

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА

Методы измерения электропроводности

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

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

При обычных температурах удовлетворительной термостатной жидкостью может служить какой-либо легкий парафин, например керосин. Ошибки, вызванные использованием воды в качестве термостатной жидкости, были тщательно изучены Джонсом и Джозефом [1], которые обнаружили рас-

хождение в 0,5% между сопротивлениями, измеренными в термостатах, заполненных маслом и водой. Ошибки изменяются по сложному закону в зависимости от конструкции ячейки, электропроводности воды термостата и сопротивления ячейки; они больше при повышенных частотах. Это указывает на то, что они обусловлены в основном емкостной связью через стенки ячейки и воду термостата. Заземление термостата изменяет знак ошибки и уменьшает ее величину, но не устраняет ее полностью. Удивительно, что ошибка уменьшалась при увеличении электропроводности воды термостата при добавлении хлористого калия.

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

Измерение электропроводности при помощи переменного тока

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

Импеданс удобно представить как комплексную величину, обладающую следующими свойствами: импедансы складываются как сопротивления, т. е. импедансы, включенные последовательно, складываются, если же они включены

параллельно, то складываются их обратные величины (полные проводимости). Чисто активное сопротивление имеет импеданс $Z = R$, который является действительной величиной. Идеальный конденсатор емкости C имеет импеданс $Z = \frac{1}{j\omega C}$, где ω — угловая частота, а j — оператор, равный $\sqrt{-1}$, соответствующий смещению фаз между током и напряжением на 90° . Чистая индуктивность L имеет импеданс $Z = j\omega L$. Представление импедансов в комплексной форме удобно, так как равенство двух импедансов требует равенства как действительных, так и мнимых частей, благодаря чему амплитуды и фазы в любой части цепи переменного тока в принципе могут быть расчи-

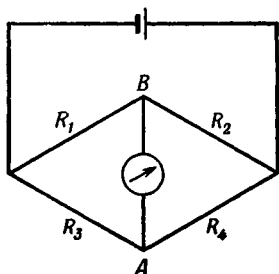


Рис. 5.1.

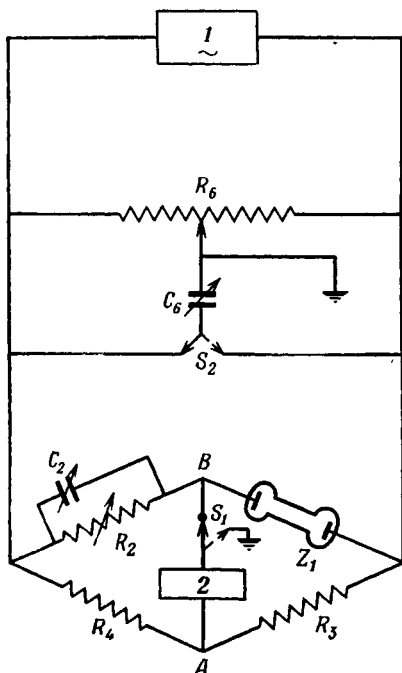


Рис. 5.2. Схема моста переменного тока для измерения электропроводности.

1 — генератор; 2 — индикатор равновесия.

таны методами, формально аналогичными методам, применяемым в случае постоянного тока.

Джонс и сотрудники [3—9], а также Шедловский [10] широко изучили конструкции прецизионных мостов для измерения электропроводности, причем принципы, использованные ими, служат и в настоящее время основой для конструирования мостов. Плечи R_3 и R_4 (рис. 5.2) делают равными (обычно по 1000 ом) и идентичной конструкции, так что паразитные емкости между витками катушек, а также между катушками

каждого из плечей и близко расположенными объектами точно равны. Применение бифилярной обмотки гарантирует, что на звуковых частотах индуктивность всех катушек сопротивления моста пренебрежимо мала.

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

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

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

с генератором, а вертикальные пластины подключают к усилителю. При отклонении от равновесия возникает эллипс, который при равновесии превращается в горизонтальную прямую линию. Оборудование такого рода легко позволяет определить изменение измеряемой величины на несколько миллионных долей.

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

Эффекты, связанные с электродными процессами, представляют интерес как таковые; кроме того, их понимание необходимо для устранения их влияния на измерения. Кольрауш [2] показал, что это может быть в значительной степени достигнуто покрытием электродов платиновой чернью; в этом случае R_2 практически перестает зависеть от частоты. Этот прием, однако, не всегда можно применить, так как платиновая чернь может катализировать нежелательные реакции, а в разбавленных растворах может адсорбировать значительные количества растворенного вещества, делая необходимым повторное заполнение ячейки до тех пор, пока не будет получен постоянный результат. Раствор для платинирования, рекомендованный Джонсом и Боллингером [8], представляет со-

бой 0,025 н. раствор HCl , содержащий 0,3% хлорида платины и 0,025% ацетата свинца; ацетат свинца улучшает сцепление осадка. Ток платинирования должен быть равным 10 ма/см^2 , причем каждые десять секунд производят реверсию тока.

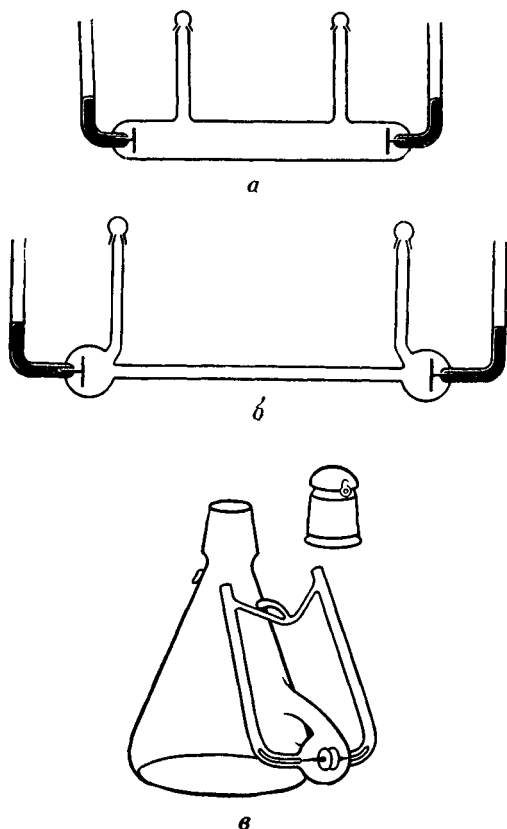


Рис. 5.3. Типичные конструкции ячеек для измерения электропроводности растворов средней (а), высокой (б) и низкой (в) концентрации. Тип *b* предложен в работе Дэггета, Бэра и Крауса [44].

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

Электродные эффекты также можно исключить, устранив электроды. Фактически это осуществляется в трансформаторном мосте, предложенном Кальвером и сотрудниками [13],

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

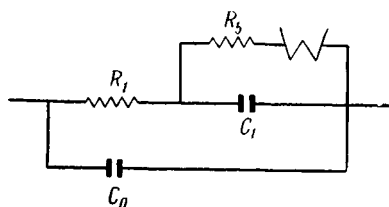


Рис. 5.4. Электрическая схема, эквивалентная ячейке для измерения электропроводности.

Большое значение имеет устранение электродных эффектов в обычных ячейках без платинировки. Современная теория электродных процессов приводит к изображению ячейки в виде

эквивалентной электрической схемы, представленной на рис. 5.4, которая предложена школой Айвса [11], с добавлением варбурговского импеданса $—W—$. На рисунке R_1 обозначает истинное омическое сопротивление электролита, которое нужно определить. Оно не зависит от частоты в области звуковых частот, так как эффект Фалькенгагена, связанный с релаксацией ионных атмосфер, становится существенным лишь при радиочастотах. Последовательно с R_1 включается емкость C_1 двойного слоя на электродах. Можно предполагать, что эта емкость также не зависит от частоты. Из-за малой толщины двойного слоя эта емкость неожиданно велика, часто составляя несколько микрофарад на 1 см^2 поверхности электрода. Ток, протекающий через R_1 , переносится через двойной слой главным образом вследствие наличия этой емкости без действительного разряда или образования ионов, так как ячейка позволяет производить определенные отсчеты сопротивления, когда приложенный потенциал составляет только несколько милливольт, чего заведомо недостаточно для того, чтобы вызвать электролиз большинства растворов на гладких платиновых электродах. Однако одновременно, как правило, имеет место незначительный электролиз, возможно из-за деполаризующего действия рас-

творенного кислорода и разряда ионов растворителя, а в некоторых случаях из-за обратимого разряда ионов электролита, например в ячейке с серебряными электродами в растворе нитрата серебра. Процесс электролиза представлен как «фарадеевская утечка», включенная параллельно с двойным слоем. В общем случае, как показали Грэм [15] и Рэндльс [16], эта утечка состоит из чистого сопротивления R_5 , не зависящего от частоты, и варбурговского импеданса на электродах. Для ознакомления с полной теорией варбурговского импеданса следует обратиться к оригинальной литературе: здесь мы только упомянем, что этот импеданс можно считать эквивалентным сопротивлению и емкости, включенным последовательно, причем импеданс обоих — величина постоянная при любой заданной частоте, но оба изменяются обратно пропорционально $\omega^{\frac{1}{2}}$. Поэтому они вместе могут быть представлены в виде

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

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

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

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

Особый интерес представляют следующие частные случаи:

1. R_5 бесконечно велико, электроды — идеально поляризуемые и

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

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

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

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

или с хорошим приближением

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

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

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

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

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

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

$$R_2 = R_1 + k/\sqrt{\omega}. \quad (5.3)$$

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

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

Стандарты удельной электропроводности

Реальные измерения представляют собой измерения сопротивления между двумя электродами заданной формы и размера в ячейке, заполненной раствором. Естественно, что

это сопротивление зависит от геометрии ячейки, размеров электродов и межэлектродного расстояния, поэтому на практике неизменно производят калибровку ячейки при помощи раствора с заданным удельным сопротивлением.

Обычно константу ячейки a определяют из уравнения

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

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

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

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

стандартных величин для хлористого калия можно представить в виде

Международный ом \rightarrow Hg \rightarrow H₂SO₄ \rightarrow 1D KCl \rightarrow 0,1D KCl \rightarrow 0,01D KCl.

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

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

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

Следовательно, значение данного сопротивления в абсолютных омах на 0,050% больше, чем его значение в международных омах, а значение данной электропроводности в абсолютных омах на сантиметр на 0,050% меньше, чем в международных омах на 1 сантиметр. Однако, по-видимому, нет смысла пересчитывать все имеющиеся в литературе значения электропроводности электролитов в абсолютные омы на сантиметр, так как мы нуждаемся, скорее, в знании изменения

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

Изменение константы ячейки с температурой

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

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

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

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

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

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

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

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

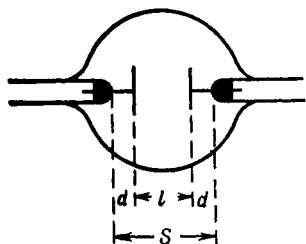


Рис. 5.4а.

а) поверхность A электрода увеличивается;

б) расстояние S увеличивается;

в) расстояние d увеличивается.

Константу ячейки можно приближенно выразить уравнением

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

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

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

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

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

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

Принимая

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

получим для двух указанных случаев:

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

2. Если $S = 10 \text{ мм}$ и $d = 2 \text{ мм}$.

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

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

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

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

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

Измерение электропроводности при помощи постоянного тока

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

Следовательно, метод с применением постоянного тока в принципе проще и требует только пропускания стабилизированного тока через раствор и через стандартное сопротивление, включенное последовательно, и сравнения падения напряжения между двумя фиксированными точками в растворе с падением напряжения на стандартном сопротивлении. Так как потенциометрические измерения можно провести с точностью до 0,001%, то этот метод по точности должен быть

сравнимым с лучшими методами с применением переменного тока. Однако необходимо для измерений падения напряжения в растворе применять идеально обратимые электроды. Наибольшего успеха в применении метода постоянного тока для этих целей достигли Гордон и сотрудники [19] в разбавленных водных и метанольных растворах галогенидов металлов.

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

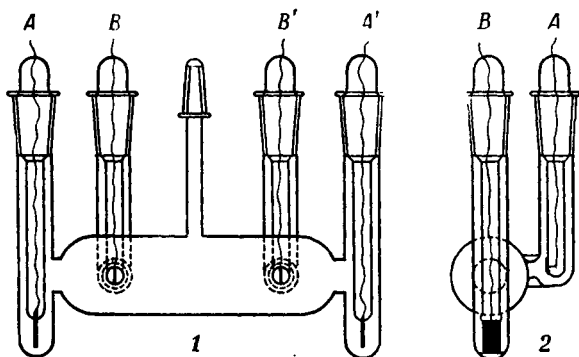


Рис. 5.5. Ячейка Гордона для измерения электропроводности при помощи постоянного тока.

1 — вид спереди; 2 — вид сбоку

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

тельными электродами. Для надежности рекомендуется изменить направление тока, снова измерить падение напряжения между измерительными электродами и, наконец, для контроля повторно определить падение напряжения на стандартном сопротивлении.

Так как в конструкции Гордона около измерительных электродов существует градиент напряжения, то важно, чтобы эти электроды имели не-

большой размер и занимали точно фиксированное положение. Этим условиям удовлетворяют только галогеносеребряные электроды. Айвс и Сварупа [19б] применяли ячейку, в которой измеряемый раствор сообщался с двумя хингидронными электродами посредством подводов, расположенных так, что в них отсутствовал градиент напряжения; это сделало возможным использование жидкостного соединения между хингидронным электродом и раствором, что расширило область применения этого метода.

Элиас и Шифф [19а] предложили более совершенный прибор, основанный на этом же принципе. Их ячейка аналогична ячейке, изображенной на рис. 5.5, но вместо трубок B и B' , в которых находятся измерительные электроды, используются приспособления, изображенные на рис. 5.6.

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

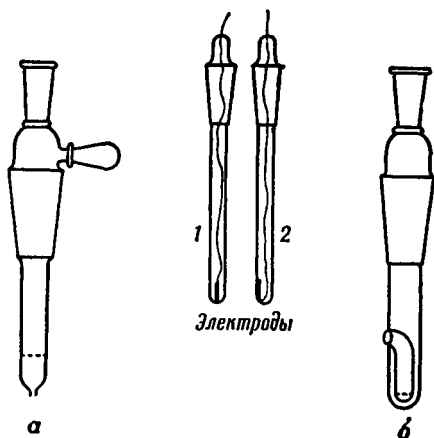


Рис. 5.6. Сосуды для электродов с жидкостным соединением (из работы Элиаса и Шиффа [19а]).

1—вид спереди; 2—вид сбоку.

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

Измерение электропроводности на радиочастотах

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

Измерение чисел переноса

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

- а) метод Гитторфа;
- б) метод движущейся границы;

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

в) метод, основанный на применении концентрационных гальванических цепей с переносом.

Первый из этих методов настолько известен, что требует мало пояснений. Предложенный в 1858 г., этот метод использовался в чрезвычайно обширных исследованиях в течение более чем 50 лет и, хотя он был вытеснен другими методами, каждому следует оценить его значение. Особенно удивительно то, что многие из этих измерений были выполнены еще до появления ионной теории Аррениуса. Было предложено несколько конструктивных оформлений прибора Гитторфа, но во всех случаях прибор имеет катодное, анодное и третье, промежуточное, отделения. Количество прошедшего электричества измеряется кулометром, а изменение состава в каждом отделении определяется аналитически; если время пропускания тока не слишком велико и состав в среднем отделении не меняется, то убыль в катодном или анодном отделениях дает одно из двух чисел переноса.

Применение метода Гитторфа ограничено в основном двумя факторами: по меньшей мере один или, желательно, оба электрода должны быть обратимы, и необходима чрезвычайная точность анализов раствора до и после электролиза. Существует несколько типов электродов, через которые возможно пропустить значительное количество электричества, например 20 кулон, без газовой выделенной или других нежелательных побочных реакций. Тщательно прокаленное очень чистое серебро ведет себя удовлетворительно в водном растворе нитрата серебра в отсутствие кислорода; в водных растворах хлоридов и бромидов можно применять галогеносеребряные электроды. Следует также учитывать возможность реакции с участием растворителя на электродах. Трудности анализа уменьшаются, если можно пропустить значительное количество электричества, что дает большие изменения концентраций, однако это связано или с большой длительностью опыта, вследствие чего возникает опасность взаимной диффузии анодного и катодного растворов, или с пропусканием тока значительной силы, что ведет к перегреву раствора и, следовательно, к турбулентному перемешиванию. На рис. 5.7 представлен современный вид прибора Гитторфа, предложенный Стилом и Стоксом [20] для изучения растворов бромидов щелочных металлов в смешанных растворителях. Характерной особенностью этого прибора является наличие в нем ячейки для измерения электропроводности, что делает возможным анализ католита непосредственно в приборе. После первоначального измерения электропроводности через бромосеребряные электроды пропускают ток до тех пор, пока изменение

концентрации раствора вблизи электродов не составит 10—20%. Затем закрывают кран, весь катодит тщательно перемешивают в колбе *C* и переливают обратно для повторного измерения электропроводности. Для контроля обратимости электродных реакций кран снова открывают, катодит и анолит перемешивают в колбе, после чего определяют конечное

значение электропроводности, которое должно совпадать с исходным значением. Объем катодного раствора определяют при помощи калиброванного горлышка колбы, в которой производят перемешивание. Стенки колбы покрыты водоотталкивающей силиконовой пленкой, что обеспечивает хорошее стекание растворов. «Кажущееся» число переноса катиона равно $v\Delta cF/Q$, где v — объем катодита, Δc — изменение концентрации катодита в эквивалентах на единицу объема, Q — количество пропущенного электричества. Это выражение пересчитывают по системе отсчета Гитторфа (движение по отношению к растворителю), используя данные

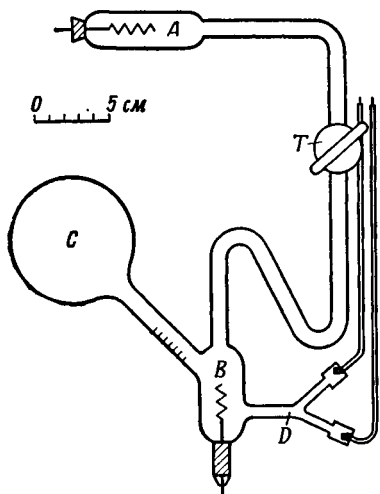


Рис. 5.7. Схема прибора для определения чисел переноса, по Стиллу и Стоксу [20].

по плотности. Некоторые результаты, полученные этим методом, рассмотрены в гл. 11. Хотя по точности этот метод несколько уступает методу движущейся границы, однако он имеет некоторые перспективы в случае неводных растворов, значение чисел переноса в которых исключительно важно.

Метод движущейся границы

Этот метод основан на следующих простых соображениях. Пусть растворы двух солей (имеющих общий анион X^-) образуют границу раздела ab и пусть под действием электрического поля катионы перемещаются вверх, а анионы — вниз (рис. 5.8). Граница, оставаясь четкой при соблюдении соответствующих условий, перемещается вверх. Через определенный отрезок времени граница занимает положение cd . За этот интервал времени все катионы M^+ объема между cd и ab должны пройти через плоскость cd . Если количество пропу-

шенного электричества Q кулон, то количество электричества, перенесенное катионами вверх, равно $t_1 Q$. Если V представляет собой объем между ab и cd , а концентрация раствора M^+X^- равна c ион-экв M^+ на единицу объема, то количество электричества, перенесенное катионами вверх, составляет $V[c]F$, откуда:

$$t_1 = VcF/Q.$$

В основном все варианты метода движущейся границы сводятся к различным способам измерения этого объема на единицу пропущенного электричества, и успешность применения метода определяется тремя фактора-

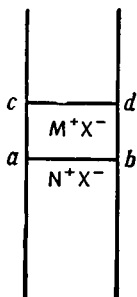


Рис. 5.8.

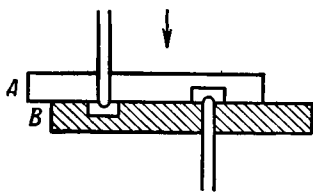


Рис. 5.9

ми: 1) конструкцией прибора, позволяющей получить четкую границу; 2) правильным выбором соли N^+X^- (называемой индикатором) и концентрации последней; 3) небольшой поправкой на изменение положения границы, обусловленное изменениями объема.

Четкую границу можно получить одним из трех методов. Первый метод, разработанный Мак-Инессом и Брайтоном [21], носит название метода срезанной границы. В простейшем варианте этого метода (рис. 5.9) верхняя половина трубки, содержащей два раствора и разделенной на две части, входит в отверстие диска A , которое расположено над углублением в другом диске, так что на конце трубки висит капля раствора. Другая половина трубки укреплена в диске B , непосредственно под углублением в диске A . Эта половина трубки заполняется другим раствором так, что на конце также выступает капля раствора. Если оба диска имеют плоские поверхности и путем смещения их устанавливают так, что обе половины трубки совпадают, то избыток жидкости срезается и образуется резкая граница.

Вторым методом является метод «самопроизвольно возникающей границы» Франклина и Кэди [22]. Индикаторный

раствор образуется в этом методе благодаря тому, что на дно трубки, в которой находится исследуемый раствор, например раствор хлористого калия, помещают анод из соответствующего металла, например кадмия. При пропускании тока образуется раствор хлористого кадмия и возникает граница между этим раствором и раствором хлористого калия. В качестве анода также можно применять серебро, чтобы получить границу между раствором нитрата серебра и раствором нитрата калия.

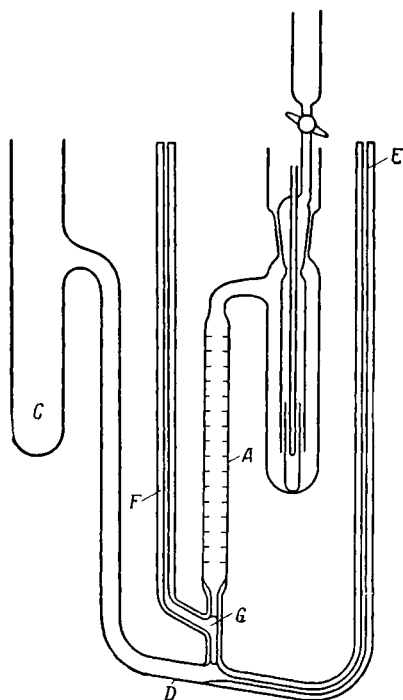


Рис. 5.10. Взято из работы Хартля и Доналдсона [23].

Третьим методом является метод «воздушной пробки» [23]. Прибор, применяемый в данном случае, показан на рис. 5.10. В верхней части капиллярной трубки *F* находятся два зажима: один закрытый, другой наполовину открытый; перед началом эксперимента весь прибор заполняют исследуемым раствором и, закрывая зажим, выдавливают пузырек воздуха в капилляр *F*; пузырек помещают там, где капилляр *F* соединен с *A* (точка *G*), разделяя раствор на две части. Раствор из *C*, *D* и *E* удаляют, эти части прибора несколько раз промывают водой и заполняют индикаторным раствором. Отвинчивая зажим,

пузырек воздуха можно перевести в *F*, при этом в *G* образуется граница раздела.

Если граница перемещается вверх по трубке, то следует применять индикаторный раствор с более высокой плотностью, чем плотность исследуемого раствора, и, наоборот, если индикаторный раствор должен находиться над исследуемым раствором, а граница должна перемещаться вниз, то индикаторный раствор должен быть легче. Кроме того, независимо от направления движения границы ион индикаторного раствора должен обладать более низкой подвижностью, чем ион исследуемого раствора. Весьма благоприятно то, что

ион индикаторного раствора должен обладать более низкой подвижностью, чем ион исследуемого раствора. Весьма благоприятно то, что

в случае нарушения четкости границы по какой либо причине происходит ее самовосстановление. Рассмотрим какой толжна быть концентрация индикаторного иона N^+ за движущейся границей. Мы уже видели, что при пропускании Q кулон электричества все ионы M^+ , находящиеся между cd и ab , должны пройти через границу cd . Пусть пропущено еще Q кулон. Тогда все ионы N^+ , находящиеся между ab и cd , должны пересечь плоскость, проходящую через cd и

$$t'_i = \frac{Vc_{N^+}F}{Q},$$

где t' представляет собой число переноса иона N^+ при концентрации c_{N^+} , которая соответствует концентрации в объеме V ниже границы.

Тогда

$$t_1/t'_1 = c_{M^+}/c_{N^+}.$$

Иногда это уравнение называют регулирующим соотношением Кольрауша. Итак, величина t'_1 должна быть меньше, чем t_1 , и поэтому значение c_{N^+} должно быть меньше, чем c_{M^+} . Таким образом, если рассматривать падение напряжения вдоль трубок (рис. 5.11), то можно заметить, что в индикаторном растворе происходит более резкое падение напряжения по сравнению с падением напряжения в исследуемом растворе, вследствие как более низкой подвижности, так и более низкой концентрации иона индикатора. Если по какой-либо случайности исследуемый ион попадает в индикаторный раствор, то из-за своей относительно высокой подвижности этот ион снова выстреливается вперед под действием относительно высокого градиента потенциала; наоборот, если индикаторный ион продвинулся слишком далеко вперед, то его движение тормозится как из-за его более низкой подвижности, так и из-за меньшего градиента напряжения; в любом случае четкость границы восстанавливается. Эти же эффекты регулируют концентрацию индикаторного раствора c_{N^+} ; если концентрация c_{N^+} первоначально слишком велика, то градиент напряжения меньше, чем требуется для соблюдения соотношения $t_1/t'_1 = c_{M^+}/c_{N^+}$, и ион N^+ перемещается медленнее до тех пор, пока не достигается правильное значение c_{N^+} . Обратные соотношения справедливы в случае, если первоначальная концентрация c_{N^+} слишком мала. Естественно, нельзя ожидать, что этот «саморегулирующий механизм» может исправить большие отклонения от идеальных условий. Однако, как было

показано Мак-Иннесом экспериментально, концентрацию индикаторного раствора достаточно устанавливать с точностью 6—10% от требуемой величины.

Во время пропускания тока могут происходить изменения объема из-за электродных реакций и других процессов. За исключением концентрированных растворов, поправка на этот эффект мала, но ее следует здесь рассмотреть несколько подробнее, так как эта поправка приводит к различию между числами переноса, полученными по методам Гитторфа и движущейся границы (причина указана Льюисом [24] еще

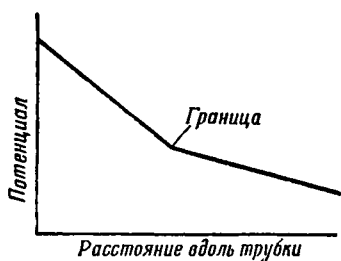


Рис. 5.11.

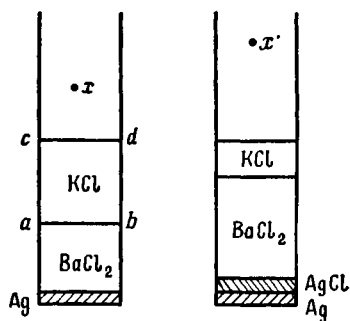


Рис. 5.12. По Мак-Иннесу и Лонгсворту [25].

в 1910 г.). Метод движущейся границы дает подвижность иона относительно фиксированной стеклянной трубки, в которой производят измерения. По методу Гитторфа определяют число ионов, прошедших через плоскость, фиксированную по отношению к гипотетической плоскости в растворителе, которая, конечно, перемещается, если перемещается растворитель. Мак-Иннес и Лонгсворт [25] проиллюстрировали это положение следующим экспериментом (рис. 5.12), в котором хлористый калий является исследуемым раствором, хлористый барий служит индикаторным раствором, а в дно трубки впаян серебряный электрод. Буквой x отмечено положение гипотетической молекулы воды (гипотетической в том смысле, что у этой молекулы предполагается отсутствие броуновского движения). cd представляет собой плоскость в области, в которой не происходит изменения концентрации. При пропускании электричества в количестве 1 *фарадей* происходят следующие изменения:

1. t_1 эквивалентов K^+ проходит через плоскость по направлению вверх, вызывая уменьшение объема $t_1 \bar{V}_{K^+}^{KCl}$, равное

произведению парциального моляльного объема иона калия в растворе хлорида калия на t_1 .

2. t_2 эквивалентов Cl^- проходит через плоскость сверху вниз, вызывая увеличение объема $t_2 \bar{V}_{\text{Cl}^-}^{\text{KCl}}$.

3. Исчезает один эквивалент металлического серебра, что вызывает уменьшение объема \bar{V}_{Ag} .

4. Образуется один эквивалент хлористого серебра, что вызывает увеличение объема \bar{V}_{AgCl} .

5. На реакцию с серебром расходуется один эквивалент Cl^- , что вызывает уменьшение объема $\bar{V}_{\text{Cl}^-}^{\text{BaCl}_2}$.

6. Так как число ионов Ba^{2+} ниже границы раздела остается неизменным, то исчезновение эквивалента Cl^- за счет реакции с серебром должно быть точно компенсировано переносом эквивалента Cl^- вниз через границу, что вызывает увеличение объема $\bar{V}_{\text{Cl}^-}^{\text{BaCl}_2} - \bar{V}_{\text{Cl}^-}^{\text{KCl}}$.

Окончательное увеличение объема равно:

$$\begin{aligned} \Delta V &= \bar{V}_{\text{AgCl}} - \bar{V}_{\text{Ag}} - t_1 \bar{V}_{\text{K}^+}^{\text{KCl}} - (1 - t_2) \bar{V}_{\text{Cl}^-}^{\text{KCl}} = \\ &= \bar{V}_{\text{AgCl}} - \bar{V}_{\text{Ag}} - t_1 \bar{V}_{\text{KCl}}. \end{aligned}$$

Число переноса, определенное по движению границы,

$$t_1 = V c_{\text{K}^+},$$

но из-за увеличения объема ΔV молекула воды переместилась из положения x в положение x' . По отношению к этой молекуле изменение положения границы меньше, и число переноса, по Гитторфу, равно:

$$t_1 = (V - \Delta V) c_{\text{K}^+}.$$

В тех случаях, когда растворитель сам переносит заметную долю тока, следует вводить еще одну поправку. Как было показано [26], эта поправка имеет вид

$$(1 + K_{sp} \text{растворителя} / K_{sp} \text{раствора})$$

и играет существенную роль в очень разбавленных растворах.

Хотя для измерения количества электричества используют микрокулометры, однако обычно поддерживают заданный ток с возможно большим постоянством в течение известного интервала времени. Сотрудники института Рокфеллера [28] пользовались довольно сложным приспособлением для поддержания постоянства тока, хотя другие исследователи [23, 29] предпочитали более простое устройство.

Точность измерений по методу движущейся границы определяется в значительной мере точностью, с которой можно определить положение границы в данный момент. Обычно для этого используют различие в показателях преломления исследуемого и индикаторного растворов, причем изображение границы методом шликера получают при помощи системы линз. Однако не всегда возможно обеспечить ясно видимую границу при одновременном соблюдении других требований метода; Гордон и сотрудники [30] предложили определять границу по резкому изменению электропроводности, которое происходит при прохождении границы через пару микроэлектродов, впаянных в стенки трубки.

*Числа переноса, определенные при помощи
аналитического метода движущейся границы*

В этом варианте метода движущейся границы (рис. 5.13) трубка разделена на два отделения при помощи пористого стеклянного диска; в одном отделении находится исследуемый раствор, в другом — индикаторный раствор. При пропускании Q кулон электричества граница, проходившая первоначально по диску, перемещается в положение cd через объем V , определяемый по уравнению

$$FV = \frac{Qt_1}{c_{M^+}} = \frac{Qt'_1}{c_{N^+}},$$

где t'_1 относится к N^+ , а t_1 к M^+ . Таким образом, $c_{N^+}V$ представляет собой количество ионов N^+ , прошедших через диск; оно может быть определено обычными аналитическими методами. Эта величина равна Qt'_1/F . Верхний раствор теперь является индикаторным, и метод позволяет определить число переноса иона следующего за ним раствора. Прибор, примененный Спиро и Партоном, представлен на рис. 5.13. Индикаторный раствор, содержащий нитрат натрия или калия, помещают в трубку A диаметром 20,5 мм, диск D имеет поры диаметром 20—30 мк; катод C представляет собой кусок платиновой сетки, помещенный в раствор нитрата железа (III) (последняя соль вводится для снижения газовой выделенности); E — крупнопористый диск, предназначенный для предотвращения диффузии нитрата железа (III) в A ; T_1 и T_2 — краны для заполнения. Электродом R , работающим без газовой выделенности, служит небольшой серебряный стержень. В отделении B находится 0,1 м раствор нитрата серебра. Количество ионов серебра, мигрирующих в отделение A , определяется тщатель-

ным потенциометрическим титрованием. Подробное описание регулятора тока приведено в оригинальной работе. Спиро и Партон нашли, используя в качестве индикатора нитрат калия, что в области концентрации индикатора около $0,11M$ (концентрация, удовлетворяющая соотношению Кольрауша для $0,1M AgNO_3$) число переноса не зависит от силы тока, времени и концентрации индикатора. Найденная величина составила $0,4676$, что следует сравнить с принятой величиной

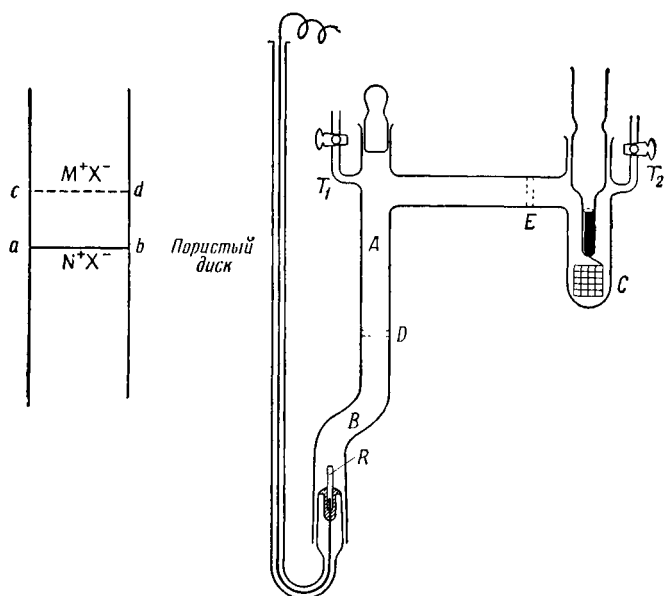


Рис. 5.13. По Спиру и Партону [31].

$0,4682$. При использовании в качестве индикатора нитрата натрия, т. е. при применении катиона индикатора с меньшей подвижностью, чем у иона серебра, они не обнаружили такой области концентрации индикатора, в пределах которой число переноса остается постоянным. Правильный результат был получен не при концентрации, удовлетворяющей соотношению Кольрауша, а при концентрации, обеспечивающей одинаковую удельную электропроводность обоих растворов. Такое совпадение может быть случайным, и для выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования. Интересна работа Брэди, который в одной серии опытов применил радиоактивные индикаторы и провел анализ при помощи счетчика. Брэди разработал метод для работы

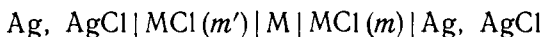
с коллоидными электролитами, к которым нельзя применить обычный метод движущейся границы, и в последующей работе [32] он описал определение чисел переноса четырех поверхностно-активных веществ.

Определение чисел переноса из электродвижущих сил

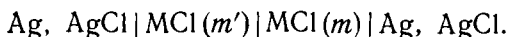
Число переноса катиона t_1

$$t_1 = E_t/E$$

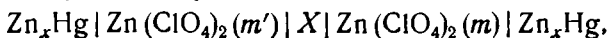
можно определить, зная электродвижущую силу цепи I:



и электродвижущую силу цепи II:



Выражение $t_1 = E_t/E$ хорошо известно как соотношение Гельмгольца, однако определение концентрации, к которой относится t_1 , требует более детального теоретического изучения. Легко показать, что $t_1 = dE_t/dE$ в том случае, если m' остается фиксированным, а m изменяется, причем измерения E и E_t выполняются в некотором интервале значений m . Системы, аналогичные цепи II, были применены Мак-Иннесом и Шедловским, а также Гордоном для определения коэффициентов активности. В связи с тем, что гальваническая цепь I не очень удобна для измерений из-за экспериментальных трудностей, связанных с электродом M, эти авторы предпочитали определять число переноса одним из других методов, описанных в этой главе, и вычислять коэффициент активности, используя этот результат и электродвижущую силу гальванической цепи II. Таким образом была выполнена очень ценная работа, в частности, для растворов с концентрацией меньше 0,1M. Ссылка на эту работу будет дана в гл. 8. Здесь мы ограничимся описанием применения цепи II для измерений чисел переноса, например, цинка в перхлорате цинка [33]. В то время как известно, что амальгамный цинковый электрод работает очень хорошо и может заменить хлоросеребряные электроды гальванической цепи I, неизвестен электрод, обратимый по отношению к перхлоратиону, которым нужно заменить электрод M. Однако, используя изопиестический метод определения давления пара, можно найти коэффициент активности перхлората цинка в широком интервале концентраций, откуда можно рассчитать электродвижущую силу гипотетической цепи:



где X — электрод, обратимый по отношению к перхлорат-иону. Ячейка с переносом представлена на рис. 5.14. Сначала в сосуд A заливают более разбавленный раствор и свежеприготовленную жидкую 5%-ную амальгаму цинка. Для удаления воздуха раствор предварительно продувают водородом. В сосуд B заливают более концентрированный раствор до указанной отметки, затем вводят амальгаму; обе части прибора соединяют шлифом C . Электродвижущая сила принимает постоянное значение через час и в течение дня сохраняет это значение в пределах 0,03 мв. Было найдено, что электродвижущая сила гальванической цепи с переносом E_t связана с электродвижущей силой цепи без переноса E при той же концентрации соотношением:

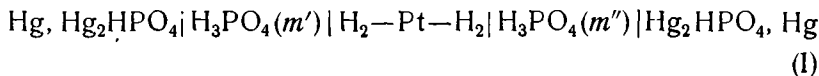
$$E_t = aE + bE^2 + cE^3,$$

откуда можно легко определить dE_t/dE . При изучении чисел переноса иодистого цинка [34] этим методом не удалось получить какого-либо простого соотношения между E и E_t , и для расчета производной был применен метод Рутледжа [35].

Числа переноса, полученные при помощи этих амальгамных цепей, не отвечают числам переноса ни иона цинка, ни галогенида, вследствие чего можно сделать предположение об образовании аутокомплексов. Например, если предположить, что концентрированный раствор иодистого цинка состоит только из ионов цинка и комплексных ионов ZnJ_4^{2-} в равных количествах, то найдем, рассматривая подробно реакции в гальванической цепи, что:

$$t_1 \text{ (наблюд.)} = 1 - dE_t/dE = 1 - 2t_{ZnJ_4^{2-}} = t_{Zn^{2+}} - t_{ZnJ_4^{2-}}.$$

Керкер и Эспеншид [36] приводят интересное обсуждение цепей



и

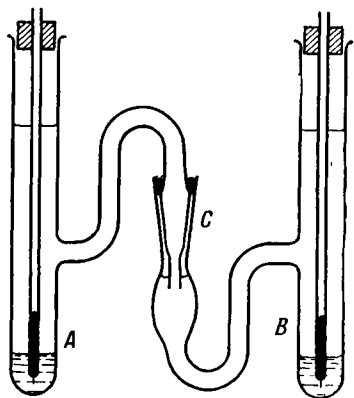
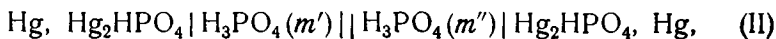
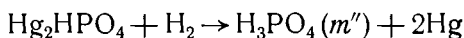


Рис. 5.14. Ячейка с переносом для определения чисел переноса в растворах перхлората цинка (Стокс и Левиев [33]).

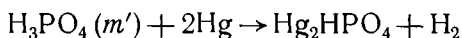
причем ртутно-кислофосфорнокислый электрод обратим не непосредственно по отношению к иону H_2PO_4^- — единственному аниону, концентрация которого может быть задана, а к иону HPO_4^{2-} , находящемуся в равновесии с ионом H_2PO_4^- .

При используемых концентрациях присутствует очень малое количество ионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} , и ток переносится ионами H^+ и H_2PO_4^- .

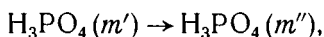
Пропускание через цепь I ($m'' < m'$) 2 фарадей электричества отвечает реакции



в правой части ячейки и



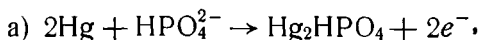
в левой части ячейки. Суммарная реакция выражается уравнением



и электродвижущую силу гальванической цепи можно представить в виде

$$-2EF = \Delta G = RT \ln a''/a'.$$

При пропускании 2 фарадей через цепь II следует рассмотреть три процесса:



т. е. потеря моля HPO_4^{2-} в левом отделении;

б) соответствующее увеличение в правом отделении;

в) перенос $2t_{\text{H}^+} = 2\lambda_{\text{H}^+}/(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-})$ молей иона водорода слева направо через жидкостное соединение и перенос $2t_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 2\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}/(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-})$ ионов дигидрофосфата в обратном направлении.

В каждом отделении происходит какая-либо реакция для сохранения равновесия между различными видами ионов, но так как $t_{\text{H}^+} + t_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 1$, то стехиометрический результат сводится к переносу $(2t_{\text{H}^+} - 1)$ молей фосфорной кислоты из левого отделения в правое, так что

$$-E_t F = (2t_{\text{H}^+} - 1) RT \ln \frac{a''}{a'}.$$

и в пределе, когда m' и m'' отличаются только на бесконечно малую величину, получим

$$\text{наблюд.} = dE_t/dE = (2t_{\text{H}^+} - 1) \equiv (1 - 2t_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}) = t_{\text{H}^+} - t_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}.$$

Таким образом, «наблюдаемые числа переноса» соответствуют не истинным числам переноса, а их разности.

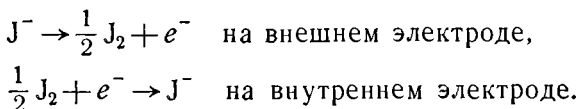
При применении этого метода желательно разобраться во всех деталях реакции цепи для каждого отдельного случая, а не использовать вслепую формулу $t = dE_t/dE$, которая, очевидно, имеет ограниченное применение.

Числа переноса, определенные при помощи центрифугирования

Первые измерения на гравитационных ячейках и ячейках для центрифугирования были выполнены Де-Кудром [37]*. Эффект в гравитационной ячейке имеет порядок нескольких микровольт на метр, но Гриннел и Кёниг [38] увеличили точность измерений, применив потенциометр особой конструкции, и нашли для чисел переноса катиона значения 0,4900 и 0,4893 в 0,975 и в 0,712*м* растворе иодистого калия при 20°. Толмэн [39] работал с мощной центрифугой, соответствующей гравитационной ячейке высотой 1200 *м*, и получил электродвижущую силу порядка нескольких милливольт.

В последние годы много внимания ячейкам подобного типа уделял Мак-Иннес [40].

В ячейке для центрифугирования типа Pt/J₂ в MJ/Pt (*M* — катион; два одинаковых электрода иод-иодид расположены на расстояниях r_1 и r_2 от точки, вокруг которой происходит вращение ячейки) возникает электродвижущая сила E . Если внутри ячейки ток протекает от внешнего электрода к внутреннему, то реакцию цепи можно записать в виде



В то же время на каждый фарадей пропущенного электричества t_1 эквивалентов катиона переходит из области, окружающей внешний электрод, в область, окружающую

* Приоритет открытия и исследования гравитационного элемента принадлежит Р. А. Колли, ЖРФХО, ч физ. 7, 333 (1875); Ann. Phys Chem., 157, 624 (1876). Приоритет Колли полностью признавался Де-Кудром и Толмэном. — *Прим. ред.*

внутренний электрод, и t_2 эквивалентов ионов иода переходит в противоположном направлении.

Конечным результатом является перенос одного эквивалента иода от внутреннего электрода к внешнему и t_1 эквивалентов соли MJ в обратном направлении.

Мак-Иннес и Рей дали строгий вывод уравнения для электродвижущей силы такой цепи. Это же уравнение можно вывести менее строго следующим образом.

