

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.

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 рН.

*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 полярной географии 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 межмолекулярного 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 адекватность 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 A и B в молях на единицу объема (только в гл. 11).
- $\bar{C}_{P(A)}, \bar{C}_{P(B)}$ — парциальные молярные 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).
- F — число Фарадея.
- G — свободная энергия Гиббса.
- \bar{G}_i — химический потенциал или парциальная молярная свободная энергия вещества i (ур. 2.1).
- \bar{H}_i — парциальная молярная энтальпия вещества i (ур. 2.29, 2.34).
- I — ионная сила, $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$; 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).
- m — сокращенное обозначение слова моляльный.
- N — число Авогадро.
- n — 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).
- R — газовая постоянная.
- R — изопиестическое отношение (ур. 8.1).
- S — энтропия.
- $S_n(xa)$ — 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 молярных долях (ур. 2.9).
- g — рациональный осмотический коэффициент (ур. 2.15).
- h — гидратное число.
- k — постоянная Больцмана.
- k_1, k_2, k_A — силы в теории электрофоретического эффекта (стр. 166).
- k — величина $2,303 RT/F$ (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).
- u — 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 молярной шкале (ур. 2.9).
- ϵ — диэлектрическая постоянная; коэффициент экстинкции (гл. 12).
- η — вязкость.
- $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость.

- κ — 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*

- F** — число Фарадея (96493,1 абсолютный кулон·эквивалент⁻¹).
- N** — число Авогадро ($6,02380 \cdot 10^{23}$).
- c** — скорость света ($2,997902 \cdot 10^{10}$ сантиметр·секунда⁻¹).
- e** — заряд протона** ($4,80223 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц; $1,601864 \cdot 10^{-19}$ абсолютных кулонов).
- k** — постоянная Больцмана ($1,380257 \cdot 10^{-16}$ эрг·градус⁻¹·молекула⁻¹).
- 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 вольт.
- 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.

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 небольшое 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 $0,97 \text{ \AA}$ (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 $-e$ (e — заряд протона) расположен на расстоянии $0,15 \text{ \AA}$ от ядра кислорода, а заряды $+0,5e$ — у каждого ядра

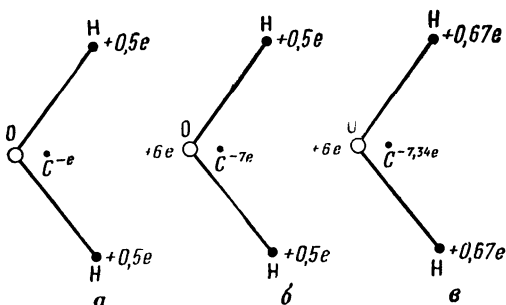


Рис. 1.2. Модели распределения заряда в молекуле воды.

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

а) Бернал и Фаулер $OC = 0,15 \text{ \AA}$;

б) Фервей, модель I $OC = 0,022 \text{ \AA}$ $\widehat{HCH} = 107^\circ 10'$;

в) Фервей, модель II $OC = 0,049 \text{ \AA}$ $\widehat{HCH} = 109^\circ 44'$.

* Имеется русский перевод: Успехи физ. наук, 14, 586 (1934). — Прии. 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 ₂ O | HF | H ₂ S |
|--|-----------------|------------------|------|------------------|
| Температура плавления, °C | -78 | 0 | -84 | -86 |
| Температура кипения, °C | -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/см³, 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 ацетамиды 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 $0,75 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, 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 $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Такая электропроводность должна быть приписана слабой диссоциации молекул воды: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ или $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, и может быть объяснена предположением, что концентрация ионов водорода и гидроксила при 18° составляет $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ г-экв/л}$ и $1 \cdot 10^{-7} \text{ г-экв/л}$ при 25° .

В жидкой воде объем, приходящийся на одну молекулу, очень близок 30 \AA^3 . Если предположить, что вода имеет плотнейшую упаковку сферических молекул, то диаметр молекулы такого объема равен $3,48 \text{ \AA}$. В действительности, однако, рентгеновский анализ жидкой воды показывает [5], что самое близкое расстояние между молекулами (определяемое как межъядерное расстояние O—O) составляет от $2,90$ до $3,05 \text{ \AA}$ 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 \AA 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 вре-

мени. 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» $(\text{H}_2\text{O})_2$ и «тригидроль» $(\text{H}_2\text{O})_3$.

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 ($109^\circ 28'$), 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.

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 $\Delta\nu = 152\text{--}225\text{ см}^{-1}$. Было показано, что она возникает в результате вибраций в форме «дыхания» (т. е. сжатие и расши-

