
0,2	0,552	0,487	0,1638	0,132	0,0685	0,467	0,483	0,316	0,505	0,612	0,512
0,3	0,560	0,472	0,1329	0,105	0,0523	0,445	0,467	0,267	0,497	0,646	0,510
0,4	0,583	0,467	0,1139	0,089	0,0433	0,433	0,462	0,234	0,500	0,698	0,518
0,5	0,615	0,471	0,1006	0,0780	0,0376	0,428	0,465	0,210	0,512	0,762	0,534
0,6	0,655	0,478	0,0905	0,0699	0,0337	0,426	0,471	0,192	0,527	0,841	0,555
0,7	0,704	0,487	0,0827	0,0638	0,0307	0,426	0,479	0,176	0,544	0,935	0,578
0,8	0,763	0,499	0,0765	0,0591	0,0285	0,428	0,491	0,164	0,565	1,049	0,608
0,9	0,831	0,516	0,0713	0,0551	0,0267	0,431	0,506	0,154	0,589	1,183	0,641
1,0	0,909	0,533	0,0669	0,0518	0,0251	0,436	0,523	0,145	0,614	1,341	0,679
1,2	1,102	0,572	0,0599	0,0468	0,0228	0,449	0,563	0,130	0,671	1,741	0,761
1,4	1,356	0,623	0,0546	0,0431	0,0214	0,463	0,613	0,118	0,737	2,30	0,855
1,6	1,681	0,677	0,0504	0,0402	0,0199	0,481	0,669	0,109	0,808	3,06	0,943
1,8	2,11	0,741	0,0469	0,0380	0,0189	0,498	0,734	0,102	0,885	4,14	1,083
2,0	2,68	0,814	0,0441	0,0361	0,0180	0,518	0,809	0,095	0,968	5,70	1,218
2,5	5,04	1,045	0,0389	0,0328	0,0168	0,573	1,045	—	1,216	12,90	1,602
3,0	9,77	1,358	0,0352	0,0305	—	—	1,386	—	1,535	29,8	2,00
3,5	19,17	1,766	0,0325	0,0290	—	—	1,831	—	—	67,9	2,37
4,0	37,9	2,30	0,0306	0,0278	—	—	2,39	—	—	154,6	2,64
4,5	—	2,98	0,0291	—	—	—	3,22	—	—	345	2,85
5,0	—	3,86	0,0279	—	—	—	4,05	—	—	724	3,01
5,5	—	5,07	0,0270	—	—	—	5,23	—	—	1457	3,20
6,0	—	6,38	0,0263	—	—	—	6,67	—	—	—	—

Таблица 15

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	Li_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2CrO_4	$Na_2S_2O_3$	Фумарат натрия	Малеат натрия	K_2SO_4	K_2CrO_4	$(NH_4)_2SO_4$	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
0,1	0,478	0,452	0,479	0,466	0,468	0,427	0,436	0,466	0,423	0,460	0,464
0,2	0,406	0,371	0,407	0,390	0,405	0,352	0,356	0,390	0,343	0,382	0,390
0,3	0,369	0,325	0,364	0,347	0,372	0,312	0,313	0,347	0,300	0,338	0,345
0,4	0,344	0,294	0,337	0,319	0,350	0,287	0,283	0,320	0,270	0,308	0,317
0,5	0,326	0,270	0,317	0,298	0,337	0,270	0,261	0,298	0,248	0,285	0,297
0,6	0,313	0,252	0,301	0,282	0,330	0,260	0,243	0,282	0,231	0,269	0,279
0,7	0,303	0,237	0,289	0,267	0,325	0,248	0,229	0,269	0,218	0,254	0,267
0,8	0,295	0,225	0,278	0,256	0,322	0,241	—	0,259	0,206	0,243	0,256
0,9	0,288	0,213	0,269	0,247	0,321	0,234	—	0,248	0,198	0,233	0,247
1,0	0,283	0,204	0,261	0,239	0,321	0,229	—	0,240	0,189	0,224	0,240
1,2	0,277	0,1890	0,249	0,226	0,322	0,222	—	0,228	0,175	0,211	0,226
1,4	0,273	0,1774	0,240	0,218	0,325	0,217	—	0,219	0,165	0,200	0,218
1,6	0,271	0,1680	0,234	0,211	0,332	0,214	—	0,212	0,156	0,193	0,211
1,8	0,270	0,1605	0,231	0,206	0,338	0,213	—	0,205	0,149	0,186	0,205
2,0	0,269	0,1544	0,229	0,202	0,345	0,212	—	0,200	0,144	—	—
2,5	0,280	0,1441	0,232	0,199	—	0,213	—	0,194	0,132	—	—
3,0	0,294	0,1387	0,244	0,203	—	0,218	—	0,194	0,125	—	—
3,5	—	0,1367	0,263	0,211	—	—	—	0,195	0,119	—	—
4,0	—	0,1376	0,294	—	—	—	—	—	0,116	—	—

Таблица 16

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	$BeSO_4$	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$NiSO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	UO_2SO_4	$AlCl_3$	$ScCl_3$
0,1	(0,150)	(0,150)	(0,150)	(0,150)	(0,150)	(0,150)	(0,150)	(0,150)	(0,337)	(0,320)
0,2	0,109	0,107	0,105	0,105	0,104	0,104	0,103	0,102	0,305	0,288
0,3	0,0885	0,0874	0,0848	0,0848	0,0829	0,0835	0,0822	0,0807	0,302	0,282
0,4	0,0769	0,0756	0,0725	0,0713	0,0704	0,0714	0,0699	0,0689	0,313	0,287
0,5	0,0692	0,0675	0,0640	0,0627	0,0620	0,0630	0,0615	0,0611	0,331	0,298
0,6	0,0639	0,0616	0,0578	0,0562	0,0559	0,0569	0,0553	0,0566	0,356	0,316
0,7	0,0600	0,0571	0,0530	0,0515	0,0512	0,0523	0,0505	0,0515	0,388	0,339
0,8	0,0570	0,0536	0,0493	0,0478	0,0475	0,0487	0,0468	0,0483	0,429	0,369
0,9	0,0546	0,0508	0,0463	0,0448	0,0446	0,0458	0,0438	0,0458	0,479	0,405
1,0	0,0530	0,0485	0,0439	0,0425	0,0423	0,0435	0,0415	0,0439	0,539	0,443
1,2	0,0506	0,0453	0,0404	0,0390	0,0388	0,0401	0,0379	0,0409	0,701	0,544
1,4	0,0493	0,0434	0,0380	0,0368	0,0365	0,0378	0,0355	0,0391	0,936	0,677
1,6	0,0488	0,0423	0,0365	0,0353	—	0,0363	0,0338	0,0379	1,284	0,853
1,8	0,0490	0,0417	0,0356	0,0345	—	0,0356	0,0327	0,0372	1,819	1,089
2,0	0,0497	0,0417	0,0351	0,0343	—	0,0357	0,0321	0,0367	—	—
2,5	0,0538	0,0439	0,0349	0,0357	—	0,0367	0,0317	0,0370	—	—
3,0	0,0613	0,0492	0,0373	—	—	0,0408	0,0329	0,0383	—	—
3,5	0,0724	—	0,0413	—	—	0,0480	0,0356	0,0401	—	—
4,0	0,0875	—	0,0473	—	—	—	—	0,0433	—	—
4,5	—	—	—	—	—	—	—	0,0465	—	—
5,0	—	—	—	—	—	—	—	0,0500	—	—
5,5	—	—	—	—	—	—	—	0,0536	—	—
6,0	—	—	—	—	—	—	—	0,0571	—	—

Таблица 17

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	$CrCl_3$	YCl_3	$LaCl_3$	$CeCl_3$	$PrCl_3$	$NdCl_3$	$SmCl_3$	$EuCl_3$	$Cr(NO_3)_3$
0,1	(0,331)	(0,314)	(0,314)	(0,309)	(0,311)	(0,310)	(0,314)	(0,318)	(0,319)
0,2	0,298	0,278	0,274	0,273	0,273	0,272	0,278	0,282	0,285
0,3	0,294	0,269	0,263	0,261	0,260	0,261	0,267	0,270	0,279
0,4	0,300	0,271	0,261	0,260	0,258	0,259	0,266	0,270	0,281
0,5	0,314	0,278	0,266	0,264	0,262	0,264	0,271	0,276	0,291
0,6	0,335	0,291	0,274	0,272	0,268	0,272	0,280	0,286	0,304
0,7	0,362	0,307	0,285	0,286	0,281	0,284	0,296	0,303	0,322
0,8	0,397	0,329	0,302	0,302	0,297	0,301	0,314	0,322	0,344
0,9	0,436	0,355	0,321	0,320	0,316	0,321	0,336	0,345	0,371
1,0	0,481	0,385	0,342	0,342	0,338	0,344	0,362	0,371	0,401
1,2	0,584	0,462	0,398	0,395	0,395	0,403	0,424	0,436	0,474
1,4	—	0,566	0,470	0,469	0,467	0,480	0,509	0,525	0,565
1,6	—	0,701	0,561	0,559	0,558	0,577	0,616	0,641	—
1,8	—	0,884	0,677	0,684	0,675	0,704	0,756	0,792	—
2,0	—	1,136	0,825	0,847	0,825	0,867	0,940	0,995	—

Таблица 18

Коэффициент активности электролитов при 25°

m	$K_3Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$	$Al_2(SO_4)_3$	$Cr_2(SO_4)_3$	$Th(NO_3)_4$
0,1	(0,268)	(0,139)	(0,0350)	(0,0458)	0,279
0,2	0,212	0,0993	0,0225	0,0300	0,225
0,3	0,184	0,0808	0,0176	0,0238	0,203
0,4	0,167	0,0693	0,0153	0,0207	0,192
0,5	0,155	0,0614	0,0143	0,0190	0,189
0,6	0,146	0,0556	0,0140	0,0182	0,188
0,7	0,140	0,0512	0,0142	0,0181	0,191
0,8	0,135	0,0479	0,0149	0,0185	0,195
0,9	0,131	0,0454	0,0159	0,0194	0,201
1,0	0,128	—	0,0175	0,0208	0,207
1,2	0,124	—	—	0,0250	0,224
1,4	0,122	—	—	—	0,246
1,6	—	—	—	—	0,269
1,8	—	—	—	—	0,296
2,0	—	—	—	—	0,326
2,5	—	—	—	—	0,405
3,0	—	—	—	—	0,486
3,5	—	—	—	—	0,568
4,0	—	—	—	—	0,647
4,5	—	—	—	—	0,722
5,0	—	—	—	—	0,791

Таблица 19

Данные при высоких концентрациях

m	HCl		$HClO_4$		LiCl		LiBr		$LiNO_3$		NaOH	
	φ	γ	φ	γ	φ	γ	φ	γ	φ	γ	φ	γ
7	2,008	4,37	2,365	7,44	1,965	3,71	2,206	5,76	1,485	1,723	1,567	1,599
8	2,163	5,90	2,629	11,83	2,143	5,10	2,432	8,61	1,541	1,952	1,707	2,00
9	2,315	7,94	2,901	19,11	2,310	6,96	2,656	12,92	1,591	2,19	1,853	2,54
10	2,444	10,44	3,167	30,9	2,464	9,40	2,902	19,92	1,633	2,44	1,993	3,22
11	2,559	13,51	3,433	50,1	2,607	12,55	3,150	31,0	1,668	2,69	2,131	4,09
12	2,663	17,25	3,688	80,8	2,730	16,41	3,356	46,3	1,700	2,95	2,262	5,18
13	2,760	21,8	3,935	129,5	2,830	20,9	3,581	70,6	1,727	3,20	2,382	6,48
14	2,853	27,3	4,166	205	2,915	26,2	3,776	104,7	—	—	2,488	8,02
15	2,944	34,1	4,393	322	2,978	31,9	3,912	146,0	—	—	2,574	9,71
16	3,033	42,4	4,608	500	3,023	37,9	4,025	198,0	—	—	2,643	11,55
17	—	—	—	—	3,044	43,8	4,110	260	—	—	2,694	13,43
18	—	—	—	—	3,057	49,9	4,173	331	—	—	2,730	15,37
19	—	—	—	—	3,066	56,3	4,216	411	—	—	2,756	17,33
20	—	—	—	—	3,063	62,4	4,217	485	—	—	2,772	19,28

m	KOH		NH_4NO_3		CsCl		$AgNO_3$		$Pb(ClO_4)_2$	
	φ	γ	φ	γ	φ	γ	φ	γ	φ	γ
7	1,81	2,80	0,653	0,2605	0,966	0,486	0,426	0,142	2,737	10,69
8	1,96	3,66	0,639	0,2451	0,989	0,496	0,408	0,129	2,915	16,31
9	2,09	4,72	0,627	0,2318	1,004	0,503	0,393	0,118	3,057	23,7
10	2,22	6,05	0,616	0,2205	1,013	0,508	0,378	0,109	3,194	34,1
11	2,36	7,87	0,607	0,2104	1,018	0,512	0,371	0,102	3,297	46,8
12	2,50	10,2	0,598	0,2016	—	—	0,363	0,096	3,365	61,4
13	2,60	12,8	0,591	0,1936	—	—	0,356	0,090	—	—
14	2,66	15,4	0,583	0,1864	—	—	—	—	—	—
15	2,76	19,1	0,576	0,1797	—	—	—	—	—	—
16	2,87	23,9	0,569	0,1736	—	—	—	—	—	—
17	—	—	0,562	0,1679	—	—	—	—	—	—
18	—	—	0,556	0,1628	—	—	—	—	—	—
19	—	—	0,550	0,1579	—	—	—	—	—	—
20			0,544	0,1534						

Приведенные значения осмотического коэффициента и коэффициента активности выражены в шкале моляльностей; они взяты в основном из работ Стокса [Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **44**, 295 (1948)] и Робинсона и Стокса [Robinson R. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **45**, 612 (1949)] со следующими дополнениями:

1. Соли натрия жирных кислот:
   Smith E. R. B., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **38** (70) (1942).
2. Натриевые и калиевые соли малоновой, янтарной и адипиновой кислот:
   Stokes J. M., J. Am. chem. Soc., **70**, 1944 (1948).
3. Нитрат и хлорид аммония:
   Wishaw B. F., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **49**, 27 (1953).
4. Сульфат аммония:
   Wishaw B. F., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **50**, 952 (1954).
5. Бромид и иодид кобальта:
   Robinson R. A., McCoach H. J., Lim C. K., J. Am. chem. Soc., **72**, 5783 (1950).
6. Ацетаты магния и бария:
   Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **75**, 3856 (1953).
7. Перхлораты кальция, стронция и бария:
   Robinson R. A., Lim C. K., Ang K. P., J. Am. chem. Soc. **75**, 5130 (1953).
8. Перхлорат и нитрат свинца:
   Biggs A. I., Parton H. N., Robinson R. A, J. Am. chem. Soc., **77**, 5844 (1955).
9. Хлорид, перхлорат и нитрат уранила:
   Robinson R. A., Lim C. K., J. chem. Soc., 1840 (1951).
10. Сульфаты бериллия и уранила:
    Robinson R. A., J. chem. Soc., 4553 (1952).