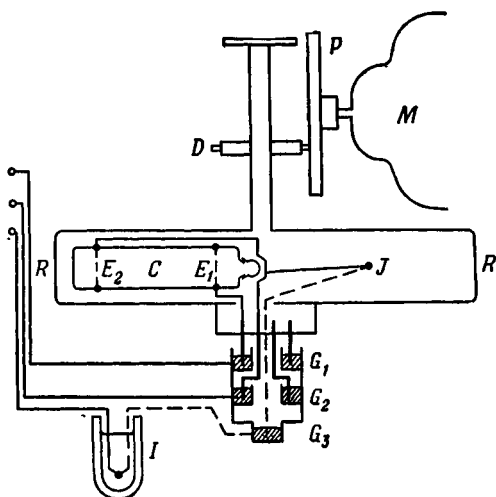
Кинетическая энергия, обусловленная вращением эквивалента иода на внешнем электроде, равна $2\pi^2 r_2^2 \omega^2 W_J$, где ω — число оборотов в секунду и W_J — атомный вес иода. Увеличение кинетической энергии иода при переносе эквивалента его от внутреннего электрода к внешнему, следовательно, равно $2\pi^2 \omega^2 (r_2^2 - r_1^2) W_J$; аналогичное выражение справедливо для t_1 эквивалентов соли, перенесенной в противоположном направлении. Так как объемы иода и соли не могут быть равны, то для компенсации этого может происходить движение раствора как единого целого, что вызывает перенос $\rho(\bar{V}_J - t_1 \bar{V}_{MJ})$ граммов раствора, где ρ — плотность раствора. Приравнявая электрическую работу суммарному изменению кинетической энергии, получим

$$EF = 2\pi^2 \omega^2 (r_2^2 - r_1^2) [(W_J - t_1 W_{MJ}) - \rho (\bar{V}_J - t_1 \bar{V}_{MJ})]. \quad (5.4)$$

Прибор, примененный Мак-Иннесом и сотрудниками, изображен на рис. 5.15. Ротор R представляет собой диск из магния диаметром 23 см и толщиной 5 см, приводимый во вращение фрикционной передачей от диска D на диск P , который вращается синхронным мотором M . Электродвижущая сила измеряется при помощи ртутных контактов G_1 и G_2 , а контакты G_2 и G_3 служат для определения температуры ротора термопарой медь — константан (J). Второй спай термопары J опущен в тающий лед.)

Для возможно более полного устранения радиального градиента температуры в пространстве, окружающем диск, поддерживают вакуум 10^{-5} мм рт. ст., что устраняет трение в газе, и, кроме того, охлаждают вакуумный подшипник циркулирующей холодной водой. Еще одна важная особенность этого метода связана с тем, что, несмотря на все меры предосторожности, в растворе ячейки образуются мельчайшие взвешенные частицы, что ведет к неустойчивости значений электродвижущей силы. Связанную с этим ошибку можно устранить, если в качестве электродов E_1 и E_2 использовать платиновые кольца, впаянные на расстоянии нескольких миллиметров от концов ячейки C . Тогда центробежная сила

удаляет частицы с электродов, они собираются у основания ячейки и уже не вызывают ошибки измерения. Используют скорости вращения от 40 до 120 об/сек. Важно понять, что электродвижущая сила ячейки возникает из-за различия центробежных потенциалов двух электродов, а не из-за градиента концентрации, возникающего в растворе благодаря действию центробежной силы. Теория предполагает равенство концентраций. При длительном центрифугировании должен



Р и с. 5.15. Схема прибора по Мак-Иннесу и Дейхоффу [40 в].

возникнуть градиент концентрации, достаточный для уменьшения электродвижущей силы ячейки до нуля; и действительно, при высоких скоростях вращения ротора Мак-Иннес наблюдал медленное падение электродвижущей силы при достаточной длительности опыта. Педерсен [41] получил аналогичную седиментацию некоторых солей, применяя ультрацентрифугу со значительно более высокими скоростями.

Работа Мак-Иннеса находится пока на этапе разработки тонкой техники эксперимента: до сих пор экспериментально определены только числа переноса $t_{\text{Na}^+} = 0,3827$ для 0,1911 н. раствора иодида натрия и $t_{\text{K}^+} = 0,4873$ для 0,1941 н. раствора иодида калия, в то время как для последней величины Лонгсворт [42] нашел значение 0,4887. Позже были измерены числа переноса иодидов лития, рубидия и цезия. Этот метод разрабатывается для применения к неводным растворам, в

которых применение других методов затруднено из-за выделения джоулева тепла [43].

Следует добавить, что экспериментальные данные необходимо интерпретировать, учитывая дальнейшее усложнение, связанное с образованием комплексных ионов иода; предположение, что комплексный ион имеет формулу I_3^- , согласуется с запутанными на первый взгляд результатами, полученными при различных концентрациях иодидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones G., Josephs R. C., J. Am. chem. Soc., **50**, 1049 (1928).
2. Kohlrausch F., Wied. Ann., **60**, 315 (1897).
3. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **51**, 2407 (1929).
4. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **53**, 411 (1931).
5. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **53**, 1207 (1931).
6. Jones G., Bradshaw B. C., J. Am. chem. Soc., **55**, 1780 (1933).
7. Jones G., Christian S. M., J. Am. chem. Soc., **57**, 272 (1935).
8. Jones G., Bollinger G. M., J. Am. chem. Soc., **57**, 280 (1935).
9. Jones G., Prendergast M. J., J. Am. chem. Soc., **59**, 731 (1937).
10. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **52**, 1793 (1930).
11. Feates F. S., Ives D. J. G., Pryor J. H., J. electrochem. Soc., **103**, 580 (1956).
12. Brody O. V., Fuoss R. M., J. phys. Chem., **60**, 177 (1956).
13. Calvert R., Cornelius J. A., Griffiths V. S., Stock I. D., J. phys. Chem., **62**, 47 (1958).
14. Ives D. J. G., Pryor J. H., J. chem. Soc., 2104 (1955); Feates F. S., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 2798 (1956).
15. Grahame D. C., Ann. Rev. phys. Chem., **6**, 346 (1955).
16. Randles J. E. B., Disc. Faraday Soc., **1**, 11 (1947).
17. Steel B. J., Stokes R. H., неопубликованная работа (1958).
18. Parker H. C., Parker E. W., J. Am. chem. Soc., **46**, 312 (1924).
19. Gunning H. E., Gordon A. R., J. chem. Phys., **10**, 126 (1942); **11**, 18 (1943); Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 470 (1945); Jervis R. E., Muir D. R., Butler J. P., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **75**, 2855 (1953).
- 19a. Elias L., Schiff H. I., J. phys. Chem., **60**, 595 (1956).
- 19b. Ives D. J. G., Swaroopa S., Trans. Faraday Soc., **49**, 788 (1953).
20. Steel B. J., Stokes R. H., J. chem. Phys., **62**, 450 (1958).
21. MacInnes D. A., righton T. B., J. Am. chem. Soc., **47**, 994 (1925).
22. Franklin E. C., Cady H. P., J. Am. chem. Soc., **26**, 499 (1904); Cady H. P., Longworth L. G., J. Am. chem. Soc., **51**, 1656 (1929).

- 23 Hartley G. S., Donaldson G. W., *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 457 (1937).
- 24 Lewis G. N., *J. Am. chem. Soc.*, **32**, 862 (1910).
- 25 MacInnes D. A., Longsworth L. G., *Chem. Rev.*, **11**, 171 (1932).
- 26 Longsworth L. G., *J. Am. chem. Soc.*, **54**, 2741 (1932).
- 27 Reeveley W. O., Gordon A. R., *Trans. Electrochem. Soc.*, **63**, 167 (1933).
- 28 MacInnes D. A., Cowperthwaite I. A., Blanchard K. C., *J. Am. chem. Soc.*, **48**, 1909 (1926).
- 29 Le Roy D. J., Gordon A. R., *J. chem. Phys.*, **6**, 398 (1938); см. также Hopkins D. T., Covington A. K., *J. sci. Instr.*, **34**, 20 (1957).
- 30 Lorimer J. W., Graham J. R., Gordon A. R., *J. Am. chem. Soc.*, **79**, 2347 (1957).
- 31 Brady A. P., *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 911 (1948); Spiro M., Parton H. N., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 263 (1952).
- 32 Brady A. P., Salley D. J., *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 914 (1948).
- 33 Stokes R. H., Levien B. J., *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 333 (1946).
- 34 Stokes R. H., Levien B. J., *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 1852 (1946).
- 35 Rutledge G., *Phys. Rev.*, **40**, 262 (1932).
- 36 Kerker M., Espenschied W. F., *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 776 (1958).
- 37 DesCoudres T., *Ann. Phys.*, **49**, 284 (1893); **55**, 213 (1895); **57**, 232 (1896).
- 38 Grinnell S. W., Koenig F. O., *J. Am. chem. Soc.*, **64**, 682 (1942).
- 39 Tolman R. C., *J. Am. chem. Soc.*, **33**, 121 (1911).
- 40a. MacInnes D. A., Ray B. R., *J. Am. chem. Soc.*, **71**, 2987 (1949).
- 40b. MacInnes D. A., Dayhoff M. O., *Symposium on Electrochemical Constants, Washington* (1951); *J. chem. Phys.*, **20**, 1034 (1952).
41. Pedersen K. O., *Z. phys. Chem.*, **170A**, 41 (1934).
42. Longsworth L. G., *J. Am. chem. Soc.*, **57**, 1185 (1935).
43. Ray B. R., Beeson D. M., Grandall H. F., *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 1029 (1958).
- 44*. Daggett H. M., Bair E. J., Kraus C. A., *J. Am. chem. Soc.*, **73**, 799 (1951).

ПРЕДЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ

Перенос электричества через электролиты принципиально отличается от переноса электричества в металлах тем, что размеры и масса ионов, переносящих ток в электролитах, много больше размеров и массы электронов, обеспечивающих металлическую проводимость. Ионы, конечно, принимают участие в общем броуновском движении жидкости. Можно ожидать, что они обладают произвольно направленными: мгновенными скоростями порядка 10^4 см/сек, но, естественно, с крайне малыми значениями средней длины свободного пробега, характерными для жидкого состояния. В отсутствие внешнего поля или градиента концентрации броуновское движение полностью беспорядочно и не ведет к смещению ионов в каком-либо одном определенном направлении. При наличии электрического поля (прохождение тока) или градиента концентрации (диффузия) броуновское движение приобретает направленный характер.

Средняя скорость ионов в направлении поля с напряженностью в 1 в/см имеет порядок 10^{-3} — 10^{-4} см/сек, следовательно, беспорядочность движения ионов нарушается очень незначительно. Действительный путь иона в электрическом поле обычной напряженности, таким образом, очень причудлив и очень мало похож на путь бильярдного шара, падающего в воде. Тем не менее большое упрощение, состоящее в замене хаотического в действительности движения равномерным движением всех ионов одного типа с одинаковыми скоростями в направлении поля оказалось весьма плодотворным: броуновское движение необходимо принимать во внимание только с точки зрения его влияния на силы межоионного взаимодействия.

Благоприятно то обстоятельство, что имеется большой экспериментальный материал высокой степени точности, по крайней мере для низких концентраций, относящихся к электропроводности. Как правило, данные лучших работ разных авторов совпадают между собой с точностью до 0,01%. Из-

мерения электропроводности намного проще, чем определения активности, особенно в неводных растворах и смешанных растворителях. Именно эти измерения дают нам основные сведения о поведении электролитов в таких растворах. Кроме того, определение электропроводности можно проводить вплоть до чрезвычайно низких концентраций при условии, если приняты соответствующие меры предосторожности. В то время как измерения электродвижущих сил обычно становятся ненадежными при концентрациях ниже примерно 0,001 м даже в наиболее благоприятных случаях, точные измерения электропроводности можно провести при концентрациях до примерно 0,00003 м. Технику эксперимента мы уже обсудили в гл. 5, здесь же рассмотрим теоретическую интерпретацию полученных результатов.

Было найдено, что эквивалентная электропроводность сильных электролитов при низких концентрациях — строго линейная функция корня квадратного из концентрации, уменьшающаяся с ростом последней. Экстраполяция на нулевую концентрацию дает предельную эквивалентную электропроводность Λ^0 , поэтому эквивалентная электропроводность при очень низких концентрациях выражается уравнением

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (6.1)$$

что было установлено Кольраушем.

Следовательно, общая теория электропроводности должна быть в состоянии:

а) предсказать значение Λ^0 , исходя из размеров, зарядов и других свойств ионов и окружающих их молекул растворителя;

б) предсказать величину константы A в уравнении (6.1);

в) количественно объяснить отклонения от уравнения (6.1) при более высоких концентрациях. Из этих трех задач первая наиболее далека от решения, вторая решена, а в отношении третьей недавно были достигнуты значительные успехи.

Предельные значения эквивалентной электропроводности

При бесконечном разбавлении, к которому относится Λ^0 , движение ионов ограничено исключительно их взаимодействием с окружающими их молекулами растворителя, в то время как другие ионы находятся на бесконечном расстоянии. В этих условиях справедливость закона Кольрауша о независимом движении ионов почти не требует доказательств. Согласно этому закону, ионы каждого вида при бесконечном разбавлении вносят определенный вклад в общую

эквивалентную электропроводность независимо от природы других присутствующих ионов. Так, для электролита, распа­дающегося на два иона, справедливо:

$$\Lambda^0 = \lambda_1^0 + \lambda_2^0. \quad (6.2)$$

Значение λ_1^0 и λ_2^0 можно определить путем измерения чисел переноса t , к которым также применима линейная экстра­поляция к бесконечному разбавлению в функции корня.квад­ратного из концентрации

$$\begin{aligned} \lambda_1^0 &= t_1^0 \Lambda^0, \\ \lambda_2^0 &= t_2^0 \Lambda^0. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Точность, с которой такие измерения подтверждают закон Кольрауша о независимом движении ионов, можно проиллю­стрировать данными табл. 6.1 для водных растворов хлори­дов калия и натрия, взятыми из работ Гордона и сотрудни­ков [1]. Эти измерения являются, вероятно, самой точной про­веркой закона Кольрауша, выполненной до сих пор. Нужно отметить, что даже при 45°, когда экспериментальные труд­ности оказываются сильнее всего, два значения $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ полу­ченные независимыми методами, совпадают в пределах 0,04%. Таким образом, величину λ^0 для отдельных ионов можно вполне надежно определить из Λ^0 для соли при усло­вии, если известны точные значения чисел переноса при кон­центрациях, достаточно низких, чтобы обеспечить экстрапо­ляцию к нулевой концентрации. Объяснение полученных зна­чений λ^0 с точки зрения других свойств ионов представляет собой, однако, гораздо более трудную задачу; в настоящее время возможна только качественная трактовка.

В приложении 6.1 приведены предельные эквивалентные электропроводности для ряда ионов в воде при 25°. Эти вели­чины были получены следующим путем: из литературных источников, указанных в сносках, были выбраны лучшие дан­ные для Λ^0 различных солей. В случае хлоридов подвижности катионов λ_1^0 были вычислены как $\lambda_1^0 = \Lambda^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0$, причем для $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ было принято значение 76,35, взятое из работ Гордона (табл. 6.1). Затем были вычислены значения для других анио­нов как $\lambda_2^0 = \Lambda^0 - \lambda_1^0$ при использовании всюду, где воз­можно, значения Λ^0 для солей калия или натрия и табличных значений $\lambda_{\text{Na}^+}^0$ и $\lambda_{\text{K}^+}^0$. Это делалось для обеспечения само­согласованности табличных данных, однако, в некоторых слу­чаях это означает, что значения λ^0 не совпадают точно со

Таблица 6.1

Проверка закона Кольрауша о независимом движении ионов

Температура, °C	15	25	35	45
Λ^0 KCl ^a	121,07	149,85	180,42	212,41
t_2^0 (KCl)	0,5072	0,5095	0,5111	0,5128
λ_2^0 (KCl)	61,41	76,35	92,21	108,92
Λ^0 NaCl	101,18	126,45	153,75	182,65
t_2^0 (NaCl)	0,6071	0,6038	0,5998	0,5961
λ_2^0 (NaCl)	61,43	76,35	92,22	108,88

^a Λ^0 [$см^2 \cdot межд. ом^{-1} \cdot эквив^{-1}$].

значениями, найденными авторами в цитированных работах, из-за различного выбора предельных чисел переноса. Таблица, однако, позволяет рассчитать Λ^0 на основании λ^0 в пределах экспериментальных ошибок.

Интерпретация предельной эквивалентной электропроводности ионов

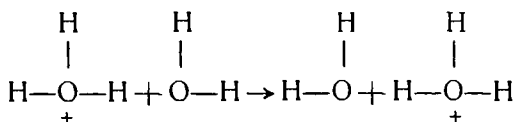
Наиболее удивительной особенностью электропроводностей ионов, приведенных в приложении 6.1, является чрезвычайно высокая подвижность иона водорода, что непосредственно наводит на мысль о существовании особого механизма его движения. Едва ли можно представить себе, что через раствор перемещается свободный протон, так как это привело бы к почти бесконечной подвижности. Также невозможно рассматривать движение протона как движение иона H_3O^+ (хотя эту формулу часто пишут для водородного иона в воде), так как такой ион имел бы размеры, близкие к размерам молекулы воды, а известно, что подвижность молекул воды, определенная в опытах по самодиффузии, близка к подвижностям простых ионов, таких, как K^+ и Cl^- *.

Приемлемое объяснение этого явления можно найти в рамках гипотезы о «перескоке протона». Предполагают, что

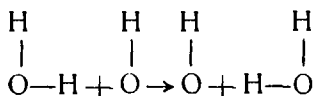
* Подвижность иона H_3O^+ можно примерно рассчитать в единицах эквивалентной электропроводности из уравнения $D^* = RT\lambda(|z|F^2)$, где D^* — коэффициент самодиффузии воды ($\sim 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ при 25°). Отсюда можно получить $\lambda_{H_3O^+} \approx 90 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$.

протон переходит от одной молекулы воды к другой, соседней молекуле воды, ориентированной определенным образом; при этом ориентация молекул после перескока уже не благоприятна для другого перескока.

В любой данный момент времени только несколько протонов раствора участвуют в этих «перескоках». Основное количество протонов связано с той или иной молекулой воды, и в этом смысле законно изображать ион водорода как H_3O^+ . Однако можно предположить, что этот ион может входить в нормальную структуру воды почти так же легко, как и обычная молекула воды, поэтому заряженная молекула может стать центром достаточно прочно связанной группы молекул воды, т. е. фактически гидратироваться дальше. Этим можно объяснить близкое совпадение коэффициентов активности хлорида, бромиды, иодида и перхлората лития с коэффициентами активности соответствующих кислот. Такое совпадение указывает, что с термодинамической точки зрения гидратированные ионы лития и водорода имеют примерно одинаковые размеры и связаны с примерно одинаковым числом молекул воды, в то время как механизм перескока протона объясняет тот факт, что подвижность иона водорода при наложении электрического поля примерно в десять раз превышает подвижность иона лития. Механизм перескока протона можно представить схематически (по Глесстону, Лейдлеру и Эйрингу [2]) следующим образом:



Аномально высокую подвижность гидроксильного иона в воде, которая уступает только подвижности иона водорода, можно также объяснить процессом перехода протона:



Если $(\Lambda_{\text{HCl}}^0 - \Lambda_{\text{KCl}}^0) / \Lambda_{\text{KCl}}^0$ принять как меру аномальной подвижности водородного иона, то данные, приведенные в приложении 6.2, дают для этого отношения значения 2,26, 1,84 и 1,07 при 0, 25 и 100° соответственно. Следовательно, можно предположить, что нарушение структуры воды уменьшает аномальную подвижность. Давление в 3000 атм [2а], однако, увеличивает аномальную подвижность; при этом давлении

указанное выше отношение равно 2,15 по сравнению с 1,84 при 1 атм.

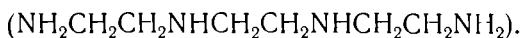
Эквивалентная электропроводность соляной кислоты, равная 426,1 в воде при 25°, составляет только 198,5 $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$ в метаноле, причем минимальное значение наблюдается в водно-метанольной смеси, содержащей 10 вес. % воды [3]. В этом смешанном растворителе ее электропроводность близка к электропроводности хлорида натрия. Очевидно, перескок протона через комплекс $\text{СН}_3\text{ОН}_2^+$ менее эффективен, чем перескок через комплекс $\text{Н}_3\text{О}^+$, и аномальная подвижность в 90%-ном метаноле отсутствует.

Если исключить эти два крайних случая, то из рассмотрения данных приложения 6.1 можно сделать некоторые дальнейшие интересные обобщения. Максимальная подвижность одновалентных ионов (при 25° в воде) равна примерно 75 ед. эквивалентной электропроводности; подвижности K^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- близки к этой величине. По-видимому, размеры этих ионов являются критическими: если бы эти размеры были меньше (в смысле кристаллографических радиусов), то они приобрели бы постоянную гидратную оболочку и их окончательный размер стал бы больше, что уменьшило бы их подвижность. Это мы и наблюдаем в случае ионов натрия, лития и фтора. Если бы ионы имели большее значение кристаллографических радиусов, то они бы не были гидратированы, но двигались бы медленнее из-за своих размеров, как, например, в случае анионов карбоновых кислот.

Последовательность изменения подвижностей катионов щелочных металлов обратна последовательности изменения их кристаллографических размеров. Это согласуется с предположением о том, что ионы с наибольшим поверхностным зарядом гидратированы сильнее всего. Та же самая закономерность справедлива для двухвалентных катионов, хотя практически совпадающие значения для Ca^{2+} и Sr^{2+} наводят на мысль, что эти гидратированные ионы имеют очень близкие размеры (это совпадение не так заметно в случае коэффициентов активности солей кальция и стронция). Подвижности двухвалентных катионов колеблются в очень узких пределах — от 53 до 63 единиц; это может быть связано с тем, что все они имеют только один прочно связанный слой молекул воды и лишь несколько молекул во втором слое. Среди нескольких двухвалентных анионов, для которых имеются данные, симметричный тетраэдрический сульфат-ион обладает значительно более высокой подвижностью, чем другие анионы и даже двухвалентные катионы. Это заставляет предположить,

что сульфатный ион «защищен» атомами кислорода, которые предупреждают значительную гидратацию. Сравнение радиусов, определенных по закону Стокса $r = 0,820 |z| / (\lambda^0 \eta^0)$, ионов сульфата и перхлората, структуры которых довольно близки, указывает, однако, что сульфат-ион имеет значительно больший «радиус» (примерно на 70%), чем ион ClO_4^- .

Все трехвалентные катионы редкоземельных элементов, как и следует ожидать, имеют очень близкие значения подвижности, равные примерно 70; очевидно, все ионы одинаково сильно гидратированы. Этот вывод согласуется с тем фактом, что все данные по коэффициентам активности для хлоридов редкоземельных элементов требуют для параметра a , характеризующего размер иона, значений, лежащих в пределах 5,6—6,0 Å. Подвижность трехвалентных катионов значительно ниже, чем подвижность трехвалентных комплексных ионов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, равная примерно 100 единицам; в этих ионах молекулы воды первого слоя замещены NH_3 и CN^- соответственно. Молекулы воды, очевидно, взаимодействуют с этими инородными группами не так легко, как с другими молекулами воды. Различные полифосфатные ионы, тщательно исследованные Дейвисом и Монком [4], служат интересными примерами анионов с высокими отрицательными зарядами; следует также обратить внимание на исследование Джеймсом [5] шестивалентного катиона $[\text{Co}_2 \text{trien}_3]^{6+}$ триэтилентетраминокобальтихлорида, четырехдентатного соединения, содержащего два атома кобальта и три молекулы триэтилентетрамина



Ионы тетраалкилзамещенных солей аммония [6] представляют большой теоретический интерес, так как в них сочетаются большой размер и симметричная форма с низким зарядом и, кроме того, некоторые из солей, содержащие эти ионы, растворимы во многих неводных растворителях. Однако в других растворителях подвижности отдельных ионов известны менее точно, так как, во-первых, данные по электропроводности труднее экстраполировать на бесконечное разбавление и, во-вторых, предельные числа переноса редко определены экспериментально, хотя о значениях последних можно сделать некоторые разумные предположения. Значения λ^0 , приведенные в приложении 6.1 для этих ионов в воде при 25°, представляют собой наиболее поздние данные, полученные Краусом и сотрудниками [7], которые проводили измерения с применением всех мер предосторожности в обла-

сти концентраций до 10^{-4} М. Именно эти значения следует предпочесть многочисленным более ранним данным, встречающимся в литературе. Данные Крауса и сотрудников имеют большое значение для проверки справедливости закона Стокса для ионов в водных растворах. Из рассмотренной температурной зависимости подвижностей ионов (см. стр. 58), можно с уверенностью предположить, что для ионов большого размера с низким зарядом поверхности или для ионов с большим зарядом поверхности, достаточным для образования прочно гидратированной частицы, закон Стокса имеет обычный вид, хотя числовая константа может быть и не равна 6π .

Произведение $\lambda^0\eta^0$ для этих ионов почти постоянно в воде в широком интервале температур. Следовательно, имеется возможность использовать подвижности в воде ионов четырехзамещенного аммония для вычисления поправочных коэффициентов в формуле Стокса. Затем, используя эти поправочные коэффициенты, можно рассчитать размеры сильно гидратированных ионов на основании их подвижностей. Конечно, для этого необходимо знать размеры ионов замещенного аммония. Эти размеры можно получить с удовлетворительной точностью из следующих соотношений:

1. Эффективный радиус иона $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ можно определить из межъядерного расстояния $\text{N}-\text{C}$, равного 1,47 Å, прибавив к нему радиус Ван-дер-Ваальса метильной группы, равный, по Полингу, 2,0 Å, что в общем дает 3,47 Å.

2. Для иона $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ аналогичный расчет по длине связей и углам между ними дает максимальный радиус примерно 4,2 Å, в то время как объемная модель дает средний радиус около 4,0 Å. Значение максимального радиуса иона в некоторой степени зависит от конфигурации, принятой для связей $\text{C}-\text{C}-\text{N}$. Вероятно, следует предпочесть последнюю величину.

3. Для более высоких гомологов трудно определить радиус, исходя из длины связей или моделей, поскольку существует слишком много возможных конфигураций. Можно попытаться применить следующий довольно приближенный метод: два первых члена этого ряда аналогичны в структурном отношении симметричным парафинам $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, молярный объем которых равен соответственно 120 и 170 см^3 . Следует ожидать, что радиусы прямо пропорциональны корню кубическому из молекулярных объемов, и действительно можно убедиться, что эмпирическое соотношение

$$r \approx 0,72\bar{V}^{1/3}$$

(r в Å и \bar{V} в $\text{см}^3/\text{моль}$) дает для первых двух членов $r = 3,55 \text{ Å}$ и $r = 3,99 \text{ Å}$, что хорошо согласуется со значениями, приведенными выше. Затем по этой формуле можно приблизительно оценить радиусы для более высокомолекулярных гомологов, предполагая, что плотность соответствующих парафинов имеет значение 0,75, что характерно для более высокомолекулярных парафинов. Радиусы ионов, рассчитанные таким образом, приведены в столбце под рубрикой r табл. 6.2.

Таблица 6.2

Ион	$r, \text{Å}$	$r_S, \text{Å}$	r/r_S
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	3,47	2,04	1,70
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	4,00	2,81	1,42
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$	4,52	3,92	1,15
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	4,94	4,71	1,05
$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$	5,29	5,25	1,01

r — радиус, определенный из молекулярных объемов или моделей;
 r_S — стоксовский радиус, рассчитанный на основании предельных подвижностей.

Радиусы, полученные на основании закона Стокса с использованием предельных подвижностей (Приложение 6.1) приведены в колонке под рубрикой r_S ; так как вязкость воды при 25° равна $0,008903 \text{ нз}$, то уравнение (2.49) дает $r_S = 91,5/\lambda^0$ для одновалентных ионов. Соотношение r/r_S можно рассматривать как поправочный коэффициент для закона Стокса в воде. Из этой таблицы можно сделать вывод, что закон применим для частиц с радиусом, большим $\sim 5 \text{ Å}$, но дает слишком заниженные значения радиусов при применении к частицам меньших размеров. На рис. 6.1 представлена зависимость поправочного коэффициента от радиуса, полученного по закону Стокса. Этот график можно попытаться применить для определения радиусов сильно гидратированных ионов на основании их предельных подвижностей, считая введение этих поправок законным. Результаты для ряда ионов приведены в табл. 6.3. Расчеты, конечно, ограничены случаями симметричных ионов со стоксовскими радиусами $r_S = 0,820 |z|/(\lambda^0 \eta^0)$, превышающими примерно $2,0 \text{ Å}$.

Таблица 6.3

Вычисление радиусов гидратированных ионов по видоизмененному закону Стокса

$$r = \frac{0,820 |z|}{\lambda^0 \eta^0} \left(\frac{r}{r_S} \right), \text{ \AA}$$

Ион	λ^0	r_S	r	r , кристаллографический	$\frac{4}{3} \pi r^3, \text{ \AA}^3$	h
Na ⁺	50,10	1,83	3,3	0,97	150	5
Li ⁺	38,68	2,37	3,7	0,60	210	7
Be ²⁺	45	4,08	4,6	—	410	13—14
Mg ²⁺	53,05	3,46	4,4	0,65	360	12
Ca ²⁺	59,50	3,09	4,2	0,99	310	10
Sr ²⁺	59,45	3,09	4,2	1,13	310	10
Ba ²⁺	63,63	2,88	4,1	1,35	290	9—10
Zn ²⁺	53,0	3,46	4,4	0,74	360	12
La ³⁺	69,75	3,95	4,6	1,15	410	13—14

Поправочный множитель $\frac{r}{r_S}$ для величины r_S , приведенной в третьем столбце, определяют по графику рис. 61.

Радиусы гидратированных ионов, вычисленные по «исправленному» закону Стокса, затем можно использовать для

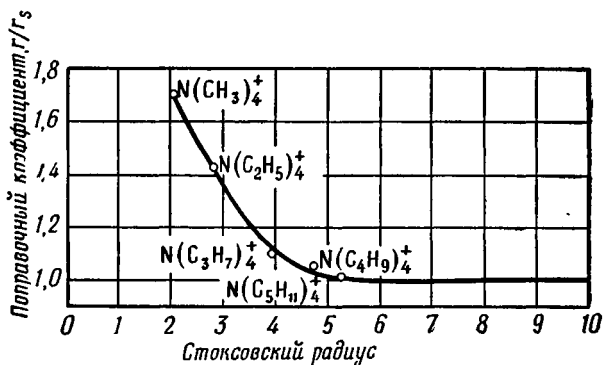


Рис. 6.1. Опытные поправочные коэффициенты для закона Стокса в воде при 25°.

определения их объема. Так как объем свободного иона незначителен по сравнению с общим объемом гидратированной частицы, то можно грубо оценить среднее число молекул воды, входящих в гидратную оболочку, пренебрегая

электрострикцией этих молекул и принимая объем каждой молекулы равным 30 \AA^3 (обычный объем молекулы воды в жидком состоянии). Числа гидратации h , определенные таким образом, приведены в последнем столбце табл. 6.3; можно признать, что эти величины вполне приемлемы.

Изменение предельной электропроводности ионов с температурой

Данные, приведенные в приложении 6.1, ограничены главным образом теми случаями, когда точные значения предельных электропроводностей солей были определены при 25° посредством измерений вплоть до очень низких концентраций, например 10^{-3} — 10^{-4} н., что дает возможность проводить надежную экстраполяцию для Λ^0 . Для полноты картины в таблицу также включены некоторые менее надежные результаты, например, для Be^{2+} . Вальденом [8] собран обширный материал, включающий данные для других температур. Большое число данных относится к 18° . Эта температура была стандартной для многих физико-химических исследований в Англии и Европе до 1920 г., когда стала общепринятой американская практика применения 25° в качестве стандартной температуры. Имеется также довольно много данных для температур от 0 до 100° . Однако применение точного метода движущейся границы для определения чисел переноса было ограничено в основном 25° , вследствие чего числа переноса при других температурах известны менее точно.

Самые точные сведения об изменении подвижности ионов с температурой дают работы Гордона и сотрудников [1, 9]. Они измеряли электропроводность и числа переноса хлоридов калия, натрия и кальция и электропроводность бромидов калия при 15, 25, 35 и 45° . Эти измерения были выполнены до достаточно низких концентраций, чтобы обеспечить надежную экстраполяцию на нулевую концентрацию.

Полученные ими числа переноса иона хлора в растворе хлорида калия в зависимости от температуры, при бесконечном разбавлении представлены на рис. 6.2. (Эти результаты не согласуются с более ранними утверждениями, что числа переноса с ростом температуры стремятся к значению 0,5.) Используя эту кривую, интерполяцией можно получить $t_{\text{Cl}^-}^0 = 0,5079$ при 18° . По четырем точкам этого графика можно ожидать, что экстраполяция на 0° даст $t_{\text{Cl}^-}^0 \approx 0,504$. Вальден, до того как появились данные Гордона, нашел для этой величины значение 0,507. Оуэн [10] представил темпе-

ратурную зависимость электропроводности для ряда электролитов в виде кубического уравнения. Если использовать уравнение Оуэна для экстраполяции, то оказывается, что при низких температурах числа переноса уменьшаются быстрее с уменьшением температуры, чем это можно предположить в соответствии с данными для интервала 15—45°. На основании этого для 0 и 5° можно принять значение 0,502 и 0,504 соответственно и использовать их для дальнейших расчетов. При высоких температурах положение менее удовлетворительно. Экстраполяция данных Гордона на температуры ниже 10 и 45° ненадежна. Но, вероятно, даже при 100° значение

t_{Cl}^0 должно лежать между 0,51 и 0,53. Уравнения Оуэна дают 0,522; Вальден на основании «Таблиц» Ландольта — Бернштейна принимает значение 0,509; мы примем, что $t_{Cl}^0(100^\circ) = 0,52$; различие не играет роли при рассмотрении температурной зависимости подвижности ионов, но рис. 6.2, по-видимому, лучше согласуется с медленным увеличением, установленным Гордоном для интервала 15—45°. Обосновав значения для чисел переноса иона хлора в хлориде калия и зная

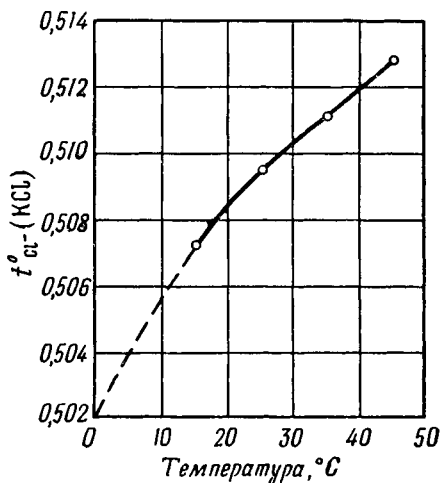


Рис. 6.2. Предельное число переноса иона хлора в водном растворе хлорида калия в зависимости от температуры.

предельные электропроводности хлорида калия, можно вычислить значения предельной электропроводности иона хлора при различных температурах.

Используя эти значения для иона хлора как основу, можно вычислить предельные электропроводности многих отдельных ионов, исходя из значений Λ^0 для различных солей. Некоторые примеры с указанием литературного источника приведены в приложении 6.2.

С изменением температуры электропроводность ионов изменяется очень резко, в 5—6 раз в интервале от 0 до 100°. Несомненно, что рост электропроводности имеет непосредственное отношение к увеличению текучести воды, что

подтверждается кривыми зависимости произведения $\lambda^0\eta^0$ (η^0 — вязкость воды) от температуры (рис. 6.3). Интересно, что постоянство $\lambda^0\eta^0$ лучше всего сохраняется для ионов большого размера, причем большой размер может быть обусловлен

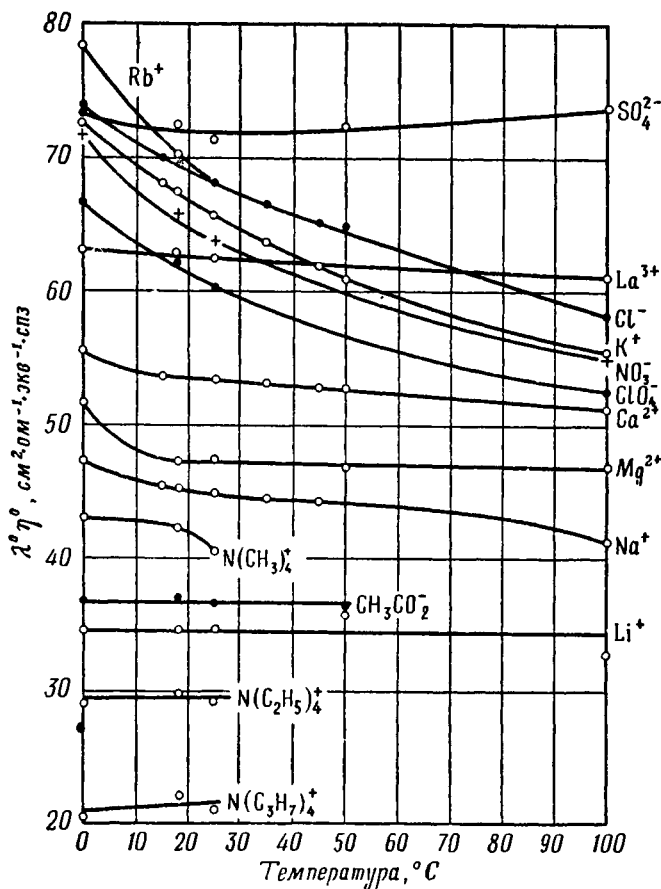


Рис. 6.3. Изменение произведения $\lambda^0\eta^0$ с температурой.

как многоатомностью ионов (например, ацетат-ион и ионы замещенного аммония), так и энергичной гидратацией (например, Li^+ , Ca^{2+} , La^{3+}). Это наблюдение хорошо подтверждает предпосылки, положенные в основу определения размера сильно гидратированных ионов, если в качестве исходных величин принимается размер ионов замещенного аммония (стр. 156).

Для одноатомных ионов K^+ , Rb^+ , Cl^- , Br^- , J^- и ClO_4^- , NO_3^- наблюдаются близкие значения подвижности и сходное изменение произведения $\lambda^0\eta^0$ с температурой; это ясно видно на рис. 6.3 в противоположность примерно постоянной величине $\lambda^0\eta^0$ для ионов большего размера. Однако следует заметить, что даже для одноатомных ионов наблюдается изменение $\lambda^0\eta^0$ с температурой порядка только 30% в интервале температур от 0 до 100°. Отсюда следует, что обычные силы вязкости обуславливают существенную долю сопротивления движению этих ионов в воде, хотя, очевидно, имеются и некоторые другие силы, действующие в том же направлении; влияние этих сил достаточно велико, чтобы сделать невозможным определение размеров этих ионов на основании закона Стокса.

Подвижность ионов в неводных растворителях

Измерить электропроводность неводных растворов трудно, при этом основное требование предъявляется к чистоте исходных веществ и исключению влияния атмосферной влаги. Работа Крауса и его школы [11] может служить примером наиболее точных измерений. Однако получить точные значения *предельной* электропроводности ионов из экспериментальных данных намного труднее. Во-первых, низкая диэлектрическая постоянная большинства неводных растворителей приводит к более резкому уменьшению эквивалентной электропроводности с ростом концентрации, чем в случае водных растворов; кроме того, теория, необходимая для экстраполяции электропроводности на нулевую концентрацию, осложняется из-за образования ионных пар. Однако эти трудности можно частично преодолеть проведением измерений до очень низких концентраций и введением константы диссоциации при конечных концентрациях в формулы электропроводности. Последний метод широко применял Фуос (гл. 14). Более серьезная трудность состоит в том, что в настоящее время практически отсутствуют точные данные по числам переноса в неводных растворах. Для водных растворов измерения чисел переноса достигли высокого уровня точности, при этом метод движущейся границы Лонгворта является стандартным для разбавленных растворов. Гордон и сотрудники [12] успешно применили этот метод для хлоридов натрия и калия в чистом метаноле и в смесях метанол — вода (гл. 7). Харнед и Дреби [13] определили числа переноса соляной кислоты в смесях диоксан — вода на основании изучения электродвижущих сил. Измерения в смешанных

растворителях хотя и представляют интерес, но выдвигают новые теоретические проблемы, связанные с преимущественной сольватацией ионов одним компонентом растворителя, и поэтому менее интересны по сравнению с соответствующими данными, относящимися к индивидуальным неводным растворителям.

Были предприняты многочисленные попытки определить электропроводность отдельных ионов из электропроводности солей на основании гидродинамических соображений. Вальден [14] нашел, что предельная эквивалентная электропроводность тетраэтиламмонийпикрата для большого числа растворителей, в том числе и для воды, хорошо подчиняется уравнению

$$\Lambda^0 \eta^0 = \text{const},$$

которое можно вывести из закона Стокса. Оно известно под названием правила Вальдена*.

Данные Вальдена, иллюстрирующие постоянство произведения $\Lambda^0 \eta^0$ для этой соли при различных температурах и в различных растворителях, поразительны. Аналогичное постоянство было найдено для тетраметиламмонийпикрата, но в случае более высокомолекулярных гомологов, например для тетраизоамиламмонийпикрата, произведение $\Lambda^0 \eta^0$ довольно существенно отклоняется от постоянной величины. Вальден считал, что постоянство, обнаруженное в случае тетраэтиламмонийпикрата, подтверждает предположение о постоянстве значения произведения $\lambda^0 \eta^0$ для отдельного иона пикрата; на этом основании Вальден сделал вывод о значении λ^0 для иона пикрата в неводных растворителях, основываясь на значении λ^0 в воде — единственном растворителе, для которого известны точные значения чисел переноса; для воды было найдено, что $\lambda^0 \eta^0 = 0,270 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{экс}^{-1}$.

Отсюда можно рассчитать предельную электропроводность других катионов путем вычитания соответствующего значения для иона пикрата из известной величины Λ^0 для различных пикратов в других растворителях. Краус [6] оспаривал предположение Вальдена о постоянном значении $\lambda^0 \eta^0$ для иона пикрата, предпочитая определять числа переноса на основании предположения, что большие ионы тетра-*n*-бутиламмония и трифенилборфторида должны иметь равные

* До Вальдена эта зависимость была найдена Л. В. Писаржевским, Н. Лемке [Z. phys. Chem., 52, 479 (1905); ЖРФХО, 37, 492 (1905)]. — *Прим. перев.*

значения $\lambda^0\eta^0$ в каждом из растворителей: это позволяет определить эквивалентную электропроводность отдельных ионов. Предполагается, что надежность определения составляет 5%. Полученные таким образом значения электропроводности ионов пикрата и тетраэтиламмония не сохраняют постоянства произведения $\lambda^0\eta^0$, как предполагал Вальден. В случае иона пикрата это произведение изменяется от $\approx 0,24$ в дихлорэтаноле до 0,30 в пиридине. Кроме того, Краус приводит данные, показывающие, что само произведение $\lambda^0\eta^0$ для тетраэтиламмонийпикрата вовсе не постоянно, как считал Вальден: этот довод не зависит от произвольного выбора чисел переноса. В частности, в пиридине электропроводность имеет аномально высокое значение. Хотя правило Вальдена и полезно для предсказания электропроводности, однако его нельзя считать надежным в количественном отношении. В крайнем случае оно представляет ценность для объяснения изменения электропроводности ионов с температурой в одном растворителе, что и было рассмотрено на стр. 159 для случая ионов в водных растворах. Для дальнейшего изучения взаимодействия ионов с неводными растворителями необходимо получить точные экспериментальные данные по числам переноса в этих растворителях.

Электропроводность электролитов в метаноле, цианистом водороде и некоторых амидах рассмотрена в следующей главе; гл. 13 посвящена концентрированной серной кислоте как растворителю. В растворителях с более низкой диэлектрической постоянной электролиты легко образуют ионные пары. Этому вопросу посвящена гл. 14. Следует также упомянуть приложение 14.2, где собраны значения предельной эквивалентной электропроводности и константы диссоциации ряда электролитов в неводных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Allgood R. W., LeRoy D. J., Gordon A. R., J. chem. Phys., **8**, 418 (1940); Allgood R. W., Gordon A. R., J. chem Phys, **10**, 124 (1952); Benson G. C., Gordon A. R., J. chem Phys, **13**, 473 (1945).
- 2 Bernal J. D., Fowler R. H., J. chem Phys, **1**, 515 (1939); см. также С. Глесстон, К. Ледлер, Г. Эйринг, «Теория абсолютных скоростей реакций», глава X, М., Издательство, 1948.
- 2а. Hamann S. D., Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworths Scientific Publications, London, 1957, p. 123
- 3 Shedlovsky T., Kay R. L., J. phys. Chem, **60**, 151 (1956); Erdelyi-Gruz T., Kugler E., Reich A., Magyar Kem. Folyoirat,

- 63, 242 (1957); Erdey-Gruz T, Majthenyi L., Magyar Kem. Folyoirat, **64**, 212 (1958); Tourky A R., Mikhail S. Z., Egypt. J Chem, **1**, 1, 13 (1958).
4. Davies C W., Monk C B., J. chem Soc, 413 (1949); Monk C. B., J chem Soc, 423, 427 (1949)
 5. James J C, Trans Faraday Soc, **47**, 392 (1951).
 - 6 Kraus C A, Ann. N Y. Acad. Sci, **51**, 789 (1949).
 7. Daggett H M, Bair E. J., Kraus C A., J. Am. chem. Soc., **73**, 799 (1951).
 8. Walden P, Landolt-Börnstein, «Tabellen» Eg. III, Julius Springer, Berlin (1936), p. 2059.
 9. Keenan A. G, McLeod H G, Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 466 (1945).
 10. Owen B B, J chim phys., **49**, C 72 (1952).
 11. Hnizda V F, Kraus C. A, J. Am. chem. Soc., **71**, 1565 (1949).
 12. Davies J A., Kay R. L., Gordon A R, J. chem. Phys., **19**, 749 (1951).
 13. Harned H S., Dreby E. C., J. Am. chem Soc., **61**, 3113 (1939).
 14. Walden P., Ulich H., Busch G, Z phys Chem, **123**, 429 (1926); Walden P., Birr E. J., Z. phys Chem., **153A**, 1 (1931).