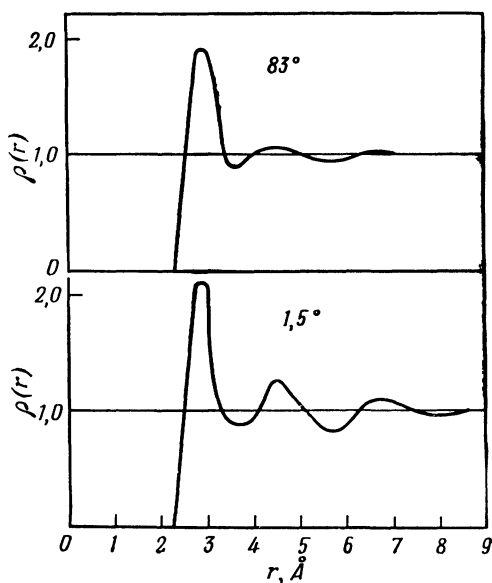


Рис. 1.3. Функции радиального распределения для воды при 1,5 и 83° по данным Моргана и Уоррена. Функция $\rho(r)$ дает вероятность нахождения центра молекулы воды в элементе объема на расстоянии r от центра фиксированной молекулы; ее абсолютная величина подбирается таким образом, чтобы эта функция превращалась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

чисто электростатической картины

рение тетраэдров). Полоса поглощения в инфракрасном спектре при $160\text{--}175\text{ см}^{-1}$, исчезающая в разбавленных растворах воды в диоксиде [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 H—O—H . 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

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

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

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

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

$$D = E + 4\pi P = E\epsilon_s, \quad (1.1)$$

и

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

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 $P\delta A d$ 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

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

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 $D = \epsilon_s E$, то окончательно получаем формулу

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

Необходимо подчеркнуть, что это соотношение, известное под названием формулы Клаузиуса — Моссоги, справедливо только для неполярных молекул при отсутствии молекулярных взаимодействий. В электромагнитной теории найдено, что диэлектрическая постоянная связана с показателем преломления соотношением Максвелла $\epsilon_s = n^2$. 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 $\epsilon_0 = n^2$ 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 — Моссоги) 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 \bar{m} , приходящийся на молекулу, связан с истинным постоянным дипольным моментом μ_0 формулой Ланжевена:

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

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

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

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:

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

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 — Мосоти 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

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

которое для облегчения сравнения с уравнением Дебая можно переписать в виде

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

Его легко свести к формуле Дебая, если положить $\epsilon_s \approx n^2$, 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 взаи-

модействие молекул, которое мешает вращению молекулярных диполей. Он получил выражение вида:

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

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 $\epsilon_0 = n^2$ определяется легко, но измерения при высоких радиочастотах [14] приводят к величине $\epsilon_0 = 5$ 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:

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

который может быть записан также в виде

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

или

$$\epsilon_s - 1 = 4\pi N_0 \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \cdot \frac{g\mu^2}{3kT} + (\epsilon_s + 2) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \quad (\text{при } \epsilon_0 = n^2).$$

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

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_s - \epsilon_0}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.5)$$

где τ — время релаксации для процесса ориентации, т. е. время, в течение которого ориентационная поляризация па-

дает 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:

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

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].)**

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\tau \times 10^{12}, \text{сек}$ | $\eta \times 10^2, \text{пз}$ | $\frac{\tau T}{\eta} \times 10^7,$ <i>сек·град пз⁻¹</i> | $r, \text{Å}$ 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

заклучение о том, что единственными частицами, подвергающимися дипольной ориентации в воде, являются простые молекулы H_2O . Если предположить, что такие полимерные формы, как $(\text{H}_2\text{O})_2$ или $(\text{H}_2\text{O})_3$ 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 $\tau_{\text{D}_2\text{O}}/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ равно отношению вязкостей $\eta_{\text{D}_2\text{O}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ (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:

$$D^* = kT/(6\pi\eta r), \quad (1.7)$$

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].)

| $t, ^\circ\text{C}$ | $D^* \times 10^5,$ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ | $\eta \times 10^2,$ пз | $\frac{D^* \eta}{T} \times 10^{10},$ $\text{дин} \cdot \text{град}^{-1}$ | $r, \text{Å}$ [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}

| $t, ^\circ\text{C}$ | $D^* \times 10^5$ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ | $\frac{D^* \eta}{T} 10^{10},$ $\text{дин} \cdot \text{град}^{-1}$ | $r, \text{Å}$ 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 $10\text{--}15 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ (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 $25\text{--}40 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. 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 осложнения 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 \AA 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 c моль/л среднее межионное расстояние равно $9,4 c^{-1/3} \text{ \AA}$. 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 $25,3 + 26,6 = 51,9 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1}$, тогда как соответствующая величина для двух граммотомов аргона (очень удачное сравнение, поскольку оба иона имеют структуру аргона) равна $2 \times 30,2 = 60,4 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1}$. 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 $12 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. 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 $20 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; 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 ($\text{кал} \cdot \text{град}^{-1}$) (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 $\text{кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | ΔS^{st} $\text{кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
|------------------|--|---|
| 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 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])

$$\epsilon = \epsilon_w + 2\bar{\delta}c$$

| | $\bar{\delta}$, 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 ₂ SO 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

$$\epsilon = \epsilon_w + 2\bar{\delta}c,$$

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:

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

$$2\bar{\delta} = \bar{\delta}_1 + 2\delta_2 \quad \text{для 2-1-электролита}$$

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

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

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

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:

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

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, измененной 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 — Моссоли 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 большую 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 $1,3-2,2 \text{ \AA}$, тогда как положительные ионы щелочных металлов имеют радиус в пределах $0,6-1,6 \text{ \AA}$. 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 \AA от одновалентного иона диэлектрическая постоянная только на $0,4\%$ меньше ее макроскопического значения, и даже при 2 \AA 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 $0,5-2 \text{ н}$. Несколько растворов (соляная кислота, гидроокись натрия, иодистый калий, фтористый калий) было исследовано при концентрациях $0,2$ или $0,25 \text{ н}$. 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. Шулеры и Алдер [23] выражают этот сдвиг в форме:

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

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 $\delta_2(\text{ClO}_4^-) = -0,85 \text{ кг/моль}$ 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-

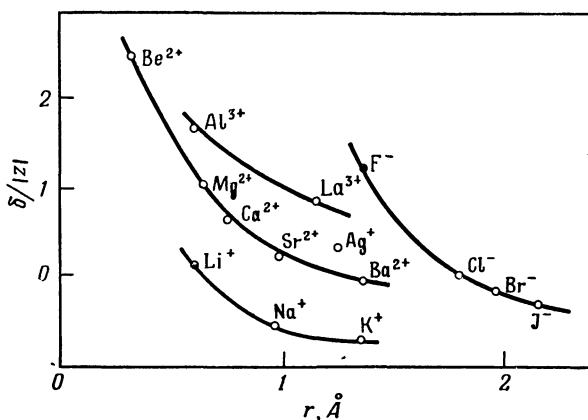


Рис. 1.4. Сдвиг ядерного магнитного резонанса, обусловленный катионами и анионами, в функции ионных радиусов.

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 больших 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 $-0,71 \text{ кг/моль}$,

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.

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 молярные 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 молярные свободные энергии Гиббса для растворителя и растворенного вещества, называемые химическими потенциалами, можно записать в виде

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

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 \bar{G}_A^0 , \bar{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

$$\bar{G}_A - \bar{G}_A^0 = RT \ln a_A. \quad (2.2)$$

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:

$$\bar{G}_A^0 = \bar{G}_A^0(v) + RT \ln p_A^0 \quad (2.3)$$

и

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0(v) + RT \ln p_A,$$

где $\bar{G}_A^0(v)$ — молярная 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 незначительна. (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, незначительна). 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:

$$\begin{aligned}\bar{G}_B &= \bar{G}_B^0(m) + RT \ln a_B(m) = \\ &= \bar{G}_B^0(c) + RT \ln a_B(c) = \\ &= \bar{G}_B^0(N) + RT \ln a_B(N).\end{aligned}\quad (2.4)$$

Следует отметить, что состав раствора, его температура и давление однозначно определяют величину \bar{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

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

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 выполнен, 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:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i. \quad (2.6)$$

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

$$\begin{aligned} \bar{G}_B &= \nu_1 \bar{G}_1 + \nu_2 \bar{G}_2, \\ \bar{G}_B^0 &= \nu_1 \bar{G}_1^0 + \nu_2 \bar{G}_2^0. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Из (2.4), (2.6) и (2.7) получаем:

$$a_B = a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}. \quad (2.8)$$

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:

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

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 $\bar{G}^0(m)$ и $\bar{G}^0(c)$ 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:

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

Аналогичные соотношения справедливы для анионов.

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

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

Для других концентрационных шкал получаются идентичные формулы. Символом ν ($\nu = \nu_1 + \nu_2$) 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

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}. \quad (2.12)$$

В результате уравнение (2.11) приобретает вид

$$a_B(m) = (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}) (m \gamma_{\pm})^{\nu} = (Q m \gamma_{\pm})^{\nu}, \quad (2.13)$$

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

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

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 γ_{\pm} , ν_{\pm} , f_{\pm} столь употребительны в теории растворов, что часто применяется сокращенный способ записи — γ , ν и f без дополнительных индексов, если это не может привести к путанице.

Теперь мы можем приписать гипотетическим стандартным состояниям растворов электролитов свойства, которые делают 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 $\bar{G}_B = \bar{G}_B^0$; 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 $PV = RT$. 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*m* растворе хлорида калия при 25° равна 0,9364. Так как молярная 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

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

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

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

2. Моляльный осмотический коэффициент φ определяется соотношением

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

Таким образом, для 2*m* 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 ν в определении φ заменен суммой по всем растворенным веществам.

Осмотическое давление раствора Π с хорошим приближением выражается формулой

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

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

$$\Pi \approx gRT \frac{\nu m W_A}{1000 \bar{V}_A} \approx \nu gRT c.$$

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

$$\Pi = \frac{\nu RT W_A}{1000 \bar{V}_A} \varphi m.$$

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 \bar{G}_B одинакова в разных шкалах. В качестве примера ниже выводится соотношение между коэффициентами активности в молярной и моляльной шкалах. Другие соотношения, которые получаются аналогичным способом, приводятся без доказательства. Мы имеем:

$$\begin{aligned} \bar{G}_B &= \bar{G}_B^0(m) + RT \ln a_B(m) = \\ &= \bar{G}_B^0(c) + RT \ln a_B(c), \end{aligned} \quad (2.4)$$

а также

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

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

$$\bar{G}_B^0(m) + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_\pm = \bar{G}_B^0(c) + \nu RT \ln c + \nu RT \ln y_\pm$$