Таблица 20 а

Некоторые последние данные по осмотическим коэффициентам и коэффициентам активности при 25°

I. Осмотический коэффициент

m	A	B	C	D	E	NaH_2AsO_4	KH_2AsO_4	Na_2HPO_4	Na_2HAsO_4
0,1	0,922	0,914	0,913	0,857	0,891	0,924	0,913	0,802	0,820
0,2	0,899	0,890	0,885	0,813	0,905	0,902	0,883	0,754	0,785
0,3	0,887	0,870	0,864	0,800	0,937	0,887	0,861	0,720	0,761
0,4	0,877	0,851	0,844	0,792	0,968	0,874	0,842	0,693	0,742
0,5	0,869	0,831	0,826	0,786	0,997	0,862	0,827	0,670	0,726
0,6	0,861	0,812	0,811	0,782	1,027	0,852	0,813	0,651	0,712
0,7	0,854	0,793	0,795	0,784	1,057	0,842	0,801	0,634	0,700
0,8	0,849	0,774	0,782	0,796	1,088	0,833	0,790	0,620	0,689
0,9	0,843	0,755	0,771	0,807	1,120	0,825	0,781	0,608	0,679
1,0	0,838	0,738	0,758	0,822	1,151	0,817	0,772	0,596	0,670
1,2	0,830	0,708	0,740	0,857	1,222	0,802	0,757	—	—
1,4	0,824	0,687	0,728	0,899	1,293	—	—	—	—
1,6	0,817	0,673	0,721	0,944	1,362	—	—	—	—
1,8	0,812	0,664	0,718	0,992	1,437	—	—	—	—
2,0	0,809	0,659	0,713	1,042	—	—	—	—	—
2,5	0,806	0,662	0,709	—	—	—	—	—	—
3,0	0,816	0,680	0,711	—	—	—	—	—	—
3,5	0,837	0,705	0,718	—	—	—	—	—	—
4,0	0,867	0,734	0,734	—	—	—	—	—	—
4,5	0,899	0,774	0,752	—	—	—	—	—	—
5,0	0,936	0,809	0,774	—	—	—	—	—	—
Ссылка на литературу	1	1	2	2	2	6	6	6	6

Продолжение табл. 20

m	K_2HPO_4	K_2HAsO_4	$Ga(ClO_4)_3$	$Co(en)_3Cl_3$	Na_3PO_4	Na_3AsO_4	K_3PO_4	K_3AsO_4	$ThCl_4$	$K_4Mo(CN)_8$	$Pt(en)_3Cl_4$	$Pt(en)_3(ClO_4)_4$
0,1	0,805	0,833	0,867	0,627	0,678	0,689	0,709	0,738	0,731	0,603	0,536	0,777
0,2	0,764	0,811	0,903	0,575	0,618	0,640	0,678	0,724	0,736	0,560	0,491	0,698
0,3	0,739	0,799	0,971	0,541	0,579	0,612	0,665	0,724	0,776	0,529	0,478	—
0,4	0,722	0,790	1,051	0,515	0,558	0,593	0,658	0,726	0,840	0,508	—	—
0,5	0,708	0,784	1,139	0,500	0,527	0,579	0,655	0,730	0,906	0,497	—	—
0,6	0,698	0,779	1,233	0,489	0,508	0,569	0,654	0,734	0,974	0,489	—	—
0,7	0,690	0,775	1,332	0,481	0,492	0,561	0,653	0,738	1,048	0,485	—	—
0,8	0,684	0,771	1,436	0,474	—	—	—	—	1,129	0,483	—	—
0,9	0,679	0,769	1,545	0,471	—	—	—	—	1,214	0,483	—	—
1,0	0,674	0,766	1,661	0,469	—	—	—	—	1,302	0,485	—	—
1,2	—	—	1,912	—	—	—	—	—	1,390	0,494	—	—
1,4	—	—	2,185	—	—	—	—	—	1,536	0,506	—	—
1,6	—	—	2,479	—	—	—	—	—	1,665	—	—	—
1,8	—	—	2,774	—	—	—	—	—	1,847	—	—	—
2,0	—	—	3,068	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ссылка на литературу	6	6	4	3	6	6	6	6	5	3	3	3

Продолжение табл. 20

II. Коэффициент активности

m	A	B	C	D	E	NaH_2AsO_4	KH_2AsO_4	Na_2CO_3	Na_2HPO_4	Na_2HAsO_4	K_2HPO_4	K_2HAsO_4
0,1	0,759	0,758	0,749	0,640	0,686	0,767	0,750	0,466	0,467	0,488	0,469	0,501
0,2	0,703	0,685	0,679	0,545	0,646	0,708	0,679	0,394	0,381	0,411	0,387	0,432
0,3	0,660	0,635	0,634	0,500	0,647	0,667	0,630	0,356	0,331	0,366	0,342	0,395
0,4	0,630	0,603	0,596	0,465	0,657	0,637	0,593	0,332	0,297	0,334	0,310	0,369
0,5	0,608	0,570	0,565	0,442	0,674	0,611	0,562	0,313	0,269	0,310	0,288	0,349
0,6	0,589	0,542	0,537	0,426	0,694	0,589	0,537	0,301	0,249	0,290	0,270	0,334
0,7	0,573	0,516	0,513	0,412	0,715	0,569	0,515	0,290	0,232	0,274	0,256	0,322
0,8	0,559	0,492	0,493	0,403	0,738	0,552	0,495	0,281	0,217	0,260	0,243	0,311
0,9	0,546	0,469	0,474	0,398	0,763	0,537	0,479	0,272	0,205	0,249	0,234	0,301
1,0	0,535	0,449	0,456	0,397	0,790	0,522	0,463	0,264	0,195	0,238	0,225	0,294
1,2	0,515	0,415	0,429	0,399	0,856	0,498	0,438	0,250	—	—	—	—
1,4	0,498	0,387	0,406	0,410	0,931	—	—	0,238	—	—	—	—
1,6	0,483	0,366	0,389	0,424	1,015	—	—	0,227	—	—	—	—
1,8	0,469	0,348	0,374	0,443	1,108	—	—	—	—	—	—	—
2,0	0,459	0,335	0,362	0,467	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	0,439	0,311	0,338	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	0,427	0,299	0,321	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,5	0,425	0,292	0,310	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,0	0,430	0,289	0,303	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,5	0,437	0,292	0,300	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	0,448	0,296	0,299	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ссылка на литературу	1	1	2	2	2	6	6	7	6	6	6	6

Продолжение табл. 20

m	$Ga(ClO_4)_3$	$Co(en)_3Cl_3$	Na_3PO_4	Na_3AsO_4	K_3PO_4	K_3AsO_4	$ThCl_4$	$K_4Mo(CN)_8$	$Pt(en)_3Cl_4$	$Pt(en)_3(ClO_4)_4$
0,1	0,443	0,221	0,293	0,299	0,312	0,331	0,292	0,145	0,117	0,308
0,2	0,422	0,164	0,216	0,225	0,244	0,270	0,257	0,104	0,0806	0,239
0,3	0,439	0,135	0,177	0,188	0,211	0,242	0,253	0,0831	0,0652	—
0,4	0,477	0,115	0,151	0,165	0,190	0,224	0,261	0,0713	—	—
0,5	0,532	0,101	0,134	0,148	0,175	0,212	0,275	0,0632	—	—
0,6	0,604	0,0906	0,120	0,136	0,164	0,202	0,297	0,0567	—	—
0,7	0,697	0,0832	0,109	0,126	0,156	0,195	0,327	0,0521	—	—
0,8	0,814	0,0774	—	—	—	—	0,364	0,0488	—	—
0,9	0,961	0,0728	—	—	—	—	0,409	0,0459	—	—
1,0	1,150	0,0690	—	—	—	—	0,463	0,0436	—	—
1,2	1,704	—	—	—	—	—	0,583	0,0400	—	—
1,4	2,63	—	—	—	—	—	0,729	0,0376	—	—
1,6	4,21	—	—	—	—	—	0,966	—	—	—
1,8	6,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,0	11,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ссылка на литературу	4	3	6	6	6	6	5	3	3	3

[a] *A* — *п*-толуолсульфокислота; *B* — *п*-этилбензолсульфокислота; *C* — 2,5-диметилбензолсульфокислота; *D* — 4,4′-бибензилдисульфокислота; *E* — *м*-бензолдисульфокислота.

1. Bonner O. D., Easterling G. D., West D. L., Holland V. F., J. Am. chem. Soc., **77**, 242 (1955).
2. Bonner O. D., Holland V. F., Smith L. L., J. phys. Chem., **60**, 1102 (1956).
3. Brubaker C. H., J. Am. chem. Soc., **78**, 5762 (1956); **79**, 4274 (1957)
4. Patterson C. S., Tyree S. Y., Knox K., J. Am. chem. Soc., **77**, 2195 (1955).
5. Robinson R. A., J. Am. chem Soc., **77**, 6200 (1955).
6. Scatchard G., Breckenridge R. C., J. phys. Chem., **58**, 596 (1954).
7. Taylor C. E., J. phys. Chem., **59**, 653 (1955). Измерения э. д. с. выполнены в интервале 15—65° и давления пара — в интервале 65—95°.

Следует указать также работы:

Johnson J. S., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4436 (1952); Johnson J. S., Kraus K. A., Young T. F., J. Am. chem. Soc., **76**, 1436 (1954).

Изучение растворов фтористого уранила по понижению точки замерзания и при 30°, последние данные выражены по отношению к $\gamma = 1$ при $m = 0,15$.

Lietzki M. H, Stoughton R. W., J. Am. chem. Soc., **78**, 4520 (1956).

Сульфат индия по отношению к $\gamma = 1$ при концентрации 0,1*м*.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.11

Концентрация растворов, при которой активность воды при 25° имеет округленное значение

Таблица 1

Ненасыщенные растворы

a_w	H_2SO_4		NaOH		$CaCl_2$	
	m	концентрация, %	*m*	концентрация, %	*m*	концентрация, %
0,95	1,263	11,02	1,465	5,54	0,927	9,33
0,90	2,224	17,91	2,726	9,83	1,584	14,95
0,85	3,025	22,88	3,840	13,32	2,118	19,03
0,80	3,730	26,79	4,798	16,10	2,579	22,25
0,75	4,398	30,14	5,710	18,60	2,995	24,95
0,70	5,042	33,09	6,565	20,80	3,400	27,40
0,65	5,686	35,80	7,384	22,80	3,796	29,64
0,60	6,341	38,35	8,183	24,66	4,188	31,73
0,55	7,013	40,75	8,974	26,42	4,581	33,71
0,50	7,722	43,10	9,792	28,15	4,990	35,64
0,45	8,482	45,41	10,64	29,86	5,431	37,61
0,40	9,304	47,71	11,54	31,58	5,912	39,62
0,35	10,21	50,04	12,53	33,38	6,478	41,83
0,30	11,25	52,45	13,63	35,29	7,183	44,36
0,25	12,47	55,01	14,96	37,45	—	—
0,20	13,94	57,76	16,67	40,00	—	—
0,15	15,81	60,80	19,10	43,32	—	—
0,10	18,48	64,45	23,05	47,97	—	—
0,05	23,17	69,44	—	—	—	—

Таблица 2

Насыщенные растворы при 25°

Твердая фаза	a_w	Твердая фаза	a_w
$K_2Cr_2O_7$	0,9800	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,7083
KNO_3	0,9248	NH_4NO_3	0,6183
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,9019	$NaBr \cdot 2H_2O$	0,5770
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	0,8891	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,5286
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,8710	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,4997
KCl	0,8426	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	0,4706
KBr	0,8071	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	0,4276
$(NH_4)_2SO_4$	0,7997	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,3300
NH_4Cl	0,7710	$K(C_2H_3O_2) \cdot 1,5H_2O$	0,2245
NaCl	0,7528	$LiCl \cdot H_2O$	0,1105
$NaNO_3$	0,7379	$NaOH \cdot H_2O$	0,0703

1. Stokes R. H., Robinson R. A., Ind. Eng. Chem., 41, 2013 (1949).

ПРИЛОЖЕНИЕ 10.1

Значения e^{z^2}, соответствующие округленным значениям функции $f(z)$ в уравнении (10.20)

$f(z)$	e^{z^2}	$f(z)$	e^{z^2}	$f(z)$	e^{z^2}	$f(z)$	e^{z^2}
0	1,0000	0,25	1,8336	0,50	3,2645	0,75	7,7985
0,01	1,0593	0,26	1,8725	0,51	3,3522	0,76	8,1907
0,02	1,0968	0,27	1,9123	0,52	3,4448	0,77	8,6192
0,03	1,1303	0,28	1,9531	0,53	3,5417	0,78	9,0909
0,04	1,1620	0,29	1,9949	0,54	3,6425	0,79	9,6071
0,05	1,1923	0,30	2,0378	0,55	3,7491	0,80	10,1820
0,06	1,2220	0,31	2,0819	0,56	3,8592	0,81	10,819
0,07	1,2517	0,32	2,1274	0,57	3,9760	0,82	11,530
0,08	1,2806	0,33	2,1743	0,58	4,0980	0,83	12,330
0,09	1,3099	0,34	2,2226	0,59	4,2264	0,84	13,240
0,10	1,3394	0,35	2,2723	0,60	4,3622	0,85	14,023
0,11	1,3690	0,36	2,3235	0,61	4,5045	—	—
0,12	1,3987	0,37	2,3764	0,62	4,6561	—	—
0,13	1,4287	0,38	2,4310	0,63	4,8144	—	—
0,14	1,4592	0,39	2,4875	0,64	4,9831	—	—
0,15	1,4902	0,40	2,5459	0,65	5,1624	—	—
0,16	1,5216	0,41	2,6065	0,66	5,3530	—	—
0,17	1,5535	0,42	2,6690	0,67	5,5549	—	—
0,18	1,5860	0,43	2,7338	0,68	5,7707	—	—
0,19	1,6191	0,44	2,8011	0,69	6,0010	—	—
0,20	1,6529	0,45	2,8710	0,70	6,2480	—	—
0,21	1,6874	0,46	2,9437	0,71	6,5121	—	—
0,22	1,7227	0,47	3,0192	0,72	6,7967	—	—
0,23	1,7588	0,48	3,0978	0,73	7,1063	—	—
0,24	1,7957	0,49	3,1795	0,74	7,4360	—	—
0,25	1,8336	0,50	3,2645	0,75	7,7985	—	—

Линейная экстраполяция точна до 1/5000 при $f(z) > 0{,}03$; при меньших значениях функции предпочтительно пользоваться графическим определением.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10.2

Улучшенный интеграл Эйри для «четвертьволнового» приближения в случае интерференции. M_j и Z_j отвечают максимуму и минимуму интенсивности света соответственно

j	M_j	Z_j	j	M_j	Z_j
0	0,21822	0,75867	12	12,24920	12,75055
1	1,24229	1,75395	14	14,24931	14,75048
2	2,24565	2,75254	16	16,24939	16,75042
3	3,24698	3,75187	18	18,24946	18,75038
4	4,24769	4,75148	20	20,24951	20,75034
5	5,24813	5,75122	22	22,24956	22,75031
6	6,24843	6,75104	24	24,24959	24,75028
7	7,24864	7,75091	26	26,24962	26,75026
8	8,24881	8,75080	28	28,24965	28,75024
9	9,24894	9,75072	30	30,24967	30,75023
10	10,24904	10,75065	40	40,24976	40,75017

Из таблицы видно, что для номеров интерференционных полос $j > 10$ приближения $M_j = j + \frac{1}{4}$, $Z_j = j + \frac{3}{4}$, как это дано в уравнении (10.20), адекватны.

1. Gosting L. Y., Morris M. S., J. Am. chem. Soc., 71, 1998 (1949).

ПРИЛОЖЕНИЕ 11.1

Коэффициент диффузии в разбавленных водных растворах электролитов [a]

Соль	Температура, °C	$c=0$ [б]	0,001	0,002	0,003	0,005	0,007	0,01	Ссылка на литературу
LiCl	25	1,366	1,345	1,337	1,331	1,323	1,318	1,312	1
NaCl	25	1,610	1,585	1,576	1,570	1,560	1,555	1,545	1
KCl	20	1,763	1,739	1,729	1,722	1,708	—	1,692	2
KCl	25	1,993	1,964	1,954	1,945	1,934	1,925	1,917	3
KCl	30	2,230	—	—	2,174	2,161	2,152	2,144	2
RbCl	25	2,051	—	2,011	2,007	1,995	1,984	1,973	4
CsCl	25	2,044	2,013	2,000	1,992	1,978	1,969	1,958	16
$LiNO_3$	25	1,336	—	—	1,296	1,289	1,283	1,276	17
$NaNO_3$	25	1,568	—	1,535	—	1,516	1,513	1,503	17
$KClO_4$	25	1,871	1,845	1,841	1,835	1,829	1,821	1,790	18
KNO_3	25	1,928	1,899	1,884	1,879	1,866	1,857	1,846	5
$AgNO_3$	25	1,765	—	—	1,719	1,708	1,698	—	6
$MgCl_2$	25	1,249	1,187	1,169	1,158	—	—	—	7
$CaCl_2$	25	1,335	1,249	1,225	1,201	1,179	—	—	8
$CaCl_2$	25	1,335	1,263	1,243	1,230	1,213	1,201	1,188	19
$SrCl_2$	25	1,334	1,269	1,248	1,236	1,219	1,209	—	9
$BaCl_2$	25	1,385	1,320	1,298	1,283	1,265	—	—	7
Li_2SO_4	25	1,041	0,990	0,974	0,965	0,950	—	—	10
Na_2SO_4	25	1,230	1,175	1,160	1,147	1,123	—	—	10
Cs_2SO_4	25	1,569	1,489	1,454	1,437	1,420	—	—	11
$MgSO_4$	25	0,849	0,768	0,740	0,727	0,710	(0,704 при $c=0,006$)	—	12
$ZnSO_4$	25	0,846	0,748	0,733	0,724	0,705	—	—	13
$LaCl_3$	25	1,293	1,175	1,145	1,126	1,105	1,084	(1,021 при $c=0,026$)	14
$K_4Fe(CN)_6$	25	1,468	—	—	1,213	1,183	—	—	15

[a] Все приведенные результаты были получены Харнедом кондуктометрическим методом.