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

В предыдущей главе мы рассмотрели эквивалентную ионную электропроводности при бесконечном разбавлении, т. е. в том случае, когда ионы находятся настолько далеко один от другого, что их взаимным влиянием можно пренебречь. Сейчас мы займемся исследованием зависимости электропроводности от концентрации, для чего необходимо воспользоваться всеми ресурсами теории взаимодействия ионов. Существует два основных эффекта взаимодействия между электрическими зарядами ионов: *электрофоретический эффект и релаксационный эффект*.

Электрофоретический эффект

Электрофоретический эффект возникает следующим образом. При движении иона через вязкую среду он стремится увлечь за собой часть раствора, находящуюся вблизи него. Следовательно, соседние ионы перемещаются не в покоящейся среде, а вместе с потоком или против потока в зависимости от того, перемещаются ли они в том же направлении, что и первый ион, или в противоположном направлении. Ясно, что этот эффект зависит от концентрации и при бесконечном разбавлении исчезает полностью. Для расчета электрофоретического эффекта необходимо пользоваться функцией распределения, зависящей от расстояния между ионами. В равновесном случае, когда на раствор не действуют внешние силы (электрические поля и градиенты концентраций), в качестве функций распределения следует пользоваться формулой (4.9) для несимметричных электролитов и формулой (4.14) для симметричных электролитов. Эти формулы соответствуют закону распределения Больцмана настолько, насколько это позволяет принцип линейной суперпозиции полей, и приводят к выражению (4.13) для потенциала ψ . Если ионы перемещаются под действием внешних

сил, эти распределения, вообще говоря, искажаются. Однако при диффузии бинарного электролита все ионы должны двигаться с одной и той же скоростью и симметрия распределения не нарушается. Следовательно, для расчета электрофоретического эффекта в этом случае с полным основанием можно пользоваться этими функциями распределения. При прохождении тока симметрия нарушается, что приводит к возникновению релаксационного эффекта, рассмотренного в следующем параграфе. При расчете электрофоретического эффекта в процессе электропроводности мы пренебрегаем нарушением симметрии. Кроме того, ради общности воспользуемся законом распределения Больцмана (4.5) вместо формул (4.9) и (4.14), чтобы облегчить исследование проблемы сходимости; результаты, соответствующие распределениям (4.9) и (4.14), тогда можно получить как частный случай общей формулы. Однако для потенциала ψ ; по-прежнему будем пользоваться простой формулой (4.13). Данное в этой главе рассмотрение электрофореза по существу совпадает с подходом Онзагера и Фуоса [1], но в отличие от последнего используется общий вид закона распределения Больцмана. Мы ограничимся рассмотрением растворов, содержащих только бинарный электролит; индексы 1 и 2 относятся соответственно к катионам и анионам, а индекс A — к растворителю.

Для рассматриваемых здесь процессов объемное движение раствора как целого не играет никакой роли. Отсюда следует, что силы k_1 и k_2 , действующие на ионы, должны уравниваться силами k_A , действующими на молекулы растворителя. Обозначив соответствующие объемные концентрации через n_1 , n_2 и n_A , получим

$$n_A k_A = -n_1 k_1 - n_2 k_2. \quad (7.1)$$

Локальные концентрации ионов, находящихся на расстоянии r от данного катиона, можно найти из формулы Больцмана (4.5). Следовательно, результирующая сила, действующая на сферический слой радиуса r и толщиной dr , равна

$$(n'_1 k_1 + n'_2 k_2 + n_A k_A) 4\pi r^2 dr.$$

Если предположить, что n_A в этой точке не отличается от объемного значения (это приближение хорошо выполняется в разбавленных растворах), то при помощи соотношения (7.1) можно исключить $n_A k_A$ и результирующую силу, действующую на сферической слой, переписать в виде

$$[(n'_1 - n_1) k_1 + (n'_2 - n_2) k_2] 4\pi r^2 dr.$$

Под действием этой силы сферический слой вместе со всеми точками, находящимися внутри него, перемещается со скоростью, которую можно определить из закона Стокса, если силу поделить на $6\pi\eta r$. Таким образом, каждый сферический слой создает электрофоретическое приращение скорости центрального иона, и полное приращение Δv_1 получается интегрированием по всем слоям, начиная от $r = a$ (радиус сферы, в которую никакие другие ионы не могут проникнуть и внутри которой электрофоретическая скорость остается постоянной):

$$\Delta v_1 = \frac{2}{3\eta} \int_{r=a}^{\infty} [(n'_1 - n_1) k_1 + (n'_2 - n_2) k_2] r dr. \quad (7.2)$$

Если для n'_1 и n'_2 воспользуемся распределением Больцмана (4.5), то после разложения экспонент в ряд получим

$$\left. \begin{aligned} n'_1 - n_1 &= n_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{z_1 e\psi}{kT} \right)^n, \\ n'_2 - n_2 &= n_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{z_2 e\psi}{kT} \right)^n. \end{aligned} \right\} \quad (7.3)$$

Для дальнейшего будет удобно в этих формулах концентрации n_1 и n_2 выразить через величину (χa) . Используя условие электронейтральности $n_1 z_1 + n_2 z_2 = 0$, из уравнения (4.12) имеем

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{(\chi a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{-1} = \frac{1}{z_1 (z_1 - z_2)}, \\ n_2 &= \frac{(\chi a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{-1} = \frac{1}{z_2 (z_2 - z_1)}. \end{aligned}$$

После подстановки в (7.3) полученных формул для n_1 и n_2 и выражения для потенциала ψ из (4.13) уравнение (7.2) принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta v_1 &= \frac{1}{6\pi\eta} \frac{(\chi a)^2}{a^2} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \left[z_1^n \frac{z_1^{n-1} k_1 - z_2^{n-1} k_2}{z_1 - z_2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^n \left(\frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} \right)^n \int_a^{\infty} \frac{e^{-nr}}{r^{n-1}} dr \right]. \quad (7.4) \end{aligned}$$

Для вычисления интеграла, стоящего в (7.4), можно воспользоваться формулой*

$$\int_a^{\infty} \frac{e^{-\pi r}}{r^{n-1}} dr = \frac{S_n(\chi a)}{a^{n-2}}, \quad (7.5)$$

где $S_n(\chi a)$ является функцией только (χa) . Поэтому формулу (7.4) можно записать в более краткой форме:

$$\Delta v_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{6\pi\eta n!} \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{n-1} \frac{z_1^n}{a^n} \frac{z_1^{n-1} k_1 - z_2^{n-1} k_2}{z_1 - z_2} \varphi_n(\chi a), \quad (7.6)$$

где функция $\varphi_n(\chi a)$ зависит только от (χa) и определяется согласно соотношению

$$\varphi_n(\chi a) = (\chi a)^2 \left(\frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} \right)^n S_n(\chi a).$$

Соответствующее выражение для электрофоретического приращения скорости аниона Δv_2 получается простой перестановкой индексов 1 и 2 всюду в уравнении (7.6). Удобно ввести сокращенное обозначение

$$\Delta v_1 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{z_1^n (z_1^{n-1} k_1 - z_2^{n-1} k_2)}{a^n (z_1 - z_2)}, \quad (7.7)$$

где величина A_n зависит только от (χa) , температуры и свойств растворителя и определяется из формулы

$$A_n = \frac{(-1)^n}{n! 6\pi\eta} \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{n-1} \varphi_n(\chi a). \quad (7.8)$$

Для действующих на ионы сил k_1 и k_2 , которые входят в уравнение (7.7), мы (еще) не написали конкретных выражений. При изучении электропроводности эти силы выражаются в виде произведения напряженности поля на заряд иона. В процессе диффузии роль k играет величина, которая представляет совокупность виртуальной силы, возникающей за счет градиента химического потенциала и электростатической силы, обусловленной «диффузионным потенциалом» и связанной с электростатическим притяжением быстро движущегося иона к медленно движущемуся иону. Применение уравнения (7.7) к этим явлениям обсуждается ниже.

* См. приложение к настоящей главе, стр. 205.

«Релаксационный эффект» в электропроводности

Вообще говоря, при движении ионов под действием внешних сил симметричное распределение ионов искажается, поэтому следует ожидать, что в результате нарушения симметрии скорость ионов уменьшится. В равновесных условиях в растворе «ионная атмосфера» (которая представляет собой удобное описание целого ансамбля ионов вне выбранного центрального иона) после усреднения по времени обладает сферически симметричным распределением и поэтому не создает результирующей силы, действующей на центральный ион. При смещении на центральный ион действует возвращающая сила, которая, однако, быстро убывает, если «атмосфера» успевает перестраиваться под влиянием теплового движения составляющих ее ионов. Таким образом, молекулярная картина содержит концепцию «релаксации ионной атмосферы». Средняя возвращающая сила, действующая на ион, называется релаксационным эффектом. При изучении электропроводности внешнюю силу, действующую на ион, можно рассматривать как поле с напряженностью X , действующее вдоль оси x ; «релаксационное поле», очевидно, направлено тоже вдоль оси x , но действующее в противоположном направлении, обозначим ΔX . Расчет ΔX , основанный на использовании теории межионного взаимодействия в сочетании с уравнением непрерывности гидродинамики, с математической точки зрения является наиболее сложной частью в теории электролитов. Ввиду неизбежной сложности такого рассмотрения ниже мы изложим лишь основные результаты, не останавливаясь на подробностях вычислений.

Впервые проблема релаксационного эффекта была рассмотрена Дебаем и Хюккелем [2], однако более успешным оказался подход Онзагера [3], который получил следующий предельный закон для релаксационного эффекта при изучении электропроводности крайне разбавленных растворов бинарного электролита, диссоциированного на ионы 1 и 2:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3\epsilon kT} \cdot \frac{q\kappa}{1 + \sqrt{q}}. \quad (7.9)$$

Величина q здесь определяется из формулы

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{|z_2| \lambda_1^0 + |z_1| \lambda_2^0} = \frac{|z_1 z_2|}{(|z_1| + |z_2|)(|z_2| t_1^0 + |z_1| t_2^0)} = \frac{1}{2} \text{ для симметричных электролитов, у которых } |z_1| = |z_2|. \quad (7.10)$$

Полная электростатическая сила, действующая на ион, таким образом, равна $Xz_j e \left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right)$ и сообщает ему скорость (относительно раствора)

$$v'_j = Xz_j e u_j^0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right), \quad (7.11)$$

где u_j^0 — абсолютная подвижность иона. При бесконечном разбавлении скорость иона, возникающая под действием поля X , равна

$$v_j^0 = Xz_j e u_j^0. \quad (7.12)$$

Следовательно, подставляя (7.9) в (7.11), получим формулу Онзагера для скорости иона с учетом релаксационного эффекта

$$v'_j = v_j^0 \left(1 + \frac{z_1 z_2 e^2}{3\epsilon kT} \cdot \frac{qz}{1 + \sqrt{Vq}}\right).$$

Прежде чем заняться вычислением дальнейших поправок, необходимых для учета электрофоретического эффекта, рассмотрим более позднее развитие теории релаксационного эффекта. В теории Онзагера делаются следующие допущения: а) потенциал ψ_j дается выражением

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r},$$

т. е. множитель $\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}$ опущен в уравнении (4.13). Это означает, что теория Онзагера справедлива только для крайне разбавленных растворов, когда величина κa много меньше единицы; б) делаются различные другие приближения, содержащие условие $\Delta X \ll X$. Эти приближения также справедливы при сильном разбавлении, когда релаксационный эффект мал.

В течение почти 25 лет, прошедших после появления теории Онзагера, в изучении релаксационного эффекта не было достигнуто значительного прогресса. Однако после 1952 г. повился ряд работ, в которых теория была усовершенствована и расширена главным образом в направлении учета конечного размера иона. Введение параметра размера иона a позволило значительно расширить область применимости теории.

В работе 1952 г. Фалькенгагена, Лейста и Кельбга [4] вместо обычной функции распределения Больцмана была использована рассмотренная нами в гл. 4 функция распределения Эйгена — Вилке. Это распределение привело лишь к не-

значительному изменению величины x , и поэтому в дальнейшем мы не будем его рассматривать. Для релаксационного эффекта при учете конечности размера иона они получили формулу

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3 \varepsilon k T} \cdot \frac{q}{1 - q} \cdot \frac{x}{(1 + \kappa a) \kappa a} [e^{\kappa a (1 - \sqrt{q})} - 1]. \quad (7.13)$$

Разлагая в этой формуле экспоненту в ряд и ограничиваясь членами первого порядка по (κa) , получим

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3 \varepsilon k T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \cdot \frac{x}{1 + \kappa a}. \quad (7.14)$$

Полученный результат отличается от формулы Онзагера (7.9) множителем $(1 + \kappa a)$ в знаменателе. Таким образом, они нашли, что учет конечности размера иона в релаксационном эффекте приводит к поправкам такого же типа, что и в расчете свободной энергии и электрофоретического эффекта [см. (9.5) и (7.27)].

Приблизительно в это же время Питтс [5] исследовал электропроводность симметричных электролитов, воспользовавшись «более высокими членами» в выражении для потенциала, полученными Гронволлом, Ла-Мером и Сендведом [6]. Для релаксационного эффекта Питтс получил следующий результат:

$$-\frac{\Delta X}{X} = \frac{z^2 e^2}{3 \varepsilon k T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \cdot \frac{x}{(1 + \kappa a)(1 + \kappa a \sqrt{q})} + \left(\frac{z^2 e^2 \kappa}{\varepsilon k T} \right)^2 \frac{S_1}{3}. \quad (7.15)$$

Второй член в правой части (7.15) возникает в результате учета «более высоких членов». Величина S_1 является функцией от (κa) и протабулирована в оригинальной статье. Отвлекаясь от этого члена, который может быть исключен при помощи «самосогласованного» рассмотрения проблемы потенциала, как это обсуждалось в гл. 4, мы видим, что формула (7.15) отличается от (7.14) наличием лишнего множителя $(1 + \kappa a \sqrt{q})$ в знаменателе.

В последующих работах [7] школы Фалькенгагена было использовано другое граничное условие, согласно которому нормальная составляющая относительной скорости движения двух ионов, находящихся в непосредственном контакте, равна нулю на поверхности ионов, поскольку они рассматриваются как жесткие сферы. Для релаксационного эффекта в 1-1-электролитах на этой основе они получили формулу

$$\frac{\Delta X}{X} = -\frac{e^2}{3 \varepsilon k T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \cdot \frac{x}{(1 + \kappa a) [1 + \kappa a \sqrt{q} + \kappa^2 a^2 / 6]}, \quad (7.16)$$

где $q = 0,5$. Эта формула полностью совпадает с членом первого порядка в формуле Питтса (7.15), если отбросить член $(\kappa a)^2/6$ в знаменателе.

В 1953 г. была опубликована также работа Мирцхулавы [8], в которой был использован такой же подход к этой проблеме, как и в работе Питтса. Полученный результат для релаксационного эффекта дан в виде сложных степенных рядов {уравнение (38) работы [8]} и содержит интегральную показательную функцию. Последнее представляет особый интерес ввиду того, что при низких концентрациях, как и предсказывали Онзагер и Фуос [1], это приводит к члену $(c \lg c)$.

Наиболее общее рассмотрение было дано недавно Фуосом и Онзагером [9]; в этой работе имеются также численные таблицы некоторых трансцендентных функций, связанных с интегральными показательными функциями. Конечная формула, полученная ими, содержит вклады как релаксационного, так и электрофоретического эффектов, причем, так же как и результат первоначального предельного закона Онзагера, она выражается через очень сложные функции от κ и a , для ознакомления с которыми необходимо обратиться к оригинальной работе. Фуос и Онзагер показали, что полученные трансцендентные функции действительно могут приводить к членам типа $(c \lg c)$, хотя для этого следует пользоваться приближениями, которые справедливы только при крайне низких концентрациях. Вклад от трансцендентных членов довольно мал, но его относительное значение возрастает при низких концентрациях. Фуос и Онзагер показали, что пренебрежение этими членами при экстраполяции данных по электропроводности может привести к небольшим ошибкам. Как они подчеркивают, из того факта, что их трансцендентные члены при низких концентрациях приводят к выражению вида $(c \lg c)$, не следует, что при более высоких концентрациях можно пользоваться такими членами с произвольными коэффициентами для описания данных по электропроводности, как это делалось ранее многими авторами. Перед любителями математики стоит трудная, но весьма интересная задача выяснить, в какой степени согласуются формулы Фуоса и Онзагера с формулами Мирцхулавы, которые, насколько нам известно, не противоречат экспериментальным результатам.

Мы не считаем нужным приводить здесь детальное рассмотрение теории Фуоса — Онзагера; даже в оригинальных работах дается лишь сжатое изложение выводов формул. Поэтому для иллюстрации общей теории мы воспользуемся выражением Фалькенгагена для релаксационного эффекта (7.16).

Влияние электрофореза на электропроводность

При изучении электропроводности можно пользоваться общим уравнением (7.7) для электрофоретического приращения скорости иона, при этом действующие на ионы силы k_1 и k_2 следует заменить суммой сил, создаваемых внешним полем X и релаксационным полем ΔX :

$$k_1 = (X + \Delta X) z_1 e, \quad k_2 = (X + \Delta X) z_2 e. \quad (7.17)$$

Тогда уравнение (7.7) примет вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta v_1 &= (X + \Delta X) e \sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)}, \\ \Delta v_2 &= (X + \Delta X) e \sum_n A_n \frac{z_1^n z_2^n - z_2^{2n}}{a^n (z_1 - z_2)} \end{aligned} \right\} \quad (7.18)$$

Объединив уравнения (7.11) и (7.18), получим окончательное выражение для скорости ионов с учетом эффектов электрофореза и релаксации:

$$v_1 = v_1' + \Delta v_1 = (X + \Delta X) z_1 e u_1^0 + (X + \Delta X) e \sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)} \quad (7.19)$$

Но абсолютная подвижность по-прежнему выражается при помощи уравнения (7.12) через скорость v_1^0 , приобретаемую ионом под действием поля X в бесконечно разбавленном растворе:

$$v_1^0 = X z_1 e u_1^0. \quad (7.20)$$

Поделив уравнение (7.19) на (7.20), получим

$$\frac{v_1}{v_1^0} = \left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right) \left[1 + \frac{1}{z_1 u_1^0} \sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)}\right]. \quad (7.21)$$

Поскольку величины v_1 и v_1^0 представляют собой скорости ионов, приобретаемые под действием одного и того же внешнего поля X соответственно в реальном и в бесконечно разбавленном растворах, отношение v_1/v_1^0 можно заменить отношением эквивалентных электропроводностей ионов λ_1/λ_1^0 . Множитель, стоящий перед суммой в правой части уравнения (7.21), $\frac{1}{z_1 u_1^0}$, может быть выражен через λ_1^0 при помощи

соотношения [см. (2.46)]

$$u_1^0 = N\lambda_1^0 / (F^2 |z_1|).$$

В результате (7.21) можно записать в виде

$$\lambda_1 = \left(\lambda_1^0 + \frac{F^2}{N} \sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (|z_1| + |z_2|)} \right) \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (7.22)$$

Релаксационный член $\frac{\Delta X}{X}$ можно вычислить из уравнений (7.9), (7.14) или (7.16) в зависимости от желаемой степени приближения. Аналогично (7.22) находим эквивалентную электропроводность анионов

$$\lambda_2 = \left(\lambda_2^0 + \frac{F^2}{N} \sum_n A_n \frac{z_2^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (|z_1| + |z_2|)} \right) \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (7.23)$$

Следовательно, эквивалентная электропроводность электролита $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ равна

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 + \frac{F^2}{N} \sum_n A_n \frac{(z_1^n - z_2^n)}{a^n (|z_1| + |z_2|)} \right] \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (7.24)$$

Хотя мы и сохранили общее выражение [10] для электрофоретических членов при выводе этих формул, но следует помнить, что распределение Больцмана, на котором основано это выражение, математически несовместимо с уравнением Пуассона и что для совместимости необходимо прервать ряды таким образом, чтобы для несимметричных электролитов оставался член первого порядка, а для симметричных — второго порядка. Кроме того, из формул (7.22), (7.23) и (7.24) очевидно, что для симметричных электролитов ($z_1 = -z_2$) электрофоретический член второго порядка ($n = 2$) исчезает. Таким образом, во всех случаях реально приходится учитывать только член первого порядка. Несмотря на это, исследование сходимости рядов может оказаться весьма полезным, так как оно позволит выяснить степень точности приближения к распределению Больцмана.

Электрофоретический член первого порядка в уравнении электропроводности

Оставив только член с $n = 1$ и используя определения A_n , φ_n и S_n , данные на стр. 162—163, получим

$$A_1 = - \frac{1}{6\pi\eta} \cdot \frac{\gamma a}{1 + \gamma a}.$$

Следовательно, уравнения (7.22), (7.23) и (7.24) можно переписать в виде

$$\lambda_1 = \left(\lambda_1^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N} |z_1| \frac{x}{1+xa} \right) \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right), \quad (7.25)$$

$$\lambda_2 = \left(\lambda_2^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N} |z_2| \frac{x}{1+xa} \right) \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right), \quad (7.26)$$

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N} (|z_1| + |z_2|) \frac{x}{1+xa} \right] \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (7.27)$$

Предельный закон Онзагера для электропроводности

В теории Онзагера приближенно полагается, что в знаменателе электрофоретической поправки первого порядка можно пренебречь величиной xa по сравнению с единицей, а для релаксационного члена $\frac{\Delta X}{X}$ — пользоваться предельным законом (7.9). Кроме того, при расчете электрофоретического эффекта в качестве сил k_1 и k_2 Онзагер принимал Xz_1e и Xz_2e , а не $(X + \Delta X)z_1e$ и $(X + \Delta X)z_2e$, что эквивалентно пренебрежению в (7.25) — (7.27) перекрестными членами, возникающими в результате электрофоретического и релаксационного эффектов. Все эти приближения, конечно, вполне оправданы при выводе предельного закона, но ясно, что полученное таким образом выражение применимо только к крайне разбавленным растворам, так как при обычных концентрациях величина (xa) перестает удовлетворять условию $xa \ll 1$ и с уменьшением концентрации убывает только как \sqrt{c} . Окончательное выражение предельного закона Онзагера имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{|z_1 z_2| e^2}{3\epsilon kT} \cdot \frac{\Lambda^0 q x}{1 + \sqrt{q}} - \frac{F^2}{6\pi\eta N} (|z_1| + |z_2|) x. \quad (7.28)$$

Согласно (4.12) величину x можно записать как

$$x = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{I},$$

где «ионная сила» I определяется из формулы

$$I = \frac{c}{2} (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2).$$

В этой формуле концентрация c , как обычно, измеряется в молях на литр. В результате подстановки численных значений

всех физических констант, входящих в уравнение (7.28), имеем

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 |z_1 z_2| q \Lambda^0}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25 (|z_1| + |z_2|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{T}. \quad (7.29)$$

где η измеряется в пуазах, а T — в градусах Кельвина.

Этот предельный закон, который был предложен Кольраушем для описания зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации в разбавленных растворах, имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - A \sqrt{c}. \quad (7.30)$$

Если для водных растворов при 25° подставить в (7.29) $\epsilon = 78,30$, $T = 298,16^\circ \text{K}$ и $\eta = 0,008903 \text{ нз}$, то получим величину Λ , $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[0,7852 |z_1 z_2| \frac{q \Lambda^0}{1 + \sqrt{q}} + 30,32 (|z_1| + |z_2|) \right] \sqrt{T}. \quad (7.31)$$

Уравнения электропроводности при более высоких концентрациях

Для выражения данных по электропроводности при концентрациях выше 0,001 н., когда предельный закон Онзагера уже не справедлив, в течение многих лет применяли уравнение (7.29), к которому добавляли члены, пропорциональные c , $c^{3/2}$, $c \lg c$ и т. д. Для экстраполяционных целей широко использовали уравнение, предложенное Шедловским [11]. Уравнение (7.29) можно записать в следующей форме:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c},$$

где параметры B_1 и B_2 определяются из теории. Преобразовав эту формулу к виду

$$\Lambda^0 = (\Lambda + B_2 \sqrt{c}) / (1 - B_1 \sqrt{c}), \quad (7.32)$$

Шедловский обнаружил, что для водных растворов сильных 1-1-электролитов величина, стоящая в правой части (7.32), не постоянная, как это имело бы место, если бы уравнение (7.29) выполнялось точно, а меняется почти линейно с c , вплоть до концентраций около 0,1 н. Поэтому он ввел экстраполяционную функцию $\Lambda^{0'}$ посредством соотношения

$$\Lambda^{0'} = (\Lambda + B_2 \sqrt{c}) / (1 - B_1 \sqrt{c}), \quad (7.33)$$

которая при приближении c к нулю стремилась бы к истинной предельной электропроводности Λ^0 . Это значит, что дан-

ные по электропроводности могут быть экстраполированы на область концентраций вплоть до 0,1 н. при помощи формулы

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} + bc(1 - B_1 \sqrt{c}), \quad (7.34)$$

где коэффициент b выбирается таким образом, чтобы имело место согласие с опытом. Хотя с практической точки зрения эта формула весьма полезна, она обладает большим недостатком, связанным с ее эмпирическим характером, что не позволяет вложить какой-либо простой смысл в коэффициент b . Фуос и Онзагер [9] показали, что приближенное постоянство величины b можно объяснить как случайное следствие численных значений некоторых членов их полной теории.

Обозначив коэффициенты релаксационного и электрофоретического членов в формуле (7.29) соответственно через B_1 и B_2 и объединив уравнение Фалькенгагена (7.16) с уравнением (7.27), получим

$$\Lambda = \left(\Lambda^0 - \frac{B_2 \sqrt{c}}{1 + \kappa a} \right) \left[1 - \frac{B_1 \sqrt{c}}{(1 + \kappa a)(1 + \kappa a \sqrt{q} + \kappa^2 a^2/6)} \right]. \quad (7.35)$$

Если это произведение разложить в ряд по степеням \sqrt{c} и обозначить κa через $Va \sqrt{c}$, то

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} + c(aBB_2 + B_1B_2 + 1,707\Lambda^0BB_1) - 2,707aBB_1B_2c^{3/2} + \dots$$

Ввиду того что для большинства водных растворов 1-1-электролитов $Va \approx 1$ (моль^{-1/2} · л^{1/2}), а $B_1 \approx 0,2$, $B_2 \approx 60$ и $\Lambda \approx 100$, коэффициенты при c и $B_1c^{3/2}$ имеют один и тот же порядок величины. В этом смысле этот результат можно рассматривать как некоторое подтверждение формулы Шедловского.

Другая полезная приближенная формула была предложена авторами [12] настоящей книги вскоре после появления более раннего уравнения Фалькенгагена (7.13). Если объединить формулы (7.14) и (7.27) и пренебречь перекрестным членом релаксационного и электрофоретического эффекта, окажется, что

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{B_1\Lambda^0 + B_2}{1 + \kappa a} \sqrt{c}, \quad (7.36)$$

т. е. мы должны просто поделить член с корнем квадратным в первоначальном предельном законе Онзагера на $(1 + \kappa a)$, чтобы учесть конечность размера иона. Уравнение (7.36) дает очень хорошую точность при определении электропроводности водных растворов 1-1-электролитов вплоть до concentra-

ций 0,05 или 0,1 н. Эту формулу можно записать в более удобном для определения Λ^0 виде

$$\Lambda^0 = \Lambda + \frac{B_1\Lambda + B_2}{1 + (Ba - B_1)\sqrt{c}} \sqrt{c}, \quad (7.37)$$

где $\kappa = B\sqrt{c}$. Преимущество (7.37) перед функцией Шедловского состоит в том, что параметр a имеет простой физический смысл и по величине, вероятно, лежит в области 3—5,5 Å. Для полностью диссоциированных 1-1-электролитов оказалось, что a практически не зависит от температуры для любого данного электролита (табл. 7.3).

Каждому из этих уравнений (7.29), (7.35), (7.36) для Λ , конечно, соответствует пара уравнений для λ_1 и λ_2 в отдельности. Последние получаются из формул (7.25) и (7.26) тем же методом и отличаются только заменой Λ на λ_1 или λ_2 , Λ^0 на λ_1^0 или λ_2^0 и заменой суммы $(|z_1| + |z_2|)$ в электрофоретическом члене на $|z_1|$ или $|z_2|$. Релаксационный член для отдельных ионов в уравнениях, соответствующих (7.33) и (7.34), оказывается в точности таким же, как и в уравнениях для определения Λ .

Сходимость ряда, выражающего электрофоретический эффект

Теперь вернемся к уравнению (7.24), в котором вклад от электрофоретического эффекта имеет вид ряда

$$\frac{F^2}{N} \sum_n A_n \frac{(z_1^n - z_2^n)^2}{a^n (|z_1| + |z_2|)}.$$

Входящие в этот ряд коэффициенты A_n определяются из соотношения

$$A_n = \frac{(-1)^n}{n! 6\pi\eta} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{n-1} \varphi_n(\kappa a).$$

Коэффициенты A_n имеют размерность (вязкость⁻¹ · длинаⁿ⁻¹). В табл. 7.1 содержатся численные значения безразмерной функции $\varphi_n(\kappa a)$ при $n = 1, 2, 3, 4$ и 5. Для вывода уравнений электропроводности мы пользовались только электрофоретическим членом первого порядка, полагая в верхней формуле $n = 1$, чем достигалась самосогласованность задачи. Вопрос о том, сходятся ли эти ряды достаточно быстро, чтобы успешно пользоваться ими, был исследован Стоксом [10], ко-

торый показал, что для водных растворов при 25° сходимость рядов зависит не от величины A_n , а от параметра

$$\frac{(z_1^n - z_2^n)^2}{a^n (|z_1| + |z_2|)}$$

В табл. 7.2 показано поведение этого параметра для ряда типов валентности.

Таблица 7.1

Значения функции $\varphi_n(\chi a) = (\chi a)^2 \left(\frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} \right)^n S_n(\chi a)$ при округленных

значениях (χa) . $S_n(\chi a) = a^{n-2} \int_a^\infty \frac{e^{-n\chi r}}{r^{n-1}} dr$.

(По данным Стокса [10].)

χa	100 $\varphi_1(\chi a)$	100 $\varphi_2(\chi a)$	100 $\varphi_3(\chi a)$	100 $\varphi_4(\chi a)$	100 $\varphi_5(\chi a)$
0,0	0	0	0	0	0
0,05	4,762	0,4566	0,1609	0,0884	0,0584
0,1	9,091	1,235	0,4761	0,2624	0,1693
0,2	16,67	2,911	1,166	0,6192	0,3764
0,3	23,08	4,405	1,734	0,876	0,499
0,5	33,33	6,628	2,425	1,100	0,552
0,7	41,18	7,987	2,686	1,096	0,491
1,0	50,00	9,032	2,678	0,938	0,37
1,2	54,55	9,327			
1,4	58,33	9,434			
1,5	60,00	9,429			
1,6	61,54	9,411			
1,8	64,29	9,316			
2,0	66,67	9,170			
2,5	71,43	8,692			
3,0	75,00	8,172			
3,5	77,78	7,662			
4,0	80,00	7,187			
4,5	81,82	6,753			
5,0	83,33	6,359			
5,5	84,62	6,002			
6,0	85,71	5,681			

Вспоминая, что параметр ионного размера a для большинства простых ионов приблизительно равен 4 Å, на основании табл. 7.2 можно прийти к выводу, что ряды,

представляющие электрофоретический вклад в (7.24), будут удовлетворительно сходиться для водных растворов 1-1-электролитов, поэтому полученные нами формулы для электропроводности с учетом только члена $n = 1$ в этом случае должны оказаться адекватными. Несмотря на то что для 2-2-электролитов члены четного порядка исчезают, сходимость рядов все же неудовлетворительна, так как члены третьего и пятого порядков оказываются сравнимыми по величине с первым членом. Для несимметричных электролитов все члены ряда отличны от нуля, и хотя ряды знакопеременные, сходятся они все же медленно. В неводных растворителях диэлектрическая постоянная обычно имеет более низкое значение, чем в воде (исключением является синильная кислота), поэтому параметр $\frac{e^2}{\epsilon kT}$, который в выражении для A_n стоит в степени $(n - 1)$, больше, в результате чего еще больше ухудшается сходимость рядов. Следовательно, мы действительно не можем рассчитывать на количественный успех настоящей теории, за исключением случая водных растворов 1-1-электролитов, если только нет каких-либо серьезных оснований приписать ионам больший эффективный размер a . Этот вывод подтверждается и экспериментальными данными. Нельзя выйти из этого затруднительного положения путем сохранения электрофоретических членов более высокого порядка, так как формулы, из которых эти члены были вычислены, являются самосогласованными только для членов первого порядка для несимметричных электролитов и членов второго порядка для симметричных электролитов. Полученные выше выражения для членов более высокого порядка могут оказаться полезными только тогда, когда они пренебрежимо малы, в остальных же случаях они служат для демонстрации неадекватности теории, а не для получения более точных формул.

Таблица 7.2

Тип валентности	Значения множителя $\frac{(z_1^n - z_2^n)^2}{a^n (z_1 + z_2)}$				
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
1-1	$2/a$	0	$2/a^3$	0	$2/a^5$
2-2	$4/a$	0	$64/a^3$	0	$1024/a^5$
1-2 и 2-1	$3/a$	$3/a^2$	$27/a^3$	$75/a^4$	$363/a^5$

Экспериментальная проверка теории электропроводности

Предельный закон Онзагера (7.29) был исчерпывающе проверен весьма прецизионными экспериментальными измерениями, и окончательно установлена его справедливость в условиях, когда выполняются использованные при выводе теории предпосылки. В общем эти условия сводятся к следующим требованиям. Безразмерный параметр (κa) должен быть значительно меньше по сравнению с единицей, а электролит полностью диссоциирован на ионы. Для водных растворов при обычных температурах κ приблизительно равна $0,3 \cdot 10^8 \sqrt{I}$ (см. приложение 7.1), а средний диаметр иона a составляет $3 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому величина (κa) имеет тот же порядок, что и \sqrt{I} . При концентрации, соответствующей значению ионной силы $I = 0,001$, (κa) приблизительно составляет 0,03, в результате пренебрежение этой величиной в факторе $(1 + \kappa a)$ приводит к ошибке около 3% в величине $(\Lambda^0 - \Lambda)$. Для 1-1-электролитов при таком значении ионной силы величина $(\Lambda^0 - \Lambda)$ оказывается равной приблизительно трем единицам эквивалентной электропроводности и имеет несколько большее значение для электролитов более высокого типа валентности. Это приводит к погрешности порядка 0,1 единицы при вычислении Λ , что в несколько раз превосходит погрешность лучших экспериментальных работ и показывает, что верхней границей области применимости предельного закона даже для водных растворов 1-1-электролитов следует считать концентрацию 0,001 н. Для других растворителей и для электролитов более высокого типа валентности эта граница отодвигается в сторону еще более низких значений концентрации. Однако электропроводность в благоприятных случаях может быть измерена точно при концентрациях вплоть до 0,00003 н. Несмотря на то что электропроводность при таких концентрациях имеет значение, очень близкое к предельной величине бесконечно разбавленного раствора, высокая точность эксперимента позволяет измерять отклонение от предельного закона. Очень тщательные измерения Шедловского и соавторов [13] показали, что для водных растворов хлористого натрия, хлористого калия, соляной кислоты, азотнокислого серебра, хлористого кальция и хлористого лантана в области концентраций 0,00003—0,001 н. формула Онзагера (7.29) выполняется в пределах экспериментальной ошибки.

Вычисленные из предельного закона значения электропроводности для азотнокислого серебра хорошо согласуются

с опытными данными вплоть до существенно более высоких концентраций, что связано с эффектом образования ионных пар. При концентрациях ниже 0,001 н. ввиду очень незначительного количества ионных пар этим эффектом можно пренебречь, однако при более высоких концентрациях снижение электропроводности за счет образования ионных пар может компенсировать отклонение от предельного закона, связанное с пренебрежением (κa) по сравнению с единицей. Рис. 7.1

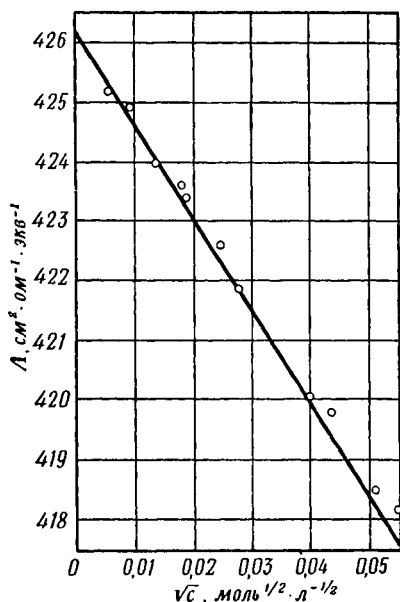


Рис. 7.1. Эквивалентная электропроводность соляной кислоты в сильно разбавленных водных растворах при 25°.

○ экспериментальные данные; — вычисленные из предельного закона Онзагера.

центрации $c = 2 \cdot 10^{-6}$. На рис. 7.2 нанесены семь значений электропроводности, найденные Дойбнером и Гейзе, согласующиеся с величинами, предсказанными предельным уравнением

$$\Lambda = 113,15 - 408,1 \sqrt{c}.$$

Ясно, что по мере разбавления экспериментальные точки ложатся все ближе к теоретической кривой и дают хорошее согласие для четырех наиболее разбавленных растворов. При

показывает, что вычисленные из предельного закона Онзагера значения электропроводности водного раствора соляной кислоты при концентрациях ниже $c = 0,003$ согласуются с экспериментальными данными Шедловского. Для 2-2-электролита и электролитов более высокого типа валентности предельный закон выполняется только при чрезвычайно низких концентрациях, так как в этом случае ионные пары образуются в значительном количестве даже при сильных разбавлениях. Только совсем недавно удалось обнаружить, что 2-2-электролиты также подчиняются предельному уравнению Онзагера. Приняв чрезвычайные меры предосторожности, Дойбнер и Гейзе [14] измерили электропроводность растворов сульфата кадмия при кон-

более высоких концентрациях экспериментальные точки ложатся ниже теоретической кривой. Как мы увидим в гл. 14, такое изменение электропроводности вообще характерно для солей, склонных к образованию ионных пар. Это отклонение направлено в противоположную сторону в неассоциированных солях. В качестве примера на рис. 7.3 нанесены экспериментальные значения электропроводности хлористого натрия вплоть до сравнительно высоких концентраций, полученные Шедловским.

Хотя экспериментальное подтверждение предельного закона для сильно разбавленных растворов и очень важно, но с точки зрения практического использования теории, применимая только к таким растворам, не представляет большой ценности. Поэтому большую ценность представляют исследования более полных уравнений, в которых не опущены множители $(1 + ka)$, применимые при более высоких концентрациях. Поскольку все эти уравнения при $ka \ll 1$ в точности переходят в уравнение Онзагера, то ясно, что, если они правильны, предельный закон Онзагера должен также выполняться при рассмотрении концентраций только в области ниже 0,001 н.

В большинстве точных экспериментальных работ исследовали раствор с концентрацией меньше 0,1 н., причем высоко прецизионный метод постоянного тока Гордона применялся только при концентрациях до 0,001 н. Результаты лучших измерений Λ , проведенных разными исследователями при концентрациях до 0,01 н., часто согласуются между собой с точностью до 0,03, но при более высоких концентрациях расхождения достигают нескольких десятых доли единицы. Например, измеренная Джонсом и Биккфордом [15] эквивалентная электропроводность 0,1 н. раствора бромид-

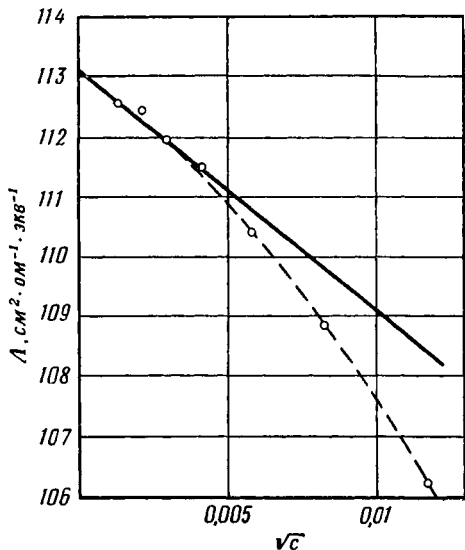


Рис. 7.2. Электропроводность сульфата кадмия при 18°.

○ экспериментальные результаты Дойбнера и Гейзе; — вычисленные из предельного закона Онзагера.

стого калия при 25° оказалась равной 131,19, в то время как Лонгсворт [16] нашел эту величину равной 131,39. Но поскольку с точки зрения теории наиболее важна величина $(\Lambda^0 - \Lambda)$, которая больше при более высоких концентрациях, указанные расхождения в данных не имеют большого значения. Тем не менее следует помнить, что отклонения при определении Λ при более высоких концентрациях могут оказаться порядка нескольких десятых долей.

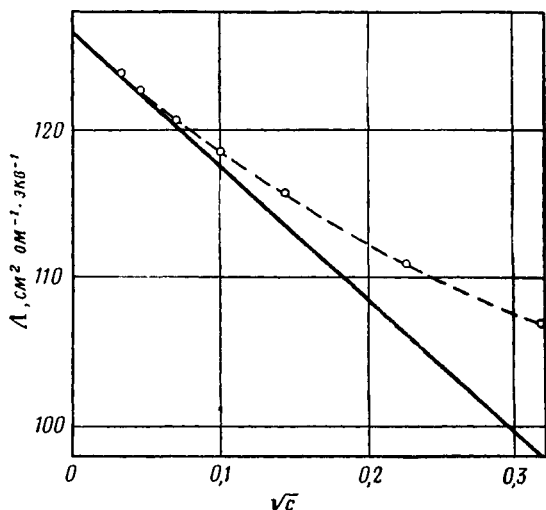


Рис. 7.3. Эквивалентная электропроводность растворов хлористого натрия при 25° .

--- экспериментальная кривая; — вычисленная из предельного закона Ондзгера.

Все предложенные уравнения можно записать в единой форме:

$$\Lambda = \Lambda^0 + f(c, a).$$

Таким образом, проблема состоит в определении лучших значений двух постоянных, Λ^0 и a . Чтобы исследовать точность, с которой их уравнения воспроизводят экспериментальные результаты для сильных 1-1-электролитов, Фуос и Ондзгер [9] детально изучили электропроводность водного раствора бромистого калия при 25° . С этой целью они использовали экспериментальные данные Оуэна и Зельдеса [17], полученные в интервале концентраций 0,0014—0,0072 н. Методом последовательных приближений были найдены следую-

щие лучшие значения параметров: $\Lambda^0 = 151,75$ и $a = 3,6 \text{ \AA}$, причем соответствующее уравнение воспроизводит экспериментальные данные с точностью до $0,01 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$.

Таблица 7.3

$$\text{Проверка уравнения (7.37) } \Lambda^0 = \Lambda + \frac{(B_1\Lambda + B_2)\sqrt{c}}{1 + (Ba - B_1)\sqrt{c}}$$

[По данным Робинсона и Стокса [12] (там же приведены аналогичные данные для четырех 1-1-электролитов при различных температурах)]

Температура, °С	Λ^0 , уравнение (7.36)	Среднее значение δ , %	$\delta_{\text{макс}}$, %	Число точек	Интервал концентраций, моль/л	Авторы ^а	Λ^0 (ЭФШ) ^б
-----------------	--------------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------	-------------------------------	---------------------	--------------------------------

HCl. $a = 4,3 \text{ \AA}$ при всех температурах

5	297,61	0,03	0,09	12	0,001 — 0,083	О и С	297,6
15	361,89	0,04	0,09	11	0,001 — 0,082	О и С	362,0
25	425,98	0,03	0,06	12	0,002 — 0,086	О и С	426,2
25	426,10	0,03	0,05	11	0,00003 — 0,003	Ш ^б	426,16
35	489,02	0,02	0,06	14	0,001 — 0,062	О и С	489,2
45	550,18	0,02	0,05	11	0,002 — 0,090	О и С	550,3
55	609,34	0,02	0,05	11	0,002 — 0,070	О и С	609,5
65	666,64	0,02	0,06	12	0,001 — 0,072	О и С	666,8

^а О и С — Оуэн и Сьютон [40]; Ш — Шедловский [18] (величины Λ^0 отнесены к 0,1 демальному стандартному раствору Джонса и Бредшоу).

^б Величины, полученные соответствующими авторами при помощи экстраполяционной функции Шедловского (7.33).