и

$$\ln \gamma_\pm = \ln \frac{c}{m} + \ln y_\pm + \frac{\bar{G}_B^0(c) - \bar{G}_B^0(m)}{\nu RT}. \quad (2.18)$$

Последний член в правой части при данной температуре и давлении постоянен и вычисляется с использованием свойств стандартного состояния: $c \rightarrow 0, m \rightarrow 0, \gamma_\pm \rightarrow 1, y_\pm \rightarrow 1$. Кроме

того, из определения моляльности и молярности следует, что при $c \rightarrow 0$, $\frac{c}{m} \rightarrow d_0$, где d_0 — плотность чистого растворителя. Следовательно, при $c \rightarrow 0$ уравнение (2.18) приводит к условию:

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

так что можно переписать (2.18) в виде

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

или

$$\gamma_{\pm} = \frac{c y_{\pm}}{m d_0}. \quad (2.19)$$

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

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

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

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

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

$$N_B = \frac{m}{\nu m + 1000/W_A}. \quad (2.21)$$

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:

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

где ν — число молей ионов, образованных при ионизации одного моля растворимого 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} , γ_{\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:

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

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

$$SdT - VdP + \sum n_i d\bar{G}_i = 0,$$

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:

$$n_A d\bar{G}_A + n_B d\bar{G}_B + n_C d\bar{G}_C + \dots = 0.$$

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

$$n_A d\bar{G}_A = - n_B d\bar{G}_B. \quad (2.24)$$

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

$$(1000/W_A) d\bar{G}_A = - m d\bar{G}_B. \quad (2.25)$$

Наряду с этим

$$N_A d\bar{G}_A = - N_B d\bar{G}_B.$$

Эти важные результаты справедливы не только для химического потенциала, но и для всех парциальных моляльных

величин, таких как парциальный молярный объем, энтропия, теплосодержание и др.

Измеряя парциальную молярную 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:

$$-55,51 \, d \ln a_w = m \, d\bar{G}_B/(RT) = \nu m \, d \ln (\gamma_{\pm} m). \quad (2.26)$$

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

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

если воспользоваться определением

$$\nu m \varphi = -55,51 \ln a_w. \quad (2.16)$$

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

$$\ln \gamma = (\varphi - 1) + \int_0^m (\varphi - 1) \, d \ln m, \quad (2.27)$$

или

$$\nu m \varphi = -55,51 \ln a_w = \int_0^m \nu m \, d \ln (\gamma m),$$

откуда

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

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

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

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

$$\bar{G}_B = \bar{G}_B^0 + RT \ln a_B = \bar{G}_B^0 + \nu RT \ln Q + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm},$$

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

Отсюда

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_B}{T} \right) \right|_{m, p} &= \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_B^0}{T} \right) \right|_p + \nu R \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m, p}, \\ \bar{H}_B &= \bar{H}_B^0 - \nu RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m, p}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

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

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

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. От-

носительное моляльное теплосодержание обозначается через \bar{L}_B :

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

или

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

Коэффициент активности в этой формуле можно было бы выразить в шкале молярной 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 γ_{\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 γ_{\pm} .

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

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

Как и в случае теплосодержания,

$$\bar{C}_{(P)B}^{\circ} = \bar{C}_{(P)B}^0.$$

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

$$\bar{J}_B = \bar{C}_{(P)B} - \bar{C}_{P(B)}^0. \quad (2.32)$$

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

$$\begin{aligned} \bar{V}_B &= \left(\frac{\partial \bar{G}_B}{\partial P} \right)_{m, T} = \left(\frac{\partial \bar{G}_B^0}{\partial P} \right)_T + \nu RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial P} \right)_{m, T} = \\ &= \bar{V}_B^0 + \nu RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial P} \right)_{m, T}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

где через \bar{V}_B^0 обозначен парциальный моляльный объем в стандартном состоянии, равный парциальному моляльному

объему при бесконечном разбавлении \bar{V}_B^∞ . Последнее следует из того, что в стандартном состоянии, по определению, $\gamma_\pm \rightarrow 1$ при $m \rightarrow 0$ для любых давлений и температур.

Для определения \bar{V}_B формулой (2.33) не пользуются, так как значительно проще находить парциальный молярный 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 :

$$\bar{H}_A = \bar{H}_A^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} \right)_{m, P}, \quad (2.34)$$

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

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^0 + RT \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial P} \right)_{m, T}. \quad (2.36^*)$$

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

Поскольку

$$\bar{G}_B = \bar{G}_B^0 + RT \ln(Qm)^\nu + \nu RT \ln \gamma_\pm,$$

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

парциальная молярная энтропия

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

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

* Для вычисления парциального молярного объема растворителя по данным о плотности используется формула $\bar{V}_A = W_A / \left(d - c \frac{dd}{dc} \right)$.