[б] В этом столбце приведены нернстовские предельные значения, полученные из предельной подвижности ионов.

c, моль/л,

D, *см*^{2}·*сек*$^{-1}$·10^{-5}.

Табулированные значения D при округленных концентрациях были получены графической интерполяцией по данным оригинальных работ, приведенных в списке литературы.

1. Harned H. S., Hildreth C. L., J. Am. chem. Soc., **73**, 650 (1951)
2. Harned H. S., Nuttall R. L., J. Am. chem. Soc., **71**, 1460 (1949).
3. Harned H. S., Nuttall R. L., J. Am. chem. Soc., **69**, 736 (1947).
4. Harned H. S., Blander M., J. Am. chem. Soc., **75**, 2853 (1953).
5. Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 652 (1951).
6. Harned H. S., Hildreth C. L., J. Am. chem. Soc., **73**, 3292 (1951).
7. Harned H. S., Polestra F. M., J. Am. chem. Soc., **76**, 2064 (1954).
8. Harned H. S., Levy A. L., J. Am. chem. Soc., **71**, 2781 (1949).
9. Harned H. S., Polestra F. M., J. Am. chem. Soc., **75**, 4168 (1953).
10. Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 2448 (1951).
11. Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 5882 (1951).
12. Harned H. S., Hudson R. M. J. Am. chem. Soc., **73**, 5880 (1951).
13. Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 3781 (1951).
14. Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 4255 (1951).
15. Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 5083 (1951).
16. Harned H. S., Blander M., Hildreth C. L., J. Amer. chem. Soc., **76**, 4219 (1954).
17. Harned H. S., Shropshire J. A., J. Am. chem. Soc., **80**, 2618, 2967 (1958).
18. Harned H. S., Parker H. W., Blander M., J. Am. chem. Soc., **77**, 2071 (1955).
19. Harned H. S., Parker H. W., J. Am. chem So., **77**, 265 (1955).

ПРИЛОЖЕНИЕ 11.2

Коэффициент диффузии в концентрированных водных растворах электролитов при 25°

c	HCl	HBr	LiCl	LiBr	NaCl	CsCl	NaBr	NaJ	KCl
0 [a]	3,336	3,400	1,366	1,377	1,610	2,044	1,625	1,614	1,993
0,05	3,07$_3$	3,15$_6$	1,28$_0$	1,30$_0$	1,507	—	1,53$_3$	1,52$_7$	1,864
0,1	3,05$_0$	3,14$_6$	1,26$_9$	1,27$_9$	1,483	1,871	1,51$_7$	1,52$_0$	1,844
0,2	3,06[illegible]	3,19$_0$	1,26$_7$	1,28$_5$	1,475	1,857	1,50$_7$	1,53$_2$	1,838
0,3	3,09$_3$	3,24$_9$	1,26$_9$	1,29$_6$	1,475	1,855	1,51$_5$	1,54$_7$	1,838
0,5	3,18$_4$	3,38$_8$	1,27$_8$	1,32$_8$	1,474	1,860	1,54$_2$	1,58$_0$	1,850
0,7	3,28$_6$	3,55$_2$	1,28$_8$	1,36$_0$	1,475	1,871	1,56$_9$	1,61$_2$	1,866
1,0	3,43$_6$	3,87	1,30$_2$	1,40$_4$	1,484	1,902	1,59$_6$	1,66$_2$	1,892
1,5	3,74$_3$	—	1,33$_1$	1,47$_3$	1,495	—	1,62$_9$	1,75$_1$	1,943
2,0	4,04[illegible]	—	1,36$_3$	1,54$_2$	1,516	2,029	1,66$_8$	1,84$_3$	1,999
2,5	4,33$_7$	—	1,39$_7$	1,59$_7$	—	—	1,70$_2$	1,92$_5$	2,057
3,0	4,65$_8$	—	1,43$_0$	1,65$_0$	1,565	2,175	—	1,99$_2$	2,112
3,5	4,92	—	1,46$_4$	1,69[illegible]	—	—	—	—	2,160
4,0	5,17	—	—	—	1,594	2,291	—	—	2,196 $c=3{,}9$
4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	—	—	—	—	1,590	2,364	—	—	—
6,0	—	—	—	—	—	2,335	—	—	—
7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Метод	*A*	*A*	*A*	*A*	*A, C*	*C*	*A*	*A*	*B, C*
Ссылка на литературу	1	1	1	1	1,8	7	1	2	3,4

c	KBr	KJ	NH_4Cl	NH_4NO_3	$LiNO_3$	$CaCl_2$	$(NH_4)_2SO_4$	$BaCl_2$
0 [a]	2,016	1,999	1,994	1,929	1,336	1,335	0,530	1,385
0,05	1,89$_2$	1,89$_1$	—	1,788	—	1,121	0,802	1,179
0,1	1,87$_4$	1,86$_5$	1,838	1,769	1,240	1,110	0,825	1,159
0,2	1,87$_0$	1,85$_9$	1,836	1,749	1,243	1,107	0,867	1,150
0,3	1,87$_2$	1,88$_4$	1,841	1,739	1,248	1,116	0,897	1,151
0,5	1,88$_5$	1,95$_5$	1,861	1,724	1,260	1,140	0,938	1,160
0,7	1,91$_7$	2,00$_1$	1,883	1,709	1,274	1,168	0,972	1,168
1,0	1,97$_5$	2,06$_5$	1,921	1,690	1,293	1,203	1,011	1,179
1,5	2,06$_2$	2,16$_6$	1,986	1,661	1,317	1,263	1,047	1,180
2,0	2,13$_2$	2,25$_4$	2,051	1,633	1,332	1,307	1,069	—
2,5	2,19$_9$	2,34$_7$	2,113	1,605	1,336	1,306	1,088	—
3,0	2,28$_0$	2,44$_0$	2,164	1,578	1,332	1,265	1,106	—
3,5	2,35$_4$	2,53$_3$	2,203	—	—	1,195	1,122	—
4,0	2,43	—	2,235	1,524	1,292	—	1,135	—
4,5	—	—	2,257	—	—	—	—	—
5,0	—	—	2,264	1,472	1,238	—	—	—
6,0	—	—	—	1,421	1,157	—	—	—
7,0	—	—	—	1,370	—	—	—	—
8,0	—	—	—	1,320	—	—	—	—
Метод	*A*	*A*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*
Ссылка на литературу	1	2	5	6	6	5,7	6	8

[a] Нернстовские предельные значения. Методы: *A* — ячейка с диафрагмой и магнитной мешалкой; *B* — кондуктометрический; *C* — интерференция Гуи. Единицы: $10^{-5}\cdot см^2\cdot сек^{-1}$

1. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **72**, 2243 (1950).
2. Dunlop P. J., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **73**, 5456 (1951).
3. Harned H. S., Nuttall R. L., J. Amer. chem. Soc., **71**, 1460 (1949).
4. Gosting L. J., J. Am. chem. Soc., **72**, 4418 (1950).
5. Hall J. R., Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **75**, 1556 (1953).
6. Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 2065 (1954).
7. Lyons P. A., Riley J. F., J. Am. chem. Soc., **76**, 5216 (1954).
8. Vitagliano V., Lyons P. A., J. Am. chem. Soc., **78**, 1549 (1956).

ПРИЛОЖЕНИЕ 11.3

Значения коэффициента A_2 для отдельных ионов в уравнении вязкости

$$\eta/\eta^0 = 1 + A_1\sqrt{c} + A_2 c$$
(c, *моль/л*)

Темпера-тура, °C	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Ag^+	H^+		
15	0,1615	0,0860	—0,0200			—0,0137				
25	0,1495	0,0863	—0,0070	(—0,030)	(—0,045)	—0,0074	(0,091)	(0,069)		
35	0,1385	0,0851	+0,0049			—0,0027				
42,5	0,1310	0,0861	+0,0121			+0,0018				

Темпера-тура, °C	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	La^{3+}	Ce^{3+}
15	0,4345	0,4091				$(0,4372)^{15,5°}$				0,5841
25	0,3923	0,3852	(0,285)	(0,265)	(0,220)	0,4160			(0,588)	0,5765
35	0,3444	0,3625			(0,276)	0,3955	0,360	0,306		0,5573
42,5	0,3105	0,3472				$(0,3950)^{40°}$				0,5427

Темпера-тура, °C	Cl^-	Br^-	J^-	OH^-	JO_3^-	BrO_3^-	ClO_3^-	NO_3^-	MnO_4^-	SO_4^{2-}
15	—0,0200		$(—0,0880)^{18°}$	$(0,109)^{18°}$	$(0,125)^{18°}$		$(—0,041)^{18°}$	$(—0,055)^{18°}$		0,1889
25	—0,0070	(—0,042)	—0,0685		(0,140)	(0,0062)	(0,0240)	(—0,0460)	(—0,059)	0,2085
35	+0,0049		—0,0536				(—0,0084)			0,2277
42,5	+0,0121		$(—0,0490)^{40°}$							0,2399

1. Kaminsky M., Disc. Faraday Soc., 24, 171 (1957).

ПРИЛОЖЕНИЕ 12.1

Константа диссоциации слабых электролитов и ее зависимость от температуры

Таблица 1

Водные растворы

$$pK_a = -\lg K_a = A_1/T - A_2 + A_3 T$$

Электролит	pK_a при 25°	A_1	A_2	A_3	Ссылка на литературу
Уксусная кислота	4,756	1170,48	3,1649	0,013399	1
Ацетил-α-аланин	3,715	908,48	2,8416	0,011771	2
Ацетил-β-аланин	4,445	1279,32	3,9494	0,013763	2
Ацетил-α-амино-*н*-масляная кислота	3,716	906,43	2,9315	0,012096	2
Ацетилглицин	3,670	1248,54	4,8146	0,014411	2
α-Аланин, K_1	2,348	1383,06	6,3639	0,013662	3
α-Аланин, K_2	9,866	2941,55	1,8171	0,006095	3
β-Аланин, K_1	3,552	1487,31	5,6516	0,014138	4
β-Аланин, K_2	10,237	2799,04	—0,3062	0,003877	4
Аллотреонин, K_1	2,108	1111,7	4,7982	0,010657	5
Аллотреонин, K_2	9,096	2764,3	1,8531	0,005631	5
4-Аминобензофенон	2,166	1917,9	7,312	0,01022	6
α-Амино-*н*-масляная кислота, K_1	2,286	1174,74	5,3735	0,012487	3
α-Амино-*н*-масляная кислота, K_2	9,830	2879,31	1,6446	0,006095	3
α-Аминоизомасляная кислота, K_1	2,357	1344,95	6,3053	0,013924	3
α-Аминоизомасляная кислота, K_2	10,205	3010,95	1,5404	0,005520	3
γ-Аминомасляная кислота, K_1	4,031	1209,07	3,7820	0,012605	7
γ-Аминомасляная кислота, K_2	10,556	2804,84	—0,5879	0,001880	7
ε-Аминокапроновая кислота, K_1	4,373	1803,5	7,6874	0,020166	8
ε-Аминокапроновая кислота, K_2	10,804	2708,6	—2,5445	—0,002757	8
2-Аминоэтанол-1-фосфорная кислота, K_2	5,838	1228,34	2,7328	0,01493	9
α-Амино-*н*-валериановая кислота, K_1	2,318	1222,02	5,5238	0,012553	3

Продолжение табл. 1

Электролит	pK_a при 25°	A_1	A_2	A_3	Ссылка на литературу
α-Амино-*н*-валериановая кислота, K_2	9,808	2618,57	—0,1669	0,002869	3
Иог аммония	9,245	2835,76	0,6322	0,001225	10
Аспарагиновая кислота, K_1	1,990	1109,6	4,1563	0,008138	8
Аспарагиновая кислота, K_2	3,900	1706,3	6,7436	0,016506	8
Аспарагиновая кислота, K_3	10,002	2880,3	2,6890	0,010173	8
Бензойная кислота	4,201	1590,2	6,394	0,01765	11
Борная кислота	9,234	2237,94	3,305	0,016883	12
Бромуксусная кислота	2,901	939,55	4,2803	0,013515	13
н-Масляная кислота	4,820	1033,39	2,6215	0,013334	14
Ион *н*-бутиламмония	10,640	2942,44	—1,078	—0,001032	30
Изомасляная кислота	4,848	950,27	2,1032	0,012625	15, 16
N-карбамилаланин	3,892	1088,10	3,5768	0,012810	17
N-карбамил-β-аланин	4,487	1152,77	3,1036	0,012490	17
N-карбамил-α-амино-*н*-масляная кислота	3,886	1018,65	3,3079	0,012670	17
N-карбамил-α-аминоизо-масляная кислота	4,463	1125,63	2,9285	0,012129	17
N-карбамил-γ-аминомас-ляная кислота	4,683	1074,06	2,6066	0,012364	17
N-карбамилглицин (гидантоиновая кислота)	3,876	1364,94	5,0675	0,014640	17
Угольная кислота, K_1	6,352	3404,71	14,8435	0,032786	18
Угольная кислота, K_2	10,329	2902,39	6,4980	0,02379	19
Хлоруксусная кислота	2,865	1229,13	6,1715	0,016486	13, 20
Лимонная кислота, K_1	3,128	1255,6	4,5635	0,011673	21
Лимонная кислота, K_2	4,761	1585,2	5,4460	0,016399	21
Лимонная кислота, K_3	6,396	1814,9	6,3664	0,022389	21
Циануксусная кислота	2,469	1029,79	5,0481	0,013626	22
Диэтилуксусная кислота	4,734	492,16	0,0453	0,010493	15, 16
5, 5-Диэтилбарбитуровая кислота	7,980	2324,47	3,3491	0,011856	23
Ион диметиламмония	10,774	1932,6	—6,495	—0,007389	24
Диметилэтилендиаминодиуксусная кислота, K_1	5,987	86,4	—9,048	—0,01124	25
Диметилэтилендиаминодиуксусная кислота, K_2	9,977	—458,8	—18,809	—0,02446	25

Продолжение табл. 1

Электролит	pK_a при 25°	A_1	A_2	A_3	Ссылка на литературу
N-Диметилглицин, K_2	9,940	1209,07	—7,4407	—0,005217	26
Ион 2,2′-дипиридиния	4,352	—64,4	—7,264	—0,00902	27
Ион эфедриния	9,544	1834,51	—5,1480	—0,005894	28
Ион γ-эфедриния	9,706	1832,21	—5,5189	0,006562	28
Этилендиаминтетрауксусная кислота, K_3	6,273	1396,6	0,506	0,00704	29
Этилендиаминтетрауксусная кислота, K_4	10,948	1143,4	—7,241	—0,00043	29
Ион этилендиаммония, K_1	6,838	1925,89	—1,964	—0,005308	30
Ион этилендиаммония, K_2	9,960	2492,90	—2,010	—0,001371	30
Фторуксусная кислота	2,584	877,22	4,2999	0,013223	13
Муравьиная кислота	3,752	1342,85	5,2743	0,015168	31
Германиевая кислота	8,775	—19841,0	—150,561	—0,25235	32
Глюкозо-1-фосфорная кислота, K_2	6,503	1432,16	3,4213	0,017177	33
Глутаминовая кислота, K_1	2,30	—	—	—	34
Глутаминовая кислота, K_2	4,51	—	—	—	34
Глутаминовая кислота, K_3	9,95	—	—	—	34
Глицеро-1-фосфорная кислота, K_2	6,657	1411,37	3,3605	0,017718	35
Глицеро-2-фосфорная кислота, K_1	1,329	1891,91	13,4799	0,02841	36
Глицеро-2-фосфорная кислота, K_2	6,650	1667,40	4,8394	0,01978	36
Глицин, K_1	2,350	1332,17	5,8870	0,012643	37
Глицин, K_2	9,780	2686,95	0,5103	0,004286	37
Гликолевая кислота	3,831	1303,26	4,7845	0,014236	38
Глицилаланин	3,153	691,79	1,8996	0,0091655	39
Глицил-α-амино-*н*-масляная кислота	3,155	727,94	2,2214	0,0098400	39
Глициласпарагин	2,942	1176,54	4,8520	0,012907	39
Глицилглицин, K_1	3,140	1003,35	3,5670	0,011207	39
Глицилглицин, K_2	8,252	2902,3	3,4932	0,006749	8
Глицилглицилглицин, K_1	3,225	—	—	—	40
Глицилглицилглицин, K_2	8,090	—	—	—	40
Глициллейцин	3,180	718,40	2,1910	0,0099294	39
Глицилсерин	2,981	1090,92	4,1993	0,011087	39
Ион гексаметилендиаммония, K_1	9,840	2543,96	—2,776	0,004935	30