Те же значения электропроводности получаются и из эмпирического уравнения Шедловского (7.34), если положить $\Lambda^0 = 151,68$, причем точность результатов оказывается лишь ненамного хуже. Наше уравнение (7.36) дает подобные результаты при $\Lambda^0 = 151,67$ и $a = 3,2 \text{ \AA}$. Уравнение (7.35), т. е. уравнение школы Фалькенгагена или Питтса, без учета «членов более высокого порядка» требует размер иона $a = 2,0 \text{ \AA}$ и дает $\Lambda^0 = 151,71$. В табл. 7.4 приводится сравнение вычисленных из различных уравнений результатов с экспериментальными данными. Из этой таблицы видно, что теория Фуоса — Онзагера дает почти точное согласие с экспериментальными результатами, но следует подчеркнуть, что остальные менее точные с точки зрения теории уравнения дают максимальную ошибку только $0,02 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$ или $0,014\%$. Поэтому особенно интересно выяснить, действительно

Таблица 74

Эквивалентная электропроводность растворов бромистого калия при 25°, см² · межд. ом⁻¹ · экв⁻¹

$c \cdot 10^4$, моль/л	$\Delta_{\text{эксп}}$	$\Delta_{\text{Ф-О}}^a$	$\Delta_{\text{Ш}}^b$	$\Delta_{\text{Р-С}}^b$	$\Delta_{\text{П-Ф}}^r$
13,949	148,27	148,27	148,26	148,26	148,28
27,881	146,91	146,91	146,92	146,92	146,93
42,183	145,88	145,89	145,89	145,90	145,90
59,269	144,90	144,91	144,90	144,91	144,89
71,696	144,30	144,30	144,28	144,29	144,28
Λ^0	—	151,75	151,68	151,67	151,71
	—	$a = 3,6 \text{ \AA}$	$b = 91 \text{ \AA}$	$a = 3,2 \text{ \AA}$	$a = 2,0 \text{ \AA}$

^a $\Delta_{\text{Ф-О}}$ — вычисленные из теории Фуоса — Онзагера с учетом трансцендентных членов [9].

^b $\Delta_{\text{Ш}}$ — вычисленные из функции Шедловского [уравнение (7.34)]

^b $\Delta_{\text{Р-С}}$ — вычисленные из уравнения Робинсона — Стокса [уравнение (7.36)].

^r $\Delta_{\text{П-Ф}}$ — вычисленные из уравнения Фалькенгагена или Питтса без учета «членов более высокого порядка» [уравнение (7.35)].

ли величина Λ^0 , вычисленная из теории Фуоса — Онзагера, более правильна, чем полученные другим способом величины, которые на 0,04—0,08 ниже. Метода абсолютного определения величины Λ^0 не существует. Эту величину всегда находят экстраполяцией, причем теория Фуоса — Онзагера требует, чтобы для сильно разбавленных растворов более простые экстраполяционные функции слегка изгибались кверху. Однако проверить, так ли это на самом деле, очень трудно, так как при высоких разбавлениях экспериментальная ошибка сильно возрастает. По-видимому, наиболее эффективно этот факт можно было бы проверить, используя данные для сильно разбавленной соляной кислоты, поскольку в этом случае поправка на растворитель менее существенна, чем для других электролитов, и соответственно данные для области высоких разбавлений должны оказаться более надежными. Если воспользоваться данными Шедловского [18] для области концентраций вплоть до 0,003 н., то из формул Фуоса — Онзагера можно получить $\Lambda^0 = 426,27$, в то время как Шедловский нашел $\Lambda^0 = 426,16$, и, наконец, при тех же данных из уравнения (7.36) с $a = 4,3 \text{ \AA}$ получена $\Lambda^0 = 426,10$. Таким образом, величина Λ^0 , вычисленная из формул Шедловского [11] или Робинсона — Стокса [12] при использовании экспериментальных данных в интервале кон-

центраций 0,001—0,01 н., оказывается менее чем на 0,05% ниже, чем результат Фуоса — Онзагера.

Точность экспериментальных результатов, если только не приняты чрезвычайные меры предосторожности, не превосходит 0,02%; поэтому ясно, что в большинстве случаев можно ограничиваться применением более простых уравнений; теорией же Фуоса — Онзагера следует пользоваться только в тех случаях, когда необходима крайне высокая точность. Чтобы проиллюстрировать действительные экспериментальные ошибки, на рис. 7.4 приведены результаты измерений

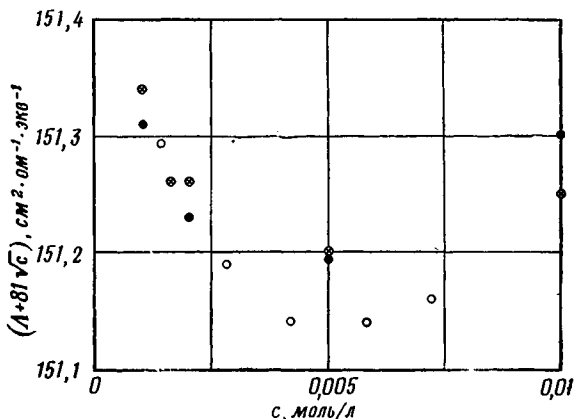


Рис. 7.4. Функция электропроводности для водных растворов бромистого калия при 25°.

○ Оуэн и Зельдес; ● Бенсон и Гордон; ⊗ Джонс и Бикфорд.

для бромистого калия при 25°, полученные тремя группами исследователей; Оуэном и Зельдесом [17], Бенсоном и Гордоном [19] и Джонсом и Бикфордом [15]. На рисунке дана произвольная функция отклонения $(\Lambda + 81 \sqrt{c})$. Очевидно, что различия в результатах измерений различных исследователей имеют тот же порядок, что и между величинами Λ^0 , вычисленными из различных уравнений, проверка которых дана в табл. 7.4.

Уравнение (7.36) особенно удобно для изображения электропроводности в области концентраций вплоть до 0,1 н., несмотря на то что выбор параметров a и, следовательно, Λ^0 несколько зависит от концентрации. Сравнение экспериментальных значений электропроводности хлористого натрия с вычисленными из этого уравнения величинами $a = 4 \text{ \AA}$ приведено в табл. 7.5; расхождения оказываются меньше 0,05%

вплоть до концентраций 0,05 н. Некоторая теоретическая неадекватность этого уравнения по сравнению с более точным выражением Фуоса и Онзагера компенсируется тем, что с точки зрения расчетов оно столь же просто, как и предельный закон (7.29).

Таблица 7.5

Электропроводность растворов хлористого натрия при 25°

c , моль/л	$\Lambda_{\text{эксп}}$	Λ^a [уравнение (7.36)]	$\Lambda_{\text{П. З.}}^b$ [уравнение (7.29)]
0	(126,45)	(126,45)	(126,45)
0,0005	124,51	124,51	124,45
0,001	123,74	123,75	123,63
0,002	122,66	122,68	122,46
0,005	120,64	120,68	120,14
0,01	118,53	118,57	117,53
0,02	115,76	115,81	113,83
0,05	111,06	111,03	106,50
0,1	106,74	106,52	98,23

^a Λ [уравнение (7.36)] вычислено при $a = 4 \text{ \AA}$.

^b $\Lambda_{\text{П. З.}}$ вычислены из предельного закона Онзагера.

Ограничения, налагаемые на уравнения электропроводности

При выводе различных уравнений электропроводности, рассмотренных выше, были сделаны следующие предположения, которые налагают ограничения на область применимости окончательных уравнений.

а) Предполагается, что электролит полностью диссоциирован; однако эти формулы могут быть использованы для диссоциированной части слабых электролитов и «неспаренной» части электролитов, в которых может происходить ассоциация ионов. Практически только небольшое число 1-1-электролитов, растворенных в воде и, возможно, в некоторых других растворителях с высоким значением диэлектрической постоянной, можно рассматривать как полностью диссоциированные. Фуос и Онзагер указывают, что уже сам факт введения параметра размера иона a подразумевает наличие в некоторой степени ассоциации ионов, так как введение параметра a основано на возможности сближения некоторых ионов до взаимного контакта. Ионы, находящиеся в непо-

средственном контакте, не дают никакого вклада в электропроводность. (Нам кажется, что это не совсем так, поскольку за счет относительного движения ионов они могут вносить какой-то вклад в электропроводность даже при непосредственном контакте.)

б) В теориях Фуоса — Онзагера и Фалькенгагена используется формула Дебая — Хюккеля (4.13) для потенциала в отсутствие внешнего поля. Соответствующие ограничения, которые налагаются на получаемые при этом результаты, обсуждались в гл. 4. Это приближение хорошо согласуется с термодинамическими данными (гл. 9) и наиболее точно выполняется для ионов с низким зарядом, находящихся в среде с высоким значением диэлектрической постоянной. Более сложная формула для потенциала, предложенная Питтсом и Мирцхулава, является сомнительным улучшением ввиду того, что она не удовлетворяет условию самосогласованности.

Таблица 7.6

Электропроводность растворов хлористого кальция и хлористого лантана при 25°

CaCl ₂ ^a				LaCl ₃ ^b			
<i>c</i>	$\Lambda_{\text{эксп}}$	$\Lambda_{\text{выч}}$	$\Delta \text{п. з.}$	<i>c</i>	$\Lambda_{\text{эксп}}$	$\Lambda_{\text{выч}}$	$\Delta \text{п. з.}$
0	(135,85)	—	—	0	(145,9)	—	—
0,00025	131,90	132,02	131,88	0,000167	139,6	139,6	139,6
0,0005	130,32	130,52	130,23	0,000333	137,0	137,6	137,0
0,0010	128,20	128,47	127,91	0,00167	127,5	128,8	126,0
0,0015	126,61	126,95	126,12	0,00333	121,8	123,0	117,8
0,0025	124,23	124,65	123,29	0,00667	115,3	115,9	106,2
0,0035	122,47	122,85	120,99	0,0167	106,2	104,3	83,1
0,0050	120,36	120,69	118,09	0,0333	99,1	94,3	57,1
0,01	115,65	115,65	110,73				
0,025	108,47	107,19	96,14				
0,05	102,46	99,52	79,68				
$(a = 4,31 \text{ \AA})$				$(a = 4,9 \text{ \AA})$			

^a Данные для концентраций $c = 0,005$ взяты из работы Бенсона и Гордона (41); для концентраций свыше 0,005 — из работы Шедловского и Брауна [13].

^b Джонс и Бикфорд [15]; Лонгворт и Мак-Иннес [42].

Особенно слаба во всех отношениях теория для несимметричных электролитов. Действительно, выражение для потенциала менее точно, так как в уравнении (4.7) член ϕ^2 не

исчезает; ряды, связанные с электрофоретическим эффектом, сходятся неудовлетворительно; не удалось правильно развить теорию релаксационного эффекта, которая бы учитывала последующие приближения, кроме первого, приводящего к уравнению (7.9). Поэтому для этих случаев нельзя пользоваться никакими формулами, кроме предельного закона Онзагера (7.29), к которому можно добавлять члены, пропорциональные c , $c \ln c$, $c^{3/2}$ и т. д., только ради удобства. Все же, если в уравнении (7.29) \sqrt{T} просто поделить на $(1 + \kappa a)$ и выбрать приемлемые параметры размера иона, то получается некоторое грубое улучшение теории, хотя расхождение с опытными данными при этом значительно превосходит экспериментальную ошибку. В табл. 7.6 приведено два примера использования такой формулы.

Применение теории для области концентраций порядка 0,1 и даже для водных растворов 1-1-электролитов сопряжено с очень трудоемкими математическими расчетами; что же касается растворов с более высокими концентрациями, то для них можно воспользоваться только приближенными вычислениями. Некоторые методы приближенного рассмотрения обсуждены в гл. 11.

Зависимость чисел переноса от концентрации

Как показывает опыт, числа переноса, вообще говоря, зависят от концентрации, что может быть успешно использовано для проверки теории. Для неассоциированных одно-одновалентных электролитов концентрационная зависимость имеет следующий характер:

- а) если число переноса катиона близко 0,5, то оно очень слабо меняется с концентрацией (например, хлористый калий);
- б) если число переноса катиона меньше 0,5 (например, хлористый литий), то оно далее убывает с ростом концентрации;
- в) если число переноса катиона больше 0,5, то оно растет с концентрацией (например, соляная кислота).

Такая зависимость количественно полностью объясняется теорией межйонного взаимодействия [20]. Согласно уравнениям (7.25), (7.27) и (7.36), число переноса катиона t_1 дается выражением

$$t_1 = \frac{\lambda_1}{\Lambda} = \frac{\lambda_1^0 - 1/2 |z_1| B_2 \sqrt{T} / (1 + \kappa a)}{\Lambda^0 - 1/2 (|z_1| + |z_2|) B_2 \sqrt{T} / (1 + \kappa a)}, \quad (7.39)$$

где

$$B_2 = \frac{82,5}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \quad \text{и} \quad \kappa a = Va \sqrt{T}.$$

Для 1-1-электролитов (7.39) можно упростить и записать в виде

$$t_1 = \frac{\lambda_1^0 - 1/2 B_2 \sqrt{c} / (1 + \kappa a)}{\Lambda_0 - B_2 \sqrt{c} / (1 + \kappa a)}. \quad (7.40)$$

Таким образом, в выражении для числа переноса релаксационный фактор полностью исключен при помощи (7.25) и (7.27) и остаются только электрофоретические члены; из формулы (7.39) видно, что если предельное число переноса

$t_1^0 = \frac{\lambda_1^0}{\Lambda_0}$ в точности равно 0,5, то t_1 остается постоянным.

Кроме того, (7.39) хорошо передает зависимость чисел переноса от концентрации для случаев, описанных в пунктах б) и в). Вычисленные из уравнения (7.39) числа переноса очень хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Для водных растворов 1-1-электролитов при 25° $B_2 = 60,65$ и $\kappa a = 0,3291 a \sqrt{c}$. Сравнение теоретических величин для t_1 с опытными значениями дано в табл. 7.8. Высокая точность, с которой помещенные в табл. 7.7 теоретические значения совпадают с экспериментальными результатами, убедительно доказывает правильность рассмотрения электрофоретического эффекта для 1-1-электролитов. И использованные для определения чисел переноса значения параметра размера иона имеют правильный порядок величины и находятся в хорошем количественном согласии с найденными из данных по коэффициентам активности величинами. Например, оба иона хлористого калия, согласно данным по подвижности, имеют почти одинаковые эффективные размеры; учитывая, что кристаллографический радиус иона хлора равен $1,8 \text{ \AA}$, для величины a , как и следовало ожидать, получим $3,7 \text{ \AA}$. В гл. 6 при помощи модифицированной формулы Стокса мы нашли, что радиусы достаточно сильно гидратированных ионов натрия и лития соответственно равны $3,3$ и $3,7 \text{ \AA}$. Воспользовавшись этими данными, а также величиной $1,8 \text{ \AA}$ для иона хлора, получим следующие значения параметров ионного размера соответственно для хлористого натрия и хлористого лития: $a = 5,1 \text{ \AA}$, $a = 5,5 \text{ \AA}$. Этот результат следует сравнивать с величиной $a = 5,2 \text{ \AA}$, помещенной в табл. 7.7 для обеих солей. В случае иона водорода нельзя производить оценку по формуле Стокса ввиду аномального механизма переноса, тем не менее величина $a = 4,4 \text{ \AA}$ для соляной кислоты очень хорошо

Таблица 7.7

Экспериментальные и теоретические значения чисел переноса водных растворов 1-1-электролитов при 25°; проверка уравнения (7.39)

	HCl ^а		LiCl ^б		NaCl ^в		CH ₃ COONa ^г		KCl ^д		CH ₃ COOK ^е	
	<i>t</i> ₁ эксп	<i>t</i> ₁ выч	<i>t</i> ₁ эксп	<i>t</i> ₁ выч	<i>t</i> ₁ эксп	<i>t</i> ₁ выч	<i>t</i> ₁ эксп	<i>t</i> ₁ выч	<i>t</i> ₁ эксп	<i>t</i> ₁ выч	<i>t</i> ₁ эксп	<i>t</i> ₁ выч
0	(0,8209)	0,8209	(0,3363)	0,3363	(0,3962)	0,3962	(0,5506)	0,5506	(0,4905)	0,4905	(0,6425)	0,6425
0,01	0,8251	0,8249	0,3289	0,3285	0,3918	0,3918	0,5537	0,5538	0,4902	0,4901	0,6498	0,6495
0,02	0,8266	0,8263	0,3261	0,3258	0,3902	0,3902	0,5550	0,5550	0,4901	0,4900	0,6523	0,6521
0,05	0,8292	0,8287	0,3211	0,3211	0,3876	0,3875	0,5573	0,5573	0,4899	0,4898	0,6569	0,6570
0,1	0,8314	0,8310	0,3168	0,3165	0,3854	0,3849	0,5594	0,5596	0,4898	0,4895	0,6609	0,6619
0,2	0,8337	0,8337	0,3112	0,3112	0,3821	0,3819	0,5610	0,5626	0,4894	0,4892	—	—
0,5	0,838	0,838	0,303	0,301	—	—	—	—	0,4888	0,4887	—	—
1,0	0,841	0,841	0,297	0,287	—	—	—	—	0,4882	0,4883	—	—
2,0	0,843	0,843	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	0,843	0,845	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>a</i> (Å)	4,4		5,2		5,2		3,7		3,7		3,7	

^а Лонгсворт [43]; Харнед и Дреби [21].

^б Лонгсворт [43].

^в Лонгсворт [44]; Олгуд, Лерой и Гордон [45].

^г Лонгсворт [44].

^д Лонгсворт [43]; Олгуд, Лерой и Гордон [45].

^е Лерой и Гордон [46].

Примечание. Экспериментальные величины, имеющие точность до четвертого знака, получены методом движущейся границы; величины, имеющие точность до третьего знака, получены методом электродвижущей силы для соляной кислоты и методом Гитторфа — для хлористого лития

согласуется с полученной из данных по активностям величинной $a = 4,47 \text{ \AA}$ (гл. 9).

Таблица 7.8

Числа переноса катиона для сульфата кадмия при 18°

c , моль/л	0	0,01	0,09	0,25	0,49	1,00
t_1 эксп	(0,396)	0,384	0,353	0,323	0,295	0,254
t_1 выч	0,396	0,378	0,347	0,321	0,299	0,270

Для чисел переноса в неводных растворителях имеется очень мало данных, причем большинство из них получено в смешанных растворителях. Например, Харнед и Дреби [21] измерили число переноса для соляной кислоты в различных смесях диоксиана с водой, а Гордон и его сотрудники [22] методом движущейся границы определили число переноса хлористого натрия и хлористого калия в эквимолярных смесях метанола с водой. Полученные для соляной кислоты результаты достаточно хорошо согласуются с требованиями теории при низких концентрациях и менее удовлетворительно — при более высоких концентрациях. Этого и следовало ожидать, поскольку сходимость рядов, связанных с электрофоретическим эффектом, должна быть менее удовлетворительной для среды с низким значением диэлектрической постоянной.

Теория оказывалась также неадекватной в случае электролитов с более высоким типом валентности даже в водном растворе. Например, для хлористого кальция уравнение (7.39) хотя и обладает большей точностью, чем предельный закон, но вычисленные из него числа переноса оказываются все же существенно меньше экспериментальных результатов. Экспериментальное значение числа переноса катиона в 0,05 м растворе хлористого кальция при 25° составляет 0,4070, в то время как из уравнения (7.39) с $a = 5 \text{ \AA}$ получается 0,3952 и из предельного закона [т. е. из уравнения (7.39) при $a = 0$] — 0,3545. Таким образом, учет конечности ионных размеров заметно улучшает результаты, но не приводит к такому же количественному согласию с опытом, как это имеет место в случае 1-1-электролитов. По-видимому, это объясняется тем, что для несимметричных электролитов теория межйонного взаимодействия обладает меньшей степенью самосогласованности.

Теория должна быть применима к дву-двувалентным электролитам (т. е. электролитам типа сульфата цинка), но трудность в этом случае связана с тем, что большая часть ионов в них присутствует в виде ассоциированных ионных пар. Этот эффект играет довольно большую роль и при самой низкой концентрации, а именно около $0,005$ м, при которой числа переноса еще могут быть измерены экспериментально. К сожалению, 2-2-электролиты не изучались методом движущейся границы, поэтому приходится полагаться на старые, менее точные измерения методом Гитторфа. Лучшие из имеющихся экспериментальных данных получены Яном и его сотрудниками [23] для сульфата кадмия при 18° . Измеренные ими числа переноса, по-видимому, обладают точностью до третьего знака. Кривая зависимости t_1 от \sqrt{c} очень хорошо согласуется с результатами, полученными методом электродвижущей силы [24] для сульфата цинка всюду, кроме области высоких разбавлений, в которой метод Гитторфа может обладать большей надежностью.

Оказалось, что число переноса иона кадмия с ростом \sqrt{c} почти линейно убывает от $t_1^0 = 0,396$ при $c = 0$ до $t_1 = 0,254$ при $c = 1$ моль/л, причем отклонения от линейной зависимости лишь немного превосходят экспериментальную ошибку. Если в качестве предельных эквивалентных электропроводностей при 18° принять величины $\lambda_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 44,8$, $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 68,4$ и подставить соответствующие численные значения всех входящих в уравнение (7.39) параметров при 18° , получим

$$t_1 = \frac{44,8 - 101,7 \sqrt{c} / (1 + 0,6546 \cdot 10^8 a \sqrt{c})}{113,2 - 203,4 \sqrt{c} / (1 + 0,6546 \cdot 10^8 a \sqrt{c})}. \quad (7.41)$$

Как следует из табл. 7.8, при $a = 3,5 \text{ \AA}$ уравнение (7.41) дает очень хорошее согласие с опытом. Для симметричной соли образование ионных пар не приводит к появлению каких-либо новых ионов, поэтому все влияние этого эффекта на число переноса должно сводиться просто к «разбавлению» раствора за счет того, что некоторые ионы образуют электрически нейтральные пары, причем роль фактора «разбавления» α играет величина степени диссоциации ионных пар. Тот факт, что уравнение (7.41), при выводе которого не учитывался эффект образования ионных пар, хорошо передает поведение чисел переноса, наблюдаемое на опыте, по-видимому, связан с частичной компенсацией «фактора разбавления», выбором довольно малой величины ($3,5 \text{ \AA}$) параметра размера иона.

Отрицательные числа переноса катионов

Поведение чисел переноса хлористого кальция или перхлората цинка можно считать нормальным для 2-1-электролитов, несмотря на то что теоретически описать его не удастся.

Таблица 7.9

**Числа переноса катионов в водных растворах
2-1-электролитов при 25°; эффект образования
аутокомплексов в галогенидах цинка**

m^a	$Zn(ClO_4)_2^b$	ZnJ_2^b	$ZnBr_2^c$	$ZnCl_2^d$
0	(0,440)	(0,408 ₅)	(0,404 ₁)	(0,409 ₇)
0,05	—	0,382	0,366	0,365
0,1	0,409	0,363	0,349	0,350
0,2	0,389	0,345	0,331	0,335
0,5	0,361	0,320	0,306	0,331
1,0	0,335	0,291	0,286	0,171
2,0	0,303	0,178	0,181	0,000
3,0	0,281	0,056	—0,059	—0,137
4,0	0,271	—0,050	—0,151	—0,256
5,0	—	—0,190	—0,233	—0,364
8,0	—	—0,444	—0,445	—0,562
10,0	—	—0,550	—0,563	—0,559

^a m — число молей соли на 1 кг воды.

^b Стокс и Левнен [26].

^b Стокс и Левнен [25].

^c Партон и Митчелл [25].

^d Гаррис и Партон [25].

Однако для многих галогенидов переходных металлов [25] было обнаружено совершенно иное поведение, показанное в табл. 7.9; при высоких концентрациях число переноса катиона быстро падает до нуля и далее становится отрицательным. Это полностью противоположно поведению числа переноса цинка в перхлорате цинка [26], который может рассматриваться при более высоких концентрациях как нормальный 2-1-электролит. Такая аномалия объясняется тем, что ион металла в значительной степени присутствует в виде отрицательного комплексного иона, по-видимому, главным образом иона типа ZnX_4^{2-} .

Данная точка зрения подтверждается результатами измерений [27] давления пара смесей ZnX_2 — KX . Хотя мы не мо-

жем дать количественной трактовки этого эффекта, но нам представляется (см. стр. 141), что для получения отрицательного кажущегося числа переноса металлического иона необходимо, чтобы отрицательный комплексный ион обладал более высокой подвижностью, чем нормальный (гидратированный) ион металла. Поскольку двухвалентные катионы, как известно, сильно гидратированы, вполне возможно, что дело обстоит именно так.

Электропроводность в неводных растворителях

Существует большое количество экспериментальных данных по измерению электропроводности в неводных растворителях. Обычно такие растворители обладают значительно более низкой электропроводностью, чем вода, в результате чего они могут быть использованы в экспериментах при более низких концентрациях без какого-либо ущерба для точности. В то же время их труднее получить в чистом виде и они могут требовать тщательной защиты от атмосферной влаги; кроме того, простые соли часто лишь слабо растворяются в неводных растворителях, что налагает соответствующее ограничение на изучаемую область концентраций. Теоретическое истолкование полученных результатов в настоящее время затруднено ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных для чисел переноса в неводных растворителях. Можно надеяться, что развитие метода центрифугирования по Мак-Иннесу в скором времени позволит преодолеть это затруднение. В то же время Гордон и его сотрудники положили ценное начало, проведя точные измерения чисел переноса в растворах хлористого натрия и хлористого калия в безводном метаноле методом движущейся границы. Эти измерения наряду с проведенным ими изучением электропроводности в том же растворителе [28] на постоянном токе дают наиболее точную информацию, которой мы располагаем относительно процессов переноса ионов в неводных растворителях. Результаты их измерений помещены в табл. 7.10. Числа переноса катионов и анионов были измерены для нескольких случаев, причем сумма их отличалась не более чем на 0,0003 единицы, что дает очень ценную проверку этих результатов.

Школой Гордона [29] были проведены также измерения чисел переноса и электропроводностей раствора хлористого лития, хлористого натрия и хлористого калия в безводном этаноле. Ввиду слабой растворимости (максимальная концентрация составляла 0,0025 н.) и ассоциации ионов

Таблица 7.10

Числа переноса в метаноле при 25°
(По данным Дейвиса, Кея и Гордона [28])

c , моль/л	t_1 (NaCl)	t_1 (KCl)
0	(0,4633)	(0,5001)
0,003	0,4603	—
0,005	0,4595	0,5007
0,007	0,4588	0,5009
0,01	0,4582	0,5013
0,02	—	0,5012

Эквивалентная электропроводность Λ в метаноле и этаноле
при 25°

(По данным Батлера, Шиффа и Гордона [28], Джервиса, Мюира, Батлера
и Гордона [28])

$c \cdot 10^4$, моль/л	LiCl	NaCl	NaBr	KCl	KBr	KJ
0	(92,20)	(97,61)	(101,76)	(104,78)	(108,95)	(115,15)
1	89,74	—	99,19	—	106,34	112,52
2	88,70	94,11	98,11	101,16	105,26	111,43
5	86,65	92,09	96,04	99,07	103,10	109,29
10	84,52	89,87	93,80	96,72	100,71	106,94
20	81,74	86,91	90,86	93,56	97,51	103,74
30	79,73	84,84	88,80	91,24	95,19	101,50
50	76,73	81,80	85,66	87,79	91,80	98,16
70	—	79,43	—	85,28	—	—
100	—	76,71	—	82,32	—	—

Предельная электропроводность ионов в метаноле и этаноле
при 25°

Ион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻
λ^0 (CH ₃ OH)	39,82	45,22	52,40	52,38	56,55	62,75
λ^0 (C ₂ H ₅ OH)	17,05	20,31	23,55	21,85	—	—
r , Å	0,60	0,95	1,33	1,81	1,95	2,16

в табл. 7.10 приведены только значения предельной электропроводности ионов.

Проверяя данные по предельной электропроводности ионов, в первую очередь мы замечаем, что величины λ^0 как анионов, так и катионов с *ростом* кристаллографического радиуса возрастают, хотя соответствующие значения λ^0 для анионов и катионов не ложатся на одну и ту же кривую. В этом случае закономерность носит несколько более регулярный характер, чем это имеет место для тех же ионов в воде, где порядок роста подвижности анионов не связан с кристаллографическими радиусами. Поскольку наличие постоянной сольватной оболочки в метаноле у какого-либо аниона маловероятно, увеличение подвижности с ростом размера можно объяснить уменьшением взаимодействия более крупного иона с дипольными моментами молекул растворителя. Поскольку молярный объем метанола приблизительно равен 41 см^3 , «радиус» молекулы метанола должен быть существенно больше «радиуса» молекулы воды. Из этого следует, что условия применимости закона Стокса для рассматриваемых ионов небольшого размера не реализуются. При прохождении иона вблизи дипольной молекулы растворителя последняя может приобрести некоторое вращательное движение, что приводит к диссипации энергии и, следовательно, к увеличению эффективного сопротивления среды, причем в согласии с экспериментальными данными это взаимодействие резко возрастает с сокращением расстояния между ионом и дипольной молекулой растворителя. Такого рода эффект может оказаться более существенным в метаноле, чем в воде, где «структура» растворителя выражена более определенно. Выяснение существования и роли этого эффекта требует дальнейших исследований.

В растворах хлористого калия в метаноле число переноса практически не зависит от концентрации, как этого требует теория в случае, когда предельное значение числа переноса приблизительно равно 0,5. Концентрационную зависимость числа переноса для хлористого натрия можно надежно проверить теоретически. Вязкость метанола при 25° составляет $0,005445 \text{ пз}$, а диэлектрическая постоянная — $31,52^*$, что приводит к следующим значениям постоянных, входящих в уравнение (7.36): $B = 0,5188 \cdot 10^8$, $B_1 = 0,9004$, $B_2 = 156,2$; или в уравнении для числа переноса (7.39) постоянная $B_2 = 156,2$,

* Согласно более новым данным, эта величина равна 32,63.

и $\kappa a = 0,5188 \cdot 10^8 a \sqrt{c}$. Уравнение

$$t_1 = \frac{45,22 - 78,1 \sqrt{c} / (1 + 3,06 \sqrt{c})}{97,61 - 156,2 \sqrt{c} / (1 + 3,06 \sqrt{c})}$$

с точностью до 0,0001 воспроизводит найденные значения чисел переноса в области концентраций вплоть до 0,01 н. Значению $\kappa a = 3,06 \sqrt{c}$ соответствует размер иона $a = 5,9 \text{ \AA}$, что представляет довольно большую величину, если ион натрия не сольватирован. Величину такого порядка для параметра a следует ожидать в том случае, если при максимальном сближении ионов между ними остается только одна молекула метанола.

В такой среде, как метанол, диэлектрическая постоянная которого равна 31,52, следует ожидать образования значительного количества ионных пар даже для 1-1-электролитов, так как критическое расстояние Бьеррума составляет 8,9 \AA . Как отмечалось ранее, в симметричных электролитах образование ионных пар будет влиять на числа переноса только через посредство некоторого эффекта «разбавления». В то же время снижение эквивалентной электропроводности почти прямо пропорционально числу образовавшихся ионных пар, поэтому эффект «разбавления» гораздо сильнее влияет на электропроводность, чем на числа переноса. Поэтому не удивительно, что электропроводность растворов галогенидов щелочных металлов в метаноле скорее слишком хорошо согласуется с предельным законом Онзагера. В частности, для хлористого натрия предельный закон можно записать в виде

$$\Lambda = 97,61 - 244,1 \sqrt{c}.$$

При концентрации 0,001 н. из этой формулы получается $\Lambda = 89,89$ в согласии с экспериментальной величиной $\Lambda = 89,87$.

Учитывая, что величина (κa) должна быть равна по крайней мере 0,05, полученное согласие следует считать слишком хорошим для полностью диссоциированного электролита. Обычно при более высоких концентрациях электропроводность оказывается всегда выше, чем соответствующая величина, вычисленная из предельного закона, но не настолько, как это должно было бы иметь место для полностью диссоциированных электролитов. Эти величины не могут быть получены точно из уравнения (7.36); некоторое грубое приближение (с точностью около 0,5 в Λ) можно получить, если предположить, что для хлористого натрия $a = 3,2 \text{ \AA}$, но это значение параметра ионного размера не согласуется с величиной, требуемой для уравнения чисел переноса.

Большой интерес как растворитель для электролитов представляет жидкий цианистый водород, диэлектрическая постоянная которого приблизительно равна 160 при 0° и 120 при 18°, в результате чего эффект образования ионных пар в нем должен быть меньше, чем в воде. Кроме того, этот растворитель обладает значительно меньшей вязкостью, чем вода: при 0° вязкость цианистого водорода равна 0,00232 *пз*, а воды 0,01787 *пз*. Коутс и Тейлор [30] произвели исследование некоторых солей щелочных металлов в этом растворителе при 18°, а Ланге, Бергэ и Конопик [31] изучали некоторые калиевые и тетразамещенные аммониевые соли при 0°. Все измерения при 18° проводили при низких концентрациях (0,0001—0,0025 *моль/л*); полученные результаты согласуются с соотношениями типа:

$$\Lambda = \Lambda^0 - A \sqrt{c}.$$

Значения Λ^0 и A даны в табл. 7.11. Эти линейные соотношения выполнялись во всей изученной области концентраций (для большинства случаев до 0,002 или 0,003 *н.*). Исключения составляли хлористый литий, азотнокислый литий, тиоцианат лития и азотнокислый натрий, для которых кривые

Таблица 7.11

Электропроводность солей в жидком цианистом водороде при 18°

$$\Lambda = \Lambda^0 - A \sqrt{c}$$

(По данным Коутса и Тейлора [30].)

	Λ	A^a		Λ^0	A^a
LiCl	345,4	335	Пикрат натрия	266,9	195
LiBr	346,9	270	KCl	363,4	280
LiJ	348,0	258	KBr	363,2	248
LiNO ₃	336,6	402	KJ	363,9	235
LiClO ₄	336,9	230	KNO ₃	353,9	253
LiCNS	340,6	400	KClO ₄	353,3	275
NaBr	343,8	243	KCNS	358,0	243
NaJ	344,9	238	RbCl	363,2	195
NaNO ₃	333,8	250	CsCl	368,2	200
NaClO ₄	335,5	235	Пикрат N(C ₂ H ₅) ₄	282,3	215
NaCNS	337,7	230			

^a Приведенные величины A представляют собой экспериментально измеренные наклоны кривых; теоретические значения A лежат в интервале 259—269.

изгибались книзу, вероятно указывая на образование ионных пар. Это искривление наиболее заметно в случае тиоцианата лития. Полученные предельные электропроводности довольно хорошо согласуются с принципом Кольрауша, что видно из приблизительного постоянства разностей

$$\Lambda_{\text{LiX}}^0 - \Lambda_{\text{NaX}}^0 \approx 3,$$

$$\Lambda_{\text{KX}}^0 - \Lambda_{\text{NaX}}^0 \approx 19,6.$$

Интервал значений Λ^0 заметно более ограничен, чем в воде, и имеются указания, что реальная сольватация ионов в данном случае происходит в меньшей степени, чем в воде. Величины наклона (A) кривых зависимости Λ от \sqrt{c} не очень хорошо согласуются с теоретическими значениями предельного закона, который для цианистого водорода при 18° имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - [0,1271\Lambda^0 + 233] \sqrt{c}.$$

Поскольку электрофоретический член в этом случае значительно превосходит релаксационный, все теоретические наклоны имеют почти одинаковые значения, лежащие в интервале $A = 259-269$. В тех случаях, когда отклонение от линейной зависимости указывает на образование ионных пар, экспериментальные кривые в области наибольших разбавлений наклонены значительно круче, чем теоретические, что вполне естественно. Остальные же, предположительно «нормальные» соли дают прямые линии, лежащие выше теоретического наклона. Это особенно заметно для пикратов и хлоридов рубидия и цезия, ионы которых имеют большой размер. Для таких солей, как бромистый натрий, у которого экспериментальные точки ложатся лишь несколько выше прямой, соответствующей предельному закону, введение множителя $(1 + \kappa a)$ в знаменатель, как этого требует более полная теория, приводит к удовлетворительным результатам. В данном растворителе при 18° $\kappa = 0,2703 \cdot 10^8 \sqrt{c}$ и для бромистого натрия из уравнения

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(0,1271\Lambda^0 + 233)}{(1 + \kappa a)} \sqrt{c}$$

получаем вполне приемлемую величину для параметра размера иона $a = 5,1 \text{ \AA}$. Однако для хлористого цезия a оказывается порядка 28 \AA , что совершенно абсурдно, так как разница предельных электропроводностей ионов невелика, что указывает на близкие с ионами бромистого натрия размеры. К сожалению, слишком низкие значения концентрации не позволяют точно оценить параметр a .

Значительно больший интерес представляют измерения при 0° в цианистом водороде, поскольку они были доведены до концентраций, достаточно высоких для того, чтобы произвести существенную проверку уравнения (7.36), в котором учитывается поправка на конечность размера ионов.

Таблица 7.12

**Электропроводность растворов иодистого калия
в цианистом водороде при 0°**

(По данным Ланге, Бергэ и Конопик [31])

c , моль/л	$\Lambda_{\text{эксп}}$	$\Lambda_{\text{выч}}^a$
0	(310,3)	(310,3)
0,001	304,4	304,2
0,002	301,8	301,8
0,003	300,2	300,0
0,005	297,3	297,1
0,007	294,9	294,9
0,010	292,1	292,1
0,015	288,1	288,4
0,02	284,9	285,4
0,05	269,6	273,2
0,10	252,2	261,0

^a $a = 3,5 \text{ \AA}$.

В табл. 7.12 содержатся данные для растворов иодистого калия [31], интерполированные при округленных значениях концентраций. При 0° вязкость (η) цианистого водорода равна 0,00232 нз, а диэлектрическая постоянная (ϵ) равна 161. (Последняя величина, однако, еще не установлена точно.) Воспользовавшись этими данными, получим следующие значения постоянных, входящих в уравнение (7.36):

$$B_1 = 0,0890, \quad B_2 = 169,6, \quad B = 0,240 \cdot 10^8.$$

Если в цианистом водороде ионы иодистого калия несольватированы, расстояние максимального сближения можно оценить из кристаллографических радиусов $a \approx 1,33 + 2,16 \approx 3,5 \text{ \AA}$. Приняв в качестве предельной электропроводности величину $\Lambda^0 = 310,3$, из уравнения (7.35) для данного раствора получим

$$\Lambda_{\text{выч}} = 310,3 - \frac{197,2 \sqrt{c}}{1 + 0,84 \sqrt{c}}.$$

В табл. 7.12 помещены вычисленные по этой формуле значения $\Lambda_{\text{выч}}$. Согласие с опытом имеет количественный характер при концентрациях до 0,01 н. и удовлетворительно вплоть до 0,02 н., но при дальнейшем увеличении концентрации разность между $\Lambda_{\text{выч}}$ и $\Lambda_{\text{эксп}}$ начинает постоянно увеличиваться. Измерения электропроводности в цианистом водороде в целом подтверждают теорию, но имеется ряд аномальных случаев, которые, очевидно, требуют дальнейших исследований. Очень большое значение имело бы определение чисел переноса, уточнение величины диэлектрической постоянной и изучение влияния растворенного вещества на вязкость среды.

Амиды низших алифатических кислот и их N-метилпроизводные образуют класс жидкостей с крайне высоким значением диэлектрической постоянной (приложение 1.2), в частности, для N-метилформамида $\text{HCONH}(\text{CH}_3)$ $\epsilon = 182,4$ при 25° . Сизэрс и Доусон с сотрудниками и Френч и Гловер недавно произвели обширное исследование электропроводности в этих растворителях. Было проведено также приближенное измерение предельного числа переноса в случае формамида методом Гитторфа, причем оказалось, что при $25^\circ t_{K+} = 0,406$, так что индивидуальные значения подвижности ионов известны для этого растворителя. Для других растворителей этого класса в настоящее время еще отсутствуют экспериментальные результаты измерений чисел переноса, но на основании данных о поведении очень больших ионов в зависимости от вязкости растворителя эти величины были оценены приближенно. В табл. 7.13 собраны некоторые основные результаты очень большого числа оригинальных экспериментальных работ. Ради компактности приведены значения Λ^0 только для иона иода с различными катионами и иона калия с различными анионами. Не все приведенные в таблице величины соответствуют фактически изученным в оригинальных работах солям; некоторые из них были получены применением принципа Кольрауша к результатам исследований соответствующих солей.

Характерная особенность состоит в том, что величины Λ^0 для сильных кислот и соответствующих солей имеют один и тот же порядок, очевидно, ион водорода в этих растворителях не имеет особого механизма переноса в отличие от воды и низших спиртов.

Как и следовало ожидать, экспериментальные кривые зависимости электропроводности от концентрации обычно стремятся сверху к прямой, соответствующей предельному закону Онзагера. Однако для ди-N-метиламидов, диэлектри-

Предельная электропроводность в амидах

 Δ^0 , $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$; η , пЗ

Растворитель	Температура, °C	η	ϵ	HJ	NaJ	KJ	CsJ	$(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ}$
Формаид [32]	25	0,0330	109,5	27,4	26,8	29,3	—	—	—	23,5
N-метилформаид [33]	25	0,0165	182,4	—	44,4	45,0	47,2	—	49,0	—
N-N-диметилформаид [33, 34]	25	0,00796	36,7	—	82,0	82,6	—	91,0	87,5	77,7
N-N-метилацетаид [35, 36]	40	0,0302	165,5	23,7	22,8	23,0	(LiJ) 21,2	26,6	26,2	22,4
N-N-диметилацетаид [37]	25	0,00919	37,8	—	67,6	67,1	—	—	74,5	64,6
N-метилпропионаид (30, 60°) [38]	30	0,0457	164,3	—	13,4	13,7	—	—	—	—
N-метилбутираид (30°—60°) [38]	30	0,0747	124,7	—	6,3 (NaCl)	—	—	—	—	—

Растворитель	Температура, °C	$(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_5\text{NJ}$	KCl	KBr	Пикрат калия	KSCN	KNO ₃	KC ₆ H ₅ SO ₃	KClO ₄
Формаид [32]	25	27,3	29,8	—	—	—	—	23,1	—
N-метилформаид [33]	25	—	41,9	43,7	35,3	—	—	—	—
N-N-диметилформаид [33, 34]	25	—	—	84,1	—	90,3	88,1	—	82,8
N-метилацетаид [35, 36]	40	24,8	19,9	21,2	20,2	24,5	22,9	18,7	25,2
N-N-диметилацетаид [37]	25	70,1	—	68,5	56,8	74,1	71,6	56,3	68,1
N-метилпропионаид (30—60°) [38]	30	—	11,6	12,4	—	—	—	—	—
N-метилбутираид (30—60°) [38]	30	—	6,5	—	—	—	—	—	—

ческая постоянная которых в два раза меньше, чем у воды, кривые ложатся очень близко к прямым предельного закона и для некоторых солей даже опускаются ниже, указывая на слабую степень ассоциации ионов.

Большинство других обычно используемых неводных растворителей имеет более низкое значение диэлектрической постоянной, чем метанол, и ассоциация ионов настолько сильно влияет на электропроводность растворов, что бессмысленно было бы пытаться рассматривать соответствующие электролиты как сильные. Обширные исследования, проведенные Краусом и его сотрудниками, во многом способствовали выяснению поведения ионных агрегатов в этих растворах. Результаты этих работ более подробно обсуждаются в гл. 14.

Приложение к теории электрофоретического эффекта

Вычисление интеграла $S_n(\chi a)$, входящего в уравнение (7.5)

Этот интеграл принимает элементарный вид только при $n = 1$. В этом случае

$$S_1(\chi a) = \frac{1}{a} \int_a^{\infty} e^{-\chi r} dr = \frac{e^{-\chi a}}{\chi a}.$$

При $n \geq 2$ $S_n(\chi a)$ выражается через интегральную показательную функцию $Ei(x)$, которая определяется при помощи формулы

$$Ei(x) = \int_a^{\infty} e^{-y} y^{-1} dy,$$

где y — просто переменная интегрирования. Эта функция известна из таблиц [39] для различных значений x .

При $n = 2$

$$S_2(\chi a) = \int_a^{\infty} e^{-2\chi r} r^{-1} dr = \int_a^{\infty} e^{-2\chi r} (2\chi r)^{-1} d(2\chi r) = Ei(2\chi a).$$

В случае $n > 2$ общее выражение для $S_n(\chi a)$ следует интегрировать по частям до тех пор, пока не получится интегральная показательная функция.

Таким образом, получаем

$$S_3(\chi a) = e^{-3\chi a} - 3\chi a Ei(3\chi a),$$

$$S_4(\chi a) = e^{-4\chi a} \left(\frac{1}{2} - 2\chi a \right) + 8(\chi a)^2 Ei(4\chi a).$$

В общем случае $n > 2$

$$S_n(\kappa a) = e^{-n\kappa a} \left[\frac{1}{n-2} + \frac{(-n\kappa a)}{(n-2)(n-3)} + \right. \\ \left. + \frac{(-n\kappa a)^2}{(n-2)(n-3)(n-4)} + \dots + \frac{(-n\kappa a)^{n-3}}{(n-2)!} \right] + \frac{(-n\kappa a)^{n-2}}{(n-2)!} Ei(n\kappa a),$$

где ряд, стоящий в квадратных скобках, содержит $(n-2)$ члена. Если теория рассматривается только в «самосогласованном» приближении, то ограничиваются рассмотрением только $S_1(\kappa a)$ и $S_2(\kappa a)$; остальные же появляются только в теории диффузии симметричных электролитов. Члены высшего порядка были вычислены для облегчения исследования вопросов сходимости.