+ $RT \ln P$), 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:

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

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:

$$\text{катионы: } m'_1 = \alpha \nu_1 m;$$

$$\text{анионы: } m'_2 = \left[\nu_2 - (1 - \alpha) \frac{n_2 \nu_1}{n_1} \right] m;$$

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

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

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

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

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

Поскольку ионы находятся в равновесии с агрегатами,

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

и, следовательно,

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

Выражая химические потенциалы через моляльные коэффициенты активности, получаем

$$\begin{aligned} \nu_1 \bar{G}_1^0 + \nu_2 \bar{G}_2^0 + RT(\nu_1 \ln \gamma_1 m_1 + \nu_2 \ln \gamma_2 m_2) = \\ = \nu_1 \bar{G}'_1{}^0 + \nu_2 \bar{G}'_2{}^0 + RT(\nu_1 \ln \gamma'_1 m'_1 + \nu_2 \ln \gamma'_2 m'_2). \end{aligned}$$

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

$$(\gamma_1 m_1)^{\nu_1} (\gamma_2 m_2)^{\nu_2} = (\gamma'_1 m'_1)^{\nu_1} (\gamma'_2 m'_2)^{\nu_2},$$

или

$$(\gamma_1 \nu_1 m)^{\nu_1} (\gamma_2 \nu_2 m)^{\nu_2} = (\gamma'_1 \alpha \nu_1 m)^{\nu_1} \left[\gamma'_2 \left\{ \nu_2 - (1 - \alpha) \frac{n_2 \nu_1}{n_1} \right\} m \right]^{\nu_2},$$

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 γ_{\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 γ'_{\pm} , который выражается через измеримую величину γ_{\pm} простым

соотношением (2.40). Если $n_1 = \nu_1$ и $n_2 = \nu_2$, уравнения (2.38) и (2.39) дают

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

Вводя моляльные коэффициенты активности и константу диссоциации в моляльной шкале

$$\bar{G}_{12}^0 - n_1 \bar{G}_1^0 - n_2 \bar{G}_2^0 = RT \ln K_m,$$

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:

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

и

$$K_c = K_m d_0^{\nu-1}. \quad (2.42)$$

Различие между ними существенно при рассмотрении слабых кислот. Например, константа диссоциации уксусной кислоты при 25° равна $1,753 \cdot 10^{-5}$ и $1,758 \cdot 10^{-5}$ в молярной и моляльной шкалах соответственно. В неводных растворителях K_c может существенно отличаться от K_m .

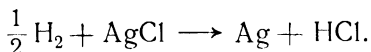
Связь между изменением свободной энергии и потенциалом гальванического элемента

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



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



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 уравниваться 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 *фарад*ей электричества получим

$$\Delta G = \bar{G}_{\text{Ag}}^0 + \bar{G}_{\text{HCl}} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2}^0 - \bar{G}_{\text{AgCl}}^0,$$

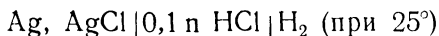
где $n = 1$. Чтобы реакция шла самопроизвольно, ΔG должно быть отрицательным, т. е. свободная энергия должна убывать. При обратимом переносе через цепь бесконечно малого количества электричества совершается электрическая работа $E\delta q$, которая равна величине $-\Delta G \frac{\delta q}{nF}$, откуда

$$-\Delta G = nEF.$$

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



следует приписать потенциалу значение $E = -0,3524 \text{ в}$. 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 (молярной, моляльной, шкалы мольной доли), в которой определено стандартное состояние. Стандартный потенциал элемента $\text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl, Ag}$ с водой в качестве растворителя в молярной шкале составляет $0,2224 \text{ в}$ 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 $0,2224 \text{ в}$. Для стандартных потенциалов электродов применяется следующий способ записи: $\text{Cl} | \text{AgCl, Ag}$, $E^\circ = 0,2224 \text{ в}$.

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 $1 \text{ ом} \cdot \text{см}$. В электромагнитной системе единиц размерность ρ — $[L^2 T^{-1}]$. 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 $[\text{экв.}^{-1} L T]$ и обычно измеряется в $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \text{ экв}^{-1}$.

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

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2. \quad (2.43)$$

При бесконечном разбавлении

$$\Lambda^0 = \lambda_1^0 + \lambda_2^0. \quad (2.44)$$

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 С.Г.С. 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 $1 \text{ в (абс)} = 1/299,8 \text{ эл.-ст.ед.}$ потенциала, а заряд прогона $e = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.}$ заряда, поле 1 в/см действует на ион валентности $|z|$ с силой $1,602 \cdot 10^{-12} |z| \text{ дин}$.

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 Fc , если c измеряется в эквивалентах на единицу объема. Этот заряд, движущийся со скоростью u' , вызывает ток K_{sp} :

$$K_{sp} = Fcu',$$

или

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

Следовательно, для абсолютной подвижности имеем

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

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

$$\begin{aligned} u, \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{дин}^{-1} &= 5,469 \times 10^6 \lambda, \text{ см}^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{эков}^{-1}/|z| = \\ &= 6,466 \times 10^6 \lambda, \text{ см}^2 \cdot \text{межд. ом}^{-1} \cdot \text{эков}^{-1}/|z|. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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)

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

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

$$r = kT / (6\pi\eta D). \quad (2.51)$$

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

$$t_2 = u'_2 / (u'_1 + u'_2) = \lambda_2 / (\lambda_1 + \lambda_2) \quad (2.52)$$

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 единицу площадь поперечного сечения в единицу времени.

Градиент концентрации $\frac{dc}{dx}$ 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

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.53)$$

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 С G S 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.

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

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

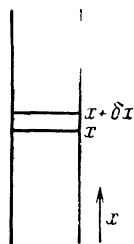


Рис. 2.1.