Продолжение табл. 1

Электролит	pK_a при 25°	A_1	A_2	A_3	Ссылка на литературу
Ион гексаметилендиаммония, K_2	10,931	3416,24	1,882	0,004527	30
Капроновая кислота	4,857	966,12	2,1256	0,012550	15, 16
изо-Капроновая кислота	4,845	935,01	1,9378	0,012230	15
Оксипролин, K_1	1,818	1156,7	5,2753	0,010777	5
Оксипролин, K_2	9,662	2442,9	—0,1266	0,004500	5
Иодуксусная кислота	3,174	716,15	2,6357	0,011429	13
Молочная кислота	3,860	1286,49	4,8607	0,014776	41
Лейцин, K_1	2,328	1283,60	6,0027	0,013505	3
Лейцин, K_2	9,744	2819,38	1,2396	0,005127	3
Изолейцин, K_1	2,318	1298,09	6,1967	0,013959	3
Изолейцин, K_2	9,758	2933,52	2,0479	0,006578	3
Малоновая кислота, K_1	2,855	—	—	—	42
Малоновая кислота, K_2	5,696	1703,31	6,5810	0,022014	43
Метаниловая кислота	3,738	1327,59	1,5533	0,002813	44
Метиламинодиуксусная кислота, K_1	2,148	0,9	—2,023	0,00041	25
Метиламинодиуксусная кислота, K_2	10,006	1648,8	—4,068	0,00137	25
Метоксиуксусная кислота	3,750	974,26	3,6704	0,013325	45
3-Метоксиаланин K_1	2,038	1290,20	6,0134	0,012490	45
3-Метоксиаланин, K_2	9,175	2788,60	2,0924	0,006423	45
Ион моноэтаноламмония	9,498	2677,91	—0,3869	0,000428	46
Ион монометиламмония	10,624	2568,3	—2,990	—0,003285	24
Нитрилотриуксусная кислота, K_1	1,651	2422,5	14,936	0,02838	47
Нитрилотриуксусная кислота, K_2	2,948	1404,8	6,829	0,01699	47
Нитрилотриуксусная кислота, K_3	10,280	2148,6	1,047	0,01382	47
Норлейцин, K_1	2,335	1193,30	5,2850	0,012130	3
Норлейцин, K_2	9,834	2851,89	1,2891	0,005218	3
Ортоаминобензолсульфокислота	2,459	1106,68	3,2314	0,006634	48
Щавелевая кислота, K_1	1,271	—	—	—	49
Щавелевая кислота, K_2	4,266	1423,8	6,5007	0,020095	50
Фенолсульфоновая кислота, K_2	9,053	1961,2	1,1436	0,012139	51
Фосфорная кислота, K_1	2,148	799,31	4,5535	0,013486	52

Продолжение табл. 1

Электролит	pK_a при 25°	A_1	A_2	A_3	Ссылка на литературу
Фосфорная кислота, K_2	7,198	1979,5	5 3541	0,019840	53
о-Фталевая кислота, K_1	2,950	561,57	1,2843	0,007883	54
о-Фталевая кислота, K_2	5,408	2175,83	9,5508	0,025694	55
Ион пиперидиния	11,123	2105,6	6,3535	0,007687	56
Пролин, K_1	1,952	1512,6	7,9217	0,016094	5
Пролин, K_2	10,640	2230,4	—3,1592	0,000010	5
Пропионовая кислота	4,874	1213,26	3,3860	0,014055	57
Пропионилглицин	3,718	1101,03	3,7708	0,012730	2
Ион *н*-пропиламмония	10,568	2742,67	—2,188	—0,002746	30
Саркозин, K_2	10,200	2213,06	—2,4514	—0,001094	26
Серин, K_1	2,186	1311,2	5,6397	0,011496	5
Серин, K_2	9,208	2594,1	0,6031	0,003725	5
Янтарная кислота, K_1	4,207	1206,25	3,3266	0,011697	58
Янтарная кислота, K_2	5,638	1679,13	5,7043	0,019153	58
Аминосульфоновая кислота	0,988	3792,8	24,122	0,041544	59
Сульфаниловая кислота	3,227	1143,71	1,2979	0,002314	60
Щавелевая кислота, K_1	3,033	1525,59	6,6558	0,015336	61
Щавелевая кислота, K_2	4,366	1765,35	7,3015	0,019376	61
Таурин, K_2	9,061	2458,49	0,0997	0,003069	62
Теллуровая кислота	7,637	—1870,0	—27,276	—0,044833	63
Ион тетраметиленаммония, K_1	9,216	2610,48	—1,325	—0,002899	30
Ион тетраметиленаммония, K_2	10,753	2772,77	—2,122	—0,02245	30
Треонин, K_1	2,088	1716,1	8,5867	0,016504	5
Треонин, K_2	9,100	2631,1	1,2866	0,005237	5
Ион триэтаноламмония	7,77	—	—	—	64
Ион триэтиламмония	10,715	806,43	—13,050	—0,01690	30
Трифтормасляная кислота	4,156	—	—	—	65
Трифторвалериановая кислота	4,495	—	—	—	66
Триметилуксусная кислота	5,032	1044,58	2,4939	0,013490	15, 16
Ион триметиламмония	9,800	541,4	—12,611	—0,015525	24
Валериановая кислота	4,842	921,38	1,8574	0,012105	15, 16
Изовалериановая кислота	4,780	768,87	1,2582	0,011603	15, 16
Валин, K_1	2,286	1245,31	6,0251	0,013868	3
Валин, K_2	9,719	2776,46	1,1033	0,005056	3

Все величины приведены в шкале моляльностей. Данные для оснований выражены посредством констант диссоциации для кислот, например для аммония мы приводим величину $pK = 9{,}245$ при 25°:

$$N_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+.$$

Константа диссоциации основания для реакции

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

вычисляется из соотношения

$$pK_a\,(\text{кислота}) + pK_b\,(\text{основание}) = pK_w\,(\text{вода});$$
$$pK_w\,(\text{вода})\ \text{составляет}\ 13{,}997\ \text{при}\ 25°.$$

1. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **54**, 1350 (1932); **55**, 652 (1933). Мак-Иннес и Шедловский нашли из данных по электропроводности $pK = 4{,}755$ при 25° [MacInnes D. A., Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1429 (1932)].
2. King E. J., King G. W., J. Am. chem. Soc., **78**, 1089 (1956).
3. Smith P. K., Taylor A. C., Smith E. R. B., J. biol. Chem., **122**, 109 (1937).
4. May M., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 406 (1951). Данные пересчитаны Е. Кингом.
5. Smith P. K., Gorham A. T., Smith E. R. B., J. biol. chem. **144**, 735 (1942).
6. Sager E. E., Siewers I. J., Res. nat. Bur. Stand., **45**, 489 (1950).
7. King E. J., J. Am. chem. Soc., **76**, 1006 (1954).
8. Smith E. R. B., Smith P. K., J. biol. Chem., **146**, 187 (1942).
9. Clarke H. B., Datta S. P., Rabin B. R., Biochem. J., **59**, 209 (1955).
10. Bates R. G., Pinching G. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., **42**, 419 (1949); J. Am. chem. Soc., **72**, 1393 (1950). См. также работу Everett D. H., Landsman D. A., Trans. Faraday Soc., **50**, 1221 (1954), в котором из измерений э. д. с. гальванических цепей с переносом получены результаты, хорошо согласующиеся с результатами Бэйтса и Пинчинга в интервале 15—45°.
11. Jones A. V., Parton H. N., Trans. Faraday Soc., **48**, 8 (1952). Растворы бензойной кислоты при 25° исследовались многократно. Из измерений электропроводности были найдены значения $pK = 4{,}190$ [Ives D. J. G., Linstead R. P., Riley H. L., J. chem. Soc., **1933**, 561]; $pK = 4{,}199$ [Brockman F. G., Kilpatrick M., J. Am. chem. Soc., **56**, 1483 (1934)]; $pK = 4{,}200$ [Saxton B., Meier H. F., J. Am. chem. Soc., **56**, 1918 (1934)]; $pK = 4{,}203$ [Dippy J. F. J., Williams F. R., J. Chem. Soc., 1888 (1934)]; $pK = 4{,}196$ [Jeffery G. H, Vogel A. I., Phil. Mag., **18**, 901 (1934)].

Из измерений э.д.с. найдено $pK = 4{,}218$ [Briscoe H. T., Peake J. S., J. phys. Chem., **42**, 637 (1938)] и $pK = 4{,}212$ (см. табл. 4 приложения 12.1).

Спектрофотометрическим методом найдены значения $pK = 4{,}216$ [Halban H. von, Brüll J., Helv. chim. Acta, **27**, 1719 (1944)]; $pK = 4{,}208$ [Kilpatrick M., Arenberg C. A., J. Am. chem. Soc., **75**, 3812 (1953)]; $pK = 4{,}203$ [Robinson R. A., Biggs A. I., Aust. J. Chem., **10**, 128 (1957)].

12. Manov G. G., Delollis N. J., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **33**, 287 (1944).
13. Ives D. J. G., Pryor J. H., J. chem. Soc., 2104 (1955).
14. Harned H. S., Sutherland R. O., J. Am. chem. Soc., **56**, 2039 (1934).
Из данных по электропроводности [(Belcher D., J. Am. chem. Soc, **60**, 2744 (1938); Saxton B., Darken L. S., J. Am. chem. Soc., **62**, 846 (1940)] при 25° получаются значения p*K*, равные 4,823 и 4,818 соответственно.
15. Everett D. H., Landsman D. A., Pinsent B. R. W., Proc. roy. Soc., **215A**, 403 (1952).
16. Из данных по электропроводности получены следующие значения p*K* при 25°: изомасляная кислота 4,860; валериановая кислота 4,860; изовалериановая кислота 4,777; триметилуксусная кислота 5,050; капроновая кислота 4,879; диэтилуксусная кислота 4,751 (Dippy J. F. J., J. chem. Soc., **1938**, 1222).
17. King E. J., J. Am. chem. Soc., **78**, 6020 (1956).
18. Harned H. S., Davis R., J. Am. chem. Soc., **65**, 2030 (1943). Из данных по электропроводности были найдены значения p*K* = 6,583; 6,429, 6,366 и 7,317 при 0, 15, 25 и 38° соответственно [Shedlovsky T., MacInnes D. A., J. Am. chem. Soc., **57**, 1705 (1935)]. Несенен получил значения p*K*, согласующиеся с найденными Харнедом и Дейвисом в пределах 0,002 [Näsänen R., Acta chem. scand., **1**, 204 (1947)]. Эти значения p*K* определены для реакции

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + HCO_3^-.$$

Истинная константа диссоциации для реакции

$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

составляет $2.4 \cdot 10^{-4}$ при 15° [Roughton F. J. W., J. Am. chem. Soc., **63**, 2930 (1941)] и $1{,}32 \cdot 10^{-4}$ при 25° [Berg D., Patterson A., J. Am. chem. Soc., **75**, 5197 (1953)]. Таким образом, при 25° только 0,3% растворенной двуокиси углерода находится в виде молекул H_2CO_3.
19. Harned H. S., Scholes S R., J. Am. chem. Soc., **63**, 1706 (1941).
20. Райт, применяя хингидронный электрод, получил значения p*K* примерно на 0,011 единицы меньше в интервале 0—40° [Wright D. D., J. Am. chem. Soc., **56**, 314 (1934)].
Из данных по электропроводности было найдено p*K*=2,854 при 25° [Saxton B., Langer T. W., J. Am. chem. Soc., **55**, 3638 (1933)].
21. Bates R. G., Pinching G. D., J. Am. chem. Soc., **71**, 1274 (1949).
22. Feates F. S., Ives D. J. G., J. chem. Coc., 2798 (1956).
Для описания своих результатов эти авторы предложили более сложное уравнение.
23. Manov G. G., Schuette K. E., Kirk F. S., J. Res. nat. Bur. Stand., **48**, 84 (1952).

24. Everett D. H., Wynne-Jones W. F. K., Proc. roy. Soc., **177A**, 499 (1941). Гальваническая цепь имела жидкостное соединение, но диффузионный потенциал был мал
25. Ockerbloom N. E., Martell A. E., J. Am. chem. Soc., **78**, 267 (1956).
26. Datta S. P., Grzybowski A. K., Trans. Faraday Soc., **54**, 1179, 1188 (1958).
27. Näsänen R., Suomen Kem., **28B**, 161 (1955).
28. Everett D. H., Hyne J. B., J. chem. Soc., 1636 (1958).
29. Carini F. F., Martell A. E., J. Am. chem. Soc., **75**, 4810 (1953).
30. Рассчитано из предварительных данных, предоставленных Эверетом. См. также Everett D. H., Pinsent B. R. W., Proc. roy. Soc., **215A**, 416 (1952).
31. Harned H. S., Embree N. D., J. Am. chem. Soc., **56**, 1042 (1934); Сэкстон и Даркен нашли при 24° pK = 3,738 [Saxton B., Darken L. S., J. Am chem. Soc., **62**, 846 (1940)].
32. Antikainen P. J., Suomen Kem., **30b**, 123 (1957). Интерпретация результатов осложнена образованием в щелочном растворе пентагерманиевой кислоты.
33. Ashby J. H., Clarke H. B., Croock E. M., Datta S. P., Biochem. J., **59**, 203 (1955).
34. Lumb R. F., Martell A. E., J. phys. Chem., **57**, 690 (1953).
35. Datta S. P., Grzybowski A. K., Biochem. J., **69**, 218 (1958).
36. Ashby J. H., Crook E. M., Datta S. P., Biochem. J., **56**, 198 (1954).
37. King E. J., J. Am. chem. Soc., **73**, 155 (1951). Эти результаты хорошо согласуются с более ранними измерениями Оуэна [Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **56**, 24 (1934)].
38. Nims L. F., J. Am. chem. Soc., **58**, 987 (1936).
39. King E. J., J. Am. chem. Soc., **79**, 6151 (1957).
40. Evans W. P., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **51**, 1244 (1955).
41. Nims L. F., Smith P. K, J. biol. Chem., **113**, 145 (1936) (э. д. с.); Martin A. W., Tartar H. V., J. Am. chem. Soc., **59**, 2672 (1937) (электропроводность). Параметры A_1, A_2 и A_3 рассчитаны по данным из обоих источников.
42 Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 21 (1935).
43. Hamer W. J., Burton J. O., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **24**, 269 (1940).
44. McCoy R. D., Swinehart D. F., J. Am. chem. Soc., **76**, 4708 (1954).
45. King E. J., частное сообщение.
46. Bates R. G., Pinching G. D., J. Res. nat. Bur. Stand., **46**, 349 (1951).
Сивертц, Рейтмейер и Тартар из данных по электропроводности нашли pK = 9,501 при 25° [Sivertz V., Reitmeier R. E., Tartar H. V., J. Am. chem. Soc., **62**, 1379 (1940)].