Список уравнений для электропроводности и чисел переноса

1 — катион, 2 — анион

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{(|z_1| + |z_2|)(|z_1| t_2^0 + |z_2| t_1^0)} = \frac{1}{2},$$

для симметричных электролитов.

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} (n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2) = \frac{8\pi N e^2}{1000 \epsilon kT} I, \quad (7.10)$$

где

$$I = (\text{ионная сила}) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (c, \text{ моль/л}); \quad (4.12)$$

$$\kappa = 50,29 \cdot 10^8 (\epsilon T)^{-1/2} \sqrt{I}.$$

Эквивалентная электропроводность

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 |z_1 z_2| q \Lambda^0}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25 (|z_1| + |z_2|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{I}. \quad (7.29)$$

(Предельный закон Онзагера для сильных разбавлений.)

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 |z_1 z_2| q \Lambda^0}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25 (|z_1| + |z_2|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \frac{\sqrt{I}}{1 + \kappa a}. \quad (7.36)$$

(Справедливо при умеренных концентрациях при подходящем выборе параметра a , особенно для 1-1-электролитов.)

Формулы, приведенные для случая 1-1-электролитов

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} \quad (\text{предельный закон Онзагера})$$

$$\left. \begin{aligned} \Lambda &= \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} / (1 + Ba \sqrt{c}) \\ \text{или} \\ \Lambda_0 &= \Lambda + \frac{(B_1 \Lambda + B_2) \sqrt{c}}{1 + (Ba - B_1) \sqrt{c}} \end{aligned} \right\} \quad (7.36)$$

(при умеренных концентрациях).

Значения B , B_1 и B_2 для водных растворов указаны в приложении 7.1. Для других растворителей

$$B = 50,29 (\epsilon T)^{-1/2} \cdot 10^8,$$

$$B_1 = 8,204 \cdot 10^5 (\epsilon T)^{-3/2},$$

$$B_2 = 82,5 / [\eta (\epsilon T)^{1/2}],$$

где η выражено в пуазах и T — в градусах Кельвина.

Числа переноса (с учетом только членов первого порядка в выражении для электрофоретического эффекта):

$$t_1 = \frac{\lambda_1^0 - 1/2 |z_1| B_2 \sqrt{T} / (1 + \alpha a)}{\Lambda^0 - 1/2 (|z_1| + |z_2|) B_2 \sqrt{T} / (1 + \alpha a)}. \quad (7.39)$$

Для 1-1-электролитов это уравнение принимает вид

$$t_1 = \frac{\lambda_1^0 - 1/2 B_2 \sqrt{c} / (1 + Ba \sqrt{c})}{\Lambda^0 - B_2 \sqrt{c} / (1 + Ba \sqrt{c})}, \quad (7.40)$$

где B и B_2 были даны выше.

Предельный закон для чисел переноса, справедливый при сильных разбавлениях:

$$t_1 = t_1^0 + \frac{B_2}{2\Lambda^0} [(|z_1| + |z_2|) t_1^0 - |z_1|] \sqrt{T}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L., Fuoss R. M., J. phys. Chem., **36**, 2689 (1932)
2. Debye P., Hückel E., Phys. Z., **24**, 305 (1923).
3. Onsager L., Phys. Z., **28**, 277 (1927)
4. Falkenhagen H., Leist M., Kelbg G., Ann. Phys., Lpz. [6], **11**, 51 (1952).
5. Pitts E., Proc. Roy. Soc., **217A**, 43 (1953).
6. Gronwall T. H., LaMer V. K., Sandved K., Phys. Z., **29**, 358 (1928).
7. Kelbg G., Diss., Rostock (1954); Falkenhagen H., Kelbg G., Z. Elektrochem., **58**, 653 (1954).

- 8 Мирцхулава И А., ЖФХ, **27**, 840 (1953).
- 9 Fuoss R M., Onsager L., J. phys Chem., **61**, 668 (1957).
- 10 Stokes R H., J Amer chem Soc., **75**, 4563 (1953).
11. Shedlovsky T., J. Amer. chem. Soc., **54**, 1405 (1932).
12. Robinson R. A., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **76**, 1991 (1954).
- 13 Shedlovsky T., Brown A S, MacInnes D. A, Trans, electrochem. Soc, **66**, 165 (1934); Shedlovsky T, J. Amer. chem Soc, **54**, 1411 (1932); Shedlovsky T., Brown A S, J. Amer. chem. Soc., **56**, 1066 (1934).
14. Deubner A., Heise R, Ann. Phys Lpz [6] **9**, 213 (1951).
- 15 Jones G, Bickford C. F, J. Amer chem Soc., **56**, 602 (1934).
16. Longworth L G., J Amer chem Soc, **57**, 1186 (1935).
17. Owen B B, Zeldes H., J. chem Phys, **18**, 1083 (1950).
18. Shedlovsky T., J. Amer chem Soc., **54**, 1411 (1932).
19. Benson G C., Gordon A R., J. chem Phys., **13**, 473 (1945).
- 20 Stokes R H., J. Amer chem Soc, **76**, 1988 (1954)
21. Harned H S., Dreby E. C., J. Amer chem Soc., **61**, 3113 (1939).
- 22 Shemilt L. W., Davies J. A, Gordon A. R., J chem. Phys, **16**, 340 (1948).
23. Jahn H, Z phys. Chem, **58**, 641 (1907).
24. Purser E. P., Stokes R H, J Amer. chem Soc., **73**, 5650 (1951).
- 25 Parton H N, Mitchell J. W, Trans. Faraday Soc, **35**, 758 (1939); Harris A C., Parton H M., Trans Faraday Soc., **36**, 1139 (1940); Stokes R. H., Levien B J, J. Amer. chem. Soc., **68**, 1852 (1946)
26. Stokes R H, Levien B J., J Amer. chem Soc, **68**, 333 (1946).
27. Stokes R H, Trans Faraday Soc., **44**, 137 (1948).
28. Butler J. P., Schiff H. I, Gordon A R., J. chem. Phys, **19**, 752 (1951); Jervis R E, Muir D R., Butler J. P, Gordon A R., J. Amer chem Soc, **75**, 2855 (1953); Davies J. A., Kay R L, Gordon A. R, J chem Phys, **19**, 749 (1951).
29. Graham J. R., Gordon A R., J. Amer chem Soc, **79**, 2350 (1957); Graham J. R, Kell G. S., Gordon A R, J. Amer. chem. Soc, **79**, 2352 (1957); см. также Smisko J, Dawson L R., J phys. Chem, **59**, 84 (1955).
- 30 Coates J E., Taylor E. G., J chem Soc, 1245 (1936).
- 31 Lange J, Berga J, Konopik N., Monatch., **80**, 708 (1949).
- 32 Dawson L R, Wilhoit E. D, Sears P. G, J. Amer. chem. Soc., **79**, 5906 (1957); Dawson L R., Berger C., J. Amer chem. Soc., **79**, 4269 (1957) (числа переноса); Dawson L. R., Newell T. M., McGreary W. J., J. Amer. chem Soc, **76**, 6024 (1954).
- 33 French C M, Glover K H., Trans. Faraday Soc, **51**, 1418 (1955).
Приведены также данные при 15°.

34. Ames D. P., Sears P. G., J. phys. Chem., **59**, 16 (1955);
Sears P. G., Wilhoit E. D., Dawson L. R., J. phys. Chem.,
59, 373 (1955)
35. Dawson L. R., Wilhoit E. D., Holmes R. R., Sears P. G.,
J. Am. chem. Soc., **79**, 3004 (1957).
36. French C. M., Glover K. H., Trans. Faraday Soc., **51**, 1427 (1955);
в работе содержатся обширные данные для метилацетамида при
35 и 45°.
37. Lester G. R., Gover T. A., Sears P. G., J. phys. Chem., **60**, 1076
(1956).
38. Dawson L. R., Graves R. H., Sears P. G., J. Am. chem. Soc.,
79, 298 (1957).
39. Янке Е., Эмде Ф., «Таблицы функций», Гостехиздат, 1948. Заметим,
что функция, обозначенная в приложении через $Ei(x)$, соответ-
ствует функции $-Ei(-x)$ в книге Янке и Эмде.
40. Owen B. B., Sweeton F. H., J. Am. chem. Soc., **63**, 2811 (1941).
41. Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 470 (1945).
42. Longsworth L. G., MacInnes D. A., J. Am. chem. Soc., **60**, 3070
(1938).
43. Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **54**, 2741 (1932).
44. Longsworth L. G., J. Am. chem. Soc., **57**, 1185 (1935).
45. Allgood R. W., LeRoy D. J., Gordon A. R., J. chem. Phys., **8**,
418 (1940); **10**, 124 (1942)
46. LeRoy D. J., Gordon A. R., J. chem. Phys., **6**, 398 (1938).

ИЗМЕРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Определение химических потенциалов компонентов раствора электролита обычно производят либо путем измерения активности растворителя и вычисления коэффициента активности растворенного вещества по уравнению Гиббса — Дюгема, либо в обратном порядке. Методы, которые обычно используются, таким образом, удобно разделить на две основные группы:

I. Методы, основанные на измерении активности растворителя.

А. Измерение давления пара:

- а) статический метод,
- б) динамический метод,
- в) изопиестический метод.

Б. Определение понижения точек замерзания. Этому способу аналогичен метод определения повышения точки кипения, но последний не нашел широкого применения.

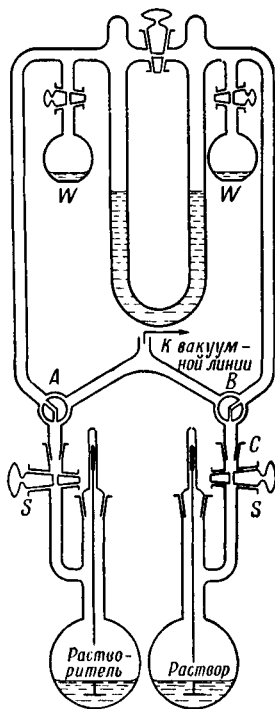
II. Методы на основе измерения активности растворенного вещества, обычно измерение электродвижущих сил соответствующих цепей с переносом или без переноса.

Дополнительно к этим имеются некоторые другие методы, которые вследствие экспериментальных трудностей или по причине ограниченной применимости не получили широкого распространения:

- а) измерение осмотического давления,
- б) измерение растворимости,
- в) измерение давления пара растворенного вещества,
- г) распределение растворенного вещества между двумя растворителями,
- д) седиментация при ультрацентрифугировании.

Измерение давления пара прямым статическим методом

Основой этого метода является прямое манометрическое измерение. На рис. 8.1 показана схема прибора Джибсона и Адамса [1], который прост по устройству, но при соблюдении некоторых предосторожностей позволяет получить высокую точность. Одной из особенностей этого прибора является использование в качестве манометрической жидкости *n*-бутилфталата. Его давление пара еще ниже, чем у ртути, в то время как плотность равна 1,0418 при 25°, поэтому при измерениях разности давления пара смещения в коленях манометра во много раз больше, чем смещения в ртутном манометре. Это позволяет значительно увеличить точность измерений. Однако при использовании *n*-бутилфталата необходимы некоторые предосторожности, поэтому Шенкман и Гордон [2] предпочитают использовать в качестве манометрической жидкости масло для форвакуумных насосов (плотность при 25° 0,895). Весьма существенно тщательное обезгаживание; это достигается повторными замораживанием и плавлением в процессе откачки колбы через кран *S*. После этого колбу соединяют с манометром шлифом *C*. Чистый растворитель обрабатывают таким же способом, но один раз, после чего его соединяют с манометром на все время работы. Растворитель, таким образом, соединен трехходовым краном *A* с одним коленом манометра, в то время как другое колено присоединено к вакуумной линии через кран *B*. В этом случае смещение жидкости в манометре позволяет определить давление пара растворителя. Поворотом кранов *A* и *B* раствор может быть соединен с одним из колен манометра, в то время как другое остается соединенным с вакуумной линией, так что можно измерить давление пара раствора. Наконец, соответствующим поворотом кранов с манометром соединяют раствор и растворитель, в результате чего может быть измерена разность давления пара между растворителем и



Р и с. 8.1. Взят из работы Джибсона и Адамса [1].

раствором. Когда открыт кран B , колено манометра заполняется паром благодаря испарению из раствора. Это приводит к некоторому охлаждению, поэтому равновесное давление достигается медленно. Для преодоления этого затруднения используют дополнительный сосуд W , который содержит растворитель. Открывая ненадолго кран этого сосуда, можно заполнить колено манометра паром растворителя, так что после поворота крана B только небольшое количество пара конденсируется в раствор перед установлением равновесия. Вследствие потери растворителя из раствора в процессе обезгаживания необходимо производить анализ раствора после измерений.

Хотя небольшие колебания температуры и могут стать причиной заметного изменения давления пара растворителя и раствора, этот прибор дает хорошее согласие для величин активности воды. В одном из опытов Шенкмана и Гордона соответствующие величины имели значения $p^0 = 361,1$; $p = 207,45$ и $\Delta p = 153,75$ мм *масл. ст.* для давления пара растворителя, раствора и разности давлений соответственно, так что можно получить три значения для активности воды: $p/p^0 = 0,5745$, $\frac{p^0 - \Delta p}{p^0} = 0,5742$ и $\frac{p}{p + \Delta p} = 0,5743$ в зависимости от сочетаний двух величин из трех измерений. Через двадцать четыре часа были получены следующие значения: $p^0 = 360,1$; $p = 206,7$ и $\Delta p = 153,4$ мм, что приводит к величине активности воды 0,5740. Таким образом, хотя отдельные измеренные величины изменяются примерно на одну трехсотую, активность воды изменяется только на три единицы на пятьдесят семь сотен.

Измерение давления пара динамическим методом

Принцип метода весьма прост: если сухой инертный газ пропускать последовательно через 1) воду, 2) поглотитель воды, 3) водный раствор и 4) второй поглотитель, то в этом случае при соблюдении необходимых условий опыта количество воды, поглощенное первым поглотителем, пропорционально давлению пара растворителя, а количество воды, поглощенное вторым поглотителем, пропорционально давлению пара раствора. В современной аппаратуре, сконструированной Бехтольдом и Ньютоном [3], применяются в качестве поглотителя воды последовательные слои перхлората бария и перхлората магния. Скорость барботаж воздуха поддерживают постоянной при помощи маностата. Воздух барботирует через пять сатураторов, после чего проходит над поверх-

ностью жидкости в последнем сатураторе для того, чтобы установилось равновесие струи воздуха с растворителем. После поглощения паров воды поглотителем струя воздуха насыщается парами воды при давлении пара над раствором путем пропускания через аналогичный набор сатураторов, содержащих раствор. Общее давление над чистым растворителем несколько больше, чем давление над раствором, так как имеется некоторое понижение давления благодаря сопротивлению поглотителей. Можно легко показать, что если общее давление на выходных концах двух серий сатураторов равно P^0 и P , а давления пара воды равны p^0 и p , то

$$\frac{p}{p^0} = \frac{\omega P}{\omega^0 P^0 - \omega^0 p^0 + \omega p^0},$$

где ω и ω^0 — количества пара воды, поглощенные двумя поглотителями. Ясно, что во время опыта желательно сохранить главным образом постоянство давлений P^0 и P для того, чтобы избежать ряда трудоемких регистраций давления в течение эксперимента с соответствующими ошибками, вносимыми процессом усреднения. Поэтому обычно устанавливают второй маностат в месте, где струя воздуха выходит из последнего сатуратора. По данным, полученным Бехтольдом и Ньютоном для растворов хлоридов кальция и бария, этот метод, по-видимому, дает активность воды с вероятной ошибкой порядка 0,0001 в a_w .

Измерение давления пара изопиестическим методом

Этот метод, предложенный Бузфильдом [4] в 1918 г. и улучшенный Синклером [5], является сравнительным методом, который основан на следующем принципе. Если два раствора нелетучего вещества поместить в замкнутую систему, то растворитель перегоняется от одного раствора к другому, пока концентрация обеих растворов не изменится так, что установится одинаковое давление пара. Сравнительный характер этого метода имеет тот недостаток, что кривая давление пара — концентрация для некоторого стандартного электролита должна быть известна с достаточно высокой точностью; но, отвлекаясь от этого неудобства, можно сказать, что этот метод позволяет быстро получать результаты, точность которых ограничена лишь точностью данных для стандартного электролита.

Обозначим X и Y два раствора, находящихся первоначально при одинаковой температуре, причем давление пара X вначале больше, чем давление пара Y ; соединим эти

растворы трубкой, через которую может проходить пар. Тогда растворитель перегоняется из раствора X в раствор Y , что приводит к охлаждению X и нагреванию Y благодаря теплоте испарения, выделяющейся в ходе этого процесса. Вследствие таких изменений температуры уменьшается давление пара X и увеличивается давление пара Y . Если создать идеальную теплоизоляцию между двумя растворами, возможно стабильное состояние с разностью температур между двумя растворами, достаточной для выравнивания давления пара. Например, для 4 м растворов хлоридов натрия и калия, различающихся по давлению пара на 0,4442 мм рт. ст. при 25°, достаточна разность температур около 0,32°. Метод, основанный на этом принципе, рассмотрен дальше, а сейчас мы обратимся к предельному случаю, когда между растворами осуществляется идеальный тепловой контакт, так что тепло может переходить от раствора Y к раствору X . В этом случае может продолжаться перегонка растворителя, ведущая к увеличению концентрации раствора X и разбавлению раствора Y , в результате чего давление пара над X уменьшается, а над Y возрастает, что приводит не к разности температур, а к разности концентраций растворов. Равновесие установится, когда разность концентраций достаточна, чтобы выравнивать давления пара. Например, начнем с двух растворов, каждый из которых содержит 1 г воды и такие количества хлоридов натрия и калия, что каждый раствор имеет концентрацию 4 м; перегонка 61 мг воды увеличит концентрацию хлорида калия до 4,260 м и разбавит раствор хлорида натрия до 3,770 м: при этих концентрациях давления паров над растворами равны.

Достижение равновесия значительно ускоряется при откатке сосуда до давления пара раствора. Еще одной необходимой особенностью этого эксперимента является тепловой контакт между растворами. Это достигается выдерживанием растворов в чашках из металла высокой теплопроводности, такого, как серебро, хотя для корродирующих растворов могут быть использованы сосуды из платины или из нержавеющей стали. Для этой цели удобны круглые сосуды без шва, диаметром около 4 см с крышками на петлях, полученные центробежным литьем. Эти сосуды покоятся на толстом медном блоке (около 2,5 см толщиной), причем верхняя поверхность такого блока и основание каждого сосуда должны быть по возможности плоскими и гладкими. Тепловой контакт улучшается пленкой раствора между каждой чашкой и медным блоком. Если хотят измерить давление пара раствора хлорида натрия относительно раствора хлорида калия,

то хлорид натрия обычно точно взвешивают в каждой из двух чашек в количестве, достаточном, чтобы с 1—2 мл воды (это количество точно знать необязательно) получился раствор приблизительно такой концентрации, при которой желательно измерить давление пара. Можно также установить вес хлористого натрия, взвесив 1—2 мл раствора при условии, что концентрация этого раствора точно известна. Аналогичным образом раствор хлористого калия наливают в две другие чашки. Четыре чашки помещают на медный блок, который поконится в стеклянном эксикаторе, после чего создают вакуум при помощи насоса. Эксикатор помещают в термостат и медленно покачивают, чтобы растворы осторожно перемешивались. Время, необходимое для достижения равновесия, зависит от концентрации растворов. Обычно для растворов концентрации выше 1 м достаточно 24 час., для более низких концентраций время установления равновесия возрастает и при 0,1 м достигает трех-четырех суток. После достижения равновесия чашки повторно взвешивают и вычисляют концентрации растворов хлористого натрия и хлористого калия. Эти растворы имеют равные давления паров и называются «изопиестическими». Растворы могут быть разбавлены, опыт повторен и найдены концентрации другой пары изопиестических растворов. Внесение пятой чашки, содержащей более концентрированный раствор, позволяет получить пару изопиестических растворов с более высокими концентрациями. Можно сделать простое проволочное устройство, прикрепленное к входной трубке эксикатора таким образом, что в конце опыта крышки чашек могли быть закрыты перед впуском воздуха в эксикатор. Это помогает уменьшить ошибку, связанную с испарением растворов или попаданием загрязнений. Можно также путем небольшого видоизменения прибора [6] вносить раствор без контакта с воздухом. В этом случае доступно измерение с такими электролитами, как хлористое железо, которое легко окисляется при контакте с атмосферой. Описанная аппаратура была видоизменена таким образом, что ее можно было использовать для микроопределений молекулярных весов с навесками образцов от 3 до 7 мг [6a].

Такого рода измерения легче проводить с концентрированными растворами, причем пределом измерения является лишь насыщение одного из растворов. Нижней границей концентрационной шкалы является примерно 0,1 м раствор, хотя при соблюдении особых предосторожностей Гордон [7] использовал этот метод вплоть до концентраций около 0,03 м. Из серии измерений при различных концентрациях можно

построить кривую изопиестического отношения в функции моляльности того или иного электролита. Изопиестическое отношение определяется уравнением

$$R = \frac{\nu_B m_B}{\nu_C m_C}, \quad (8.1)$$

где m_B — моляльность электролита B в растворе X , а m_C — моляльность электролита C в растворе Y . B является стандартным электролитом, давления пара растворов которого хорошо известны в требуемой области концентраций. Обычно удобно строить график R в функции m_C . Условие равенства давлений пара дается уравнением

$$\nu_B m_B \varphi_B = \nu_C m_C \varphi_C$$

или

$$\varphi_C = R \varphi_B. \quad (8.2)$$

Таким образом, φ_C может быть вычислено при известных R и φ_B .

Точность метода, таким образом, зависит от двух факторов: а) R зависит от точности взвешивания чашек и может быть легко измерено с точностью 0,1%; при определенных предосторожностях эта ошибка может быть уменьшена; б) полагая, что φ_B известно также с точностью 0,1% (к этому вопросу нам придется вернуться дальше), φ_C может быть определено с той же степенью точности.

По величине φ_C может быть вычислен коэффициент активности γ_C при помощи несколько видоизмененного уравнения Гиббса — Дюгема [8], например, по уравнению (2.27):

$$-\ln \gamma_C = h_C + \int_0^{m_C} h_C d \ln m_C, \quad (8.3)$$

где $h_C = (1 - \varphi_C)$. Во многих случаях могут быть использованы различные формы интегралов, например, $2 \int (h_C / \sqrt{m_C}) d \sqrt{m_C}$ или $\int (h_C / m_C) dm_C$. Если известны коэффициенты активности стандартного электролита, то можно применить другой метод вычисления, а именно:

$$-55,51 d \ln a_w = \nu_B m_B d \ln m_B \gamma_B = \nu_C m_C d \ln m_C \gamma_C,$$

где индекс B относится к стандартному электролиту, а индекс C — к электролиту, для которого определяют коэффициенты активности.

Тогда:

$$\begin{aligned} \nu_B m_B d \ln \gamma_B + \nu_B m_B d \ln m_B &= \nu_C m_C d \ln \gamma_C + \nu_C m_C d \ln m_C, \\ d \ln \gamma_C + d \ln m_C &= R d \ln \gamma_B + R d \ln m_B = \\ &= d \ln \gamma_B + d \ln m_B + (R - 1) d \ln \gamma_B m_B \end{aligned}$$

и

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_B + \int_0^{m_B} d \ln m_B / m_C + \int_0^{m_B} (R - 1) d \ln \gamma_B m_B,$$

откуда получается, так как

$$\lim_{m_B \rightarrow 0} m_B / m_C = \nu_C / \nu_B,$$

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_B + \ln R + 2 \int_0^{m_B} \frac{R-1}{\sqrt{a_B}} d \sqrt{a_B}. \quad (8.4)$$

Последний член может быть вычислен или графически, или по таблицам, причем эквивалентная форма $\int [(R-1)/a_B] da_B$ несколько легче для численного интегрирования, особенно в случае очень концентрированных растворов. Изопиестические измерения обычно не проводят с растворами, имеющими концентрацию ниже 0,1 м. Для многих 1-1-электролитов кривая, используемая для вычисления интеграла в уравнении (8.4), может быть экстраполирована на нулевую концентрацию достаточно надежно при условии, что стандартная соль *B* является также 1-1-электролитом. В таких случаях этот метод дает абсолютные величины γ_C , т. е. величины по отношению к $\gamma_C = 1$ при $m = 0$. Для электролитов более высоких типов валентности, однако, экстраполяция более сложна и менее надежна, так как кривая зависимости *R* от *m* часто имеет минимум, расположенный за нижним пределом экспериментальных измерений 0,1 м. Было предложено много методов вычисления γ при концентрации 0,1 м. Гуггенгейм и Стокс [8а] в 1958 г. предложили метод для 2-1- и 1-2-электролитов, основанный на том обстоятельстве, что изопиестический метод дает абсолютные величины осмотических коэффициентов ϕ . Если γ дается выражением Дебая — Хюккеля (которое предполагается справедливым до концентраций, по крайней мере, 0,3 м), то

$$-\ln \gamma = \frac{\alpha \sqrt{m}}{1 + \beta \sqrt{m}} - 2bm; \quad (8.4a)$$

соответствующее выражение для φ имеет вид

$$\varphi = 1 - \frac{\alpha \sqrt{m}}{3} \sigma(\beta \sqrt{m}) + bm \quad (8.4b)$$

(см. стр. 54). Функция

$$\varphi^0 = 1 - \frac{\alpha \sqrt{m}}{3} \sigma(\beta \sqrt{m})$$

табулирована для нескольких величин параметра в приложении 2.3. Величина β выбрана таким образом, что разность $(\varphi - \varphi^0)$ прямо пропорциональна m для m от 0,1 до 0,3, причем коэффициентом пропорциональности является другой параметр b . Подстановка этих параметров в уравнение (8.4a) для $m = 0,1$ дает искомую величину $\gamma_{0,1}$. Величины γ для 2-1- и 1-2-электролитов, приведенные в приложении 8.10, были вычислены по этому новому методу во всех случаях, когда это было практически приемлемо.

Измерение давления пара методом «битермического равновесия»

Мы уже отмечали, что если два раствора связаны пространством, по которому может переходить пар, но термически изолированы, то устанавливается стационарное состояние, при котором первоначальная разница в давлении пара между двумя растворами компенсируется возникающей разностью температур. Стокс [9] описал метод, который основан, по существу, на этом принципе. Вода, находящаяся при постоянной температуре t , через пар контактирует с раствором при 25° . Перегонка воды продолжается до тех пор, пока концентрация раствора станет такой, что его давление пара при 25° будет равно давлению пара воды при более низкой температуре t . Поскольку давление пара воды при t известно, то после анализа раствора по достижении стационарного состояния получаем давление пара раствора известной концентрации при 25° . Так, было найдено, что с водой при температуре, на $9,972^\circ$ ниже, чем раствор едкого натра при 25° , изменение концентрации последнего продолжается до тех пор, пока раствор не превратится в 9,150 м. Давление пара воды при 25° равно 23,753 мм, а при $15,028^\circ$ равно 12,807 мм, откуда следует, что активность воды этого раствора равна $12,807/23,753 = 0,5391$. Если разность температур равна $9,977^\circ$, давление пара составляет 12,803 мм и активность воды раствора соответственно 0,5390, так что для обеспечения точности по активности воды $\pm 0,0002$ необходимо под-

держивать разность температур между двумя жидкостями с точностью $\pm 0,005^\circ$. Прибор, использованный Стоксом, показан на рис. 8.2. Медные колпаки *A* припаяны к латунным кольцам *B*, нижние поверхности которых обточены и тщательно шлифованы к гладким медным плитам *C*. Получившиеся «колокола» соединены тонкостенной медной трубкой *D* так, чтобы каждую часть можно было поместить в отдельный термостат. Горизонтальная часть соединительной трубки имеет боковой отвод для создания вакуума и ручку *L* для покачивания прибора. Внутренняя поверхность прибора покрыта толстым слоем серебра. Термостаты имеют

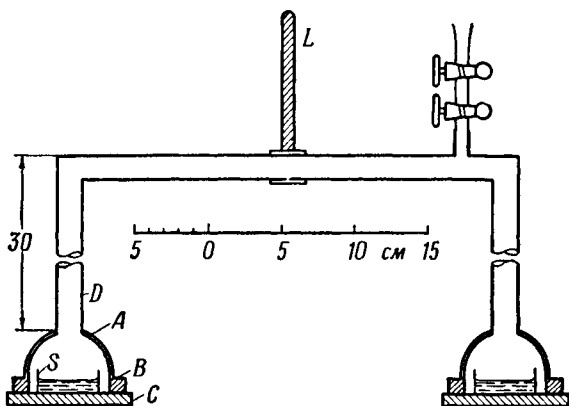


Рис. 8.2. Взято из работы Стокса [9].

специальные терморегуляторы [10], предназначенные для контроля температуры с точностью $\pm 0,001^\circ$. Разность температур между двумя термостатами измеряют многоспайной термопарой медь — константан из 100 спаев. В начале опыта серебряную чашку, такую же, как и в изопиестическом методе, содержащую раствор, помещают на одну из плит *C*, тогда как чашку с водой помещают на другую плиту. Края «колоколов» смазывают вакуумной смазкой и прибор откачивают в течение часа форвакуумным насосом после предварительной десятиминутной откачки водоструйным насосом, соединенным с установкой через защитную колонку с пятиокисью фосфора. Прибор нужно выдерживать в термостате при слабом покачивании минимум 24 часа, после чего впускают воздух и раствор вынимают для анализа. Этот метод позволяет достигнуть высокой точности, но он очень громоздок. Метод был разработан для того, чтобы сделать возможным выбор между двумя сериями данных по давлению пара серной кис-

лоты, одна из которых была получена статическим манометрическим методом Шенкманом и Гордоном [2], а другая — из измерений электродвижущих сил Харнедом и Хеймером [11]. Независимые измерения по методу битермического равновесия привели к принятию стандартных величин по давлению пара растворов серной кислоты, причем полученные вновь результаты находились в близком согласии с данными Шенкмана и Гордона. Эти результаты были использованы в качестве стандарта для измерений изопиестическим методом многочисленных концентрированных растворов электролитов.

Понижение точки замерзания

Условием существования льда в равновесии с чистой жидкой водой при температуре замерзания T_0 является равенство моляльных свободных энергий каждой фазы:

$$\bar{G}_{\text{лед}}(T_0) = \bar{G}_A^0(T_0).$$

Раствор имеет более низкую точку замерзания, T_F (мы рассматриваем системы, которые при замерзании не образуют твердых растворов). Тогда условие равновесия выражается в виде

$$\bar{G}_{\text{лед}}(T_F) = \bar{G}_A(T_F) = \bar{G}_A^0(T_F) + RT_F \ln a_A;$$

разность

$$[\bar{G}_A^0(T_F) - \bar{G}_{\text{лед}}(T_F)]$$

равна увеличению свободной энергии при плавлении одного моля льда с образованием чистой жидкой воды при температуре T_F . Назовем эту величину $\Delta\bar{G}_{T_F}$; она является функцией от T . Из уравнения Гиббса — Гельмгольца

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\bar{G}}{T} \right) = - \frac{\bar{L}}{T^2},$$

где \bar{L} — скрытая теплота плавления моля льда, следует, что

$$-R \ln a_A = \frac{\Delta\bar{G}_{T_F}}{T_F} = - \int_{T_0}^{T_F} \frac{\bar{L}}{T^2} dT,$$

отсюда $\Delta\bar{G} = 0$ при T_0 .

Скрытая теплота плавления может быть записана как функция температуры:

$$\bar{L} = \bar{L}_0 + \bar{J}(T_F - T_0),$$

где \bar{L}_0 — скрытая теплота плавления при T_0 , \bar{J} — разность моляльных теплоемкостей жидкой воды и льда. В большин-

стве случаев можно предположить, что \bar{J} не зависит от температуры, тогда:

$$-\ln a_A = \frac{1}{R} (\bar{L}_0 - \bar{J}T_0) \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\bar{J}}{R} \ln \frac{T_0}{T_F}. \quad (8.5)$$

Удобно исключить T_F введением величины понижения точки замерзания, $\theta = (T_0 - T_F)$, тогда (8.5) переходит в уравнение

$$-\ln a_A = \frac{\bar{L}_0}{RT_0^2} \theta + \left[\frac{\bar{L}_0}{RT_0} - \frac{\bar{J}}{2R} \right] \frac{\theta^2}{T_0^2}. \quad (8.6)$$

При 0° скрытая теплота плавления льда равна $1435,5 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как теплоемкости льда и жидкой воды равны соответственно $0,5026$ и $1,0081 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ [11а]. Для водных растворов уравнение (8.6) имеет вид

$$-\lg a_A = 0,004207\theta + 2,1 \cdot 10^{-6}\theta^2.$$

Для получения этого приближения было использовано разложение по степеням θ/T_0 и взяты члены лишь до второй степени θ/T_0 . В очень точных работах необходимо рассмотрение членов более высокой степени, но, если это делается, требуется, кроме того, учесть возможное изменение \bar{J} с температурой. Активность воды a_A , получаемая по этой формуле, соответствует, конечно, температуре T_F . Один из способов вычисления a_A , который особенно удобен для концентрированных растворов, состоит в следующем. Известны величины давления пара льда и переохлажденной жидкой воды при различных температурах ниже 0° . Тогда, поскольку при температуре T_F раствор находится в равновесии со льдом, его давление пара равно $p_{\text{лед}}$, и активность воды в растворе, таким образом, равна

$$a_A(T_F) = p_{\text{лед}}(T_F)/p_{\text{вода}}(T_F).$$

Например, если точка замерзания раствора равна -10° , активность воды в нем при -10° равна $a_A = 1950/2,149 = 0,9074$.

Когда раствор становится более разбавленным,

$$a_A \rightarrow N_A \quad (N_A = 1 - \nu N_B) \quad \text{и} \quad -\ln a_A \approx \nu N_B,$$

так что мы можем написать:

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{\theta}{m} \right) = \nu \frac{RT_0^2}{L_0} \frac{W_A}{1000} = \nu \lambda. \quad (8.7)$$

Величина $\lambda = \frac{RT_0^2 W_A}{1000 \bar{L}_0}$ называется моляльным понижением точки замерзания. Для воды эта величина равна 1,860.

Вычисление коэффициентов активности из данных по точкам замерзания

Если a_A не зависит от температуры, то вычисление коэффициента активности растворенного вещества несложно, так как по уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$d \ln a_B = \frac{1000 \bar{L}_0}{W_A R T_0^2} \cdot \frac{d\theta}{m} + \frac{2000}{W_A R T_0^2} \left[\frac{\bar{L}_0}{T_0} - \frac{\bar{J}}{2} \right] \frac{\theta d\theta}{m} = \frac{d\theta}{\lambda m} + \xi \frac{\theta d\theta}{m},$$

где ξ — некоторый параметр, не зависящий от θ . Относительные величины этих членов можно оценить, подставив значения соответствующих величин для воды как растворителя, что дает: $\xi = 0,00054$ при $\lambda = 1,860$, так что первый член, несомненно, является наиболее значительным*. Интегрирование облегчается введением функции [11а] вида

$$j = 1 - \frac{\theta}{\sqrt{m\lambda}}.$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{\sqrt{m\lambda}} &= -dj + (1-j) d \ln m, \\ d \ln \gamma &= -dj - j d \ln m + \xi \frac{\theta d\theta}{\sqrt{m}}, \\ -\ln \gamma &= j + \int_0^m j d \ln m - \xi \int_0^{\theta} \frac{\theta d\theta}{\sqrt{m}}. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Последний член эквивалентен $\xi \lambda \int_0^{\theta} (1-j) d\theta$, причем интегрирование выполняется в интервале θ , соответствующем интервалу m от нуля до соответствующей моляльности. Поэтому функция j используется в основном таким же способом, как и функция h при вычислении результатов измерения давления пара. В действительности эти функции идентичны, если член с ξ равен нулю. По крайней мере для большинства 1-1-электролитов этот член с ξ дает вклад лишь в несколько единиц в четвертом десятичном знаке $\lg \gamma$.

* Параметр ξ очень чувствителен к выбранным значениям для теплоемкостей льда и жидкой воды. Мы использовали данные Вашбёрна, приведенные в работе Дорсея [11а].

В табл. 8.1 приведены вычисления коэффициентов активности хлорида натрия по измерениям точек замерзания [12].

Таблица 8.1

Вычисление коэффициентов активности хлорида натрия в точке замерзания

m	j	Первый член	Второй член	Третий член	$-\lg \gamma$
0,1	0,0663	0,0288	0,0753	0,0002	0,1039
0,2	0,0785	0,0341	0,0971	0,0003	0,1309
0,3	0,0843	0,0366	0,1114	0,0004	0,1476
0,4	0,0876	0,0380	0,1222	0,0006	0,1596
0,5	0,0895	0,0389	0,1308	0,0007	0,1690
0,6	0,0904	0,0393	0,1380	0,0009	0,1764
0,7	0,0907	0,0394	0,1442	0,0010	0,1824
0,8	0,0902	0,0392	0,1491	0,0011	0,1872
0,9	0,0896	0,0389	0,1539	0,0013	0,1915
1,0	0,0884	0,0384	0,1578	0,0014	0,1948

Первый член = $0,4343j$; второй член = $\int_0^m j \, d \lg m$.

Третий член = $0,4343 \int_0^{\theta} \frac{\theta \, d\theta}{\nu m}$.

Из этой таблицы можно видеть, что третий член довольно незначителен, и преобладает именно второй член. Основное внимание, таким образом, должно быть направлено на табличное или графическое вычисление этого интеграла, особенно в области низких концентраций. Уравнение (8.6) для водных растворов записывается в виде

$$\nu m \lambda \varphi = (1 + 4,9 \cdot 10^{-4} \theta) \theta,$$

и тогда, используя метод, аналогичный описанному на стр. 217, получаем

$$(1 + 4,9 \cdot 10^{-4} \theta) \theta - \nu m \varphi^0 = \nu b m^2.$$

Следовательно, график левой части уравнения в функции m^2 должен дать прямую линию, по наклону которой определяют параметр b , и отсюда — коэффициент активности при концентрации $0,1 \, m$ по уравнению, аналогичному (8.4а). Гуггенгейм и Тюржен проделали такие вычисления для ряда 1-1-электролитов с $\beta = 1$ в уравнении (8.4б).

Вычисление коэффициентов активности при температурах, отличных от точки замерзания

Если, как это бывает обычно, a_A изменяется с температурой, поправка при переходе от точки замерзания T_F к некоторой температуре T_S представляет более сложную задачу. Часто бывает необходимо вычисление коэффициентов активности при $T_S = 298,16^\circ \text{K}$, поскольку при этой температуре чаще всего производят измерения другими методами. Для этой цели напишем уравнение

$$\bar{L}_A = \bar{L}_A(T_S) + \bar{J}_A(T - T_S),$$

где \bar{L}_A — относительное парциальное моляльное теплосодержание при переменной температуре T , $\bar{L}_A(T_S)$ — та же самая величина при фиксированной температуре T_S и \bar{J}_A — относительная парциальная моляльная теплоемкость растворителя, которую обычно принимают независимой от температуры. \bar{L}_A и \bar{J}_A должны быть отличны от членов \bar{L}_0 и \bar{J} , которыми пользовались в прежних вычислениях. В отличие от скрытой теплоты плавления \bar{L}_A и \bar{J}_A являются парциальными моляльными свойствами раствора и зависят от концентрации. По уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right) = -\frac{\bar{L}_A}{RT^2}; \quad (2.34)$$

отсюда:

$$\begin{aligned} \ln \frac{a_A(T_S)}{a_A(T_F)} &= -\int_{T_F}^{T_S} \frac{\bar{L}_A}{RT^2} dT = \\ &= -\bar{L}_A(T_S) \left(\frac{T_S - T_F}{RT_S T_F}\right) + \bar{J}_A \left(\frac{T_S}{R} \cdot \frac{T_S - T_F}{T_S T_F} - \frac{1}{R} \ln \frac{T_S}{T_F}\right) \end{aligned}$$

или

$$\lg \frac{a_A(T_S)}{a_A(T_S)} = -\bar{L}_A(T_S)y + \bar{J}_A z = x_A,$$

где

$$y = \frac{T_S - T_F}{2,303RT_S T_F} \quad \text{и} \quad z = T_S y - \frac{1}{R} \lg \frac{T_S}{T_F}.$$

Функции y и z были табулированы для некоторого интервала величин T_F [11b, 14], так что вычисление $a_A(T_S)$, например, при 25° , из той же величины в точке замерзания не-

трудно. Поскольку

$$\nu m \partial \ln \frac{\gamma_{T_S}}{\gamma_{T_F}} = -\frac{1000}{W_A} \partial \ln \frac{a_A(T_S)}{a_A(T_F)},$$

то

$$\lg \gamma_{T_S} = \lg \gamma_{T_F} - \frac{1000}{\nu W_A} \int_0^m \frac{dx}{m}. \quad (8.9)$$

Интегрирование должно быть выполнено по всей области величин y и z , которая соответствует интервалу моляльности от нуля до той величины, при которой нужно вычислить γ_{T_S} . Величину γ_{T_F} получают методами, описанными выше. Уравнение (8.9) можно легко преобразовать в следующее:

$$\lg \gamma_{T_S} = \lg \gamma_{T_F} + \frac{x_B}{\nu},$$

где x_B определяется через относительные парциальные моляльные теплосодержание и теплоемкость растворенного вещества:

$$x_B = -\bar{L}_B y + \bar{J}_B z.$$

Это можно проиллюстрировать на примере хлорида натрия (табл. 8.2), коэффициенты активности которого были определены в точке замерзания Скэтчардом и Прентисом.

Таблица 8.2

Вычисление коэффициентов активности хлорида натрия при 25° из данных по точкам замерзания^а

m	$-\lg \gamma_{T_F}$	\bar{L}_B	\bar{J}_B	$y\bar{L}_B$	$z\bar{J}_B$	$-\lg \gamma_{25^\circ}$
0,1	0,1039	102	5,0	0,0069	0,0055	0,1051
0,2	0,1309	90	7,0	0,0062	0,0064	0,1308
0,3	0,1476	62	8,7	0,0043	0,0082	0,1456
0,4	0,1596	28	10,0	0,0020	0,0097	0,1557
0,5	0,1690	-10	11,1	-0,0007	0,0111	0,1631
0,6	0,1764	-48	12,2	-0,0035	0,0124	0,1684
0,7	0,1824	-85	13,2	-0,0063	0,0139	0,1723
0,8	0,1872	-120	14,1	-0,0090	0,0152	0,1751
0,9	0,1915	-156	14,9	-0,0119	0,0164	0,1773
1,0	0,1948	-188	15,8	-0,0145	0,0179	0,1786

^а Данные по теплосодержанию и теплоемкости взяты из работы Гульбрансена и Робинсона, J. Am. chem. Soc., 56, 2637 (1934); интерполированные данные по теплосодержанию приведены в монографии Харнеда и Оуэна [14], стр. 502—504; данные по теплоемкости описываются уравнением $\bar{J}_B = 15,8 \sqrt{m}$.

Определение точек замерзания с требуемой точностью довольно сложно. Уравнение (8.8) показывает, что если $\lg \gamma$ должен быть определен с точностью 0,0001, то j должно быть известно с точностью 0,0002. Для достижения этого при концентрации 1 м нужно измерить понижение точки замерзания с точностью $\pm 0,0007^\circ$. Допустимая ошибка измерения уменьшается пропорционально моляльности. Скэтчард после тщательного изучения точности измерений, достигаемой при помощи современной техники с термопарами, пришел к выводу, что понижения точек замерзания могут быть измерены с точностью примерно $0,00002^\circ$ и что концентрация 0,001 м является примерно самым низким пределом, при котором целесообразно проводить измерения. Так, при концентрации 1 м термометрические ошибки незначительны, но при 0,001 м ошибка $2 \cdot 10^{-5}$ в измерении температуры соответствует ошибке около 0,005 в j и примерно 0,002 в $\lg \gamma$. Таким образом, успешные измерения требуют высококвалифицированной экспериментальной работы. Скэтчард и сотрудники получили ценные результаты для 26 солей. Их результаты даны в приложении 8.7 в виде величин коэффициентов активности, приводимых до третьей значащей цифры. В оригинальных статьях значения $\lg \gamma$ приведены до четвертой значащей цифры. Ими следует пользоваться, если требуются данные по коэффициентам активности с точностью до четвертого знака.