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

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

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

$$J = -D \operatorname{grad} c$$

и

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

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 раз-

дела 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 молярные 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 Hurltley 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.*

должно 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. Йодистый цинк, например, можно рассматривать как неассоциированный электролит, если ограничиваться экспериментами лишь в области концентраций ниже 0,3м. 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 рН 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 удастся 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 оказы-

вается 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 ($\epsilon \approx 80$). 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 $\epsilon = 1$, как для зарядов в вакууме, или величиной $\epsilon = 4$ или $\epsilon = 5$, 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

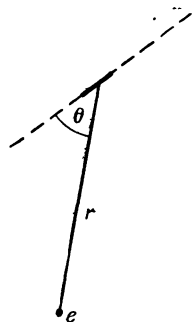


Рис. 3.1.

превосходят $0,8 \text{ \AA}$. В качестве радиуса молекулы воды можно принять величину $1,4 \text{ \AA}$. Таким образом, наименьшее возможное значение r^2 составляет приблизительно 5 \AA^2 . Молекулы воды второго слоя вокруг иона должны находиться по крайней мере еще на $2,8 \text{ \AA}$ дальше, и в результате минимальное значение r^2 оказывается равным 25 \AA^2 . 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 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 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 за-

ключить, 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 временной 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 мо-

лекул 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 Помешенные 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 углеводов, 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. Проведя 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: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{H}^+$. 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 изме-

рени 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: $D = kT / (6\pi\eta r)$. 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 удивительно, 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 настоя-

щей главе мы не будем вдаваться в подробности теории, но, забегаая 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

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

где \bar{V}_A^0 — молярный объем чистой воды. Сжимаемость можно найти из соотношения

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

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

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

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 за-

мерзании. 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 ^а | | |
|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | 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 (NC 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 | — | — |

^а По данным Барнартта [17], Пасынского [18], Джакомини 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 окзывается еще более затруднительным. С самого начала мы

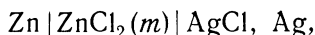
вынуждены отказаться от гидродинамического подхода ввиду почти полного отсутствия экспериментальных данных для чисел переноса. В настоящее время подвижности ионов для большинства из этих растворителей известны только в виде суммы для пар противоположно заряженных ионов. Применение термодинамических методов 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 меж-ионных взаимодействий в растворе.

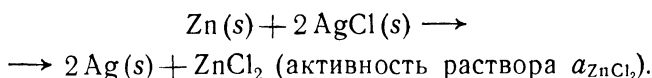
Свободная энергия и энтропия ионов в растворе

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 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



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



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

$$\Delta G = \bar{G}_{\text{ZnCl}_2}^0 + RT \ln a_{\text{ZnCl}_2} - \bar{G}_{\text{Zn}} - 2\bar{G}_{\text{AgCl}} + 2\bar{G}_{\text{Ag}},$$

где $\bar{G}_{\text{ZnCl}_2}^0$ — химический потенциал хлористого цинка в гипотетическом растворе средней моляльности, соответствующей стандартному состоянию. Потенциал $E = -\frac{\Delta G}{2F}$ можно представить в виде суммы двух членов — стандартного потенциала E^0 , не зависящего от состава раствора, и члена, зависящего от состава раствора:

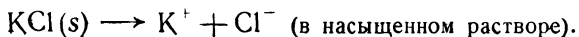
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{ZnCl}_2}.$$

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

$$E^0 = -(\bar{G}_{\text{ZnCl}_2}^0 - \bar{G}_{\text{Zn}} - 2\bar{G}_{\text{AgCl}} + 2\bar{G}_{\text{Ag}})/2F.$$

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:



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

$$\bar{G}_{(s)} = \bar{G}_{\text{KCl}}^0 + RT \ln a_{\text{KCl}} (\text{нас.}),$$

где $a_{\text{KCl}} (\text{нас.})$ — активность хлористого калия в насыщенном растворе (величина, которая может быть определена измерением давления пара и т. д. при концентрациях вплоть до насыщения), а \bar{G}_{KCl}^0 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 \rightarrow раствор в стандартном состоянии такое же, как и для процесса: твердая фаза \rightarrow бесконечно разбавленный раствор, поскольку, согласно нашему определению, парциальные молярные 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:

$$\bar{S} = \int_0^T \bar{C}_p d \ln T.$$

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 определяемыми 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 молярности, равной единице, и с коэф-

фициентом активности, равным единице. При таком выборе выполняется необходимое условие: $a_{\text{KCl}} = m^2 \gamma_{\pm}^2 = 1$. 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

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

В случае хлористого цинка соотношение

$$\bar{G}_{\text{ZnCl}_2} = \bar{G}_{\text{ZnCl}_2}^0 + RT \ln a_{\text{ZnCl}_2}$$