47 Hughes V. L., Martell A. E., J. Am. chem. Soc., **78**, 1319 (1956).
48. Diebel R. N., Swinehart D. F., J. phys. Chem. **61**, 333 (1957).
49. Darken L. S., J. Am. chem. Soc., **63**, 1007 (1941).
Партон и Никольсон приводят значения 1,336, 1,258, 1,271 при 25, 30 и 35° соответственно [Parton H. N., Nicholson A. J. C., Trans. Faraday Soc., **35**, 546 (1939)].
50. Pinching G. D., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **40**, 405 (1948). Эти авторы показали, что их данные и данные Харнеда и Фэллона [Harned H. S., Fallon L. D., J. Am. chem. Soc., **61**, 3111 (1939)] и Партона и Гиббонса [Parton H. N., Gibbons R. C., Trans. Faraday Soc., **35**, 542 (1939)] практически совпадают.
51. Bates R. G., Siegel G. L., Actree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **31**, 205 (1943).
52. Bates R. G., J. Res. Nat. Bur. Stand., **47**, 127 (1951). Значения pK, найденные Нимсом [Nims L. F., J. Am. chem. Soc., **56**, 1110 (1934)], ниже примерно на 0,02 единицы, а Лагг [Lugg J. W. H., J. Am. chem. Soc., **53**, 1 (1931)] из данных по электропроводности нашел pK=2,09 при 18° (значение pK, найденное интерполяцией по данным Бэйтса, равно 2,118).
53. Bates R. G., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **30**, 129 (1943); Grxybowski A. K., J. phys. Chem., **62**, 550, 555 (1958); Ender F., Teltschik W., Schäfer K., Z. Elektrochem., **61**, 775 (1957).
54. Hamer W. J., Pinching G. D., Acree S. F., J Res. nat., Bur. Stand., **35**, 539 (1945).
55. Hamer W. J., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **35**, 381 (1945).
56. Bates R. G., Bower V. E., J. Res. nat. Bur. Stand., **57**, 153 (1956).
57. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **55**, 2379 (1933); Бельчер [Belcher D., J. Am. chem. Soc., **60**, 2744 (1938)] нашел pK=4,872 при 25°.
58. Pinching G. D., Bates R. G., J. Res. nat. Bur Stand., **45**, 322, 444 (1950).
59. King E. J., King G. W., J. Am. chem. Soc., **74**, 1212 (1952).
60. MacLaren R. O., Swinehart D. F., J. Am. chem. Soc., **73**, 1822 (1951).
61. Bates R. G., Canham R. G., J. Res. nat. Bur. Stand, **47**, 343 (1951)
62. King E. J., J. Am. chem. Soc., **75**, 2204 (1953).
63 Antikainen P. J., Suomen Kem., **28b**, 135 (1955); **30b**, 201 (1957).
64. Bates R. G., Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **37**, 1437 (1954). При 20 и 30° они нашли pK=7,87 и 7,68 соответственно.
65. Henne A. L., Fox C. J., J Am. chem. Soc., **73**, 2323 (1951). Они нашли при 35° pK=4,167 и 3,068 для трифтормасляной и трифторпропионовой кислот соответственно; трифторуксусная и гептафтормасляная кислоты являются значительно более сильными и имеют константы диссоциации около 0,5.
66. Henne A. L., Fox C. J., J. Am. chem. Soc., **75**, 5750 (1953).

Таблица 2

Константы кислотной диссоциации некоторых аминов в водных растворах при 25°

Амин	pK_a	Ссылка на литературу	Амин	pK_a	Ссылка на литературу
Три (оксиметил)аминометан	8,076	1	Ион нониламмония	10,64	4
Ион этиламмония	10,631	2	Ион дециламмония	10,64	4
Ион диэтиламмония	10,933	2	Ион ундециламмония	10,63	4
Ион триэтиламмония	10,867	3	Ион додециламмония	10,63	4
Ион *н*-пропиламмония	10,530	2	Ион дидодециламмония	10,99	4
Ион *н*-бутиламмония	10,597	2	Ион тридециламмония	10,63	4
Ион изобутиламмония	10,43	4	Ион дитридециламмония	10,99	4
Ион *н*-амиламмония	10,63	4	Ион тетрадециламмония	10,62	4
Ион изоамиламмония	10,60	4	Ион пентадециламмония	10,61	4
Ион гексиламмония	10,64	4	Ион дипентадециламмония	11,00	4
Ион дигексиламмония	11,01	4	Ион гексадециламмония	10,61	4
Ион гептиламмония	10,66	4	Ион гептадециламмония	10,60	4
Ион октиламмония	10,65	4	Ион октадециламмония	10,60	4
Ион диоктиламмония	11,01	4	Ион диоктадециламмония	10,99	4
			Ион докозиламмония	10,60	4

1. Bates R. L., Pinching G. D., J. Res. nat. Bur. Stand., **43**, 519 (1949). Они нашли также $pK = 8,221$ и 7,937 при 20 и 30° соответственно.
2. Evans A. G., Hamann S. D., Trans. Faraday Soc., **47**, 34 (1951). Хотя цепь имела жидкостное соединение, диффузионный потенциал был мал.
3. Ablard J. E., McKinney D. S., Warner J. C., J. Am. chem. Soc., **62**, 2181 (1940). При 40° и 50° $pK = 10,455$ и 10,203 соответственно.
4. Hoerr C. W., McCorkle M. R., Ralston A. W., J. Am. chem. Soc., **65**, 328 (1943).

Таблица 3

Константы кислотной диссоциации некоторых полиаминов в водных растворах при 20°

	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	Ссылка на литературу
Гидразин	—0,88	8,11	—	—	—	1
1, 2-Диаминоэтан	7,00	10,09	—	—	—	2
1, 3-Диаминопропан	8,64	10,62	—	—	—	2
1, 4-Диаминобутан	9,35	10,80	—	—	—	2
1, 5-Диаминопентан	9,74	10,05	—	—	—	3
1, 8-Диаминооктан	10,10	11,00	—	—	—	3
цис-1, 2-Диаминоциклогексан	6,13	9,93	—	—	—	2
транс-1, 2-Диаминоциклогексан	6,47	9,94	—	—	—	2
1, 3-диамино-2-пропанол	7,93	9,69	—	—	—	2
2, 2′, 2″-Триаминотриэтиламин	7,98	9,26	10,15	—	—	2
Тетраэтиленпентамин (25°)	2,65	4,25	7,87	9,08	9,92	4

Приведенные значения p*K* относятся к соответствующим кислотам.

1. Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **19**, 178 (1936).
2. Bertsch C. R., Fernelius W. C., Block B. P., J. phys. Chem., **62**, 444 (1958). Измерения были выполнены также при 10, 30 и 40°.
3. Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **16**, 522 (1933). Полученные в этой работе значения p*K* для диаминопроизводных этана, пропана и бутана согласуются с данными [2] до примерно 0,05 единицы.
4. Jonassen H. B., Frey F. W., Schaafsma A., J. phys. Chem., **61**, 504 (1957).

Таблица 4

Константы диссоциации некоторых замещенных бензойных кислот (значения pK_a)

	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
Бензойная кислота	4,214	4,213	4,212	4,215	4,221	4,232	4,241
м-Оксибензойная кислота	—	—	4,079	—	—	—	—
м-Хлорбензойная кислота	3,839	3,831	3,824	3,826	3,828	3,830	3,833
м-Бромбензойная кислота	3,819	3,813	3,809	3,810	3,810	3,813	3,818
м-Иодбензойная кислота	—	—	3,857	—	—	—	—
м-Цианбензойная кислота	3,609	3,599	3,598	3,596	3,599	3,604	3,613
м-Нитробензойная кислота	—	—	3,450	—	—	—	—
м-Метилбензойная кислота	—	—	4,243	—	—	—	—
п-Оксибензойная кислота	4,597	4,585	4,582	4,576	4,577	4,580	4,583
п-Хлорбензойная кислота	4,000	3,991	3,986	3,981	3,981	3,981	3,985
п-Бромбензойная кислота	4,012	4,005	4,002	4,002	4,001	4,005	4,007
п-Цианбензойная кислота	3,558	3,551	3,551	3,553	3,554	3,561	3,567
п-Нитробензойная кислота	3,449	3,444	3,442	3,440	3,444	3,445	3,450
п-Метилбензойная кислота	—	—	4,344	—	—	—	—

1. Briegleb G., Bieber A., Z. Elektrochem., **55**, 250 (1951). Измеряли э. д. с. гальванических цепей без переноса, применяли хингидронный электрод.

Таблица 5

Константы диссоциации органических кислот в водном растворе при 25° (значения pK_a)

		Ссылка на литературу
Циано(циклогексил)уксусная кислота	2,366	1
Нитроуксусная кислота	2,26	2
Сульфоуксусная кислота	4,07	3
β-Цианопропионовая кислота	3,991	1
α-Нитропропионовая кислота	2,39	2
β-Нитропропионовая кислота	3,97	2
β-Сульфопропионовая кислота	4,52	3
Моноамид малоновой кислоты	3,641	4
α-Кетопропионовая кислота	2,490	5
Акриловая кислота	4,257	6, 7
γ-Цианомасляная кислота	4,436	1
Цианоизомасляная кислота	2,420	1
α-Нитромасляная кислота	2,39	2
Моноамид янтарной кислоты	4,539	4
Винилуксусная кислота	4,342	6, 8
α-Кротоновая кислота (*транс*)	4,698	7, 9
2-Бутиновая кислота (тетролевая кислота)	2,652	7
Аминоглутаровая кислота	4,600	4
β,β-Диметилакриловая кислота	5,120	7, 8
Пентен-2-карб-1-оновая кислота	4,695	8
Пентен-3-карб-1-оновая кислота	4,507	8
Пентен-4-карб-1-оновая кислота	4,678	8
Диэтилуксусная кислота	4,751	10
Моноамид адипиновой кислоты	4,628	4
Гексен-2-карб-1-оновая кислота	4,703	8
Гексен-3-карб-1-оновая кислота	4,516	8
Гексен-4-карб-1-оновая кислота	4,719	8
4-Метилпентен-2-карб-1-оновая кислота	4,701	8
4-Метилпентен-3-карб-1-оновая кислота	4,600	8
цис-3-метилпентен-2-карб-1-оновая кислота	5,149	8
транс-3-метилпентен-2-карб-1-оновая кислота	5,131	8
н-Гептиловая кислота	4,893	10

Продолжение табл. 5

		Ссылка на литературу
5-Метилгексен-4-карб-1-оновая кислота	4,799	8
Каприловая кислота	4,894	10
Пеларгоновая кислота	4,955	10
Гексагидробензойная кислота	4,900	11
1-Метилгексагидробензойная кислота	5,131	11
цис-2-Метилгексагидробензойная кислота	5,036	11
транс-2-Метилгексагидробензойная кислота	4,735	11
цис-3-Метилгексагидробензойная кислота	4,883	11
транс-3-Метилгексагидробензойная кислота	5,02	11
цис-4-Метилгексагидробензойная кислота	5,036	11
транс-4-Метилгексагидробензойная кислота	4,886	11
транс-1-Цианоциклогексан-2-карбоновая кислота	3,865	1
Оксималоновая кислота, K_1	2,366	12
Оксималоновая кислота, K_2	4,735	12
Щавелевоуксусная кислота, K_1	2,555	5
Щавелевоуксусная кислота, K_2	4,370	5
Диоксивинная кислота, K_1	1,947	12
Диоксивинная кислота, K_2	4,004	12
Метилмалоновая кислота, K_1	3,072	13, 14
Метилмалоновая кислота, K_2 (20°)	5,87	14
Малеиновая кислота, K_1	1,921	15
Малеиновая кислота, K_2	6,225	15
Фумаровая кислота, K_1	3,019	15
Фумаровая кислота, K_2	4,384	15
Глутаровая кислота, K_1	4,343	16, 17, 18
Глутаровая кислота, K_2	5,272	17, 18
Этилмалоновая кислота, K_1	2,961	13, 14
Этилмалоновая кислота, K_2 (20°)	5,90	14
Диметилмалоновая кислота, K_1	3,151	13, 14
Диметилмалоновая кислота, K_2 (20°)	6,20	14
Триоксиглутаровая кислота, K_1	3,29	18a
Адипиновая кислота, K_1	4,430	16, 17, 18
Адипиновая кислота, K_2	5,277	17, 18

Продолжение табл. 5

		Ссылка на литературу
н-Пропилмалоновая кислота, K_1	2,989	13, 14
н-Пропилмалоновая кислота, K_2 (20°)	5,89	14
β-Метилглутаровая кислота, K_1	4,235	19
Метилэтилмалоновая кислота, K_1	2,812	13
транс-Глутаконовая кислота, K_1 (пропен-1, 3-дикарбоновая кислота)	3,767	7
транс-Глутаконовая кислота, K_2	5,077	7
Пимелиновая кислота, K_1	4,509	16, 17
Пимелиновая кислота, K_2	5,312	17
Диэтилмалоновая кислота, K_1	2,150	13, 14
Диэтилмалоновая кислота, K_2 (20°)	7,47	14
β-Этилглутаровая кислота, K_1	4,285	19
β, β-Диметилглутаровая кислота, K_1	3,718	19
Пробковая кислота, K_1	4,524	16, 17
Пробковая кислота, K_2	5,327	17, 18
β-*н*-Пропилглутаровая кислота, K_1	4,309	19
Этил-*н*-пропилмалоновая кислота K_1	2,106	13
β, β-Метилэтилглутаровая кислота, K_1	3,632	19
Азелаиновая кислота, K_1	4,550	17
Азелаиновая кислота, K_2	5,333	17
Ди-*н*-пропилмалоновая кислота, K_1 (20°)	2,19	14
Ди-*н*-пропилмалоновая кислота, K_2 (20°)	7,69	14
, β-Диэтилглутаровая кислота, K_1	3,483	19
β, β-Метил-*н*-пропилглутаровая кислота, K_1	3,626	19
β, β-Этил-*н*-пропилглутаровая кислота, K_1	3,510	19
Циклопропан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_1	1,824	20
Циклопропан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_2	7,431	20
Циклобутан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_1	3,127	20
Циклобутан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_2	5,879	20
Циклопентан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_1	3,230	20
Циклопентан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_2	6,081	20
Циклогексан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_1	3,451	20
Циклогексан-1, 1-дикарбоновая кислота, K_2	6,108	20

Продолжение табл. 5

Ароматические кислоты

	орто	*мета*	*пара*
Фторбензойная кислота	3,267 [21]	3,865 [21]	4,141 [22]
Хлорбензойная кислота	2,943 [22]	3,830 [22]	3,977 [22]
Бромбензойная кислота	2,854 [22]	3,812 [21]	3,971 [22]
Иодбензойная кислота	2,863 [21]	3,851 [21]	3,93 [22а]
Нитробензойная кислота	2,173 [23]	3,493 [21]	3,425 [21]
Оксибензойная кислота	2,996 [24]	4,082 [24]	4,530 [24, 25]
Аминобензойная кислота, K_1	2,108 [26]	3,124 [26]	2,413 [26, 27]
Аминобензойная кислота, K_2	4,946 [26]	4,744 [26]	4,853 [26, 27]
Метилбензойная кислота	3,908 [23, 28]	4,272 [21]	4,373 [21]
Этилбензойная кислота	3,793 [29]	—	4,353 [30]
изо-Пропилбензойная кислота	3,635 [29]	—	4,354 [30]
трет-Бутилбензойная кислота	3,535 [29]	—	4,400 [30]
Анисовая кислота	4,094 [23]	4,088 [21]	4,471 [31]
Ацетилбензойная кислота	4,126 [32]	3,825 [32]	3,700 [32]
Фенилбензойная кислота	3,460 [23]	—	—
Феноксибензойная кислота	3,527 [23]	3,951 [23]	4,523 [23]
Бензоилбензойная кислота	3,536 [32]	—	—
n-Толуилбензойная кислота	3,644 [32]	—	—
Фталевая кислота, K_1	2,950 [33]	3,70 [34, 35]	3,54 [35]
Фталевая кислота, K_2	5,408 [33]	4,60 [34, 35]	4,46 [35]
Салицилальдоксим	$pK_1 = 1,37$ [36]	$pK_2 = 9,180$ [36]	$pK_3 = 12,11$ [36]

Продолжение табл. 5

		2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5
Динитробензойная кислота		1,851 [37]	1,425 [37]	1,622 [37]	1,140 [37]	2,818 [37]	2,824 [37]
Дихлорбензойная кислота		—	2,76 [38]	—	1,82 [38]	3,64 [38]	—
Диметилбензойная кислота		3,738 [29]	4,182 [29]	3,977 [29]	3,246 [29]	4,408 [29]	4,301 [29]
Диметоксибензойная кислота		—	—	—	3,44 [38]	—	—
Хлорнитробензойная кислота		2,022 [37]	1,963 [37]	2,167 [37]	1,342 [37]	—	—
Бромнитробензойная кислота		—	—	—	1,373 [37]	—	—
Оксинитробензойная кислота		1,873 [24]	2,231 [24]	2,121 [24]	2,236 [24]	—	—
Оксихлорбензойная кислота		—	—	2,629 [24]	2,627 [24]	—	—
Оксибромбензойная кислота		—	—	2,613 [24]	—	—	—
Оксиметилбензойная кислота		—	—	—	3,321 [24]	—	—
2,4,6-Тринитробензойная кислота	0,654 [37]						
2,4,6-Триметилбензойная кислота	3,437 [29]						
2,4,6-Триметоксибензойная кислота	3,58 [39]						
4-Метил-3, 5-динитробензойная кислота	2,971 [37]						