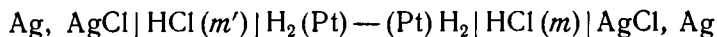
В работе Скэтчарда и сотрудников определялись разности между температурой льда в равновесии с чистой водой и льдом в равновесии с раствором. Использовали два позолоченных серебряных контейнера диаметром 8 см и высотой 20 см. Контейнеры разделены на три части: центральная часть шириной 4 см, а две наружные — более узкие. В центральной части находился лед, и под действием давления исследуемый раствор передавливали через него из каждого из внешних контейнеров. Эти контейнеры помещали в посеребренные сосуды Дьюара для того, чтобы обеспечить по мере возможности адиабатические условия. Поскольку растворимость азота в воде в два раза меньше, чем кислорода, растворенный воздух, который обычно оказывает влияние на точку замерзания, удаляли пропусканием через растворы струи азота. Температуру измеряли термоколонкой медь — константан из 48 спаев, а концентрацию раствора после установления равновесия со льдом определяли по удельной электропроводности при 10° последовательными пробами из равновесной смеси.

Повышение точки кипения

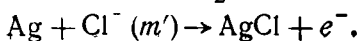
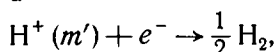
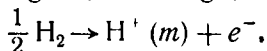
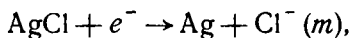
Теория этого эффекта во многом сходна с теорией понижения точки замерзания, однако моляльное повышение точки кипения для воды равно только $0,513^\circ$, т. е. примерно в четыре раза меньше, чем моляльное понижение точки замерзания. Таким образом, точки кипения должны быть измерены с точностью, примерно в четыре раза превышающей точность измерения точки замерзания, чтобы получить коэффициенты активности с такой же точностью. Кроме того, экспериментальные трудности представляются более значительными. Это не позволяет измерить повышение точек кипения, что могло бы дать весьма полезную информацию при температурах, при которых другие методы неприемлемы. В отличие от точки замерзания точка кипения чрезвычайно чувствительна к давлению, и путем проведения измерений при ряде пониженных давлений можно получить данные в определенном интервале температур. В последнее время этому методу уделяли очень мало внимания. Исключением является выдающийся вклад Смита [15], работы которого могут быть с интересом прочитаны каждым, кто интересуется разработкой такого рода методики. Смит делает заключение, что его результаты согласуются с точностью $\pm 0,0002^\circ$, что соответствует точности определения, равной $\pm 0,0001$ для осмотического коэффициента NaCl при концентрации 2 м, и лишь $\pm 0,004$ при концентрации 0,05 м. Эти результаты, суммированные в приложении 8,8, были получены для хлорида натрия и бромида калия в области температур от 60 до 100° .

Определение коэффициентов активности из измерения э.д.с. концентрационных цепей без переноса

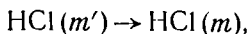
Если через цепь вида



пропускать 1 *фарадей* электричества (положительный ток проходит справа налево через потенциометр, соединенный с внешними концами этой цепи), то в ячейке идут следующие реакции:



Суммарной реакцией является:



и увеличение свободной энергии равно:

$$\Delta \bar{G} = \bar{G}_{\text{HCl}(m)} - \bar{G}_{\text{HCl}(m')} = 2RT \ln \frac{\gamma m}{\gamma' m'},$$

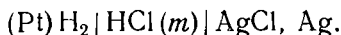
где γ' и γ — средние коэффициенты активности ионов при m' и m соответственно. Обратимая величина э. д. с. этой цепи (в предположении, что газообразный водород находится при одинаковом давлении на каждом электроде) дается формулой

$$EF = -\Delta \bar{G},$$

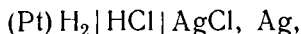
или

$$E = 2 \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{\gamma' m'}{\gamma m} = 2k \lg \frac{\gamma' m'}{\gamma m}. \quad (8.10)$$

Выражение $2,303 RT/F$ фигурирует настолько часто, что его удобно обозначить символом k , который не следует путать с константой Больцмана. Значения $2,303 RT/F$ даны в приложении 8.1 для температур от 0 до 100°. По уравнению (8.10) можно определить коэффициент активности, при одной концентрации относительно другой. На практике оказалось более удобным измерять э. д. с. (E) половины этой цепи:



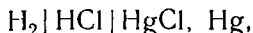
Пусть E^0 — стандартная э. д. с. цепи



в которой активность кислоты равна единице (стандартное состояние). Тогда

$$E = E^0 - 2k \lg \gamma m, \quad (8.11)$$

и задача сводится лишь к определению стандартной э. д. с. E^0 . Самый простой метод решения этой задачи состоит в построении графика величины $E' = [E + 2k \lg m]$ относительно некоторой функции концентрации, например корня квадратного. Тогда предельная величина E' при $m \rightarrow 0$ равна E^0 . Такого рода экстраполяция показана на рис. 8.3 для э. д. с. аналогичной цепи:



для которой недавно Хиллсом и Айвесом [16] выполнены очень тщательные измерения. Нетрудно видеть, что E^0 имеет величину, близкую к 0,2680, но точность измерений в этой

работе позволяет получить лучшие результаты, чем величина, полученная при таком методе экстраполяции. Поэтому мы ищем функцию, улучшающую экстраполяцию, и находим (гл. 9), что теория Дебая — Хюккеля дает для коэффициентов активности в очень разбавленных растворах:

$$\lg \gamma \approx -A \sqrt{(md_0)},$$

где $A \approx 0,5 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2}$. В это выражение входит и плотность воды d_0 , поскольку теория Дебая — Хюккеля дает коэффициенты активности, выраженные через молярности (или,

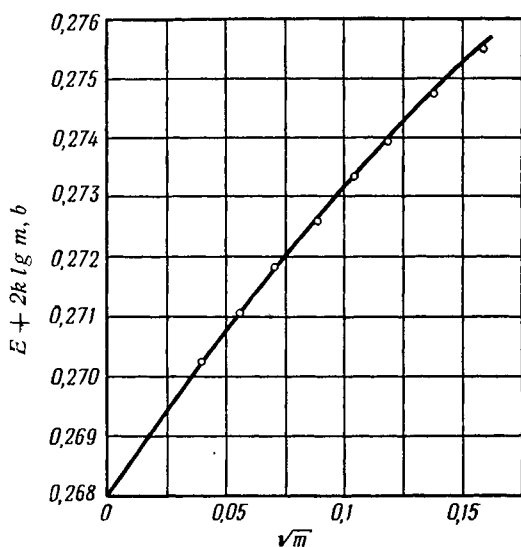


Рис. 8.3. Экстраполяция для вычисления E^0 цепи $\text{H}_2 | \text{HCl} | \text{HgCl}, \text{Hg}$.

точнее, коэффициенты активности в шкале молярных долей, но в разбавленных растворах различие незначительно). Тогда можно написать:

$$E' = E + 2k \lg m - 2kA \sqrt{(md_0)}$$

и построить график этой величины в функции молярности (нижняя кривая рис. 8.4). В пределах той же самой области концентраций новая экстраполяционная функция охватывает теперь интервал лишь 0,002 в по сравнению с 0,007 в на рис. 8.3. Этот способ иногда называют методом Хичкока [17]. Абсциссой на рис. 8.3 является \sqrt{m} , а на рис. 8.4 — m , поскольку член с \sqrt{m} включен в экстраполяционную функцию,

а отклонения от уравнения Дебая — Хюккеля должны быть приблизительно пропорциональны m .

Экстраполяцию можно еще облегчить, используя более полную форму уравнения Дебая — Хюккеля, соответствующего уравнению (9.7):

$$\lg \gamma \approx - \frac{A \sqrt{md_0}}{1 + Ba \sqrt{md_0}},$$

т. е. мы строим график величины

$$E' = E + 2k \lg m - 2kA \sqrt{md_0} / [1 + Ba \sqrt{md_0}]$$

в функции моляльности, выбрав при этом приемлемую величину a (средний диаметр ионов). Этот способ представлен

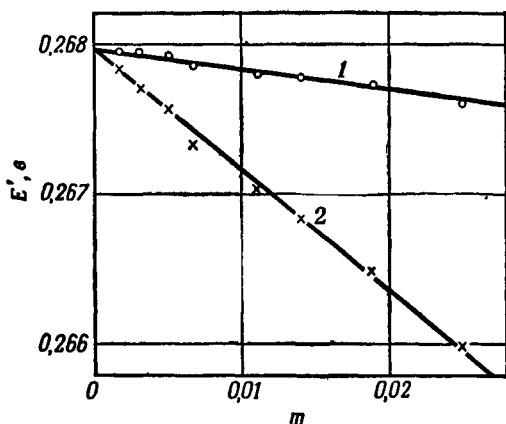


Рис. 8.4. Экстраполяция для вычисления E^0 цепи $H_2 | HCl | HgCl, Hg$.

1 — член уравнения Дебая — Хюккеля = $= 0,06007 \sqrt{m} / (1 + 1,310 \sqrt{m})$; 2 — член уравнения Дебая — Хюккеля = $0,06007 \sqrt{m}$.

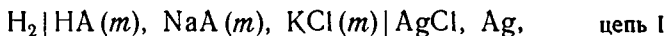
верхней кривой рис. 8.4 при использовании $a = 4 \text{ \AA}$. Теперь эта функция распространяется на область лишь $0,0003 \text{ в и}$, без сомнения, эту область можно еще уменьшить, если использовать несколько большую величину a . Если это сделано, то легко провести экстраполяцию, что приводит к $E^0 = 0,26796 \text{ в}$. Поскольку известно E^0 , достаточно знать измеренную э. д. с. при данной моляльности, чтобы сразу получить коэффициент активности при этой моляльности по уравнению (8.11).

По э. д. с. цепи $H_2|HCl|AgCl, Ag$ были выполнены обширные измерения [18], которые охватывают область концентраций от 0,003 до 4 м и область температур от 0 до 90°. В другой работе [19] эти измерения были продолжены до концентрации примерно 16 м в области температур от 0 до 50°. Аналогичная цепь



была измерена [20] для концентраций от 0,0001 до 0,004 м при 25° и между 0,001 и 1 м в области температур от 0 до 60°, что позволяет вычислить коэффициенты активности бромистоводородной кислоты [21]. Кроме того, была произведена независимая проверка [22] стандартной э. д. с. цепи.

Другой метод определения стандартной э. д. с. цепи принадлежит Оуэну [23]. В гл. 12 будет показано, что э. д. с. цепи E_1 :



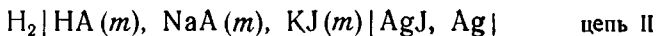
где HA — очень слабая кислота (в этой работе — борная кислота) и, для простоты, моляльности трех компонентов положены равными друг другу, равна:

$$E_1 = E_{HCl}^0 - k \lg K - k \lg \frac{\gamma_{Cl^-} \gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} - k \lg m,$$

где K — константа диссоциации кислоты, γ_{Cl^-} , γ_{A^-} — ионные коэффициенты активности и γ_{HA} — коэффициент активности недиссоциированной кислоты. Цепи такого типа были широко использованы для определения констант диссоциации слабых кислот, если известна стандартная э. д. с. E_{HCl}^0 цепи



Это можно проделать и в обратном порядке. Если известно K , то цепь $H_2|HCl|AgCl, Ag$ можно использовать для определения E_{HCl}^0 . Эта стандартная э. д. с. уже хорошо известна, но стандартная э. д. с. цепи, содержащей иодистоводородную кислоту, не определена, так что цепь



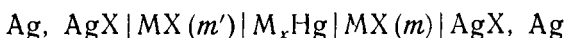
где последний член с коэффициентами активности может несколько отличаться от члена с коэффициентами активности в первой цепи, может быть измерена при ряде значений m , и величина $E + k \lg(mK)$, экстраполированная на бесконечное разбавление, дает E_{HJ}^0 .

Еще легче сделать параллельные измерения обеих цепей I и II вместе, тогда:

$$E_1 - E_2 = E_{\text{НСI}}^0 - E_{\text{НII}}^0.$$

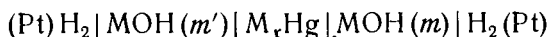
Это уравнение точно, если можно пренебречь небольшой разностью членов с коэффициентами активности при достаточно низких концентрациях. Например, при $m = 0,003$ этот член меньше $0,01$ мв, т. е. лежит за пределами экспериментальной ошибки. Таким образом, измерения производят в растворах, достаточно разбавленных, чтобы пренебречь членом с коэффициентами активности, но все же в буферном растворе такой концентрации, чтобы получить устойчивые потенциалы.

Использование проточных амальгамных цепей типа

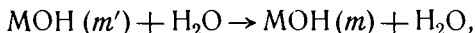


позволило определить коэффициенты активности ряда галогенидов щелочных металлов. В числе других солей были изучены хлорид лития [24], хлорид натрия [27], хлорид калия [28], хлорид цезия [26], бромид лития [24], бромид натрия [29], бромид калия [24], иодид натрия [25] и иодид калия [25].

Сочетание водородных и амальгамных электродов



дает коэффициенты активности гидроокисей. Теория такой цепи несколько сложнее, поскольку растворитель принимает участие в суммарной реакции

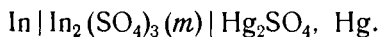


причем вода левой части уравнения исчезает из правой половины цепи и вновь появляется в левой части. Поэтому должно быть учтено изменение активности воды, так что

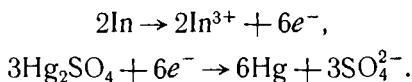
$$E = 2k \lg \frac{\gamma' m'}{\gamma m} + k \lg \frac{a_w}{a_w'}.$$

На стр. 234—235 рассмотрены общие вопросы, касающиеся цепей, в которых растворитель участвует в суммарной реакции. Для цепей такого типа в качестве электролитов были использованы гидроокиси лития [30], натрия [31] калия [32, 33] и цезия [26].

Если электролит многовалентен, должно быть принято во внимание, что ионы имеют многократные заряды. Например, была измерена [34] э. д. с. следующей цепи:



Обратимая работа цепи обусловлена реакциями



Электрическая работа на моль сульфата индия должна быть $6EF$, и

$$E = E^0 - \frac{RT}{6F} \ln a_{\text{In}_2(\text{SO}_4)_3} = E^0 - \frac{5RT}{6F} \ln \sqrt[5]{108 m \gamma_{\pm}},$$

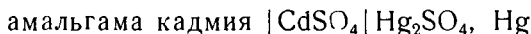
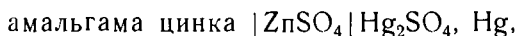
так как

$$a_{\text{In}_2(\text{SO}_4)_3} = \gamma_{\text{In}}^2 \gamma_{\text{SO}_4}^3 m_{\text{In}}^2 m_{\text{SO}_4}^3 = \gamma_{\pm}^5 (2m)^2 (3m)^3 = 108 m^5 \gamma_{\pm}^5,$$

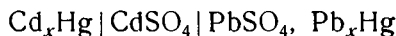
где γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности. В общем для электролита, диссоциирующего на ν_1 положительных и ν_2 отрицательных ионов, где $\nu_1 + \nu_2 = \nu$, у электродов на каждую реагирующую молекулу приходится n электронов и m — стехиометрическая моляльность электролита:

$$E = E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln [(\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu} m \gamma_{\pm}].$$

Следующие две цепи:



служат примерами систем, которые дают воспроизводимые потенциалы, устойчивые в течение длительного промежутка времени. Если взять насыщенные амальгамы и растворы, то получим известные стандартные элементы Кларка и Вестона. Первая цепь была измерена [35] просто в некоторой области концентраций, тогда как один из вариантов второй цепи

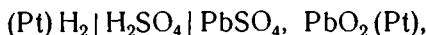
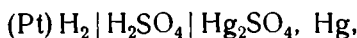


был использован для определения коэффициента активности сульфата кадмия. Хлориды, бромиды и иодиды как цинка, так и кадмия были изучены с использованием сочетания цинковых или кадмиевых амальгамных электродов с соответствующими галогеносеребряными электродами [37]. Бариевый амальгамный электрод, по-видимому, удовлетворительно работает в растворах хлорида бария [38] или гидроокиси бария [39], а стронциевый амальгамный электрод — в растворах хлорида стронция [40]. Остается под сомнением, дает ли кальциевый амальгамный электрод истинные обратимые

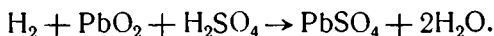
потенциалы. Для определения коэффициента активности сульфата натрия пригодна следующая цепь [41]:



аналогичные цепи были использованы для сульфатов лития и калия [42]. В заключение следует отметить две цепи [11, 43]:



которые дают коэффициент активности серной кислоты. В последней цепи имеет место реакция:



Поэтому формула для э. д. с. цепи включает член, зависящий от активности воды. Теперь мы можем сделать общее рассмотрение таких цепей [44]. Полная концентрационная цепь может быть записана:



Суммарную реакцию можно представить в виде четырех процессов:

а) Потеря одной молекулы электролита из правой части раствора концентрации m .

б) Приобретение одной молекулы электролита левой частью раствора концентрации m_{cm} .

в) Потеря r молекул воды из левой части раствора.

г) Приобретение r молекул воды правой частью раствора.

Приращение свободной энергии на моль реагирующего электролита равно:

$$\Delta \bar{G} = [\bar{G}_{B(cm)} - \bar{G}_{B(m)}] + r [\bar{G}_{w(m)} - \bar{G}_{w(cm)}],$$

где индекс B относится к растворенному веществу. Если в реакции принимают участие n электронов, то:

$$nEF = -\Delta \bar{G} = [\bar{G}_{B(m)} - \bar{G}_{B(cm)}] + r [\bar{G}_{w(cm)} - \bar{G}_{w(m)}]$$

или

$$\begin{aligned} nF dE &= d\bar{G}_{B(m)} - r d\bar{G}_{w(m)} = RT d \ln a_B - rRT d \ln a_w = \\ &= -RT \frac{55,51}{m} d \ln a_w - rRT d \ln a_w = -RT \frac{55,51 + rm}{m} d \ln a_w. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\ln \frac{a_w}{a_{w(cm)}} = -\frac{F}{RT} \int_{m(cm)}^m \left(\frac{nm}{55,51 + rm} \right) dE.$$

Полагая $m' = \frac{nm}{55,51 + rm}$,

$$\lg \frac{a_w}{a_w(c_m)} = - \frac{F}{2,303RT} \int_{m'(c_m)}^m m' dE.$$

В каждом из до сих пор изученных случаев было найдено, что может быть определена простая функция, удобная для экстраполяции, $x = E + f(m')$, таким способом, чтобы значение x изменялось лишь на несколько милливольт в такой области концентраций, где E изменяется на несколько сотен милливольт. Вид функции $f(m')$ подбирается методом проб. Так, логарифмическая функция, $x = E + a \lg m'$, обычно применима для концентраций ниже 1 м, тогда как при более высоких концентрациях более пригодной может оказаться функция вида $x = E + b \sqrt{m'}$ или $x = E + cm'$.

В любом случае:

$$\int m' dE = \int m' dx - \int m' [df(m')/dm'] dm'.$$

Второй член справа является простым аналитическим интегралом, а первый член может быть получен графическим или табличным интегрированием. Поскольку первый член дает вклад лишь в несколько процентов от общей величины $\int m' dE$, то он легко вычисляется с той точностью, с которой измеряется электродвижущая сила. Такой точности не удается получить, если попытаться прямо интегрировать m' по E или m по $\lg \gamma$. При желании можно использовать уравнение Гиббса — Дюгема для исключения \bar{G}_w вместо \bar{G}_B . Тогда коэффициенты активности растворенного вещества можно вычислить без последовательных приближений.

Концентрационные цепи без переноса в неводных растворителях

Было выполнено много измерений э. д. с. цепей, содержащих хлористоводородную кислоту в неводных средах или в смешанных растворителях, одним из компонентов которых была вода. Харнед и сотрудники [45] провели обширное исследование водно-диоксановых смесей, содержавших 82 вес. % диоксана и имеющих диэлектрическую постоянную около 10. Измерения были сделаны также в таких растворителях, как чистый метанол [46, 47], этанол [48—50], муравьиная и уксусная кислоты [51] и в водных растворителях, к которым были добавлены метанол [47, 52], этанол [49, 53, 53а], *n*-пропанол

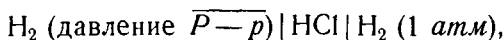
[54], изопропанол [53, 54a], ацетон [55], глицерин [50, 55a], гликоли [56, 56a], глюкоза [57], фруктоза [57a] или сахараза [58].

Экспериментальные измерения

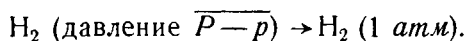
Для измерения э. д. с. цепи $H_2|HCl|AgCl, Ag$ обычно используют H-образную ячейку, в одну из вертикальных трубок которой помещен платиновый электрод, омываемый током газообразного водорода. Водород может быть взят из баллона, но в этом случае из него необходимо удалить следы кислорода пропусканием над нагретой медью. Кроме того, водород можно получить электролизом концентрированного раствора гидроксида натрия. Газ должен проходить через сатуратор, содержащий тот же самый раствор, что и ячейка, так чтобы пропускание газа через ячейку не привело к изменению концентрации вследствие испарения растворителя. Платиновые электроды удобно взять размером $0,5 \times 2,5$ см и покрыть платиновой чернью электролизом в растворе платинохлористоводородной кислоты (рекомендуется раствор, содержащий 0,5 г платины в 100 мл, и плотность тока 200 ма/см^2 в течение 10 мин.). Необходимо уменьшить количество платиновой черни путем кратковременного покрытия в течение, например, минуты, для тех случаев, когда электроды используют в очень разбавленных растворах кислоты, так как электроды с толстым слоем покрытия очень медленно приходят в равновесие в сильно разбавленном растворе.

Нормальные потенциалы, которые приведены в таблицах, относятся к парциальному давлению водорода, равному 1 атм. На практике необходимы небольшие поправки, вызванные изменениями барометрического давления и наличием давления пара над раствором в ячейке.

В цепи:



где P — общее давление, а p — давление пара, имеет место следующая реакция:



Изменение свободной энергии на моль равно

$$-RT \ln \overline{(P-p)},$$

так что потенциал цепи равен $\frac{RT}{2F} \ln(P-p)$, и наблюдаемый потенциал необходимо исправить вычитанием $\frac{1}{2}k \lg(P-p)$.

При соответствующих предосторожностях стеклянный электрод дает такие же точные результаты, как и водородный. Кэвингтон и Пру [59] использовали цепи с переносом и без переноса для определения точных коэффициентов активности и чисел переноса хлористоводородной, хлорной и азотной кислот. Были выполнены важные исследования свойств стеклянного электрода в водно-метанольных смесях, в результате которого был сделан вывод о том, что точное измерение рН обеспечивается при следующих условиях: а) электрод хранится и находится в равновесии с растворителем такого состава, который используется для измерений рН; б) электрод калибруется буферным раствором в том же самом растворителе и в) вводится небольшая поправка на диффузионный потенциал.

Изучено несколько типов хлоросеребряных электродов. Один из них, который иногда называют типом Кармоди [61], изготавливается из куска платиновой сетки размером около 1 см^2 покрытием серебром при электролизе в растворе аргентоцианида калия. Важно не иметь в растворе избытка цианида калия, как это имеет место для обычных покрытий серебром. Поэтому используется соль, дважды перекристаллизованная из воды. Рекомендуются ток 8 ма в течение 8 час. Электрод тщательно промывают несколько дней проточной водой и затем хлорируют в растворе соляной кислоты в течение часа током 3 ма . Желательно проводить эти операции с электродами, защищенными от прямого света.

Один из вариантов такого электрода был использован в цепях с переносом [62]. Размеры электрода были значительно уменьшены путем использования платиновой проволоки длиной 1 см и диаметром $0,045 \text{ см}$. Проволоку покрывали серебром электролитическим током $2\text{—}0,5 \text{ ма}$ в течение $2\text{—}6 \text{ час}$, причем из раствора для электролиза был удален избыток цианида путем добавления небольших количеств нитрата серебра до появления опалесценции. После промывания электроды хлорировали в $0,1 \text{ н.}$ соляной кислоте от получаса до часа током 2 ма .

Гюнтельберг [63] использовал спираль из платиновой проволоки, наполненную окисью серебра, причем окись превращалась в металлическое серебро при нагревании до $450\text{—}500^\circ$, после чего спираль покрывали кристаллическим хлоридом серебра путем упаривания аммиачного раствора хлорида серебра над серной кислотой. В третьем варианте [64] окись превращалась в металлическое серебро описанным выше способом, а слой хлорида образовывался при электролизе в 1 н. растворе соляной кислоты током 2 ма/см^2 в течение

2 час. При этих операциях желательно избегать использования резиновых пробок, поскольку соединения серы вызывают образование сульфида серебра. Кроме того, желательно удалить из растворов растворенный воздух, особенно при работе с очень разбавленными растворами.

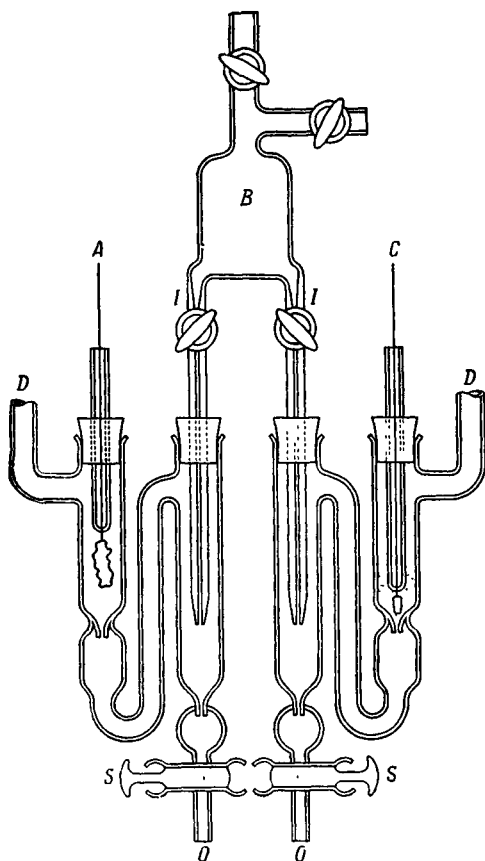


Рис. 8.5. Взято из работы Харнеда [24].

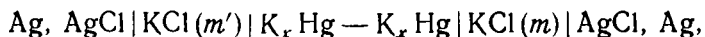
готовой ступке, замешивают с водой до густоты пасты, которую наносят на платиновую спираль и нагревают при 650° около 7 мин. [20].

Для изучения растворов галогенидов щелочных металлов невозможно использовать в качестве одного из электродов чистые щелочные металлы вследствие необратимой реакции с водой. Вместо них используют очень разбавленные (примерно 0,01%) амальгамы щелочных металлов. Для того

каломельный или закисно-ртутный хлористый электрод в последнее время привлекает большее внимание после того, как в течение многих лет этот электрод был «немодным». Хиллс и Айвес [65] готовили каломель электролитическим методом и покрывали сосуды для электродов гидрофобизирующим реагентом (силиконовая жидкость Dow-Corning Silicone Fluid No 200, нанесенная из 1% раствора четыреххлористого углерода). Ими была получена прекрасная согласованность результатов при работе с растворами соляной кислоты вплоть до разбавлений 0,0016 м, как показано на рис. 8.4.

Бромосеребряные электроды готовятся несколько проще. Смесь, содержащую 90% окиси серебра и 10% бромата серебра, размалывают в ага-

чтобы избежать затруднений, связанных с изменением концентрации амальгамы, применяется полная концентрационная цепь вида



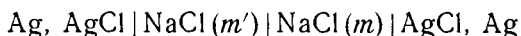
причем амальгама из общего резервуара вытекает в растворы тонкой струйкой. Цепи такого типа были усовершенствованы и широко применялись Харнедом и сотрудниками.

На рис. 8.5 представлена простая схема ячейки [24] для работы с растворами галогенидов щелочных металлов. *A* и *C* — хлоросеребряные электроды, *D* — соединительные трубки, по которым отдельные части ячейки заполняются растворами, предварительно прокипяченными в вакууме. Амальгаму готовят электролизом раствора гидроокиси до получения примерно 0,1% амальгамы. После этого амальгаму сушат в вакууме и оставляют стоять до тех пор, пока загрязнения не соберутся на поверхности, после чего чистая амальгама выливается через отвод для слива в основной сосуд, содержащий ртуть, и разбавляется примерно до 0,01%. При помощи вакуума амальгаму заливают в сосуд *B* и при повороте кранов *I* вливают через капилляры в растворы со скоростью около 1 см³ за 20 сек. В процессе вытекания амальгамы краны *S* открывают таким образом, чтобы она удалялась из ячейки через трубки *O*. В процессе подачи амальгамы производятся потенциометрические измерения, причем стараются сделать по возможности больше измерений. Эта ячейка сконструирована таким образом, что в сосуд *B* может быть внесена новая порция амальгамы, растворы сливаются через трубку *O* и ячейки заполняются свежими растворами. Для нормальной работы таких цепей необходимо удаление кислорода.

Коэффициенты активности из измерений концентрационных цепей с переносом

Хорошим введением к этой теме является статья сотрудников Рокфеллеровского института [66]. Эта работа появилась как естественное следствие изучения чисел переноса, которое было выполнено в тех же лабораториях, и привела к быстрому прогрессу в области изучения коэффициентов активности в более разбавленных растворах (вплоть до 0,1 н.), так как, если числа переноса были определены в функции от концентрации, коэффициенты активности могут быть получены путем измерения э. д. с. сравнительно простой цепи. Так, для случая раствора хлорида натрия необходим лишь

один тип электрода, а именно хлоросеребряный электрод, и не требуется сложная техника натриевого амальгамного электрода. Применение этого метода ограничено, однако, такими солями, по крайней мере для одного из ионов которых известен почти идеально обратимый электрод, и не удивительно, что этот метод до сих пор применялся почти исключительно к хлоридам. В цепи



при прохождении 1 *фарадея* электричества один эквивалент ионов хлора выделяется из раствора на левом электроде и переходит в раствор с правого электрода, в то время как t_1 эквивалентов ионов натрия проходят слева направо через место соединения между двумя растворами, а t_2 эквивалентов ионов хлора проходят в обратном направлении. Общим результатом является убыль t_1 молей хлорида натрия в «левом» растворе и соответствующее увеличение на t_1 молей в «правом» растворе.

В случае когда $m' = m + dm$, э. д. с. равна

$$dE_t = -2kt_1 d \lg \gamma m. \quad (8.12)$$

Если числа переноса зависят от концентрации, как это имеет место в действительности, э. д. с. для конечной разности имеет вид

$$E_t = -2k \int_{m'}^m t_1 d \lg \gamma m,$$

где интегрирование должно быть выполнено в пределах, отвечающих концентрациям в «левом» и «правом» растворах. Экспериментальная сторона работы не сложна. Используя хлоросеребряные электроды типа электродов Кармоди, но гораздо меньших размеров [62], и образуя жидкостное соединение по методу, аналогичному методу «срезанной границы» при изучении чисел переноса, можно получить очень устойчивые и воспроизводимые э. д. с.

В последующей работе электроды были модифицированы, а от метода «срезанной границы» отказались, поскольку в этом случае в растворы попадали следы смазки. На рис. 8.6 показана простая схема ячейки, использованной Гордоном [67], которая во многом сходна с ячейкой, примененной в Рокфеллеровском институте. Но платиновые электроды в ней гораздо массивнее, а граница образуется наполнением каждого полуэлемента и боковых трубок растворами, после чего промежуточный сосуд заполняется более тяжелым раствором.

Таким образом, местом соединения является одна из боковых трубок. При условии, что не наблюдается заметной теплоты смешения при соприкосновении растворов, эксперимент и теория согласуются с тем, что э. д. с. не зависит от размытости граничной области.

Некоторые из опубликованных методов вычисления коэффициентов активности по экспериментальным данным для таких цепей требуют введения ряда приближений. Наиболее удобен следующий метод. Экспериментальные данные состоят из серии значений электродвижущих сил E_t цепи с переносом, причем моляльность одного из растворов имеет постоянную и известную величину m' . Э. д. с. связана с числом переноса и коэффициентами активности уравнением (8.12), т. е.

$$-d \lg(\gamma m) = \frac{dE_t}{2kt_1}.$$

Далее, t_1 обычно мало изменяется с m , так что, если мы определим величину x по уравнению

$$\frac{1}{t_1} = \frac{1}{t'_1} + x,$$

где t'_1 — число переноса при m , x будет составлять лишь небольшую часть величины $1/t'_1$. Отсюда

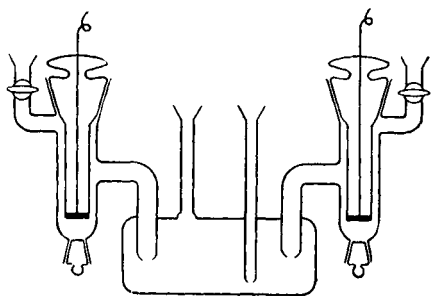
$$-d \lg(\gamma m) = \frac{1}{2k} \left(\frac{1}{t'_1} dE_t + x dE_t \right)$$

и, поскольку t'_1 постоянная, уравнение можно интегрировать в пределах от m до m' . В результате интегрирования, так как $E_t = 0$ при $m = m'$, получим

$$-\lg \frac{\gamma m}{\gamma' m'} = \frac{E_t}{2kt'_1} + \frac{1}{2k} \int_{m'}^m x dE_t$$

или

$$\lg \gamma = \lg \gamma' + \lg \frac{m'}{m} - \frac{E_t}{2kt'_1} - \frac{1}{2k} \int_{m'}^m x dE_t$$



Р и с. 8.6. Взято из работы Хорнибрука, Янца и Гордона [67].

(нужно обратить внимание на то, чтобы E_i имело правильный знак).

Та часть этого выражения, которая включает в себя интеграл, теперь мала и может быть легко вычислена графически или при помощи таблиц без ущерба для точности вычисления. Коэффициент активности γ' при фиксированной концентрации m' можно определить теперь следующим образом, учитывая, что, по определению, $\gamma \rightarrow 1$ при $m \rightarrow 0$.

На рис. 8.7 график $\lg \gamma/\gamma'$ в функции \sqrt{m} , взятый из данных Янца и Гордона [68] для хлорида натрия, экстраполирован к нулевому значению m , и пересечение прямой с осью ординат дает величину $-\lg \gamma'$, равную приблизительно 0,11. Более точная экстраполяция может быть выполнена в предположении применимости уравнения Дебая—Хюккеля [8.4a].

В этом случае строят график зависимости функции

$$\lg \frac{\gamma}{\gamma'} + \frac{0,5107 \sqrt{m}}{1 + 1,350 \sqrt{m}}$$

от m , как показано на рис. 8.8, и находят, что величина, отсекаемая на оси ординат, равна $-\lg \gamma' = 0,1088$, откуда непосредственно можно определить $\lg \gamma$ при других концентрациях.

Рис. 8.7. Значения $\lg \gamma/\gamma'$ в функции \sqrt{m} по данным Янца и Гордона для хлористого натрия. $m' = 0,1$.

В последних работах сотрудники Рокфеллеровского института [66, 69] получили данные для растворов соляной кислоты, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция и хлорида лантана. Следует отметить, что их результаты выражены в молярной шкале концентрации и их коэффициент активности f , является средним молярным коэффициентом активности. В Торонто [67, 68, 70] были изучены только три соли: хлорид натрия, хлорид калия и хлорид кальция, но эти измерения были выполнены в области температур 15—45°. Совсем недавно были опубликованы результаты изучения хлоридов лантана, церия, празеодима, неодима, гадолиния, самария, европия, эрбия и иттербия и бромидов лантана,

празеодима, неодима, гадолиния, гольмия и эрбия до концентраций примерно 0,03 м [71].

Эти результаты хорошо согласуются с данными других авторов. Так, для хлорида калия Хорнибрук, Янц и Гордон нашли значения $\gamma = 0,8172$ и $0,7697$ для растворов 0,05 и 0,1 м соответственно, а Шедловский и Мак-Иннес нашли значения 0,8172 и 0,7701.

Для хлорида натрия в Торонто было получено $\gamma = 0,7784$ при 0,1 м в очень хорошем согласии с более ранними измерениями Брауна и Мак-Иннеса, хотя пересчет, произведенный Шедловским с использованием другой модификации уравнения Дебая — Хюккеля, привел к величине $\gamma = 0,7744$.

Для хлорида кальция Мак-Леод и Гордон нашли $\gamma = 0,5769$ при 0,05 м по сравнению с величиной 0,5835 (после пересчета — 0,5826), полученной в Рокфеллеровском институте, причем это расхождение обусловлено, скорее, данными по числам переноса, чем данными по э. д. с. В приложении 8.9 мы приводим коэффициенты активности некоторых электролитов при концентрациях ниже 0,1 м; большинство результатов было получено в последние годы описанным здесь методом.

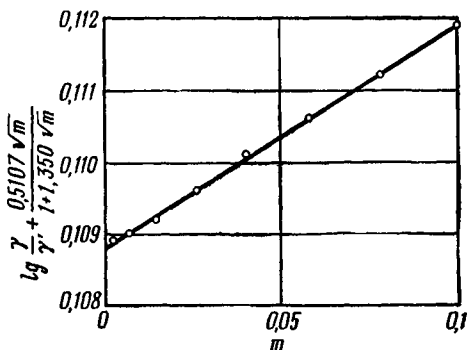


Рис. 8.8. График функции

$$\left[\lg \frac{\gamma}{\gamma'} + \frac{0,5107\sqrt{m}}{1+1,350\sqrt{m}} \right]$$

относительно m для хлористого натрия.

Осмотическое давление

Осмотическое давление раствора определяется из условия, согласно которому при равновесии через полупроницаемую мембрану химический потенциал чистого растворителя с одной стороны мембраны должен быть равен химическому потенциалу растворителя в растворе с другой стороны мембраны, причем раствор подвергается гидростатическому давлению, равному осмотическому давлению. При таком давлении химический потенциал растворителя в растворе, $\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln a_A$, после использования уравнения (2.36) и пренебрежения сжимаемостью принимает вид $\bar{G}_A^0 + \bar{V}_A \Pi + RT \ln a_A$.

Поскольку эта величина должна быть равна химическому потенциалу чистого растворителя, имеем $\bar{V}_A \Pi = -RT \ln a_A$, и так как осмотический коэффициент определяется из уравнения

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

то

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

В первое пятидесятилетие нашего века было затрачено много усилий экспериментаторов на создание аппаратуры для измерения осмотического давления и преодоление многочисленных экспериментальных трудностей данного метода. Осмотическое давление может быть очень велико, например, для одномолярного раствора сахарозы оно составляет около 27 атм при 25°, и, таким образом, для низких концентраций растворенного вещества осмотическое давление можно было бы измерить с достаточно высокой точностью. Но в противовес этому необходимо учитывать трудность изготовления действительно полупроницаемых мембран и необходимость предусматривать, по крайней мере для данных с концентрированными растворами, изменение \bar{V}_A с концентрацией и с давлением. Было получено очень мало точных результатов, несмотря на энергичные попытки решить эту проблему в начале нашего века. Точность таких измерений можно проиллюстрировать данными табл. 8.3 по осмотическим коэффи-

Таблица 8.3

Осмотический коэффициент растворов сахарозы при 0°

<i>m</i>	Π , атм	$\varphi^{(1)}$	$\varphi^{(2)}$	$\varphi^{(3)}$
1,651	43,84	1,182	1,179	1,185
2,373	67,68	1,259	1,262	1,273
3,273	100,43	1,354	1,351	1,369
4,120	134,71	1,437	1,433	1,459

$\varphi^{(1)}$ — получены из измерений давления пара;

$\varphi^{(2)}$ — из измерений осмотического давления, с учетом изменения \bar{V}_A с концентрацией и давлением;

$\varphi^{(3)}$ — из измерений осмотического давления, полагая $\bar{V}_A = \bar{V}_A^0 = 18,01$ мл/моль.

циентам сахарозы, полученным путем прямых измерений давления пара динамическим методом, и по результатам измерения осмотического давления, которые исправлены на сжимаемость растворов [72]. Количество точных измерений для растворов 1-1-электролитов (в отличие от полиэлектролитов) невелико. Для ферроцианида кальция осмотическое давление и давление пара, измеренные при 0° (последнее динамическим методом), дают следующие значения осмотического коэффициента:

m	1,075	1,353	1,469	1,617	1,711
Π (атм)	41,22	70,84	87,09	112,84	130,66
φ (из осмотического давления)	0,557	0,756	0,853	0,995	1,086
φ (из давления пара)	0,562	0,759	0,854	1,004	1,100

Осмометр с пористым стеклянным диском

Ограничения метода измерения осмотического давления при изучении простых электролитов возникают из-за трудности изготовления мембран, проницаемых для молекул растворителя, но непроницаемых для ионов, которые могут мало отличаться по размеру от молекул растворителя. Изящное решение этой проблемы обеспечивается в принципе осмометром с пористым стеклянным диском, в котором роль «мембраны» выполняет пар растворителя и которая поэтому абсолютно непроницаема для ионов. Согласно этому методу, который был разработан Вильямсоном [73], уменьшение химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества компенсируется приложением отрицательного давления к чистому растворителю. Это достигается наличием столбика растворителя, находящегося в *растянутом состоянии*, причем межмолекулярные силы сцепления предохраняют столбик от разрыва. Принцип этого метода показан на рис. 8.9. Раствор в сосуде *A* находится в равновесии с чистым растворителем, находящимся в *растянутом состоянии* во внутреннем сосуде *B* и сообщается с ним через газовую фазу. Капиллярные силы удерживают его в пористой днафрагме, а натяжение создается висящим столбиком жидкости.

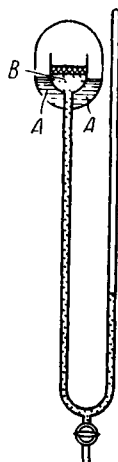


Рис. 8.9. Осмометр со стеклянным пористым диском. Из работы Вильямсона [73].

Благодаря огромной величине осмотического давления по сравнению с другими свойствами и практической трудности создания столбика жидкости при натяжении, соответствующем более чем нескольким дециметрам высоты столба растворителя, применимость этого метода ограничивается растворами очень низкой молярности, и он фактически был разработан для изучения полимеров. Однако именно этот метод имеет наибольшее потенциальное значение для крайне разбавленных растворов электролитов. Основная экспериментальная трудность состоит в необходимости создания предельно высокой однородности температуры во всем приборе, что можно наглядно показать следующим примером. Миллимолярный раствор идеального неэлектролита в воде при 25° должен иметь осмотическое давление, эквивалентное приблизительно столбику воды высотой 25 см. Понижение давления пара такого раствора должно быть приблизительно равно 0,0004 мм рт. ст. Так как давление пара воды изменяется примерно на 1 мм/град при 25° , то разность температур в $0,0004^\circ$ между растворителем и раствором должна была бы свести на нет разность свободных энергий, которая и обуславливает указанное выше осмотическое давление. Для того чтобы получить количественные данные для растворов этой концентрации, необходимо поддерживать температуру однородной с точностью $5 \cdot 10^{-6}^\circ$. Вильямсон описал трудоемкую методику, обеспечивающую такое постоянство температуры.

Измерения растворимости

Условием насыщения раствора является равенство химического потенциала растворенного вещества в твердом состоянии и в насыщенном растворе:

$$\bar{G}_{\text{тв}} = \bar{G}_B^0 + \nu RT \ln Qm\gamma_{\pm}.$$

Если присутствует посторонний электролит, то растворимость первого электролита может измениться, но все равно она будет определяться условием:

$$\bar{G}_{\text{тв}} = \bar{G}_B^0 + \nu RT \ln (Qm'\gamma'_{\pm}),$$

где значения Q приведены в приложении 2.1. Таким образом, отношение растворимостей в отсутствие и в присутствии постороннего электролита является мерой влияния прибавленного электролита на коэффициент активности первого:

$$\frac{m}{m'} = \frac{\gamma'_{\pm}}{\gamma_{\pm}}.$$

Этот метод является мощным средством для изучения изменения коэффициента активности трудно растворимой соли в смешанных растворах электролитов. Точность этого метода зависит главным образом от аналитической точности, с которой может быть определена растворимость. Излюбленными

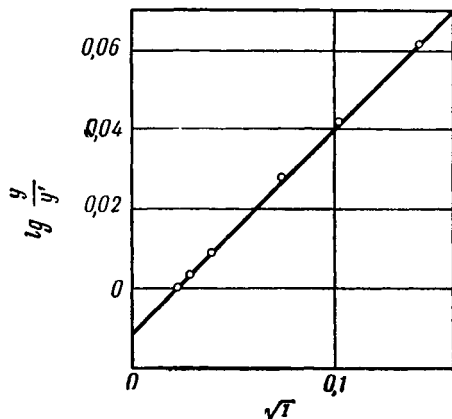


Рис. 8.10. Вычисление коэффициентов активности из измерений растворимости.

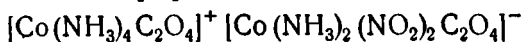
электролитами для таких измерений являются комплексные амины соединений кобальта вследствие легкости и точности, с которой может быть измерено содержание аммиака.