выполняется при условии, что в стандартном состоянии

$$a_{\text{ZnCl}_2} = 1 = 4m^3 \gamma_{\pm}^3.$$

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 $2 \cdot 4^{-1/3}$. 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 $2 \cdot 4^{-1/3}$ путем разбавления получим раствор моляльности 1, причем в этих новых растворах сохраняется выполнение «идеального» условия $\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 1$. Приращение свободной энергии иона цинка равно

$$RT \ln 4^{1/3} = 1/3 RT \ln 4,$$

а для иона хлора

$$-2RT \ln (2 \cdot 4^{-1/3}) = -RT \ln 4 + \frac{2}{3} RT \ln 4.$$

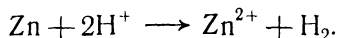
Таким образом, изменение свободной энергии для полного процесса равно нулю, и можно написать:

$$\bar{G}_{\text{ZnCl}_2}^0 = \bar{G}_{\text{Zn}^{2+}}^0 + 2\bar{G}_{\text{Cl}^-}^0,$$

где $\bar{G}_{\text{Zn}^{2+}}^0$ и $\bar{G}_{\text{Cl}^-}^0$ 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 $\bar{S}_{\text{H}^+}^0 = 0$. 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



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 $\bar{S}_{\text{H}^+}^0 = 0$
(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 |
| Ti^+ | 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 желательнее 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]

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

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

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

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

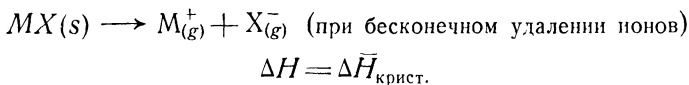
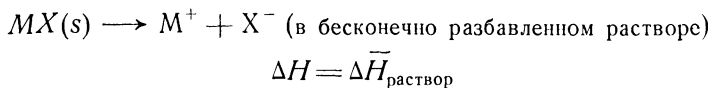
$$\bar{S}_h^0 = \bar{S}_{\text{раствор}}^0 - \bar{S}_g^0.$$

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 $R \ln \left(\frac{22,4T}{273} \right)$.

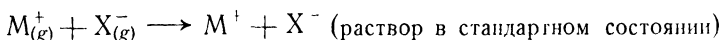
Изменение энтальпии для перехода из гипотетического газообразного состояния в стандартное состояние в растворе можно вычислить следующим образом.

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

быть равна теплоте растворения в стандартном состоянии. Следовательно, для кристалла MX имеем:



Отсюда для процесса



получаем теплоту гидратации

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

Так как мы предполагаем, что газ, состоящий из ионов, идеален, то энтальпия не зависит от давления. Поэтому вычисленная величина $\Delta \bar{H}_{(h)}$ равна теплоте гидратации $\Delta \bar{H}_{(h)}^0$ в выбранных нами стандартных состояниях. Зная теплоту и энтропию гидратации, можно вычислить стандартную свободную энергию гидратации $\Delta \bar{G}_{(h)}^0$ при помощи соотношения $\Delta \bar{G}_{(h)}^0 = \Delta \bar{H}_{(h)}^0 - T \Delta \bar{S}_{(h)}^0$. 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 $S_{H^+}^0 = 0$) и абсолютными энтропиями ионов, находящихся в газообразном состоянии, вычисленными из уравнения Закура—Тетроде, определяя необходимые индивидуальные значения $\Delta \bar{S}_{(h)}^0$ в виде соответствующей разности. В случае свободной энергии необходимо зафиксировать $\Delta \bar{G}_{(h)}^0$ 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:

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

для энергии заряда e , равномерно распределенного на поверхности сферы радиуса r и погруженного в среду с диэлектрической постоянной ϵ . Для иона хлора $\Delta \bar{G}_{(h)}^0$, 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° : $\lambda_{\text{F}^-}^0 = 55,4$ и $\lambda_{\text{K}^+}^0 = 73,5$. 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 радиу-

сов, как K^+ и F^- ; наиболее близкими значениями радиусов обладают ионы Cs^+ ($r_1 = 1,69 \text{ \AA}$) и Cl^- ($r_2 = 1,81 \text{ \AA}$). 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 ($\lambda_{Cl^-}^0 = 76,35$, $\lambda_{Cs^+}^0 = 77,26$ 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 ($r = 0,6 \text{ \AA}$) или натрий ($r = 0,95 \text{ \AA}$), 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].)

| | $-\Delta\bar{G}(h),$ ккал·моль ⁻¹ | $-\Delta H^0(h),$ ккал·моль ⁻¹ | $-\Delta S^0(h),$ кал град ⁻¹ ·моль ⁻¹ | $r_{\text{крст.}} \text{ \AA}$ (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 |
| I^- | 70,0 | 72,1 | 7 | 2,16 |

З а м е ч а н и е. 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 $18,1 \text{ кал·град}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, 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 $R \ln \left(22,4 \cdot \frac{298}{273} \cdot 55,51 \right) + 3,1 = 17,4 \text{ кал·град}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ и для одновалентных анионов на величину $R \ln \left(22,4 \cdot \frac{298}{273} \cdot 55,51 \right) - 3,1 = 11,2 \text{ кал·град}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Величины $r_{\text{крст.}}$ 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 идентификации 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. Wynn-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. Ulich 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, Госгехиздат, 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).

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 дальнедействующими, 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 ϕ 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

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho, \quad (4.1)$$

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

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

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

$$\sum_{i=1}^s n_i z_i = 0, \quad (4.3)$$

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 следует, 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

$$\int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho_j dr = -z_j e. \quad (4.4)$$

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 dV , 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 dV . На больших расстояниях от центрального иона электростатическое поле центрального иона становится пренебрежимо малым, и вероятность стремится просто к величине $n_i dV$. 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:

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

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

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

где суммирование ведется по всем сортам ионов.