Продолжение табл. 5

		орто	*мета*	*пара*
2-Окси-3, 5-динитробензойная кислота	0,697 [24]			
4-*трет*-Бутил-2, 6-диметилбензойная кислота	3,442 [29]			
1-Нафтойная кислота	3,695 [29]			
2-Нафтойная кислота	4,161 [29]			
3-Окси-2-нафтойная кислота	2,708 [24]			
3-Метокси-2-нафтойная кислота	3,824 [24]			
Фенилуксусная кислота	4,312 [40, 41]			
(Этилфенил) уксусная кислота		—	—	4,373 [30]
(*изо*-Пропилфенил)уксусная кислота		—	—	4,391 [30]
(*трет*-Бутилфенил)уксусная кислота		—	—	4,417 [30]
(Фторфенил)уксусная кислота		—	—	4,246 [22]
(Хлорфенил)уксусная кислота		4,068 [31]	4,140 [31]	4,190 [40]
(Бромфенил)уксусная кислота		4,053 [31]	—	4,188 [40]
(Иодфенил)уксусная кислота		4,038 [21]	4,159 [21]	4,178 [40]
(Нитрофенил)уксусная кислота		4,004 [23]	3,967 [31]	3,851 [40]
Толилуксусная кислота		—	—	4,370 [6]
Анизилуксусная кислота		—	—	4,360 [31]
Феноксиуксусная кислота	3,171 [31]	—	—	—
(Фторфенокси)уксусная кислота		3,085 [42]	3,082 [42]	3,130 [42]
(Хлорфенокси)уксусная кислота		3,051 [42]	3,070 [42]	3,103 [42]
(Бромфенокси)уксусная кислота		3,123 [42]	3,095 [42]	3,132 [42]
(Иодфенокси)уксусная кислота		3,173 [42]	3,128 [42]	3,159 [42]
(Цианфенокси)уксусная кислота		2,975 [42]	3,034 [42]	2,932 [42]
(Нитрофенокси)уксусная кислота		2,896 [42]	2,951 [42]	2,893 [42]

(Метилфенокси)уксусная кислота		3,227 [42]	3,203 [42]	3,215 [42]
(Метоксифенокси)уксусная кислота		3,231 [42]	3,141 [42]	3,212 [42]
α-Нафтилуксусная кислота	4,236 [11]			
β-Нафтилуксусная кислота	4,256 [11]			
5-Фенил-2,4-пентадиен-1-карбоновая кислота	4,426 [6]			
(2, 4-Динитрофенил)уксусная кислота	3,502 [31]			
(3, 4-Диметоксифенил)уксусная кислота	4,333 [31]			
(2, 6-Диметилфенокси)уксусная кислота	3,356 [42]			
(3-Нитро-4-хлорфенокси)уксусная кислота	2,959 [42]			
Дифенилуксусная кислота	3,939 [40]			
Миндальная кислота	3,411 [43]			
цис-Коричная кислота	3,879 [6]			
транс-Коричная кислота	4,438 [6]			
Хлоркоричная кислота		4,234 [23]	4,293 [44]	4,413 [23]
Нитрокоричная кислота		4,151 [44]	4,120 [44]	4,046 [44]
Гидроксикоричная кислота		4,613 [44]	4,397 [44]	—
Метилкоричная кислота		4,500 [44]	4,442 [44]	4,564 [44]
Метоксикоричная кислота		4,462 [44]	4,376 [44]	4,539 [44]
β-Фенилпропионовая кислота	4,660 [6]			
β-(Хлорфенил)пропионовая кислота		4,577 [44]	4,585 [44]	4,607 [44]
β-(Нитрофенил)пропионовая кислота		4,504 [44]	—	4,473 [44]
β-(Метилфенил)пропионовая кислота				
β-Анизилпропионовая кислота		4,663 [44]	4,677 [44]	4,684 [44]
γ-Фенилмасляная кислота	4,757 [6]	4,804 [44]	4,654 [44]	4,689 [44]

Продолжение табл. 5

		орто	*мета*	*пара*
Ион анилиния	4,596 [45, 46]	—	—	—
Ион фторанилиния		—	3,391 [46]	4,532 [46]
Ион хлоранилиния		2,636 [45, 46]	3,337 [46]	3,99 [47, 48]
Ион нитроанилиния		—0,260 [46]	2,463 [46, 47, 49]	0,991 [46]
Ион толуидиния		4,394 [46, 50]	4,683 [46, 50]	5,091 [46, 48, 50]
Ион *м*-нитро-*п*-толуидиния	2,959 [46]			
Ион N-метиланилиния	4,848 [51]			
Ион N, N-диметиланилиния	5,150 [51]			
Ион N, N-диметиланилиния (20°)	5,178 [51a]	—	—	—
Ион хлор-N, N-диметиланилиния (20°)			3,829 [51a]	4,389 [51a]
Ион бром-N, N-диметиланилиния (20°)			—	4,282 [51a]
Ион нитрс-N, N-диметиланилиния (20°)			2,658 [51a]	0,670 [51a]
Ион метил-N, N-диметиланилиния (20°)				5,611 [51a]
Ион метокси-N, N-диметиланилиния (20°)				5,893 [51a]
$H^+ (CH_3)_2 NC_6H_4N (CH_3)_2 H^+$ (20°), K_1				6,051 [51a]
$H^+ (CH_3)_2 NC_6H_4N (CH_3)_2 H^+$ (20°), K_2				2,500 [51a]
Ион N, N-диэтилтолуидиния				7,24 [47]
Бензиламмоний	9,35 [52]			
Ион 2, 3-диметоксибензиламмония	9,41 [52]			
Ион 3, 4-диметоксибензиламмония	9,39 [52]			
Ион 3, 4-метилендиоксибензиламмония	9,37 [52]			

		pK_1		pK_1
Ион 2-гидрокси-3-метоксибензил-аммония		8,70 [52]		11,06 [52]
Ион 2-метокси-3-гидроксибензил-аммония		8,89 [52]		10,54 [52]
Ион 3-метокси-4-гидроксибензил-аммония		8,96 [52]		10,42 [52]
Ион диметиланилиния		2,3: 4,70 [50] | 2,4: 4,89 [50]	2,5: 4,53 [50] | 2,6: 3,95 [50]	3,4: 5,17 [50]
Ион 2,4,6-триметиланилиния		4,38 [50]		
Фенол	9,998 [53]			
Фторфенол		—	—	9,922 [54]
Хлорфенол		8,477 [55]	9,023 [55]	9,378 [55]
Бромфенол		8,425 [55]	—	—
Нитрофенол		7,234 [55, 56]	8,399 [53]	7,149 [47, 55, 57]
Крезол		10,287 [53]	10,091 [53]	10,262 [53]
Фенолсульфоновая кислота, соль калия		—	—	9,03 [25]
Метоксифенол		9,984 [53]	9,649 [53]	10,209 [53]
Оксибензальдегид		8,374 [52]	9,016 [52]	7,615 [52]
Ванилин		7,912 [58]	8,889 [58]	7,396 [58]
цис-Оксикоричная кислота, K_2	10,66 [59]			
транс-Оксикоричная кислота, K_2	9,63 [59]			
5-Окси-4-метилкумарин	8,26 [60]			
6-Окси-4-метилкумарин	9,14 [60]			
7-Окси-4-метилкумарин	7,80 [60]			
2,4-Дихлорфенол	7,850 [55]			

Продолжение табл. 5

		орто	*мета*	*пара*
Динитрофенол		2,4 4,11 [47, 61]	2,5 5,216 [55] | 2,6 3,706 [37]	3,4 5,424 [55]
2,4,6-тринитрофенол	0,708 [37]			
4-хлор-2, 6-динитрофенол	2,97 [47]			
Катехин, K_1	9,449 [62]			
Катехиндисульфоновая кислота, K_3	8,32 [62]			
Катехиндисульфоновая кислота, K_4	13,07 [62]			
Ксиленол		2,3 10,54 [63, 64] | 2,4 10,60 [63, 64]	2,5 10,41 [63, 64] | 2,6 10,63 [63, 64]	3,4 10,36 [63, 64] | 3,5 10,19 [63, 64]
2,3,5-Триметилфенол (20°)		10,69 [64]		
2,4,6-Триметилфенол (20°)		10,99 [64]		
Нитромезитол		8,984 [55]		
1-Нитрозо-2-нафтол	7,77 [64a]			
2-Нитрозо-1-нафтол	7,38 [64a]			
2-Фуранкарбоновая кислота	3,169 [7]			
Барбитуровая кислота	4,035 [65]			
5-Аллил-5-изобутилбарбитуровая кислота	7,79 [65]			
5-Аллил-5-изопропилбарбитуровая кислота	7,99 [65]			
5-Бутил-5-этилбарбитуровая кислота	7,98 [65]			

5, 5-Диаллилбарбитуровая кислота	7,77 [65]			
5, 5-Диэтилбарбитуровая кислота	7,971 [65]			
1, 3-Диметилбарбитуровая кислота	4,678 [65]			
5-Этил-5-изопентилбарбитуровая кислота	7,96 [65]			
5-Этил-5-фенилбарбитуровая кислота	7,45 [65]			
5-Циклогексенил-1,5-диметилбарбитуровая кислота	8,37 [65]			
1-Метилбарбитуровая кислота	4,348 [65]			
5-Метил-5-фенилбарбитуровая кислота	7,73 [65]			
5-Изопропилбарбитуровая кислота	4,940 [65]			
		pK_1	pK_2	
Пиколиновая кислота		1,01 [66, 67]	5,32 [66, 67]	
Метиловый эфир пиколиновой кислоты	2,21 [66]			
Никотиновая кислота		2,07 [66, 67]	4,81 [66, 67]	
Амид никотиновой кислоты (20°)	3,328]68]			
Метиловый эфир никотиновой кислоты	3,13 [66]			
Тригонеллин (метилбетаин никотиновой кислоты)	2,04 [66]			
Изоникотиновая кислота		1,84 [66, 67]	4,86 [66, 67]	
Метиловый эфир изоникотиновой кислоты	3,26 [66]			

Продолжение табл. 5

		pK	pK	
8-Оксихинолин		4,910 [69, 70]	9,813 [69, 70]	
8-Окси-5-нитрозохинолин (14°)		2,40 [70]	7,75 [70]	
5, 7-Дихлор-8-оксихинолин		2,887 [71]	7,617 [71]	
8-Оксихинолин-5-сульфоновая кислота		4,108 [72]	8,753 [72]	
7-Нитро-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота		1,950 [73]	5,750 [73]	
7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота		2,514 [74]	7,417 [74]	
7-Фенилазо-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота		3,41 [74]	7,845 [74]	
7-(4-Нитрофенилазо)-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота		3,14 [74]	7,494 [74]	
8-Оксихиназолин (14°)		3,36 [70]	8,54 [70]	
8-Окси-2, 4-диметилхиназолин (14°)		3,79 [70]	9,41 [70]	
8-Оксихиноксалин (14°)		0,8 [70]	8,75 [70]	
1,10-Фенантролин	4,857 [75]			

Значения констант **диссоциации слабых** органических кислот были обсуждены Диппи [(**Dippy J. F. J.**, Chem. Rev., **25**, 151 (1939)], Ингольдом (Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, М., ИЛ., 1959 г.) и Брауном, Мак-Даниэлем и Хефлигером (Brown H. C., McDaniel D. H., Häfliger O., Determination of Organic Structures by Physical Methods, Chap. 14, Academic Press Inc., New York, 1955).

Оценить возможную ошибку в приведенных величинах трудно, однако результаты определения констант диссоциации независимыми методами часто согласуются между собой в пределах 0,005 единицы pK_a.

1. Ives D. J. G., Sames K., J. chem. Soc., 513 (1943).
2. McCallum K. S., Emmons W. D., J. org. Chem., **21**, 367 (1956).
3. Banks C. V., Zimmerman J., J. org. Chem., **21**, 1439 (1956).
4. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1101 (1934).
5. Pedersen K. J., Acta chem. Scand., **6**, 243 (1952).
   При 37° он получил $pK = 2{,}420$ для α-кетопропионовой кислоты и $pK_1 = 2{,}450$ и $pK_2 = 4{,}359$ для щавелевоуксусной кислоты.
6. Dippy J. F. J., Lewis R. H., J. chem. Soc., 1008 (1937).
7. German W. L., Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1604 (1937)
8. Ives D. J. G., Linstead R. P., Riley H. L., J. chem. Soc., 561 (1933).
9. Saxton B., Waters G. W., J. Am. chem. Soc., **59**, 1048 (1937).
10. Dippy J. F. J., J. chem. Soc., 1222 (1938).
11. Dippy J. F. J., Hughes S. R. C., Laxton J. W., J. chem. Soc., 4102 (1954).
12. Pedersen K. J., Acta chem. scand., **9**, 1634 (1955).
   При 37° им получены значения $pK_1 = 2{,}380$ и $pK_2 = 4{,}758$ для оксималоновой кислоты.
13. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1756 (1936).
14. Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **16**, 529 (1933).

При 20° он получил следующие значения для первой константы диссоциации метил-, этил-, *н*-пропил-, диметил- и диэтилмалоновой кислот: $pK = 3{,}12$, 2,94, 3,05, 3,20 и 2,29 соответственно. Измерения производились также и в водно-метанольных смесях.

15. German W. L., Jeffery G. H., Vogel A. I., Phil. Mag., **22**, 790 (1936).
16. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 21 (1935).
17. Gane R., Ingold C. K., J. chem. Soc., 1594 (1928).

При 20° ими получены следующие значения для первых констант диссоциации глутаровой, адипиновой, пимелиновой и пробковой кислот: $pK = 4{,}337$; 4,409; 4,478 и 4,513 соответственно.

18. Спикман [Speakman J. C., J. chem. Soc., 855 (1940)] получил $pK_1 = 4,39$ и 4,43, $pK_2 = 5,50$ и 5,42 при 20° для глутаровой и адипиновой кислот соответственно; Шварценбах [Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **16**, 522 (1933)] получил $pK_1 = 4,35$ и 4,54, $pK_2 = 5,49$ и 5,58 при 20° для глутаровой и пробковой кислот соответственно.
19. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 446 (1939).
20. German W. L., Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1624 (1935).
21 Dippy J. F. J., Lewis R. H., J. chem. Soc., 644 (1936).
22. Dippy J. F. J., Williams F. R., Lewis R. H., J. chem. Soc., 343 (1935) Сэкстон и Мейер [Saxton B., Meier H. F., J. Am. chem. Soc., 56, 1918 (1934)] нашли $pK = 2,921$; 3,821 и 3,982 для *о-*, *м-* и *п*-хлорбензойных кислот соответственно.
22a. Robinson R. A., Ang K. P., неопубликованные результаты.
23. Dippy J. F. J., Lewis R. H., J. chem. Soc., 1426 (1937).
24. Bray L. G., Dippy J. F. J., Huges S. R. C., Laxton L W., J. chem. Soc., 2405 (1957).
25. Sager E. E., Schooley M. R., Carr A. S., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **35**, 521 (1945).
Авторы нашли $pK_1 = 4,57$ и $pK_2 = 9,46$ для *п*-оксибензойной кислоты и $pK = 8,47$, 8,50, 8,47 и 8,41 для метилового, этилового, бутилового и бензилового эфиров соответственно.
26. Lumme P. O., Suomen Kem., **30b**, 176 (1957).
27 Robinson R. A., Biggs A. I., Aust. J. Chem., **10**, 128 (1957).
Авторы нашли $pK_1 = 2,45$, $pK_2 = 4,85$ для *п*-аминобензойной кислоты и 2,472, 2,508, 2,465 и 2,487 для бутилового, этилового, метилового и пропилового эфиров соответственно.
28. Halban H. von, Brüll J., Helv. chim. Acta, **27**, 1719 (1944).
29. Dippy J. F. J., Huges S. R. C., Laxton J. W., J. chem. Soc., 1470 (1954).
30. Baker J. W., Dippy J. F. J., Page J. F., J. chem. Soc., 1774 (1937).
31. Dippy J. F. J., Williams F. R., J. chem. Soc., 1888 (1934).
32. Bray L. G., Dippy J. F. J., Huges S. R. C., J. chem. Soc., 265 (1957).
33. Hamer W. J., Pinching G. D., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **35**, 539 (1945); Hamer W. J., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **35**, 381 (1945).
34. Ang K P., J. phys. Chem., **62**, 1109 (1958).
35. Thamer B. J., Voigt A. F., J. phys. Chem., **56**, 225 (1952); для *м*-фталевой кислоты они нашли $pK_1 = 3,62$ и $pK_2 = 4,60$.
36. Lumme P. P., Suomen Kem., **30b**, 194 (1957).
37. Dippy J. F. J., Huges S. R. C., Laxton J. W., J. chem. Soc., 2995 (1956).
38. Davis M. M., Hetzer H. B., J. phys. Chem., **61**, 123, 125 (1957).