Таблица 8.4

Коэффициенты активности $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]^-$ в растворах хлорида натрия при 15°

Молярность NaCl	Растворимость, (моль/л)	$\lg y/y'$	$\lg y/y' + 0,0115$	y
0	0,4900	0	0,0115	0,974
0,0003	0,4935	0,0031	0,0146	0,967
0,001	0,5000	0,0087	0,0202	0,954
0,005	0,5220	0,0275	0,0390	0,914
0,01	0,5396	0,0419	0,0534	0,885
0,02	0,5646	0,0615	0,0730	0,845

В табл. 8.4 представлены результаты по растворимости диамминодинитрооксалаткобальтиата тетраамминооксалата трехвалентного кобальта [74]:



в растворах хлорида натрия при 15°. Растворимости выражены в молярностях, что удобно для выражения коэффициентов активности в молярной шкале. Результаты представлены в виде отношения коэффициентов активности к коэффициенту активности при концентрации, соответствующей растворимости в отсутствие хлорида натрия, т. е. при $4,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л в этом случае. Зависимость $\lg y/y'$ от корня квадратного из общей ионной силы (рис. 8.10) выражается прямой линией, которая при экстраполяции дает величину 0,0115 при $I = 0$. Эту величину следует прибавить к каждому значению $\lg y/y'$ для получения коэффициентов активности, отнесенных к единице при бесконечном разбавлении.

Измерения давления пара растворенного вещества

Так же как отношение давления пара растворителя над раствором к давлению пара чистого растворителя измеряет активность растворителя, так и давление пара растворенного вещества измеряет его активность. Чрезвычайно мало электролитов имеет давление пара достаточно большое, чтобы этот метод оказался применимым. Хорошо известными примерами служат галогеноводородные кислоты [75]. Но даже у этих кислот лишь в сравнительно концентрированных растворах давление пара достигает таких значений, которые могут быть измерены, и поэтому результаты должны быть выражены по отношению к произвольно выбранному коэффициенту активности при одной концентрации, если, конечно, величина коэффициента при этой концентрации не может быть получена каким-либо другим методом.

Определение коэффициентов активности при помощи процесса «экстракции растворителем»

Хотя этот метод широко не использовался, он имеет определенную перспективу для некоторых специальных случаев и может быть описан благодаря работе Глюкауфа, Мак-Кея и Матийсона [76]. Через прибор, состоящий из шести трубок, заполненных водными растворами уранилнитрата и нитрата натрия в различных соотношениях, при помощи небольшого давления из контейнера пропускается раствор уранилнитрата в дибутиловом эфире. Эфирный раствор входит в нижнюю часть первой трубки, просачивается через нее и проходит через боковой отвод в нижнюю часть второй трубки, просачивается через второй раствор, и т. д. через все шесть растворов. При условии, что нитрат натрия нерастворим в эфире

и что вода и эфир практически не смешиваются *даже в присутствии уранилнитрата*, пропускание эфирного раствора через водные растворы дает в результате увеличение или уменьшение количества уранилнитрата в водном растворе в зависимости от того, больше или меньше химический потенциал уранилнитрата в эфирном растворе. Никакого переноса нитрата натрия или воды из одной трубки в другую не может происходить, если соблюдаются указанные выше условия растворимости. Если пропущено достаточное количество эфирного раствора и достигнуто равновесие, то активность в каждом из шести водных растворов уранилнитрата равна активности этой соли в эфире, т. е. можно сказать, что уранилнитрат имеет одинаковую активность в каждом из шести водных растворов. Если m_B — моляльность уранилнитрата, а m_C — моляльность нитрата натрия (в одной из трубок), то активность уранилнитрата равна $m_B(2m_B + m_C)^2\gamma_{\pm}^3$, и эта величина должна быть одинаковой в каждом водном растворе. Подобно тому как в изопиестическом методе достигается равенство во всех растворах активности воды, потому что она является переносимым компонентом, в этом методе становится равной во всех растворах активности уранилнитрата, потому что он является тем компонентом, который может переходить из одного раствора в другой.

Измерение коэффициентов активности путем седиментации в ультрацентрифуге

При обсуждении измерений чисел переноса мы отмечали, что если на раствор однородного состава действует центробежное поле, то между электродами, находящимися в различных точках этого поля, возникает электродвижущая сила. В этих опытах не создается никакого градиента концентрации (если только центробежное поле не действует более длительное время, чем обычно при измерениях чисел переноса этим методом). Однако такая система не находится в равновесии и через достаточно большой промежуток времени или, еще лучше, при применении ультрацентрифуги устанавливается градиент концентрации, а электродвижущая сила падает до нуля, т. е. центробежное поле компенсируется теперь градиентом концентрации, а не градиентом электрического потенциала. Более тяжелые частицы предпочтительно движутся к внешним частям трубки центрифуги, но в случае раствора электролита противоположно заряженные ионы не могут двигаться независимо один от другого в зависимости только от своих собственных масс, а должны передвигаться

вместе, так как сколько-нибудь значительное разделение заряда невозможно.

Если мы заменим член EF в уравнении (5.4) на $-\Delta\bar{G}$, то получим

$$\sqrt{RT} \ln \frac{\gamma' m'}{\gamma m} = 2\pi^2 \omega^2 (r_2^2 - r_1^2) (W_B - \rho \bar{V}_B),$$

где γ' и m' относятся к точке на расстоянии r_2 , γ и m — к точке на расстоянии r_1 .

Ультрацентрифуга вызывает, однако, очень высокие давления в трубке, поэтому уже недопустимо принимать $\rho \bar{V}_B$ независимым от положения в центробежном поле. Вместо этого напомним:

$$\ln \gamma' = \ln \gamma + \ln \frac{m'}{m} + \frac{2\pi^2 \omega^2}{\sqrt{RT}} (r_2^2 - r_1^2) W_B - \frac{4\pi^2 \omega^2}{\sqrt{RT}} \int_{r_1}^{r_2} \rho \bar{V}_B r dr.$$

Если точка r_1 соответствует открытому концу трубки, то это уравнение дает коэффициент активности γ' при атмосферном давлении и моляльности m' по отношению к γ при моляльности m , ρ и \bar{V}_B есть функции от r ; \bar{V}_B должно быть взято как парциальный моляльный объем при выбранном значении m' .

Хотя общая теория этого явления была известна уже в течение нескольких лет и были выполнены некоторые эксперименты [77], недавно этот метод был усовершенствован, в результате чего он может найти широкое применение. Джонсон, Краус и Юнг использовали ультрацентрифугу со скоростью вращения около 30 000 об/мин и измерили градиент концентрации по изменению показателя преломления. Время, которое требуется для достижения равновесия, лежит в пределах от трех до десяти суток. Для иодистого кадмия они получили результаты в интервале концентраций 0,2—0,8 м, которые находятся в очень хорошем согласии с известными результатами из измерений электродвижущих сил; данные для фторида уранила не согласуются с более ранними данными из измерений точек замерзания, но расхождение в результатах приемлемо, если принять во внимание разность температур, при которых были выполнены эти две серии измерений, равную 30°.

Влияние температуры на коэффициент активности

Поскольку

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = - \frac{\bar{L}_B}{\sqrt{RT^2}}, \quad (2.30)$$

а \bar{L}_B может быть выражена как функция температуры в пределах точности экспериментальных измерений по уравнению

$$\bar{L}_B = \bar{L}_B(T_s) + \bar{J}_B(T - T_s),$$

где T_s — произвольно выбранная стандартная температура, то коэффициент активности может быть представлен как функция температуры выражением вида

$$\lg \gamma = -\frac{A'_1}{T} + A'_2 - A'_3 \lg T,$$

где A'_1 , A'_2 , и A'_3 — параметры, зависящие от электролита и моляльности. Имеется лишь несколько электролитов, для которых измерения были выполнены в интервале температур, достаточном для тщательной проверки этого уравнения. Одним из таких электролитов является хлорид натрия [79]; в табл. 8.5 показано согласие между наблюдаемыми коэффициентами активности при концентрации 1 м и вычисленными по этому уравнению, принимая $A'_2 = 11,4326$, $A'_1 = 535,45$ и $A'_3 = 3,9679$.

Таблица 8.5

Коэффициент активности хлористого натрия в 1 м растворе, вычисленный по уравнению $\lg \gamma = 11,4326 - 535,45/T - 3,9679 \lg T$

Температура, °С	$\gamma_{\text{набл}}$	$\gamma_{\text{выч}}$	Температура, °С	$\gamma_{\text{набл}}$	$\gamma_{\text{выч}}$
Точка замерзания	0,639	0,634	60	0,655	0,654
0	0,638	0,638	70	0,648	0,648
15	0,654	0,653	80	0,641	0,640
25	0,658	0,658	90	0,632	0,631
40	0,655	0,660	100	0,622	0,621

Сравнение коэффициентов активности

Изопиестический метод имеет тот недостаток, что он является сравнительным методом. В этом методе измеряют давление пара раствора по отношению к давлению пара другого раствора; или давление пара может быть выражено через

осмотические коэффициенты, опять-таки основанные на значениях для некоторого выбранного стандарта или электролита сравнения. Следовательно, коэффициенты активности, вычисленные по результатам этих измерений, являются относительными. Сравнительный метод имеет то преимущество, что он дает возможность непосредственно сравнить осмотические коэффициенты для разных электролитов. Опыт показал, что в качестве стандартных электролитов в изопиестическом методе оказались удобными четыре электролита: хлорид калия, хлорид натрия, серная кислота и хлорид кальция. Кроме того, для работы с неэлектролитами можно использовать сахарозу. Хлорид калия доступен, без труда перекристаллизуется и не обладает заметной гигроскопичностью. Однако его насыщенный раствор соответствует концентрации 4,8 м при 25° и поэтому его использование в качестве стандартного электролита ограничивается растворами с активностью воды 0,85 или более. Хлорид натрия до некоторой степени более гигроскопичен, но, имея растворимость до 6 м, может быть использован для активности воды вплоть до 0,76. Давления пара водных растворов этих электролитов известны со значительной точностью. Для растворов с a_w ниже 0,76 положение не столь благоприятно. Одним из стандартных электролитов в этом случае является серная кислота с активностью воды, снижающейся до 0,07 при 20 м. Такие растворы могут быть приготовлены из чистой исходной кислоты, и концентрация их может быть точно определена весовым титрованием. Вследствие образования промежуточного иона (HSO_4^-) ее растворы обнаруживают сложное поведение, и изопиестическое отношение растворов серной кислоты по отношению к растворам других электролитов редко может быть выражено сравнительно простой функцией. Если может быть найден стандартный электролит такого типа, что график изопиестического отношения в функции концентрации дает кривую простой формы, то можно избежать измерений при слишком большом числе концентраций. Для этих целей часто с успехом можно использовать хлорид кальция для измерений с другими 2-1-электролитами. Хотя его растворимость равна 7,4 м при 25°, он легко образует пересыщенные растворы и может быть использован для установления равновесия с растворами, имеющими активность воды вплоть до 0,18. Целесообразно готовить запас раствора хлорида кальция из карбоната кальция хорошего качества и соляной кислоты и затем, в качестве меры предосторожности, проверить его изопиестическое отношение относительно раствора хлорида натрия.

Осмотический коэффициент и коэффициент активности хлоридов натрия и калия

Для вывода средних значений этих коэффициентов мы используем результаты трех различных методов: прямые измерения давления пара, определение точек замерзания и измерение э. д. с. концентрационных цепей. Первым из них можно получить прецизионные результаты, но лишь при высоких концентрациях, и сомнительно, чтобы какие-либо результаты, полученные этим методом при концентрациях ниже 1 м, можно было сравнивать с другими данными, полученными непрямими методами. В то же время точные измерения точек замерзания редко распространяются на область концентраций выше 1 м, тогда как измерения электродвижущих сил в концентрированных растворах должны трактоваться с некоторой осторожностью вследствие таких осложнений, как растворимость электрода.

Вначале можно рассмотреть коэффициент активности хлористого натрия при 0,1 м, поскольку эта величина является хорошей иллюстрацией совпадения результатов, которое может быть получено разными исследователями. Браун и Мак-Иннес [66], используя цепь с переносом и с помощью собственных измерений чисел переноса и данных Лонгворта [80], нашли — $\lg \gamma_{\text{NaCl}} = 0,1088$. Олгуд и Гордон [81] также провели измерения чисел переноса, хотя, по существу, тем же самым методом, в то время как Янц и Гордон [68] повторили измерения э. д. с. этих цепей. Использование этих результатов приводит к той же самой величине — $\lg \gamma_{\text{NaCl}} = 0,1088$. Харнед и Кук [82] исследовали цепи без переноса, содержащие амальгамные электроды, и, обрабатывая свои результаты при помощи расширенного уравнения Дебая — Хюккеля, получили величину 0,1085. Аналогичные исследования [28, 67, 69] хлорида калия при концентрациях 0,1 м дали три величины — $\lg \gamma_{\text{KCl}}$: 0,1134, 0,1137 и 0,1141. Изопиестическое отношение хлорида калия к хлориду натрия известно ниже концентраций 0,1 м и может быть экстраполировано к нулевой концентрации с некоторой уверенностью, что дает возможность получить для 0,1 м растворов значение $\lg(\gamma_{\text{NaCl}}/\gamma_{\text{KCl}})$, равное 0,0048. Отсюда можно найти коэффициенты активности хлористого натрия по коэффициентам для хлористого калия, что дает значение — $\lg \gamma_{\text{NaCl}}$, равное 0,1086; 0,1089; 0,1093. Мы использовали результаты четырех различных лабораторий и четырех различных методов для получения шести величин коэффициента активности хлорида натрия

в 0,1 м растворе при 25°. Среднее значение — $\lg \gamma_{\text{NaCl}}$ равно 0,1088, а максимальное отклонение составляет лишь 0,0005.

При более высоких концентрациях, вплоть до 1 м, мы больше полагаемся на амальгамные цепи. Такие цепи, содержащие хлорид натрия, позволяют непосредственно получить коэффициент активности. Для других цепей с хлоридом калия [28], бромидом натрия [29] или бромидом калия [24] требуется знание изопиестических отношений между хлоридом натрия и этими солями. Такие отношения были измерены. Кроме того, мы имеем точные измерения точек замерзания для растворов хлорида натрия и данные по теплосодержанию и теплоемкости, достаточные для вычисления температурной поправки. В результате такой работы проведено пять различных определений для хлорида натрия и согласие между ними удовлетворительное. Среднее отклонение от средних величин составляет лишь 0,0014 единиц γ .

Для растворов концентрации выше 1 м лучше оперировать осмотическими коэффициентами. Негус [83], используя методику Ловлейса, Фрэзера и Сиза [84], и Олиник и Гордон [85] произвели прямые измерения давления пара вплоть до высоких концентраций. Кроме того, Джибсон и Адамс [1] измерили давление пара насыщенного раствора при 20,28°; поправка при пересчете на 25° невелика. Были проведены аналогичные измерения с растворами хлорида калия [84], хлорида бария [3] и серной кислоты [2, 86], а изопиестическое отношение каждого из этих электролитов относительно хлорида натрия было измерено настолько тщательно [5, 87], что измерение давления пара для этих электролитов может быть использовано для получения трех серий данных для давления пара (или осмотического коэффициента) хлорида натрия. Действительно, имеются две серии результатов для серной кислоты, полученные разными школами химиков, тогда как измерения с хлористым калием были сделаны при 20°. Необходимо специальное определение изопиестического отношения хлоридов натрия и калия при этой температуре и небольшая поправка при пересчете давления пара растворов хлорида натрия на интервал в 5°. В работе Харнеда и Кука, которые использовали амальгамную цепь, получены коэффициенты активности хлорида калия, и по э.д.с. этой цепи можно вычислить активность растворителя по методу, описанному на стр. 234—235. Комбинирование этих данных с изопиестическими приводит в результате к новой кривой давления пара для растворов хлорида натрия. Суммарный результат всех этих вычислений представлен на рис. 8.11 в виде зависимости ($\varphi - 0,07 m$) от моляльности, откуда можно получить осмо-

тические коэффициенты при округленных концентрациях. Коэффициенты активности получают путем обычных вычислений, и далее, поскольку изопиестическое отношение хлоридов калия и натрия хорошо известно, получаются осмотические коэффициенты и коэффициенты активности для хлорида калия, опять же в результате довольно простого вычисления. В приложении 8.3 мы приводим значения ряда величин для активности воды, осмотического коэффициента, коэффициента активности и относительного моляльного понижения давления пара для этих двух солей, которые, по нашему мнению,

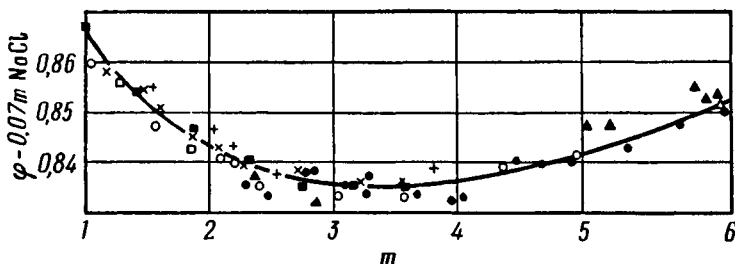


Рис. 8.11. Функция для осмотических коэффициентов хлористого натрия при 25°.

○ — Негус — хлористый натрий; ● — Олиник и Гордон — хлористый натрий; × — Ловлейс, Фрэйзер и Сиз — хлористый калий; ■ — Харнед и Кук — хлористый калий; □ — Бехтольд и Ньютон — хлористый барий; △ — Джибсон и Адамс — хлористый натрий; + — Гролмен и Фрэйзер — серная кислота; ▲ — Шенкман и Гордон — серная кислота.

наиболее надежны. Эти данные подтверждаются недавними измерениями [88] динамическим методом при 30° для хлорида калия в области концентраций 0,7—4 м и хлорида натрия в области 3,7—5 м. Эти данные после небольшой поправки при пересчете на температуру 25° показывают среднее отклонение от величин, приводимых в приложении 8.3, только на 0,0008 ϕ . Кроме того, была измерена [89] активность воды в растворах хлорида калия методом, в котором пар чистого растворителя отделялся от раствора при 25° чувствительным сильфоном, и температуру растворителя понижали до тех пор, пока не выравнялись давления пара раствора и растворителя. Особенно важны эти результаты для более концентрированных растворов. Они согласуются с данными приложения 8.3 в пределах 0,0010 в ϕ .

Активность воды в растворах серной кислоты

Как мы уже отмечали, серная кислота может быть наиболее удобным стандартным электролитом для изопиестического метода благодаря чистоте, легкости анализа и широ-

кому интервалу активности воды в ее растворах. Однако существенным недостатком является необходимость работы с платиновыми чашками. К сожалению, вопрос о давлении пара растворов серной кислоты все еще окончательно не решен. Харнед и Хеймер [11] использовали две цепи, каждая из которых дает коэффициенты активности кислоты и может быть использована для получения активности воды с применением одной из форм уравнения Гиббса — Дюгема. Одна из этих цепей, содержащая водородный электрод и электрод из двуокиси и сульфата свинца, может быть использована до концентраций 7 м, в то время как другая, с водородным и сернокислым закисно-ртутным электродом, дает хорошие результаты до 17 м. В пределах области концентраций, общей для обеих цепей, наблюдалось очень хорошее совпадение результатов по активностям воды, полученным по данным для этих цепей.

Наибольшее расхождение имеет место для 7 м растворов, когда значения a_w равны соответственно 0,5453 и 0,5458; при других концентрациях совпадение еще лучше. Прямые измерения давления пара, произведенные Шенкманом и Гордоном [2], дают величины, несколько отличные: например, было найдено, что a_w при концентрации 7 м равна 0,5497. Результаты давления пара согласуются с данными по э. д. с. при концентрациях 2 и 3 м, завышены при концентрациях от 3 до 8 м и занижены при концентрациях выше 8 м. Выраженные в единицах a_w , эти разности могут показаться очень большими, но не следует придавать этому значение; эти расхождения соответствуют разнице в э. д. с. цепей, исследованных Харнедом и Хеймером, всего в 1—2 мв. Поскольку не имело смысла просто повторять эту, несомненно, очень тщательно выполненную работу, Стокс [9] разработал метод с длинным названием «битермическое уравнивание через паровую фазу», который уже обсуждался выше. Серная кислота вызывала коррозию прибора, поэтому Стокс измерил давление пара растворов гидроокиси натрия в интервале концентраций от 5 до 14 м, а также сделал несколько измерений с растворами хлорида натрия и хлорида кальция. Последние соли ценны в том отношении, что позволяют показать надежность метода. Значение $a_w = 0,7464$ для 3,033 м раствора хлорида кальция хорошо сравнимо с $a_w = 0,7458$, полученным динамическим методом Бехтольдом и Ньютоном [3]. Таким образом, результаты Стокса для давления пара растворов гидроокиси натрия следует рассматривать как достаточно надежные, и, тщательно измерив изопиестическое отношение для серной кислоты и гидроокиси натрия, мы получаем несколько величин для

серной кислоты. Интервал концентрации 5—14 м для едкого натра эквивалентен в смысле давления пара над растворами интервалу 4—11,5 м для серной кислоты, и на протяжении этого интервала можно сравнить результаты с работой Шенкмана и Гордона. Поскольку результаты Стокса оказываются примерно на 0,0008 единиц a_w выше результатов Шенкмана и Гордона, а эта разность лишь примерно вдвое превышает воспроизводимость опытов той или иной серии, то они являются существенным подтверждением данных Шенкмана и Гордона. Стокс пришел к заключению, что «наилучшие» величины для серной кислоты, по-видимому, нужно вычислять из изопиестических отношений хлорид натрия — серная кислота вплоть до 3 м кислоты. Между 3 и 11,5 м выбор между его собственными результатами и данными Шенкмана и Гордона затруднителен (хотя разница незначительна с точки зрения вероятности экспериментальной ошибки того или другого метода), но он предпочитает свои собственные результаты, поскольку они дают до некоторой степени более плавную кривую давления пара. Выше 11,5 м мы, конечно, полностью полагаемся на работу Шенкмана и Гордона, так как имеется хорошее согласие результатов в той области, где возможно сравнение. Дальнейшие измерения были сделаны [90] с растворами концентрации 24 м и выше методом, аналогичным методу Стокса [9], за исключением того, что чистый растворитель при более низкой температуре заменяли раствором серной кислоты, более разбавленным, чем раствор, находящийся с ним в равновесии при 25°. Эти данные для серной кислоты собраны в приложении 8.4. Они недавно были подтверждены [91] прямыми измерениями давления пара при 13,88; 18,51 и 27,74 м, которые дают $a_w = 0,2016$ (0,2016); 0,0993 (0,0996) и 0,0260 (0,0258) соответственно, причем величины в скобках были интерполированы по данным, приведенным в приложении 8.4.

Осмотический коэффициент и коэффициент активности хлорида кальция

Эти значения зависят от изопиестических измерений относительно растворов хлорида натрия и серной кислоты [92]. Они подтверждаются при концентрации 0,1 м осмотическим коэффициентом и коэффициентом активности, полученными Мак-Леодом и Гордоном [70], и данными при 3,033 м, упомянутыми выше. Приложение 8.5 содержит данные для этой соли.

Осмотический коэффициент и коэффициент активности сахарозы

Изопиестическое отношение этого вещества относительно как хлорида натрия, так и хлорида калия было измерено неоднократно [5, 93], так что осмотический коэффициент и коэффициент активности сахарозы могут быть вычислены (см. приложение 8.6).

Общее рассмотрение коэффициентов активности электролитов

Приложение 8.10 содержит обширные данные для осмотического коэффициента и коэффициента активности электролитов при 25° для концентраций 0,1 м и выше. На рис. 8.12

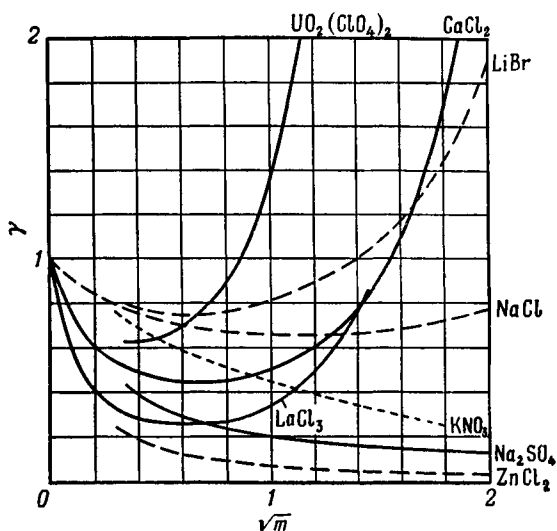


Рис. 8.12. Изменение с концентрацией коэффициента активности некоторых электролитов при 25° .

приведено изменение коэффициентов активности с концентрацией для некоторых электролитов.

Теперь можно сделать несколько замечаний относительно поведения коэффициентов активности при изменении концентрации.

1. В разбавленных растворах коэффициент активности уменьшается с ростом концентрации. Для многих, но не для

всех электролитов кривая зависимости коэффициента активности от концентрации имеет минимум, и при более высоких концентрациях коэффициент активности может достигать очень высоких величин. Найдено, что самое высокое значение коэффициента активности имеет перхлорат уранила, а именно $\gamma = 1457$ при 5,5 м. Самое низкое значение коэффициента активности найдено у иодистого кадмия, а именно $\gamma = 0,0168$ при 2,5 м. В общем мы можем установить существование трех типов зависимости: коэффициент активности достигает очень высоких значений, которые будут обсуждаться в следующей главе как доказательство существования сильной гидратации ионов; умеренно низкие значения коэффициента активности, которые объясняются образованием ионных пар по Бьерруму; очень низкие значения коэффициента активности, обусловленные образованием комплексных ионов.

2. Электролиты с многовалентными катионами обычно имеют гораздо более высокий коэффициент активности, чем электролиты аналогичного типа валентности, содержащие многовалентный анион. Очень контрастной парой в этом отношении является хлористый лантан и феррицианид калия. Это можно объяснить сильной гидратацией катионов и отсутствием гидратации больших поливалентных анионов.

3. Порядок расположения кривых коэффициента активности следующий: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ для хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов, хлоратов и перхлоратов. Порядок изменяется на обратный для гидроокисей, формиатов и ацетатов.

4. Порядок расположения кривых для галогенидов лития, натрия и калия следующий. $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$. Обратный порядок — для галогенидов рубидия и цезия.

5. Калиевые соли оксикислот, такие, как нитраты, хлораты и перхлораты, имеют низкие значения коэффициента активности и, вероятно, образуют ионные пары. В противоположность им, перхлораты двухвалентных металлов имеют очень высокие коэффициенты активности.

В приложении 8.11 содержатся значения концентрации растворов (выраженные в моляльностях и весовых процентах) серной кислоты, хлорида кальция и гидроокиси натрия, в которых активности воды имеют округленные значения [94]. В приложении даны также значения активности воды ряда насыщенных растворов, которые могут быть использованы для создания камер с определенной влажностью.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gibson R. E., Adams L. H., J. Am. chem. Soc., **55**, 2679 (1933).
- 2 Shankman S., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **61**, 2370 (1939).
- 3 Bechtold M. F., Newton R. F., J. Am. chem. Soc., **62**, 1390 (1940).
- 4 Bousfield W. R., Trans. Faraday Soc., **13**, 401 (1918).
- 5 Sinclair D. A., J. phys. Chem., **37**, 495 (1933); Robinson R. A., Sinclair D. A., J. Am. chem. Soc., **56**, 1830 (1934); Scatchard G., Hamer W. J., Wood S. E., J. Am. chem. Soc., **60**, 3061 (1938).
- 6 Stokes R. H., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **37**, 419 (1941).
- 6a Morton J. E., Campbell A. D., Ma T. S., Analyst, **78**, 722 (1953).
- 7 Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **65**, 221 (1943).
- 8 Randall M., White A. M., J. Am. chem. Soc., **48**, 2514 (1926).
- 8a Guggenheim E. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **54**, 1646 (1958).
- 9 Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **69**, 1291 (1947).
- 10 Stokes R. H., N. Z. J. Sci. Tech., **27**, 75 (1945).
11. Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. chem. Soc., **57**, 27 (1935).
- 11a Dorsey N. E., «Properties of ordinary water-substance», p. 562, Reinhold Publishing Corp., New York (1940); Giauque W. F., Stout J. W., J. Am. chem. Soc., **58**, 1144 (1936); Osborn N. S., Stimson H. F., Ginnings D. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **23**, 197 (1939).
- 11b* Lemis G. N., Randall M., «Thermodynamics», McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1923).
- 12 Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., **55**, 4355 (1933).
- 13 Guggenheim E. A., Turgeon J. C., Trans. Faraday Soc., **51**, 747 (1955).
- 14 Харнед Г., Оуэн Б., «Физическая химия растворов электролитов», ИЛ, М., 1952, стр. 118.
15. Smith R. P., J. Am. chem. Soc., **61**, 497 (1939).
16. Hills G. J., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 318 (1951).
17. Hitchcock D. I., J. Am. chem. Soc., **50**, 2076 (1928).
18. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **54**, 1350 (1932); **55**, 2179 (1933); Bates R. G., Bower V. E., J. Res. nat. Bur. Stand., **53**, 283 (1954).
19. Åkerlöf C., Teare J. W., J. Am. chem. Soc., **59**, 1855 (1937).
20. Keston A. S., J. Am. chem. Soc., **57**, 1671 (1935).
21. Harned H. S., Keston A. S., Donelson J. G., J. Am. chem. Soc., **58**, 989 (1936).

* Есть русский перевод: Льюис, Рендалл, «Химическая термодинамика», Химтеорет, Л., 1936 — *Прим. перев.*

- 22 Owen B B, Foering L, J. Am chem. Soc, **58**, 1575 (1936).
- 23 Owen B B, J. Am chem. Soc., **57**, 1526 (1935).
- 24 Harned H S., J. Am chem. Soc, **51**, 416 (1929).
- 25 Harned H S, Douglas S M, J. Am chem Soc, **48**, 3095 (1926).
- 26 Harned H S., Schupp O E, J Am chem Soc., **52**, 3886 (1930).
- 27 Harned H S, Nims L. F, J Am chem Soc., **54**, 423 (1932).
- 28 Harned H S., Cook M A, J Am chem Soc., **59**, 1290 (1937)
- 29 Harned H S, Crawford C C, J. Am chem Soc, **59**, 1903 (1937)
- 30 Harned H S, Swindells F. E, J. Am chem. Soc, **48**, 126 (1926).
- 31 Harned H S., J Amer chem Soc, **47**, 676 (1925); Harned H. S., Hecker J. C., J. Am. chem. Soc, **55**, 4838 (1933); Åkerlöf G, Kegeles G., J Am. chem Soc, **62**, 620 (1940)
- 32 Harned H S, Cook M. A, J. Am chem. Soc, **59**, 496 (1937).
- 33 Åkerlöf G., Bender P, J. Am chem. Soc, **70**, 2366 (1948); см. также Stokes R H., J. Am chem Soc, **67**, 1686 (1945)
- 34 Hattox E M, De Vries T, J Am chem. Soc., **58**, 2126 (1936).
- 35 Bray U B, J. Am. chem. Soc, **49**, 2372 (1927).
- 36 LaMer V K, Parks W. G, J Am. chem Soc, **53**, 2040 (1931).
- 37 Scatchard G, Tefft R F, J. Am chem Soc., **52**, 2272 (1930); Robinson R. A., Stokes R H., Trans Faraday Soc, **36**, 740 (1940); Parton H N, Mitchell J W, Trans Faraday Soc, **35**, 758 (1939); Stokes R. H, Stokes J M, Trans Faraday Soc, **41**, 688 (1945); Bates R G, Vosburgh W C, J Am chem. Soc., **59**, 1583 (1937); Bates R G, J. Am. chem Soc, **60**, 2983 (1938); **61**, 308 (1939); Harned H S, Fitzgerald M. E., J. Am. chem Soc, **58**, 2624 (1936).
- 38 Tippetts E A, Newton R. F, J Am chem Soc, **56**, 1675 (1934).
- 39 Harned H. S, Mason C M, J Am. chem Soc, **54**, 1439 (1932).
- 40 Lucasse W W, J. Am chem. Soc, **47**, 743 (1925)
- 41 Harned H. S, Hecker J C, J. Am. chem Soc, **56**, 650 (1934).
- 42 Åkerlöf G., J. Am chem. Soc, **48**, 1160 (1926).
- 43 Stokes W. J., J. Am. chem Soc, **57**, 9 (1935).
- 44 Stokes R H., J. Am chem Soc, **67**, 1686 (1945).
- 45 Harned H S, Morrison J. O, Walker F, Donelson J G, Calmon C, J Am chem. Soc, **61**, 49 (1939); В этой статье суммированы результаты и приведена полная библиография более ранних работ.
- 46 Nonhebel G, Hartley H, Phil Mag, **50**, 729 (1925); Koskikallio J, Suomen Kem, **30b**, 38, 43, 111 (1957).
- 47 Austin J M., Hunt A. H, Johnson F. A, Parton H N, частное сообщение; Oiwa I. T, J phys Chem, **60**, 754 (1956).
- 48 Woolcock J W, Hartley H, Phil Mag, **5** (1928); Danner P S, J Am chem Soc, **44**, 2832 (1922), Taniguchi H, Janz G J, J. phys. Chem, **61**, 688 (1957).

49. Harned H. S., Fleysher M. H., *J. phys. Chem.*, **47**, 82 (1925).
50. Lucasse W. W., *J. phys. Chem.*, **121**, 254 (1926).
51. Mukherjee L. M., *J. Am. chem. Soc.*, **79**, 4040 (1957).
52. Harned H. S., Thomas H. C., *J. Am. chem. Soc.*, **57**, 1666 (1935); **58**, 761 (1936).
53. Harned H. S., Calmon C., *J. Am. chem. Soc.*, **61**, 1491 (1939); Patterson A., Felsing W. A., *J. Am. chem. Soc.*, **64**, 1478 (1942).
- 53a. Harned H. S., Allen D. S., *J. phys. Chem.*, **58**, 191 (1954).
54. Claussen B. H., French C. M., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 708 (1955).
- 54a. Moore R. L., Felsing W. A., *J. Am. chem. Soc.*, **69**, 1076 (1947).
55. Peakins D., French C. M., *J. chem. Soc.*, 3168 (1956).
- 55a. Harned H. S., Nestler F. H. M., *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 665 (1946); Knight S. B., Crockford H. D., James F. W., *J. phys. Chem.*, **57**, 463 (1953).
56. Knight S. B., Masi J. F., Roesel D., *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 661 (1946).
- 56a. Claussen B. H., French C. M., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1124 (1955).
57. Williams J. P., Knight S. B., Crockford H. D., *J. Am. chem. Soc.*, **72**, 1277 (1950).
- 57a. Crockford H. D., Sakhnovsky A. A., *J. Am. chem. Soc.*, **73**, 4177 (1951).
58. Scatchard G., *J. Am. chem. Soc.*, **48**, 2026 (1926).
59. Covington A. K., Prue J. E., *J. chem. Soc.*, 3696, 3701 (1955), 1567, 1930 (1957).
60. Bacarella A. L., Grunwald E., Marshall H. P., Purlee E. L., *J. org. Chem.*, **20**, 747 (1955); *J. phys. Chem.*, **62**, 856 (1958).
61. Carmody W. R., *J. Am. chem. Soc.*, **51**, 2901 (1929); **54**, 188 (1932); подробный обзор по хлоросеребряным электродам дан в работе Janz G. J., Taniguchi H., *Chem. Rev.*, **53**, 397 (1953).
62. Brown A. S., *J. Am. chem. Soc.*, **56**, 646 (1934).
63. Güntelberg E., *Z. phys. Chem.*, **123**, 199 (1926).
64. Harned H. S., Morrison J. O., *Amer. J. Sci.*, **33**, 161 (1937).
65. Hills G. J., Ives D. J. G., *J. chem. Soc.*, 311 (1951).
66. Brown A. S., MacInnes D. A., *J. Am. chem. Soc.*, **57**, 1356 (1935).
67. Hornibrook W. J., Janz G. J., Gordon A. R., *J. Am. chem. Soc.*, **64**, 513 (1942).
68. Janz G. J., Gordon A. R., *J. Am. chem. Soc.*, **65**, 218 (1943).
69. Shedlovsky T., MacInnes D. A., *J. Am. chem. Soc.*, **58**, 1970 (1936); **59**, 503 (1937); **61**, 200 (1939); Shedlovsky T., *J. Am. chem. Soc.*, **72**, 3680 (1950).
70. McLeod H. G., Gordon A. R., *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 58 (1946).

71. Spedding F. H., Porter P. E., Wright J. M., J. Am. chem. Soc., **74**, 2781 (1952); Spedding F. H., Yaffe I. S., J. Am. chem. Soc., **74**, 4751 (1952).
72. Earl of Berkeley, Hartley E. G. J., Burton C. V., Phil. Trans., **209**, 177 (1909); **218**, 295 (1919).
73. Williamson A. T., Proc. Roy. Soc., **195A**, 97 (1948).
74. Bronsted J. N., LaMer V. K., J. Am. chem. Soc., **46**, 555 (1924).
75. Bates S. J., Kirschman H. D., J. Am. chem. Soc., **41**, 1991 (1919).
76. Glueckauf E., McKay H. A. C., Mathieson A. R., J. chem. Soc., 299 (1949).
77. Pedersen K. O., Z. phys. Chem., **170A**, 41 (1934); Svedberg T., Pedersen K. O., «The Ultracentrifuge», p. 53, Oxford University Press (1940); Drucker C., Z. phys. Chem., **180A**, 359 (1937).
78. Johnson J. S., Kraus K. A., Young T. F., J. Am. chem. Soc., **76**, 1436 (1954); J. chem. Phys., **22**, 878 (1954).
79. Robinson R. A., Harned H. S., Chem. Rev., **28**, 419 (1941).
80. Longworth L. G., J. Am. chem. Soc., **54**, 2741 (1932).
81. Allgood R. W., Gordon A. R., J. chem. Phys., **10**, 124 (1942).
82. Harned H. S., Cook M. A., J. Am. chem. Soc., **61**, 495 (1939).
83. Negus S. S., Thesis Johns Hopkins University (1922).
84. Lovelace B. F., Frazer J. C. W., Sease V. B., J. Am. chem. Soc., **43**, 102 (1921).
85. Olynyk P., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., **65**, 224 (1943).
86. Grollman A., Frazer J. C. W., J. Am. chem. Soc., **47**, 712 (1925).
87. Robinson R. A., Proc. Roy. Soc., N. Z., **75**, 203 (1945).
88. Smith H. A., Combs R. L., Googin J. M., J. phys. Chem., **58**, 937 (1954).
89. Brown O. L. I., Delaney C. L., J. phys. Chem., **58**, 255 (1954); Robinson R. A., J. phys. Chem., **60**, 501 (1956).
90. Glueckauf E., Kitts G. P., Trans. Faraday Soc., **52**, 1074 (1956).
91. Hornung E. W., Giaque W. F., J. Am. chem. Soc., **77**, 2744 (1955).
92. Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **41**, 637 (1945).
93. Robinson R. A., Smith P. K., Smith E. R. B., Trans. Faraday Soc., **38**, 63 (1942).
94. Stokes R. H., Robinson R. A., Ind. Eng. Chem., **41**, 2013 (1949).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИСТОЛКОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Основная трудность термодинамической теории растворов состоит в отыскании неидеальной части химического потенциала каждого компонента как функции состава, температуры, диэлектрической постоянной и других возможных переменных. Если эта функция известна, вычисление коллигативных и термических свойств растворов не представляет труда. Обычно оказывается более удобным пользоваться не химическим потенциалом, а коэффициентом активности растворенного вещества. Тогда задача состоит в нахождении теоретического выражения для коэффициента активности.

Особенности коэффициентов активности электролитов легче всего понять, сравнивая их с коэффициентами активности неэлектролитов. На рис. 9.1 отложен логарифм рационального коэффициента активности как функция мольной доли для случая водного раствора трех простых неэлектролитов. Из рисунка видно, что коэффициент активности может как возрастать, так и убывать с концентрацией. Однако в обоих случаях $\lg f_B$ стремится к нулю по линейному закону, т. е.

$$\frac{\partial \lg f_B}{\partial N_B} \rightarrow \text{const} \quad \text{при} \quad N_B \rightarrow 0.$$

Из уравнения Гиббса — Дюгема для неэлектролитов имеем

$$N_A \frac{\partial \bar{G}_A}{\partial N_B} = -N_B \frac{\partial \bar{G}_B}{\partial N_B}. \quad (9.1)$$

Подставляя коэффициенты активности и учитывая, что $N_A + N_B = 1$, получаем

$$\frac{\partial \ln f_A}{\partial N_B} / \frac{\partial \ln f_B}{\partial N_B} = - \frac{N_B}{1 - N_B},$$

откуда следует, что при $N_B \rightarrow 0$ либо

$$\frac{\partial \ln f_A}{\partial N_B} \rightarrow 0, \quad \text{либо} \quad \frac{\partial \ln f_B}{\partial N_B} \rightarrow -\infty.$$

Как показал Гуггенгейм [1], из статистической теории следует, что в растворах, в которых наблюдается второе предельное соотношение, должны существовать силы дальнего действия между частицами растворенного вещества. Силы взаимодействия между частицами неэлектролитов являются

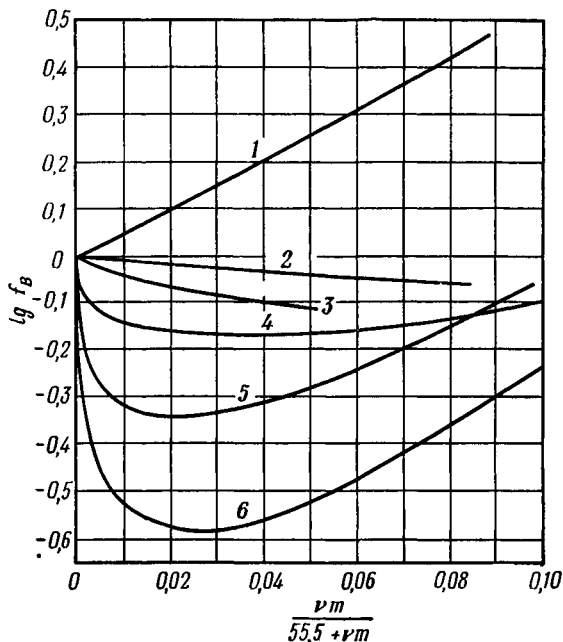


Рис. 9.1. Сравнение коэффициентов активности электролитов и неэлектролитов как функций концентрации.

1 — сахара; 2 — гликольамид; 3 — глицин; 4 — NaCl; 5 — CaCl₂; 6 — LaCl₃.

короткодействующими, так что к ним применимо первое предельное соотношение. Следовательно, если представить $\ln f_A$ для неэлектролита в виде ряда по степеням N_B

$$\ln f_A = A_1 N_B^2 + A_2 N_B^3 + \dots,$$

то в нем не будет членов более низкой степени, чем вторая степень N_B . В этом случае логарифм коэффициента активности растворенного вещества f_B в соответствии с уравнением (9.1) должен быть представлен таким степенным рядом, который начинается с первой степени N_B . Следовательно, кривая $\lg f_B$ как функция N_B в весьма разбавленных растворах

близка к прямой, что действительно имеет место для трех неэлектролитов, кривые для которых приведены на рис. 9.1, сахарозы, гликолямида и глицина. Однако если бы в растворе существовали дальнедействующие силы, свойства его были бы иными. Можно ожидать, что в растворе электролита наряду с короткодействующими силами Ван-дер-Ваальса, силами ион-дипольного взаимодействия и другими будет проявляться наличие дальнедействующих сил притяжения и отталкивания, которые следуют закону обратного квадрата. Если $\ln f_B$ представить в виде ряда

$$\ln f_B = aN_B^n + bN_B + cN_B^2 + \dots,$$

где n заключено между нулем и единицей, то выражение $\partial \ln f_B / \partial N_B$ должно стремиться к бесконечности при $N_B \rightarrow 0$. Именно это и наблюдается на опыте.

На рис. 9.1 приведены кривые зависимости коэффициентов активности трех электролитов различной валентности от концентрации. По оси абсцисс отложена «молярная доля» электролита, вычисленная по общему числу растворенных ионов.

Например, $N_B = \frac{3m}{55,5 + 3m}$ для хлорида кальция с молярностью m . Это определение представляется наиболее удобным для сравнения с неэлектролитами, хотя оно не совпадает с определением (2.21). Кривые для электролитов при приближении концентрации к нулю характеризуются производными, которые бесконечно велики по величине и отрицательны по знаку. Это является следствием существования дальнедействующих сил. При более высоких концентрациях кривые могут либо сглаживаться, а затем становиться возрастающими примерно по линейному закону, либо оставаться убывающими. В этой области начинает существенно проявляться влияние короткодействующих сил, которые при еще более высоких концентрациях приобретают решающую роль.