Согласно уравнению (4.6), бoльцмановское 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

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

Тогда получим

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

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

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

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 $z_i e \psi$, 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

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

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

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

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 фор-

мула (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

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_j}{dr} \right) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k T} \sum_i n_i z_i^2 \psi_j = \kappa^2 \psi_j, \quad (4.11)$$

где величина κ , имеющая размерность обратной длины, определяется из формулы

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\epsilon k T} \quad (4.12)$$

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

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

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$u = A e^{-\kappa r} + B e^{\kappa r}$$

или

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

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 $B = 0$. Для опре-

деления величины A поступим следующим образом. Подставим $\psi_j = A \frac{e^{-\chi r}}{r}$ в формулу (4.8) и вычислим плотность заряда

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

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

$$A \chi^2 \varepsilon \int_a^{\infty} r e^{-\chi r} dr = z_j e,$$

откуда после интегрирования по частям находим, что

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

Окончательно потенциал ψ_j можно переписать в виде

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\varepsilon} \cdot \frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r}. \quad (4.13)$$

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

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

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:

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

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

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

Именно на этой функции распределения фактически и основана теория Эйгена и Викке. Этот результат следует сравнить 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:

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

где

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

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

$$\frac{1}{\bar{N}} = \frac{\sum_i \nu_i z_i}{2 \sum_i \nu_i} \sum \frac{1}{N_i}.$$

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

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

где x — 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

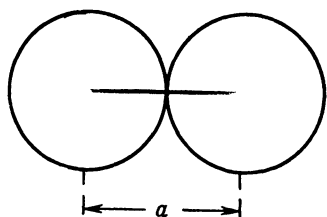


Рис. 4.1.

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.

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 $\frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon kT}$. 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 :

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

Так как половина сфер должна быть анионами и половина катионами, то максимально допустимая объемная концентра-

ция равна

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

Следовательно, максимальная величина x может быть определена из формулы

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

а максимальная величина (xa) — из формулы

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

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

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

Это максимальная теоретически допустимая величина (xa) для полностью диссоциированного 1-1-электролита в водных растворах этой величине при 25° соответствует концентрация 26 моль/л, которую практически никогда не удастся получить ввиду ограничений растворимости.

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

$$\psi = \frac{e}{\varepsilon} \frac{e^{xa}}{1+xa} \cdot \frac{e^{-xr}}{r}$$

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

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

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

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

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

$$n'_{2(\text{макс})} = n_{2(\text{макс})} e^{2/3} = 1,33n_{2(\text{макс})} = 0,67n_{(\text{макс})}.$$

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

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

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, $\frac{n'_j}{n_j}$ 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

$$\frac{z_i e \psi_j}{kT} = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT} \frac{e^{x a}}{1 + x a} \frac{e^{-x r}}{r} \quad (4.17)$$

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)]

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

то окажется, что

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

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 централь-

ным ионом. Чтобы оценить $\frac{z_i e \psi_j}{kT}$ для больших расстояний, положим $r = a, 2a, 3a$, и т. д. При $r = \rho a$ из уравнения (4.17) имеем

$$\left(\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right)_{r=\rho a} = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT} \frac{e^{\chi(1-\rho)a}}{\rho a (1 + \chi a)}.$$

На рис. 4.2 графически изображена эта величина для нескольких (χa). Видно, что отношение электростатической

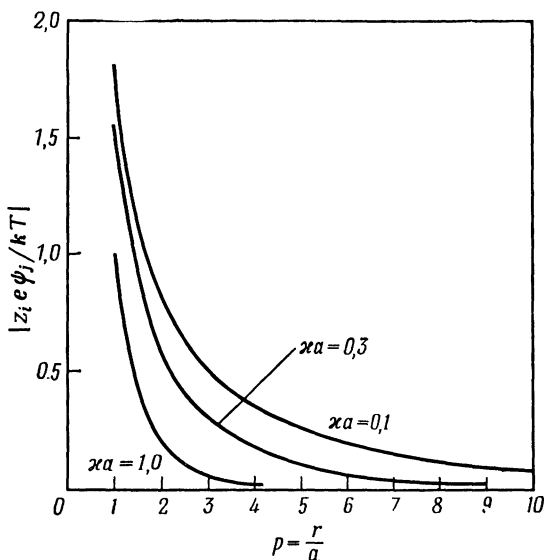


Рис. 4.2. Зависимость величины $|z_i e \psi_j / kT|$ от концентрации и расстояния до центрального иона j .

Расстояния измеряются в единицах критического расстояния Бьеррума, необходимого для образования ионной пары, $a = \frac{1}{2} \frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon kT}$. Для 1-электролитов в воде при 27°

$a = 3,57 \text{ \AA}$; следовательно, изображенные кривые $\chi a = 0,1$; $0,3$ и $1,0$ соответствуют концентрациям $0,0073$, $0,0653$ и $0,726$ н.

энергии 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

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

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, Госгехиздат, М.—Л. (1946).