39. Schubert W. M., Zahler R. E., Robins J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2293 (1955).
40. Dippy J. F. J., Williams F. R., J. chem. Soc., 161 (1934).
41. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 166 (1934).
42. Hayes N. V., Branch G. E. K., J. Am. chem. Soc., **65**, 1535 (1943).
43. Banks W. H., Davies C. W., J. chem. Soc., 73 (1938).
44. Dippy J. F. J., Page J. F., J. chem. Soc., 357 (1938).
45. Pedersen K. J., K. danske vidensk. Selsk. **14**, N9 (1937); **15**, N3. Автор нашел для анилина рK = 4,780 при 14,8° и 4,428 при 34,9°, для *о*-хлоранилина рK = 2,788 при 14,8° и 2,490 при 34,9°.
46. Kilpatrick M., Arenberg C. A., J. Am. chem. Soc., **75**, 3812 (1953). Значение рK для *п*-хлоранилина, найденное этими авторами, меньше, чем приведенное в таблице среднее значение, взятое из работ [47, 48].
47. Bates R. G., Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **37**, 1069 (1954).
48. James J. C., Knox J. G., Trans. Faraday Soc., **46**, 254 (1950). Для *п*-толуидина они нашли рK = 5,11.
49. Bryson A., Trans. Faraday Soc., **45**, 257 (1949). Для *м*-нитроанилина он получил рK = 2,65 при 21°.
50. Beale R. N., J. chem. Soc., 4494 (1954). Для *о*-, *м*- и *п*-толуидина автор нашел рK = 4,42, 4,73 и 5,08 соответственно.
51. Bacarella A. L., Grunwald E., Marshall H. P., Purlee E. L., J. org. Chem., **20**, 747 (1955).
51a. Willi A. V., Helv. chim. Acta, **40**, 2019 (1957).
52. Robinson R. A., Kiang A K., Trans. Faraday Soc., **52**, 327 (1956).
53. Biggs A. I., Trans. Faraday Soc., **52**, 35 (1956).
54. Robinson R. A., неопубликованные результаты.
55. Judson C. M., Kilpatrick M., J. Am. chem. Soc., **71**, 3110 (1949).
56. В работе [37] найдено рK = 7,229, а в работе [53] — рK = 7,210.
57. Robinson R. A., Biggs A. I., Trans. Faraday Soc., **51**, 901 (1955).
58. Robinson R. A., Kiang A. K., Trans. Faraday Soc., **51**, 1398 (1955).
59. Mattoo B. N., Trans. Faraday Soc., **53**, 760 (1957).
60. Mattoo B. N., Trans. Faraday Soc., **54**, 19 (1958).
61. Bale W. D., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **53**, 450 (1957); авторы приводят рK = 4,078.
62. Näsänen R., Markkanen R., Suomen Kem., **29b**, 119 (1956); Näsänen R., Suomen Kem., **30b**, 61 (1957).
63. Herington E. F. G., Kynaston W., Trans. Faraday Soc., **53**, 138 (1957).
64. Riccardi R., Franzosini P., Ann. chim. (Rome), **47**, 977 (1957); авторы нашли, что для ксиленолов значения рK при 20° примерно на 0,04 единицы выше, чем приведенные значения при 25°.
64a. Dyrssen D., Johansson E., Acta chem. Scand., **9**, 763 (1955).

64a. Durssen D., Johansson N., Acta chem. Scand., **9, 763** (1955).
65. Biggs A. I., J. chem. Soc., 2485 (1956).
66. Green R. W., Tong H. K., J. Am. chem. Soc., **78,** 4896 (1955).
67. Lumme P. O., Suomen. Kem., **30b,** 168 (1957);
Автор дает значения $pK_1 = 1{,}03$, $pK_2 = 5{,}397$ для пиколиновой кислоты $pK_1 = 1{,}982$, $pK_2 = 4{,}817$ для никотиновой кислоты и $pK_1 = 1{,}676$, $pK_2 = 4{,}913$ для изоникотиновой кислоты.
68. Willi A. V., Helv. chim. Acta, **37,** 602 (1954).
69. Näsänen R., Lumme P. O., Mukula A. L., Acta chem. Scand., **5,** 1199 (1951). При 20° $pK_1 = 5{,}017$.
70. Irving H., Rossotti H. S., Harris G., Analyst, **80,** 83 (1955). При 14° для 8-оксихинолина $pK_1 = 5{,}00$, $pK_2 = 9{,}85$.
71. Näsänen R., Suomen Kem., **26b,** 69 (1953).
72. Näsänen R., Uusitalo E., Acta chem. Scand., **8,** 112 (1954).
73. Näsänen R., Uusitalo E., Suomen Kem., **28b,** 17 (1955).
74. Uusitalo E., Ann. Acad. Scient. Fennicae, **AII,** 87 (1957).
75. Näsänen P., Uusitalo E., Suomen Kem., **29b,** 11 (1956).
Авторы нашли $pK = 5{,}079$ при 0° и $pK = 4{,}641$ при 50°.

Таблица 6

Константы диссоциации слабых кислот в смешанных растворителях вода + X

$$pK_a = -\lg K_a = A_1/T - A_2 + A_3T$$

	% X	pK при 25°	A_1	A_2	A_3	Ссылка на литературу
Уксусная кислота	X — диоксан					
	20	5,292	1423,45	4,2934	0,016136	1
	45	6,307	1568,31	4,5387	0,018736	1
	70	8,321	1549,12	2,5194	0,018933	1
	82	10,509	4168,33	19,238	0,052857	2, 3
	X — метанол					
	10	4,904	1417,19	4,5806	0,015874	4
	20	5,078	1572,21	5,3447	0,017279	4
	X — глицерин					
	50	5,271	1321,43	3,4148	0,014268	5
β-Аланин, K_1	X — изопропанол					
	5	3,599	1594,69	6,1904	0,014887	6
	10	3,642	1753,58	7,1209	0,016375	6
	20	3,723	2351,54	10,9051	0,022608	6
	X — метанол					
Аммиак	60	8,591	2326,0	—2,2600	—0,004928	7
Бензойная кислота	10	4,387	1600,1	6,2358	0,01763	8
	20	4,721	1503,0	5,3008	0,01671	8
	X — изопропанол					
н-Масляная кислота	5	4,946	1048,52	2,6719	0,013753	9
	10	5,052	1217,52	3,6903	0,015625	9
	20	5,341	1459,37	5,0187	0,018325	9
	X — диоксан					
Муравьиная кислота	20	4,180	1339,04	5,0628	0,015938	10
	45	5,292	1333,79	4,6393	0,017634	10
	70	7,016	1181,65	1,9920	0,016922	10
	82	9,141	3360,38	15,952	0,046343	2, 10
Глицин, K_1	20	2,629	1368,94	5,6875	0,012493	11
	45	3,105	1273,49	4,7113	0,011887	11
	70	3,965	1187,30	3,3894	0,011322	11
Глицин, K_2	20	9,907	3076,89	2,9308	0,008441	11
	45	10,237	3276,18	4,5232	0,012645	11
	70	11,280	3482,20	5,557	0,017298	11
Метиламин	X — метанол					
	60	9,712	3129,4	1,8590	0,003067	7
	X — диоксан					
Фосфорная кислота, K_2	10	7,365	2336,12	7,4808	0,023514	12
	20	7,600	2192,68	6,2536	0,021800	12

Продолжение табл. 6

	% X	pK при 25°	A_1	A_2	A_3	Ссылка на литературу
	X-диоксан					
Пропионовая кислота	20	5,466	1356,57	3,6704	0,015384	13
	45	6,553	1480,12	3,5287	0,017163	13
	70	8,612	1508,10	1,6539	0,017466	13
	82	10,752	3748,69	15,935	0,047314	2, 14
	X — метанол					
	10	5,042	1753,20	7,039	0,02080	14
	20	5,238	1113,72	2,853	0,01462	14
	X — этанол					
	10	5,046	421,94	—2,325	0,00438	14
	20	5,107	1932,86	7,674	0,02111	14
	X — изопропанол					
	5	4,978	1191,09	3,1909	0,013995	15
	10	5,086	1403,86	4,5143	0,016406	15
	20	5,332	1771,13	6,7087	0,020457	15

1. Harned H. S., Kazanjian G. L., J. Am. chem. Soc., **58**, 1912 (1936).
2. Danyluk S. S., Taniguchi H., Janz G. J, J. phys. Chem, **61**, 1679 (1957).
3. Harned H. S., Fallon L. D., J. Am. chem. Soc., **61**, 2377 (1939); Harned H. S., J. phys. Chem., **43**, 275 (1939).
4. Harned H. S., Embree N. D., J. Am. chem. Soc., **57**, 1669 (1935).
5. Harned H. S., Nestler F. H. M., J. Am. chem. Soc., **68**, 966 (1946).
6. May M., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 406 (1951).
7. Everett D. H., Wynne-Jones W. F. K., Trans. Faraday Soc., **48**, 531 (1952).
8. Parton H. N., Rogers J., Trans. Faraday Soc., **38**, 238 (1942).
9. Felsing W. A., May M., J. Am. chem. Soc., **70**, 2904 (1948).
10. Harned H. S., Done R. S., J. Am. chem. Soc., **63**, 2579 (1941).
11. Harned H. S., Birdsall C. M., J. Am. chem. Soc., **65**, 54, 1117 (1943). Вторые константы диссоциации даны в этой работе в форме щелочных констант диссоциации. Мы приводим их в виде кислотных констант диссоциации K_2. Пересчет сделан на основе констант диссоциации воды в водно-диоксановых смесях, определенных Харнедом и Фаллоном [Harned H. S., Fallon L. D., J. Am. chem. Soc., **61**, 2374 (1939)].
12. Ender F., Teltshik W., Shäfer K., Z. Elektrochem., **61**, 775 (1957).
13. Harned H. S., Dedell T. R., J. Am. chem. Soc., **63**, 3308 (1941).
14. Patterson A., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc, **64**, 1480 (1942).
15. Moore R. L., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **69**, 2420 (1947).

Таблица 7

Значения рK_a некоторых кислот в смешанных растворителях при 25°

Вес. % метанола Об. % метанола	16,47 20	34,47 40	54,20 60	75,94 80	93,74 95	Ссылка на литературу
Муравьиная кислота	3,906	4,133	4,553	5,214	6,448	1
Уксусная кислота	4,998	5,308	5,764	6,432	7,764	1
Пропионовая кислота	5,137	5,546	6,009	6,745	—	1
Масляная кислота	5,110	5,571	6,037	6,748	—	1
Бензойная кислота	4,501	4,941	5,492	6,218	7,379	1
Ион анилиния	4,450	4,296	4,124	4,000	4,519	1
Ион N-метиланилиния	4,685	4,450	4,133	3,832	4,055	1
Ион N, N-диметиланилиния	4,951	4,700	4,262	3,753	3,859	1

Содержание метанола, %	10	20	40	60	80	90	95	100	Ссылка на литературу
Уксусная кислота	4,907	5,068	5,450	5,899	6,633	7,306	7,992	9,524	2
Щавелевая кислота, K_1	1,514	1,647	—	—	—	—	—	—	3
Щавелевая кислота, K_2	4,538	4,808	—	—	—	—	—	—	3
Содержание этанола, %	**20**								
Хлоруксусная кислота	3,188								4
2, 4-Динитрофенол	4,083								4
Пропионовая кислота	5,291								4

Продолжение табл. 7

Содержание диоксана, %	20	30	40	45	50	60	70	82	Ссылка на литературу
Ион анилиния	4,45	—	—	4.02	—	—	3,60	3,43	5
Ион *п*-хлоранилиния	3,66	—	—	3,09	—	—	2,70	2,57	5
Ион *м*-нитроанилиния	2,09	1,84	1,61	1,45	1,40	1,15	1,05	1,04	5
Бензойная кислота	4,869	5,282	5,794	—	6,38	—	—	—	6
$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2H^+$	4,853	—	—	4,194	—	—	—	—	7
м-$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2H^+$	3,333	—	—	2,487	—	—	—	—	7
п-$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2H^+$	3,925	—	—	3,140	—	—	—	—	7
п-$BrC_6H_4N(CH_3)_2H^+$	3,760	—	—	—	—	—	—	—	7
м-$NO_2C_6H_4N(CH_3)_2H^+$	2,057	—	—	1,220	—	—	—	—	7
п-$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2H^+$	—	—	—	4,697	—	—	—	—	7
п-$CH_3OC_6H_4N(CH_3)_2H^+$	5,567	—	—	5,177	—	—	—	—	7
п-$H^+(CH_3)_2NC_6H_4N(CH_3)_2H^+$	5,965	—	—	—	—	—	—	—	7
Ион *п*-толуидиния	4,93	—	—	4,55	—	—	4,18	4,07	5

Уксусная кислота в 100%-ном формамиде: 6,81 [8].

Данные, приведенные со ссылкой на работу [7], получены при 20°.

Состав смешанных растворителей выражен в весовых процентах. Для оснований приведены кислотные константы диссоциации; они даны в шкале моляльностей; пересчет к шкале молярностей можно осуществить по формуле $pK_c = pK_m - \lg d_0$.

1. Barcarella A. L., Grunwald E., Marshall H. P., Purlee E. L., J. org Chem., **20**, 747 (1955).
2. Shedlovsky T., Kay R. L., J. phys. Chem., **60**, 151 (1956).
3. Parton H. N., Nicholson A. J. C., Trans. Faraday Soc., **35**, 546 (1939).
4. Bale W. D., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **53**, 450 (1957). Значение, полученное этими авторами для пропионовой кислоты, выше, чем найденное Паттерсоном и Фельсингом [Patterson A., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **64**, 1480 (1942)].
5. James J. C., Knox J. G., Trans. Faraday Soc., **46**, 254 (1950).
6. Dunsmore H. S., Speakman J. C., Trans. Faraday Soc., **50**, 236 (1954).
7. Willi A. V., Helv. chim. Acta, **40**, 2019 (1957).
8. Mandel M., Decroly P., Nature, **182**, 794 (1958).

ПРИЛОЖЕНИЕ 12.2

Константы диссоциации воды [1]

Температура, °C	$-\lg K_w$	Температура, °C	$-\lg K_w$
0	$14{,}943_5$	35	$13{,}680_1$
5	$14{,}733_8$	40	$13{,}534_8$
10	$14{,}534_9$	45	$13{,}396_0$
15	$14{,}346_3$	50	$13{,}261_7$
20	$14{,}166_6$	55	$13{,}136_9$
25	$13{,}996_5$	60	$13{,}017_1$
30	$13{,}833_0$		

1. Harned H. S., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **36**, 973 (1940).

ПРИЛОЖЕНИЕ 12.3

Таблица 1

pH_s *некоторых стандартных растворов*

Температура, °C	0,05 *м* тетраоксалат калия	Кислый тартрат калия (насыщенный при 25°)	0,01 *м* кислый тартрат калия	0,05 *м* кислый фталат калия	0,025 *м* K_2HPO_4 + +0,025 *м* NaH_2PO_4	0,01 *м* бура	$Ca(OH)_2$ (насыщенный при 25°)
0	1,671	—	3,710	4,012	6,983	9,463	13,428
5	1,671	—	3,690	4,005	6,950	9,389	13,208
10	1,669	—	3,671	4,001	6,922	9,328	13,004
15	1,674	—	3,655	4,000	6,896	9,273	12,809
20	1,676	—	3,647	4,001	6,878	9,223	12,629
25	1,681	3,555	3,637	4,005	6,860	9,177	12,454
30	1,685	3,547	3,633	4,011	6,849	9,135	12,296
35	1,693	3,545	3,629	4,019	6,842	9,100	12,135
40	1,697	3,543	3,630	4,030	6,837	9,066	11,985
45	1,704	3,545	3,634	4,043	6,834	9,037	11,841
50	1,712	3,549	3,640	4,059	6,833	9,012	11,704
55	1,719	3,556	3,646	4,077	6,836	8,987	11,575
60	1,726	3,565	3,654	4,097	6,840	8,961	11,454
70	1,74	3,58	—	4,12	6,85	8,93	—
80	1,77	3,61	—	4,16	6,86	8,89	—
90	1,80	3,65	—	4,20	6,88	8,85	—
95	1,81	3,68	—	4,23	6,89	8,83	—
Ссылка на литературу	1, 2	2, 3	3	2, 4	2, 5	2, 6	7

Приведенные значения pH_s надежны до второго десятичного знака, третий зависит от допущений относительно коэффициента активности иона хлора.

1. Bower V. E., Bates R. G., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., **51**, 189 (1953).
2. Bower V. E., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **59**, 261 (1957).
3. Bates R. G., Bower V. E., Miller R. G., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., **47**, 433 (1951).
4. Hamer W. J., Pinching G. D., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **36**, 47 (1946).
5. Bates R. G., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **34**, 373 (1945); Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **39**, 411 (1947).
6. Manov G. G., DeLollis N. J., Lindvall P. W., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **36**, 543 (1946).
7. Bates R. G., Bower V. E., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., **56**, 305 (1956).

Таблица 2

Значения pH некоторых растворов при 25°

Раствор [a]	pH	Ссылка на литературу
0,1 *м* HCl	1,092	1
0,01 *м* HCl + 0,09 *м* KCl	2,102	1
0,01 *м* аминосульфоновая кислота	2,083	1
0,05 *м* лимонная кислота	2,238	1
0,01 *м* лимонная кислота	2,624	1
0,1 *м* KH_2Cit	3,717	1
0,02 *м* KH_2Cit	3,836	1
0,01 *м* $H\bar{F}$ + 0,01247 *м* $K\bar{F}$ + 0,01079 *м* KCl	3,800	2
0,02 *м* H_2Suc + 0,01 *м* NaHSuc + 0,02 *м* NaCl	3,823	3
0,01 *м* HAc + 0,01 *м* NaAc	4,718	1
0,01 *м* H_2Mal + 0,01 *м* NaHMal + 0,01 *м* NaCl	5,444	4
0,01 *м* NaHSuc + 0,01 *м* Na_2Suc	5,474	1
0,01 *м* HB + 0,009554 *м* NaB + 0,01592 *м* NaCl	7,903	5
0,01 *м* $NaHCO_3$ + 0,01 *м* Na_2CO_3	10,112	1
0,01 *м* Na_2CO_3	11,006	1
0,01 *м* Na_3PO_4	11,719	1
0,01 *м* NaOH	11,939	1
0,05 *м* NaOH	12,619	1

[a] Cit — цитрат; $\bar{F}$ — формиат; Suc — сукцинат; Ac — ацетат; Mal — малонат; B — диэтилбарбитурат.

1. Bates R. G., Pinching G. D., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., **45**, 418 (1950).
В работе имеются также данные при 0, 10 и 38°.
2. Рассчитано по данным: Harned H. S., Embree N. D., J. Am. chem. Soc., **56**, 1042 (1934).
3. Приведенные значения рассчитаны по данным Пинчинга и Бэйтса [Pinching G. D., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **45**, 322, 444 (1950)].
4. Hamer W. J., Burton J. O., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **24**, 269 (1940).
5. Рассчитано по данным: Manov G. G., Schuette K. E., Kirk F. S., J. Res. nat. Bur. Stand., **48**, 84 (1952).

Таблица 3

Растворы, в которых величина $y = -\lg \gamma_{H^+} m_{H^+}$ имеет округленные значения при 25°

A		*B*		*C*		*D*		*E*	
y	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*
1,00	67,0	2,20	49,5	4,10	1,3	5,80	3,6	7,00	46,6
1,10	52,8	2,30	45,8	4,20	3,0	5,90	4,6	7,10	45,7
1,20	42,5	2,40	42,2	4,30	4,7	6,00	5,6	7,20	44,7
1,30	33,6	2,50	38,8	4,40	6,6	6,10	6,8	7,30	43,4
1,40	26,6	2,60	35,4	4,50	8,7	6,20	8,1	7,40	42,0
1,50	20,7	2,70	32,1	4,60	11,1	6,30	9,7	7,50	40,3
1,60	16,2	2,80	28,9	4,70	13,6	6,40	11,6	7,60	38,5
1,70	13,0	2,90	25,7	4,80	16,5	6,50	13,9	7,70	36,6
1,80	10,2	3,00	22,3	4,90	19,4	6,60	16,4	7,80	34,5
1,90	8,1	3,10	18,8	5,00	22,6	6,70	19,3	7,90	32,0
2,00	6,5	3,20	15,7	5,10	25,5	6,80	22,4	8,00	29,2
2,10	5,1	3,30	12,9	5,20	28,8	6,90	25,9	8,10	26,2
2,20	3,9	3,40	10,4	5,30	31,6	7,00	29,1	8,20	22,9
		3,50	8,2	5,40	34,1	7,10	32,1	8,30	19,9
		3,60	6,3	5,50	36,6	7,20	34,7	8,40	17,2
		3,70	4,5	5,60	38,8	7,30	37,0	8,50	14,7
		3,80	2,9	5,70	40,6	7,40	39,1	8,60	12,4
		3,90	1,4	5,80	42,3	7,50	40,9	8,70	10,3
		4,00	0,1	5,90	43,7	7,60	42,4	8,80	8,5
						7,70	43,5	8,90	7,0
						7,80	44,5	9,00	5,7
						7,90	45,3		
						8,00	46,1		

F		*G*		*H*		*I*		*J*	
y	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*
8,00	20,5	9,20	0,9	9,60	5,0	10,90	3,3	12,00	6,0
8,10	19,7	9,30	3,6	9,70	6,2	11,00	4,1	12,10	8,0
8,20	18,8	9,40	6,2	9,80	7,6	11,10	5,1	12,20	10,2
8,30	17,7	9,50	8,8	9,90	9,1	11,20	6,3	12,30	12,8
8,40	16,6	9,60	11,1	10,00	10,7	11,30	7,6	12,40	16,2
8,50	15,2	9,70	13,1	10,10	12,2	11,40	9,1	12,50	20,4
8,60	13,5	9,80	15,0	10,20	13,8	11,50	11,1	12,60	25,6
8,70	11,6	9,90	16,7	10,30	15,2	11,60	13,5	12,70	32,2

Продолжение табл. 3

F		G		H		I		J	
y	x	y	x	y	x	y	x	y	x
8,80	9,4	10,00	18,3	10,40	16,5	11,70	16,2	12,80	41,2
8,90	7,1	10,10	19,5	10,50	17,8	11,80	19,4	12,90	53,0
9,00	4,6	10,20	20,5	10,60	19,1	11,90	23,0	13,00	66,0
9,10	2,0	10,30	21,3	10,70	20,2	12,00	26,9		
		10,40	22,1	10,80	21,2				
		10,50	22,7	10,90	22,0				
		10,60	23,3	11,00	22,7				
		10,70	23,8						
		10,80	24,25						

Буферные растворы готовили смешиванием двух растворов с последующим разбавлением до 100 *мл*. Состав смешиваемых растворов:

A 25 *мл* 0,2 *м* KCl + *x* *мл* 0,2 *м* HCl
B 50 *мл* 0,1 *м* кислый фталат калия + *x* *мл* 0,1 *м* HCl
C 50 *мл* 0,1 *м* кислый фталат калия + *x* *мл* 0,1 *м* NaOH
D 50 *мл* 0,1 *м* KH_2PO_4 + *x* *мл* 0,1 *м* NaOH
E 50 *мл* 0,1 *м* три (оксиметил) аминометан + *x* *мл* 0,1 *м* HCl
F 50 *мл* 0,025 *м* бура + *x* *м* 0,1 *м* HCl
G 50 *мл* 0,025 *м* бура + *x* *мл* 0,1 *м* NaOH
H 50 *мл* 0,05 *м* $NaHCO_3$ + *x* *мл* 0,1 *м* NaOH
I 50 *мл* 0,05 *м* Na_2HPO_4 + *x* *мл* 0,1 *м* NaOH
J 25 *мл* 0,2 *м* KCl + *x* *мл* 0,2 *м* NaOH

Первые 4 смеси — Bower V. E., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand; **55**, 197 (1955).

Остальные смеси — Bates R. G., Bower V. E., Anal. Chem., **28**, 1322 (1956).

ПРИЛОЖЕНИЕ 14.1

Значения определенного интеграла Q(b) в уравнении (14.2)

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^x \, dx$$

b	Q (b)	b	Q (b)	b	lg Q (b)
2,0	0	5	0,771	15	1,97
2,1	0,0440	6	1,041	17	2,59
2,2	0,0843	7	1,42	20	3,59
2,4	0,156	8	2,00	25	5,35
2,6	0,218	9	2,95	30	7,19
2,8	0,274	10	4,63	40	11,01
3,0	0,326	12	13,41	50	14,96
3,5	0,442	14	47,0	60	18,98
4,0	0,550	15	93,0	70	23,05

ПРИЛОЖЕНИЕ 14.2

Предельная эквивалентная электропроводность и константы диссоциации некоторых солей в органических растворителях при 25°. Шкала молярностей [1]

Соль [a]	Нитробензол		Ацетон		Пиридин		Дихлорэтан		Дихлорэтилен	
	Λ^0	$K \cdot 10^4$	Λ^0	$K \cdot 10^4$	Λ^0	$K \cdot 10^4$	Λ^0	$K \cdot 10^4$	Λ^0	$K \cdot 10^4$
LiPi	—	0,0006	158,1	10,3	58,6	0,83	—	—	—	—
NaPi	32,30	0,28	163,7	13,5	60,5	0,43	—	—	—	—
KPi	33,81	6,86	165,9	34,3	65,7	1,0	—	—	—	—
NH_4Pi	34,4	1,46	180,2	11,1	80,5	2,8	—	—	—	—
NaJ	—	—	—	—	75,2	3,7	—	—	—	—
KJ	—	—	192,8	80,2	80,4	2,1	—	—	—	—
NH_4J	—	—	—	—	95,2	2,4	—	—	—	—
$AgNO_3$	—	—	—	—	86,9	9,3	—	—	—	—
$AgClO_4$	—	—	—	—	81,9	19,1	—	—	—	—
AgPi	—	—	—	—	68,0	30,6	—	—	—	—
KCNS	—	—	201,6	38,3	—	—	—	—	—	—
$(CH_3)_4NPi$	33,3	400	183,1	112	76,7	6,7	73,8	0,32	—	—
$(C_2H_5)_4NPi$	32,4	1400	176,5	175	—	—	69,4	1,59	116,6	0,348
$(C_2H_5)_4NCl$	$38,5_5$	125	—	—	—	—	77,4	0,510	—	—
$(C_2H_5)_4NBr$	—	—	—	—	—	—	72,1	0,697	—	—
$(н\text{-}C_3H_7)_4NPi$	29,5	—	—	—	—	—	62,7	1,94	103,7	0,397
$(н\text{-}C_3H_7)_4NJ$	—	—	190,6	49,8	—	—	—	—	—	—
$(н\text{-}C_4H_9)_4NPi$	27,9	—	152,4	223	57,7	12,8	57,4	2,28	96,9	0,454
$(н\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$	—	—	182,4	95,8	—	—	66,2	1,53	—	—
$(н\text{-}C_4H_9)_4NNO_3$	34,5	250	187,2	54,6	76,6	3,7	66,3	1,18	—	—
$(н\text{-}C_4H_9)_4NCl$	—	—	172,3	22,8	—	—	—	—	—	—
$(н\text{-}C_4H_9)_4NBr$	33,5	162	183,0	32,9	75,3	2,5	—	—	—	—
$(н\text{-}C_4H_9)_4NJ$	—	—	179,4	64,8	73,1	4,1	—	—	—	—
$(н\text{-}C_4H_9)_4NAc$	35,5	67	—	—	76	1,7	53,5	1,34	—	—
$(н\text{-}C_5H_{11})_4NPi$	26,8	—	—	—	—	—	54,5	2,38	90,4	0,494
$(н\text{-}C_5H_{11})_4NBr$	—	—	174,4	42,5	—	—	—	—	—	—
$(н\text{-}C_4H_9)_4N$ $(C_6H_5)_3BF$	23,4	—	134,2	197	48,0	13,2	52,4	2,03	—	—

[a] Pi — пикрат; Ac — ацетат.

1. Kraus C. A. et al., J. Am. chem. Soc., **69**, 451, 454, 814, 1016, 1731, 2472, 2481 (1947); **70**, 706, 1709 (1948); **73**, 2459, 3293 (1951); Healey F. H., Martell A. E., J. Am. chem. Soc., **73**, 3296 (1951).

ПРИЛОЖЕНИЕ 14.3

Теория Фуоса образования ионных пар

Вывод уравнения Фуоса в общих чертах может быть сделан следующим образом.

Катионы электролита рассматриваются как заряженные шары радиуса a, а анионы — как точечные заряды. Считают, что ионную пару образуют только те анионы, которые находятся на поверхности или внутри сферы объема $v = \frac{4}{3}\pi a^3$. По уравнению (4.13) потенциальная энергия такой пары

$$u = -\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon a (1 + \varkappa a)}.$$

Заметим, что

$$\exp(-u/kT) = f_{\pm}^2 e^b,$$

где $b = \frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T a}$, а $f_{\pm}$ — рациональный коэффициент активности свободных ионов.

Пусть раствор содержит n_B катионов в единице объема, из которых n_{B^+} свободны, n_{B^0} образуют ионные пары. Если электролит симметричный, то в растворе должно быть аналогичное распределение n_{B^-} свободных ионов и n_{B^0} ионных пар из числа n_B анионов в единице объема. При добавлении δ_{n_B} ионов каждого вида вероятность того, что данный анион останется свободным, пропорциональна $\left(1 - n_{B^+} v\right)$, а вероятность того, что он образует ионную пару, пропорциональна $n_{B^+} v \exp(-u/kT)$, а не просто $n_{B^+} v$. Но для сохранения электронейтральности ионные пары должны образовать равное число добавленных катионов. Следовательно,

$$\frac{\delta n_{B^0}}{\delta n_{B^-}} = \frac{2 n_{B^+} v \exp(-u/kT)}{1 - n_{B^+} v}.$$

Для разбавленных растворов

$$\left(1 - n_{B^+} v\right) \approx 1 \quad \text{и} \quad f_{\pm} \approx y_{\pm}$$

и интегрирование дает

$$n_{B^0} = n_{B^+}^2 v y_{\pm}^2 e^b.$$

Отсюда, вводя обычную шкалу молярностей для концентрации, получаем

$$\frac{1}{K} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 y_{\pm}^2 c} = \frac{4\pi N a^3 e^b}{3000}.$$

Фуос нашел, что это уравнение удовлетворительно описывает опытные данные для нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксана с водой. Данные для феррицианида лантана, упоминавшиеся в гл. 14, также могут быть выражены этим уравнением с точностью $\pm$ 0,04 единицы pK при $a = 7{,}75$ Å.

Однако уравнение приводит к неожиданной зависимости константы диссоциации K от параметра a: дифференцирование по a при постоянном εT (т. е. для данной среды при данной температуре) показывает, что K (шкала молярностей) имеет *максимум*, определяемый из

$$\lg K_{\text{макс}} = -3 \lg L - 21{,}274$$

при $a = L/3$, где $L = |z_1 z_2| e^2/\varepsilon \boldsymbol{k} T$. (Характеристическая длина L равна удвоенному критическому расстоянию теории Бьеррума.)

Для 1-1-электролита в воде при 25° это максимальное значение $K_{\text{макс}}$ равно 1,46 *моль* $\cdot$ *л*$^{-1}$ и имеет место при $a = 2{,}38$ Å.

Увеличение размера ионов свыше этой величины ведет к уменьшению рассчитанных величин K, что противоречит опыту: как известно, образование ионных пар быстро уменьшается с увеличением размера ионов. В средах с низкой диэлектрической постоянной или в случае многовалентных ионов максимум имеет место при много больших значениях a (например, 22 Å для 3-3-электролита в воде), и в этих случаях значения a реального электролита лежат до максимума, так что имеет место требуемое увеличение K с a. Следует также отметить, что, предполагая a постоянным для данной соли, результаты для различных сред и разных температур при помощи уравнения Фуоса можно выразить в простой форме:

$$\ln K = A - B/\varepsilon T,$$

где $A = \ln 3000/4\pi N a^3$, $B = |z_1 z_2| e^2/\boldsymbol{k} a$.

1. Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., 80, 5059 (1958).

СОДЕРЖАНИЕ

Р. Робинсон, Р. Стокс

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Редактор *А. Д. Филонова*
Художник *И. А. Литвишко*
Технический редактор *М. П. Грибова*
Корректор *Т. Г. Вульф*

Сдано в производство 26/XII 1962 г.
Подписано к печати 29/V 1963 г.
Бумага $60 \times 90^1/_{16} = 20,3$ бум. л.

40,5 печ. л. Уч.-изд. л. 36,9.
Изд. № 3/0567. Цена 2 р. 78 к. Зак. 992

* * *

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1-й Рижский пер., 2

* * *

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УЦБ и ПП Ленсовнархоза
Ленинград, Измайловский пр., 29