Если первый член в разложении $\lg f_B$ пропорционален концентрации в дробной степени, то можно ожидать, что при небольших концентрациях $\lg f_B$ будет приблизительно линейно по концентрации в этой дробной степени. На рис. 9.2 приведены кривые зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ для хлорида натрия от m , $m^{1/2}$, $m^{1/3}$. Из рисунка следует, что при выборе $m^{1/2}$ в качестве оси абсцисс наклон кривой приближается к постоянной весьма удовлетворительно, хотя при выборе в качестве оси абсцисс $m^{1/3}$ в экспериментально изученной области наклон также почти постоянен. Легко объяснить, почему можно ожидать линейности в последнем случае. Представим себе, что раство-

ренное вещество образует в растворе правильную ионную решетку. Электрическую потенциальную энергию такой решетки можно вычислить так же, как это делается в кристаллах: подставить в знаменатель выражения для кулоновской энергии кристалла диэлектрическую постоянную (в предельном случае — диэлектрическую постоянную чистого растворителя). Эта энергия обратно пропорциональна расстоянию между ближайшими ионами и, следовательно, прямо пропорциональна $c^{1/3}$ или, для разбавленных растворов, пропорциональна $m^{1/3}$, где c измеряется в молях на литр, а m — моляльность. Действительно, если отождествить эту электрическую

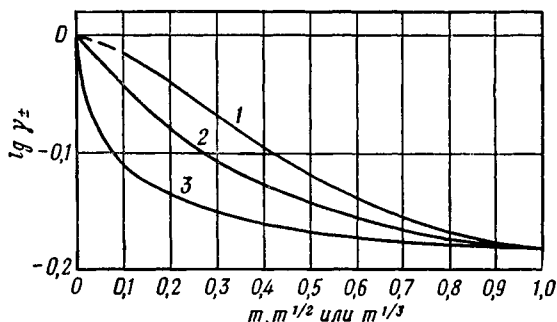


Рис. 9.2. Коэффициент активности хлорида натрия как функция моляльности, взятой в различных степенях.

$$1 - \gamma_{\text{NaCl}}/m^{1/3}; \quad 2 - \gamma_{\text{NaCl}}/m^{1/2}, \quad 3 - \gamma_{\text{NaCl}}/m$$

потенциальную энергию с $2RT \ln \gamma_{\pm}$ и воспользоваться постоянной Маделунга для решетки хлорида натрия, можно получить формулу

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,29c^{1/3},$$

в случае когда растворителем служит вода. Наклон самой верхней кривой на рис. 9.2 в интервале 0,001—0,05 m составляет $-0,26$. Подобные расчеты для хлорида кальция также приводят к наклону кривой зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от $c^{1/3}$, находящемуся в очень хорошем согласии с наблюдаемым при умеренных разбавлениях.

Такая решеточная модель, очевидно, несовершенна, так как она не учитывает тепловых возмущений решетки. Действительно, в этой модели предполагается, что действующие между ионами силы столь велики, что они могут стабилизировать регулярную структуру. Если это так, то трудно объяс-

нить, почему ионы в растворе не притягиваются один к другому и не образуют кристаллов. Очевидно, при достаточно высоких разбавлениях энергия межионного взаимодействия становится меньше kT ; в этой области концентраций уже применима теория Дебая — Хюккеля [2], учитывающая броуновское движение наряду с межионным взаимодействием. Более того, как будет показано, из этой теории следует, что наклон кривой зависимости $\lg f_{\pm}$ от *корня квадратного* из концентрации становится постоянным при очень больших разбавлениях и количественно согласуется с наблюдаемыми значениями предельного наклона.

Полный теоретический расчет термодинамических свойств растворов электролитов следует проводить с учетом как дальнедействующих межионных сил, так и короткодействующих сил между ионами и молекулами растворителя. Эта задача чрезвычайно трудна. Интуитивно ясно из качественных соображений, что суммарный эффект межионных притяжений и отталкиваний сводится к уменьшению свободной энергии растворенного вещества по сравнению со свободной энергией системы незаряженных частиц и к соответствующему уменьшению коэффициента активности; в то же время силы взаимодействия между ионами и диполями частиц растворителя стремятся удержать растворитель в растворе, что приводит к уменьшению давления пара растворителя по сравнению с давлением пара идеального раствора и к соответствующему росту коэффициента активности растворенного вещества. Эффекты увеличения и уменьшения коэффициентов активности, как показывает форма кривых рис. 9.1, часто сравнимы по величине. При концентрациях порядка одномольальной, однако, зависимость эффектов короткодействия от концентрации приблизительно линейна, в то время как эффекты, связанные с межионным взаимодействием, приблизительно линейны в зависимости от *корня квадратного* из концентрации. Следовательно, должна существовать область, в которой неидеальность растворов обусловлена главным образом межионными взаимодействиями. Можно ожидать, что в $0,001$ *м* растворах эффекты дальнедействия будут превосходить эффекты короткодействующих сил в отношении порядка $\sqrt{1000}$ раз. Такой численный коэффициент означает, что при концентрациях, меньших данной, влиянием сил короткодействия можно пренебречь с точностью до ошибок опыта. Следовательно, теории, построенные с учетом *лишь* межионных дальнедействующих сил, можно точно проверять по опытным данным для весьма разбавленных растворов. Хотя в этой области концентраций трудно получить точные данные для

термодинамических величин, существует ряд электролитов, для которых были проведены надежные эксперименты. Теперь мы рассмотрим применения теории межсионного взаимодействия к термодинамике разбавленных растворов электролитов.

Вклад межсионных взаимодействий в свободную энергию

Потенциал ψ_j на расстоянии r от выделенного иона j определяется формулой

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

Потенциал *изолированного* иона валентности z_j в среде с диэлектрической постоянной ϵ на расстоянии r имеет вид

$$\psi_j'' = \frac{z_j e}{\epsilon r}, \quad (9.2)$$

На основании принципа аддитивности электрических полей полный потенциал в точке r , определяемый из (4.13), можно рассматривать как сумму потенциала одного центрального иона ψ_j'' и потенциала всех остальных ионов ψ_j' :

$$\psi_j = \psi_j' + \psi_j''.$$

Из (9.2) и (4.13) получаем

$$\psi_j' = \frac{z_j e}{\epsilon r} \left[\frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} e^{-\chi r} - 1 \right]. \quad (9.3)$$

Это уравнение справедливо при всех $r > a$, т. е. в области применимости уравнения (4.13). В область $r < a$ не могут проникнуть другие ионы; поэтому потенциал сферически симметричного распределения остальных ионов при $r < a$ постояен и равен значению потенциала при $r = a$. Последний, согласно (9.3), имеет вид

$$\psi_j' = \frac{-z_j e}{\epsilon} \cdot \frac{\chi}{1 + \chi a}. \quad (9.4)$$

Таким образом, влияние суммарного поля остальных ионов на потенциал центрального иона таково, как если бы остальные ионы были распределены по сферической поверхности радиуса $(a + 1/\chi)$. Результирующий заряд этой поверхности, конечно, должен быть равен и противоположен по знаку заряду центрального иона. Величину χ иногда называют «обратной толщиной ионной атмосферы». Следует отметить, что это определение точно только в том случае, если «толщина

атмосферы» измеряется от $r = a$. В весьма разбавленных растворах, где величина $1/\kappa$ велика по сравнению с a , это замечание несущественно. Однако в 1 м водном растворе 1-1-электролита величина $1/\kappa$ составляет приблизительно 3 Å, т. е. $1/\kappa$ оказывается меньше расстояния наибольшего сближения двух ионов. Применение теории Дебая — Хюккеля к концентрированным растворам иногда подвергают критике на том основании, что $1/\kappa$ становится меньше радиуса иона. Говорят, что модель становится неприменимой, так как «ионная атмосфера» оказывается внутри «иона». Из уравнения (9.4) следует, что это не имеет места, так как «ионная атмосфера» всегда лежит вне сферы $r = a$.

Таким образом, электрическая энергия центрального иона уменьшается на величину, равную произведению его заряда $z_j e$ на потенциал (9.4), что является результатом его взаимодействия с окружающими ионами. Если бы мы применили это рассуждение к каждому иону в растворе, то каждый ион оказался бы учтенным дважды: один раз в качестве центрального, а другой раз в качестве элемента ионной атмосферы других ионов. Следовательно, изменение электрической энергии ΔG_j иона j благодаря взаимодействию с остальными ионами равно

$$\Delta G_j = - \frac{z_j^2 e^2}{2\epsilon} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (9.5)$$

Этот же результат получается при проведении воображаемого процесса заряжения, при котором распределение ионов поддерживается постоянным, а их заряды одновременно и постепенно повышаются от нуля до их реальной величины. Наконец, можно получить эту формулу из теоремы электростатики, согласно которой взаимная энергия системы зарядов равна полусумме произведений заряда каждого иона на потенциал всех остальных ионов.

Если для ρ_j , как при выводе (4.13), используется линеаризованное уравнение (4.8), то другие гипотетические процессы заряжения, предложенные Дебаем и Гюнтельбергом [4], приводят к той же формуле для ΔG_j ; однако это перестает быть справедливым, если для ρ_j используется нелинейное выражение (4.6).

Формула Дебая — Хюккеля для коэффициента активности

Вклад электрических взаимодействий с другими ионами в свободную энергию данного j -го иона дается уравнением (9.5); следовательно, соответствующая величина для одного

моля ионов j равна

$$\Delta \bar{G}_j \text{ (эл)} = - \frac{z_j^2 e^2 N}{2\epsilon} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (9.6)$$

При выводе этой формулы j -й ион рассматривался как сфера диаметра a . Если предположить, что в отсутствие межионных сил раствор ведет себя как идеальный, то парциальная свободная энергия одного моля ионов j может быть записана в виде

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j \text{ (идеальн.)} + \Delta \bar{G}_j \text{ (эл)}$$

или

$$\bar{G}_j^0 + RT \ln f_j + RT \ln N_j = \bar{G}_j^0 + RT \ln N_j + \Delta \bar{G}_j \text{ (эл)},$$

где N_j — мольная доля, f_j — рациональный коэффициент активности ионов j ; а G_j^0 относится к гипотетическому стандартному состоянию. Отсюда имеем

$$\ln f_j = \frac{\Delta \bar{G}_j \text{ (эл)}}{RT} = - \frac{z_j^2 e^2}{2\epsilon kT} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a}.$$

Это соотношение определяет величину коэффициента активности индивидуального иона j , которая не может быть измерена экспериментально. Средний рациональный коэффициент активности f_{\pm} электролита, диссоциирующего на ν_1 катионов валентности z_1 и ν_2 анионов валентности z_2 , определяется формулой (см. стр. 46)

$$\ln f_{\pm} = - \frac{e^2}{2\epsilon kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \left(\frac{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}{\nu_1 + \nu_2} \right).$$

Исключая κ , согласно соотношению $\nu_1 z_1 = -\nu_2 z_2$, получаем

$$\ln f_{\pm} = - \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\epsilon kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}.$$

Подставляя вместо κ его определение: $\kappa = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{I}$, можно переписать предыдущее уравнение в следующей форме:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}. \quad (9.7)$$

Постоянные A и B зависят от абсолютной температуры и диэлектрической постоянной растворителя согласно соотношениям

$$A = \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \cdot \frac{e^3}{2,303k^{3/2}} \cdot \frac{1}{(\epsilon T)^{1/2}} = \\ = \frac{1,8246 \times 10^8}{(\epsilon T)^{3/2}} \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot (\text{град. К})^{1/2} \quad (9.8)$$

$$B = \left(\frac{8\pi Ne^2}{1000k}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(\epsilon T)^{1/2}} = \frac{50,29 \times 10^8}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} (\text{град К})^{1/2}. \quad (9.9)$$

Значения A и B для воды при различных температурах [3] приведены в приложении 7.1.

Необходимо отметить, что $B\sqrt{I}$ совпадает с важнейшим параметром κ теории межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, приложение 7.1 и уравнение (9.9) найдут применение и в теории явлений переноса.

Предельный закон Дебая — Хюккеля

В уравнение (9.7), кроме функций температуры и концентрации, входит параметр a , определенный как «расстояние наибольшего сближения» ионов. Так как это расстояние *a priori* известно только по порядку величины, формула для коэффициента активности включает не только измеримые величины. Однако очевидно, что в случае весьма разбавленных растворов, которым соответствуют малые значения \sqrt{I} член $Ba\sqrt{I}$ становится пренебрежимо малым по сравнению с единицей и формула (9.7) приближенно приобретает вид:

$$\lg f_{\pm} = -A |z_1 z_2| \sqrt{I}. \quad (9.10)$$

Это и есть предельный закон Дебая — Хюккеля, согласно которому $\lg f_{\pm}$ как функция от корня квадратного из концентрации при высоких разбавлениях приближается к прямой линии. Не следует думать, что этот закон выполняется точно при концентрациях, обычно встречающихся в опытах, так как произведение (Ba) практически всегда оказывается порядка единицы. Даже в 0,001 м растворе 1-1-электролита коэффициент $(1+\kappa a)$ или $(1+B a \sqrt{I})$ составляет приблизительно 1,03. Соответственно отличие $-\lg f_{\pm}$, вычисленного по (9.7) от значения, полученного из предельного закона (9.10), составляет 3%. Тем не менее соотношение (9.10) чрезвычайно по-

лезно при изучении поведения коэффициентов активности в области высоких разбавлений.

Наблюдаемые коэффициенты активности большого числа водных растворов с весьма хорошей точностью описываются формулой (9.7), если параметру a придать физически приемлемое значение, не зависящее от концентрации. Это часто имеет место вплоть до значений ионной силы $I=0,1$, когда ионы в среднем отстоят не более чем на 20 Å. Следует ожидать, что при этом энергия их взаимодействия будет порядка kT . Таким образом, оказывается, что простая функция распределения, положенная в основу вывода уравнения (9.7), служит хорошим приближением.

Из вывода уравнения (9.7) следует, что числитель правой части, $-A|z_1z_2|\sqrt{I}$, описывает влияние дальнедействующих кулоновских сил, в то время как знаменатель $(1 + Ba\sqrt{I})$ вносит поправку на силы короткодействия, существующие между ионами. Силы короткодействия учитываются в самом грубом возможном приближении: ионы рассматриваются как недеформируемые шарики одинакового радиуса. В любом реальном растворе существуют взаимодействия, которые не могут быть описаны в рамках модели твердых шаров. К этой категории взаимодействий могут относиться как силы между ионами, так и силы между ионами и молекулами растворителя. Как уже отмечалось, все эти взаимодействия приводят к линейной зависимости $\lg f_{\pm}$ от концентрации. Мы учтем их чисто эмпирически, добавляя к (9.7) член, линейный по концентрации:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|z_1z_2|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI. \quad (9.11)$$

Постоянные a и b подбирают путем сравнения (9.11) с экспериментальными кривыми. Уравнения, подобные (9.11), широко используются для аналитического представления коэффициентов активности, особенно в случае неассоциированных 1-1-электролитов, где вплоть до одномолярной концентрации эти формулы обычно согласуются с опытом с точностью до ошибок эксперимента.

Для водных растворов Гюнтельберг [4] записывает уравнение (9.7) в более простой форме

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|z_1z_2|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (9.12)$$

эквивалентной предположению: $a=3,04$ Å для всех электролитов при 25°. Хотя это уравнение не содержит произвольных

постоянных, оно очень хорошо описывает поведение большого числа электролитов вплоть до $I=0,1$. Уравнение (9.12), несомненно, более совершенно, чем предельный закон (9.10). Однако это уравнение можно значительно улучшить, добавляя линейный по концентрации член:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI. \quad (9.13)$$

В этом уравнении, предложенном Гуггенгеймом [5], b является произвольной постоянной. Табл. 9.1 показывает, к каким данным для коэффициента активности хлорида натрия приводят уравнения (9.12) и (9.13).

Таблица 9.1

Коэффициент активности хлорида натрия при 25°

m	$-\lg f$ (набл.)	$-\lg f$, {уравнение (9.10)}	$-\lg f$ уравнение (9.12)}	$-\lg f$ {уравнение (9.13)}
0,001	0,0155	0,0162	0,0157	0,0155
0,005	0,0327	0,0362	0,0338	0,0330
0,01	0,0446	0,0511	0,0465	0,0449
0,05	0,0859	0,1162	0,0933	0,0853
0,1	0,1072	0,1614	0,1227	0,1067

$$b = 0,16 \text{ л/моль}$$

Дэйвис [6] модифицировал уравнение (9.13), положив $b = 0,1 |z_1 z_2|$. В такой форме этим уравнением удобно пользоваться в целях качественного описания поведения коэффициента активности электролита в тех случаях, когда нет никаких опытных данных. В табл. 9.2 представлены коэффициенты активности хлорида кальция.

Таблица 9.2

Коэффициент активности хлорида кальция при 25°

\sqrt{m}	0,04	0,12	0,20	0,28
f (набл.)	0,864	0,694	0,596	0,535
f [уравнение (9.13)]	0,862	0,682	0,579	0,519

$$b = 0,200 \text{ л/моль}$$

Уравнение Дебая — Хюккеля для растворов смесей электролитов

Уравнения (9.7) и (9.10) были выведены для специального случая одного электролита, т. е. для такого вещества, каждый моль которого диссоциирует на ν_1 молей катионов валентности z_1 и ν_2 молей анионов валентности z_2 . Рассмотрение растворов смесей электролитов (например, смеси соляной кислоты и хлорида кальция) связано с одной-единственной трудностью. Проследившая вывод предельного закона (9.10), легко можно увидеть, что он справедлив для отдельного электролита из раствора смеси, если только κ определено при помощи суммы $\sum n_i z_i^2$, т. е. I принято равным $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$. Таким

образом, в растворе соляной кислоты и хлорида натрия (каждый 0,005 н. при 25°) средние коэффициенты активности обоих электролитов согласно предельному закону равны 0,889.

Однако в растворе соляной кислоты (0,004 моль/л) и хлорида кальция (0,002 моль/л), где величина I еще равна 0,01, коэффициенты активности электролитов не совпадают: $f_{\text{HCl}} = 0,889$, $f_{\text{CaCl}_2} = 0,790$. Кроме того, следует отметить, что ион, встречающийся у обоих электролитов, как это и было в предыдущем примере, вносит вклад в оба коэффициента активности.

Таким образом, f_{HCl} является средним коэффициентом активности для ионов водорода и всех ионов хлора, происходящих как от хлорида кальция, так и от соляной кислоты.

Уравнение (9.7) также применимо к растворам смесей электролитов, если только значениям z_1 , z_2 , I придан соответствующий смысл, хотя некоторые трудности могут возникнуть при определении смысла величины a .

Более точное рассмотрение электростатической составляющей свободной энергии

При выводе уравнения (9.7) для среднего коэффициента активности мы считали, что в электростатическую составляющую свободной энергии системы, состоящей из ионов и растворителя, вносит вклад только электролит. В действительности растворитель также вносит небольшой вклад в электростатическую свободную энергию системы. Мы можем толковать эту часть как свободную энергию растворителя в электрическом поле ионов, которая возникает благодаря наличию нон-дипольного взаимодействия. В теории Дебая — Хюккеля

это обстоятельство учитывается диэлектрической постоянной растворителя.

Подробно рассмотрев термодинамику гипотетических процессов зарядения, которые состоят в одновременном повышении зарядов ионов от нуля до реальных величин, Фаулер и Гуггенгейм [7] показали, что полная электростатическая энергия всей системы дается формулой

$$G_{(\text{эл})} = - \frac{\sum_i s_i z_i^2 e^2}{3\epsilon} \kappa \tau(\kappa a). \quad (9.13a)$$

Здесь через s_i обозначено число ионов i во всей системе объема V :

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \frac{\sum_i s_i z_i^2}{V},$$

а функция $\tau(\kappa a)$ определяется соотношением

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

Удобно также ввести функцию $\sigma(x)$ согласно равенству

$$\sigma(x) = \frac{3}{x^3} \left[1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right] = \frac{3}{x^3} \int_0^x \left(\frac{x}{1+x} \right)^2 dx.$$

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

Дифференцируя (9.13a) по s_i и учитывая, что V зависит от s_i , получаем

$$\bar{G}_j^{(\text{эл})} = - \frac{N z_j^2 e^2}{2\epsilon} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{\bar{V}_j \cdot kT}{24\pi N a^3} (\kappa a)^3 \sigma(\kappa a), \quad (9.13b)$$

где через \bar{V}_j обозначен молярный объем иона j . Эта формула отличается от (9.6) членом с \bar{V}_j и приводит к следующему выражению для коэффициента активности:

$$\ln f_j = - \frac{z_j^2 e^2}{2\epsilon kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{\bar{V}_j}{24\pi N a^3} (\kappa a)^3 \sigma(\kappa a). \quad (9.13c)$$

Для случая одного электролита получаем

$$\ln f_{\pm} = - \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\epsilon kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{\bar{V}_B / \nu}{24\pi N a^3} (\kappa a)^3 \sigma(\kappa a).$$

Вторым членом можно пренебречь при значениях (κa) , малых по сравнению с единицей, так как в этом случае $\sigma(\kappa a)$ близко к единице, а $(\kappa a)^3$ весьма мало. Не ясно, справедлива ли тео-

рия при высоких концентрациях; если допустить, что она справедлива, то мы сможем отметить, что даже при $\chi a = 2$ (например, в 4н. растворе 1-1-электролита) величина $(\chi a)^3 \sigma(\chi a) \approx 1,2$. Пренебрегая электрострикцией и полагая $\bar{V}_B \approx \pi a^3 \nu N/6$, находим значение коэффициента $\bar{V}_B/24\pi N a^3 \nu \approx 1/144$. Таким образом, второй член в (9.13с) изменяет f_x менее чем на 1%. Следовательно, им можно законно пренебречь почти во всех приложениях теории.

Активность растворителя a_A можно найти либо путем интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема с использованием уравнения (9.7), либо непосредственно дифференцируя $G_{э,л}$ из (9.13а) по числу молекул растворителя в системе. В результате дифференцирования получаем выражение, зависящее от парциального молярного объема растворителя \bar{V}_A :

$$\begin{aligned} \ln a_A &= \ln N_A + \frac{\bar{V}_A}{8\pi N a^3} \left[1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right] = \\ &= \ln N_A + \frac{\bar{V}_A}{24\pi N a^3} (\chi a)^3 \sigma(\chi a), \quad (9.13d) \end{aligned}$$

где N_A — мольная доля растворителя. Второе слагаемое в правой части сравнимо по величине с соответствующим членом в (9.13с). Однако здесь пренебречь этим членом нельзя, так как он представляет *все* отклонение активности растворителя от идеальности. Активность растворителя довольно слабо зависит от степени неидеальности раствора, так как растворитель всегда присутствует в большом избытке по сравнению с растворенным веществом. Поэтому растворитель обычно описывают осмотическим коэффициентом ϕ , который сильнее зависит от степени неидеальности. Для водных растворов одного электролита, используя (9.13d), получаем

$$\begin{aligned} \phi &= - (55,51/\nu m) \ln a_w = \\ &= - \frac{55,51}{\nu m} \ln \frac{55,51}{55,51 + \nu m} - \frac{55,51}{\nu m} \frac{\bar{V}_A}{24\pi N a^3} (\chi a)^3 \sigma(\chi a) \approx \\ &\approx 1 - \frac{e^2 |z_1 z_2|}{6\epsilon kT} \chi \sigma(\chi a). \end{aligned}$$

Переход к последней приближенной формуле оправдан только в случае разбавленных растворов.

Параметр размера иона a

Сравнение предельного закона (9.10) с опытом показывает, что для полностью диссоциированных сильных электролитов, таких, как галогениды щелочных и щелочноземельных

металлов, наблюдаемые значения $\lg f$ лежат выше прямой с угловым коэффициентом $-A|z_1 z_2|$, построенной в зависимости от \sqrt{I} ; с ростом концентрации отклонения от прямой возрастают. Более полное уравнение (9.7) позволяет понять причину такого отклонения: действительно, из (9.7) следует, что, так как параметр размера иона a положителен, значения $\lg f$ превышают значения, полученные из предельного закона. Вплоть до ионной силы, близкой к 0.1, часто удается получить хорошее согласие с опытом, используя в уравнении (9.7) значение a порядка 4 Å. Однако при разных концентрациях лучшего согласия с опытом можно добиться, придавая a разные значения. Это говорит о том, что при более высоких концентрациях уравнение (9.7) перестает быть справедливым. Зависимость a от концентрации вынуждает нас принимать во внимание главным образом эффекты короткодействия, которые рассматривались ранее. Изменение a в разбавленных растворах должно привести к приблизительно линейным изменениям $\lg f$ с концентрацией и тем самым скомпенсировать эффекты, связанные с наличием короткодействующих сил. Чтобы убедиться в этом, продифференцируем (9.7) по a :

$$\delta \lg f = \frac{AB|z_1 z_2| \delta a}{(1 + Ba\sqrt{I})^2} I. \quad (9.14)$$

Пока раствор настолько разбавлен, что знаменатель в (9.14) с точностью до 10—20% остается постоянным, $\delta \lg f$, хотя и весьма приближенно, зависит линейно от I .

Следовательно, изменения a с концентрацией, приводящие к наилучшему согласию с опытом, не следует трактовать как реальные изменения эффективных размеров ионов с концентрацией. По-видимому, целесообразно сразу определять a в более широкой области концентраций при помощи уравнения (9.11). В этом случае отпадает необходимость рассматривать a как переменную величину, приводящую к линейной зависимости $\lg f$ от концентрации. Правда, это потребует более точных опытных данных и более точного сравнения с теорией. Однако не следует брать слишком широкую область концентраций, так как имеются веские основания полагать, что линейность эффектов короткодействия ограничена областью умеренных разбавлений. Чтобы проиллюстрировать это и составить себе представление об эффективности этих формул для коэффициента активности, проанализируем их более подробно на примере водного раствора хлорида натрия при 25°. Опытные значения коэффициентов активности приведены в табл. 9.3 в виде $\lg f_{\pm}$; цифры для концентраций ниже 0,1 м взяты из очень точных опытов Брауна и Мак-Ишеса по изме-

решию чисел переноса и э.д.с. гальванических цепей с переносом, результаты которых были обработаны Шедловским [7] с учетом новейших значений постоянных. Для концентраций 0,1 м и выше использованы результаты Робинсона [9] как наилучшие из имеющихся надежных данных. В первом и втором столбцах приведены значения моляльности и соответствующей ионной силы в молях на литр; в третьем и четвертом — значения средних моляльных и рациональных коэффициентов активности (следует отметить, что при более высоких концентрациях эти коэффициенты значительно отличаются). В пятом столбце помещены значения, полученные из предельного закона Дебая — Хюккеля (9.10).

Таблица 9.3

Коэффициенты активности хлорида натрия при 25°

m	I (=c)	$-\lg \gamma_{\pm}$	$-\lg f_{\pm}$	$A \sqrt{I}$	$\frac{A \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}$		$-\lg f_{\pm}$ Уравнение (9.11)	$\delta \lg f_{\pm} \cdot 10^4$
		экспериментальные данные			a = 4,8 Å	a = 4,0 Å		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
0,001	0,000997	0,0155	0,0155	0,0162	0,0154	0,0155	0,0154	0,1
0,002	0,001994	0,0214	0,0214	0,0229	0,0214	0,0216	0,0214	0
0,005	0,004985	0,0328	0,0327	0,0361	0,0325	0,0330	0,0327	0
0,01	0,009969	0,0447	0,0446	0,0510	0,0441	0,0451	0,0445	0,1
0,02	0,01993	0,0602	0,0599	0,0722	0,0590	0,0609	0,0598	0,1
0,05	0,04981	0,0866	0,0859	0,1142	0,0844	0,0882	0,0855	0,4
0,1	0,09953	0,1088	0,1072	0,1614	0,1077	0,1140	0,1085	1,3
0,2	0,1987	0,1339	0,1308	0,2280	0,1338	0,1437	0,1328	2,0
0,5	0,4940	0,1668	0,1593	0,3595	0,1703	0,1868	0,1596	0,3
1,0	0,9788	0,1825	0,1671	0,5060	0,1974	0,2198	0,1660	1,1
2,0	1,921	0,1755	0,1453	0,7089	0,2222	0,2510	0,1453	0
4,0	3,696	0,1061	0,0477	0,9831	0,2435	0,2786	0,0753	276
6,0	5,305	0,0060	0,0789	1,1780	0,2539	0,2922	0,0004	793

Цифры в столбце (8) получены из уравнения (9.11) с использованием следующих значений параметров $a = 4,0 \text{ \AA}$, $b = 0,055 \text{ л/моль}$, т. е.

$$\lg f_{\pm} = -\frac{0,5115 \sqrt{I}}{1 + 1,316 \sqrt{I}} + 0,055I.$$

Уже отмечалось, что предельный закон не является точным в пределах ошибок опыта даже при концентрации 0,001 м, а для 1 м растворов расхождение превышает 300%. Цифры в

столбцах (6) и (7) табл. 9.3 получены из уравнения (9.7) при $a = 4,8 \text{ \AA}$ и $a = 4,0 \text{ \AA}$ соответственно. Значение $a = 4,8 \text{ \AA}$ приводит к удовлетворительному согласию с опытом вплоть до $0,1 \text{ м}$, однако отклонения от опыта затем меняют знак и при больших концентрациях не пропорциональны концентрациям. Значение $a = 4,0 \text{ \AA}$ дает почти точное совпадение с опытом до $0,02 \text{ м}$, а далее отклонения растут точно пропорционально концентрации. В результате, как следует из восьмого и девятого столбцов, уравнение (9.11) с $a = 4,0 \text{ \AA}$ и $b = 0,055$ вполне согласуется с опытом вплоть до 2 м . При более высоких концентрациях экспериментальные значения коэффициентов активности ложатся над вычисленными. Очевидно, что, изменяя параметры a и b в уравнении (9.11), можно получить несколько более точное совпадение в более узкой области, либо, напротив, расширить область концентраций за счет снижения точности. Таким образом, найти точное значение a без точных экспериментальных данных невозможно; однако ясно, что значения в интервале $4,0 \text{ \AA} \leq a \leq 4,8 \text{ \AA}$ приемлемы.

Можно получить даже лучшее согласие с опытом, добавляя в выражении для $\lg f$ члены высших степеней по концентрации или ее логарифма и т. п.; параметры в этих более сложных уравнениях даже более гибки, однако полученные значения a близки к тем, которые следуют из (9.11) при умеренных интервалах концентрации.

При выводе уравнения (9.7) величина a была определена как радиус сферы, центр которой совпадает с центром данного иона, внутрь которой не могут попасть центры других ионов. Рассматривая столкновение двух, в особенности противоположно заряженных ионов, естественно предположить, что расстояние a зависит от компоненты скорости броуновского движения по линии центров. Броуновское движение иногда может привести к частичному проникновению ионов внутрь гидратной оболочки. Таким образом, можно ожидать, что среднее расстояние наибольшего сближения больше суммы кристаллографических радиусов «голых» ионов, но может быть меньше суммы радиусов ионов с гидратными оболочками. Обычно дело обстоит именно так: например, для хлорида натрия сумма радиусов составляет $0,95 + 1,81 = 2,8 \text{ \AA}$, в то время как a заключено в пределах от 4 до $4,8 \text{ \AA}$; для хлорида кальция имеем соответственно $2,8$ и 5 \AA ; для хлорида лантана — $3,0$ и $6-7 \text{ \AA}$. Как можно было также ожидать, разность между суммой радиусов и a для сильно гидратированных ионов больше, чем для слабо гидратированных. Это дает возможность вычислять a из оценок гидратации ионов.

При введении величины a предполагалось, что она одинакова для всех ионов. Если же один из ионов, например катион, больше аниона, то вокруг каждого иона будет существовать область, проницаемая для анионов, но не проницаемая для катионов. Это приведет к некоторому изменению формул как для коэффициента активности ионов одного сорта, так и для среднего коэффициента активности. В действительности не ясно, можно ли обосновать эти формулы, так как далеко не очевидно, удовлетворяют ли они условию линейной суперпозиции электрических полей ионов. Вообще разумно считать, что, поскольку ионы противоположных знаков сталкиваются чаще, чем одноименно заряженные ионы, параметр a , по-видимому, должен быть примерно одинаков для анионов и катионов.

Влияние взаимодействия ионов с растворителем на коэффициент активности

В главах 3 и 6 было показано, что имеются все основания считать кинетической единицей растворенного вещества в большом числе растворов электролитов ион, окруженный несколькими сравнительно прочно связанными молекулами воды; дополнительные основания для такого суждения дает сравнение параметра размера иона a , входящего в уравнение Дебая—Хюккеля (9.7), с размерами «голого» иона. Из этого сравнения следует, что средний рациональный коэффициент активности, вычисленный по теории Дебая—Хюккеля, является коэффициентом активности гидратированных ионов. Однако при вычислении коэффициентов активности независимо от того, какими опытными данными при этом пользуются, принято определять состав раствора либо числом молей безводного растворенного вещества на определенную массу растворителя (моляльность), либо полным числом молей растворенного вещества и растворителя (молярная доля), либо, наконец, объемом раствора (молярность). Следует отметить, что, если пользоваться молярной шкалой, то концентрация раствора в численном выражении зависит от того, рассматривается ли растворенное вещество как сольватированное или нет. Это несомненное преимущество использования молярной шкалы обесценивается тем, что молярность раствора данного состава зависит от температуры.

Для случая молярной шкалы и шкалы молярной доли состав раствора в численном выражении иной, если растворенное вещество рассматривается как сольватированное. Кроме того, химический потенциал растворенного вещества, которое рассматривается как сольватированное, отличается от химиче-

ского потенциала этого вещества, если оно считается несольватированным. Однако полная свободная энергия Гиббса G определенного количества раствора постоянна и не зависит от способа выражения его состава. Химический потенциал растворителя \bar{G}_A , определенный равенством $\bar{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B, T, P}$

также не зависит от способа измерения n_B . Величина \bar{G}_A имеет смысл приращения свободной энергии при добавлении одного моля растворителя к бесконечно большому количеству раствора независимо от того, связывается действительная часть добавленного растворителя с растворенным веществом или нет. На этом основан простой метод установления связи между рациональным коэффициентом активности сольватированного вещества и обычными коэффициентами активности, при вычислении которых пренебрегают сольватацией. Этот метод вывода данного соотношения более прост, чем метод, описанный в оригинальной статье по этому вопросу авторами настоящей книги [10], и более фундаментален, чем ранние методы, предложенные для этой цели Бьеррумом [11] и Харнедом [12]. Рассмотрим некоторое количество раствора, содержащее один моль безводного растворенного вещества B , диссоциированного на ν_1 молей катионов и ν_2 молей анионов, растворенного в S молях растворителя A . Вычислим полную свободную энергию системы G двумя способами: а) считая растворенное вещество несольватированным; б) полагая, что h молей растворителя связаны с ν молями ионов. Эти h молей можно разделить при желании на h_1 молей воды, связанных с ν_1 молями катионов, и h_2 молей воды, связанных с ν_2 молями анионов. Растворитель мы будем обозначать подстрочным A , а химические потенциалы и коэффициенты активности, вычисленные в предположении о сольватированных ионах, будем отличать штрихом: G' , f' и т. д.

Исходя из соображений, высказанных в предыдущих параграфах, мы можем написать:

$$G = S\bar{G}_A + \nu_1\bar{G}_1 + \nu_2\bar{G}_2$$

и

$$G = (S - h)\bar{G}_A + \nu_1\bar{G}'_1 + \nu_2\bar{G}'_2.$$

Выражая каждый химический потенциал через соответствующую мольную долю и коэффициент активности, получаем

$$\begin{aligned} & \nu_1(\bar{G}_1^0 - \bar{G}_1^0)/RT + \nu_2(\bar{G}_2^0 - \bar{G}_2^0)/RT + n\bar{G}_A^0/RT + \\ & + h \ln a_A + \nu \ln \frac{S + \nu - h}{S + \nu} + \nu_1 \ln f_1 + \nu_2 \ln f_2 = \\ & = \nu_1 \ln f'_1 + \nu_2 \ln f'_2. \end{aligned} \quad (9.15)$$

При $S \rightarrow \infty$ (т. е. при бесконечном разбавлении) все коэффициенты активности и a_A становятся равными единице, так что все логарифмические члены обращаются в нуль. Следовательно, сумма первых трех слагаемых в левой части уравнения (9.15), включающая химические потенциалы в стандартных состояниях, также обращается в нуль. Таким образом, вводя вместо суммы коэффициентов активности ионов средний коэффициент активности, мы получаем

$$\ln f'_{\pm} = \ln f_{\pm} + \frac{h}{\nu} \ln a_A + \ln \frac{S + \nu - h}{S + \nu}. \quad (9.16)$$

(При выводе этого соотношения неявно предполагалось, что h не меняется при переходе от реальных концентраций к бесконечному разбавлению.) Уравнение (9.16) обычно удобнее использовать для расчетов в несколько иной форме. С помощью соотношений

$$S = 1000/W_A m \quad \text{и} \quad f_{\pm} = \gamma_{\pm} (1 + 0,001 \nu W_A m)$$

(уравнение 2.22), где через W_A обозначен молекулярный вес растворителя, можно выразить (9.16) через обычный средний моляльный коэффициент активности γ_{\pm} и моляльность m

$$\ln f'_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} + \frac{h}{\nu} \ln a_A + \ln [1 + 0,001 W_A (\nu - h) m]. \quad (9.17)$$

Или, выражая $\ln a_A$ через осмотический коэффициент, получаем

$$\varphi = - \frac{1000}{\nu W_A m} \ln a_A,$$

$$\ln f'_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} - 0,001 W_A h m \varphi + \ln [1 + 0,001 W_A (\nu - h) m]. \quad (9.18)$$

Зная γ_{\pm} при различном составе раствора, можно вычислить φ и a_A . Если же известны φ или a_A , не составляет труда вычислить γ_{\pm} (см. гл. 2). Таким образом, при помощи уравнений (9.17) и (9.18) можно выразить средний ионный рациональный коэффициент активности растворенного вещества, с одним молем которого, по предположению, связано h молей растворителя через обычный коэффициент активности.

Единственное предположение, выходящее за рамки термодинамики, которое было сделано при выводе уравнений (9.17) и (9.18), касается неизменности величины h при переходе к бесконечному разбавлению. Следовательно, мы ограничены в приложениях этих уравнений к реальным растворам теми случаями, когда имеется избыток молекул растворителя, ко-

торые могут образовывать гидратные оболочки, и когда силы, действующие между частицами растворенного вещества и растворителя, по крайней мере приближенно склонны к насыщению. Например, в случае иона меди в воде, образующего стабильный комплекс $\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{2+}$, можно с уверенностью пользоваться полученными уравнениями вплоть до моляльностей, приближающихся к $55,5/4$, при условии, что в растворе нет других ионов, которые могут войти в состав сольватной оболочки. Между ионами и молекулами воды действуют в основном электростатические силы, которые не обладают такой способностью к насыщению, как силы химической связи. Тем не менее имеются убедительные основания верить, что на молекулы воды, находящиеся в прямом контакте с ионами, действуют гораздо большие силы, чем на последующие слои. Кроме того, существует геометрический предел числу ближайших молекул. Следовательно, имеются основания полагать, что вплоть до умеренно больших концентраций применимо предположение о постоянстве h . На опыте, как мы увидим, предел часто достигается при таких концентрациях, когда около четвертой части молекул растворителя связано с ионами.

Мы предлагаем пользоваться уравнением (9.16) в сочетании с уравнением Дебая — Хюккеля (9.7), предполагая, что последнее относится к сольватированным ионам. В действительности мы будем пользоваться уравнением (9.7) для описания эффектов, связанных с межмолекулярным взаимодействием, а уравнением (9.16) — для описания эффектов, связанных с взаимодействием между ионами и молекулами растворителя. Если ранее мы считали идеальным раствор несольватированных ионов, в котором отсутствовали межмолекулярные взаимодействия, то теперь мы будем называть идеальным раствор сольватированных ионов, в котором отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. Кроме очевидного преимущества использования модели, которая заведомо лучше соответствует реальной картине, этот подход позволяет оправдать ряд неявных допущений, сделанных при выводе уравнения (9.7), а именно предположение о том, что в уравнение входит диэлектрическая постоянная ϵ чистого растворителя. Хастед, Ритсон и Колли [13] показали, что почти все понижение макроскопической диэлектрической постоянной, наблюдаемое в присутствии ионов растворенного вещества, связано с влиянием первого слоя молекул воды, находящихся вокруг иона. Если рассматривать этот слой, непроницаемый для других ионов, как часть данного иона, естественно описывать жидкость вне «ионов» посредством диэлектрической постоянной чистого растворителя.

Те же выводы были недавно получены в теоретической работе Букингема [14], который подробно вычислил энергии ион-дипольного и квадрупольного взаимодействия молекул воды, находящихся в первом слое, между собой и с ионом; было найдено, что вне первой оболочки эффект диэлектрического насыщения пренебрежимо мал.

Возникает вопрос, хорошо ли описывает такая модель взаимодействие между ионом и растворителем. Ответить на него трудно, поскольку не ясно, какое значение следует приписать параметру h , т. е. сколько молей «связанной» воды приходится на моль растворенного вещества. Лучше всего было бы определить параметр h каким-либо другим путем, не обращаясь к данным по активности. Однако мы уже видели, что точное определение гидратных чисел представляет пока перешенную проблему.

Некоторые указания можно получить из исследований по растворам неэлектролитов. Подробное изложение соответствующей теории можно найти в книгах Гильденбранда и Скотта [15] и Гуггенгейма [16]. Мы же ограничимся кратким перечислением основных свойств растворов неэлектролитов.

а) *Идеальные растворы*, в которых $\lg f_A = \lg f_B = 1$, встречаются редко. Приблизненно идеальными можно считать системы, состоящие из химически подобных молекул, таких, как бензол и циклогексан. В таких системах изменения объема и количества тепла при смешении равны нулю. Энтропия смешения на один моль смеси равна

$$\Delta S^M (\text{идеальн.}) = -R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B). \quad (9.19)$$

б) *Атермические растворы*, как и идеальные, имеют равную нулю теплоту смешения. Однако энтропия смешения уже не определяется формулой (9.19). Отклонение этих растворов от идеальности связано с различиями в форме и размерах между молекулами растворенного вещества и растворенного вещества и растворителя. Энтропию смешения можно вычислить, исходя из представлений о квазикристаллической структуре раствора, в котором молекула растворенного вещества занимает ряд возможных положений в «решетке», а молекула растворителя — только одно. В простейшем случае энтропия смешения дается формулой

$$\Delta S^M = -R \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + rN_B} + N_B \ln \frac{rN_B}{N_A + rN_B} \right], \quad (9.20)$$

где r — отношение молярных объемов растворенного вещества и растворителя. Иногда под r понимают отношение «сво-

бодных объемов», а не молярных. Из уравнения (9.20) и условия $\Delta H^M = 0$ можно получить выражение для моляльного коэффициента активности:

$$\ln \gamma_B = \frac{0,001 W_A r (r-1) m}{1 + 0,001 W_A r m} - \ln(1 + 0,001 W_A r m), \quad (9.21)$$

которое при малых m приближенно имеет вид

$$\ln \gamma_B \approx 0,001 W_A r (r-2) m$$

или

$$\ln f_B \approx 0,001 W_A (r-1)^2 m.$$

в) В регулярных растворах энтропия смешения определяется выражением (9.19) для идеальных растворов, однако теплота смешения в регулярных растворах отлична от нуля. Моляльный и рациональный коэффициенты активности имеют вид

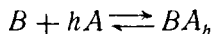
$$\begin{aligned} \ln \gamma_B &= \frac{b}{RT} \left[\frac{1}{(1 + 0,001 W_A m)^2} - 1 \right] - \ln(1 + 0,001 W_A m) \\ \ln f_B &= \frac{b}{RT} \left[\frac{1}{(1 + 0,001 W_A m)^2} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (9.22)$$

(Стандартные состояния выбраны так, что $\gamma_B \rightarrow 1$ и $f_B \rightarrow 1$ при бесконечном разбавлении.) Для малых m приближенно имеем

$$\ln f_B \approx -0,001 W_A (2bm)/(RT). \quad (9.23)$$

В случае смеси двух жидкостей величина b (если она не зависит от температуры) является теплотой смешения одного моля любого компонента с большим количеством другого; случай выделения тепла в процессе соответствует отрицательным значениям b . Коэффициент активности растет с увеличением концентрации.

Если взаимодействие между компонентами достаточно сильное, можно описывать систему, пользуясь представлениями об образовании определенного комплекса:



с

$$K = a_{BA_h} / (a_B a_A^h).$$

Если концентрация B мала, активность растворителя a_A мало отличается от единицы, и отношение числа комплексов к числу свободных B приблизительно постоянно. Можно получить хорошее приближение к реальному случаю, если в уравнении

(9.18) понимать под h среднее значение для свободного и ассоциированного растворенного вещества, а смесь растворителя, растворенного вещества и комплексов рассматривать как идеальную. Уравнение (9.18) с $f'_{\pm} = 1$ дает

$$\begin{aligned} \ln \gamma &= -h \ln(1 - 0,001 W_A h m) W_A + \\ &+ (h - 1) \ln[1 + 0,001 W_A (1 - h) m] \approx \\ &\approx 0,001 W_A (2hm) \text{ при малых значениях } m. \end{aligned} \quad (9.24)$$

Из сравнения уравнений (9.23) и (9.24) следует, что регулярность разбавленного раствора с теплотой смешения hRT по своему влиянию на коэффициент активности эквивалентна сольватации каждой молекулы растворенного вещества h молекулами растворителя.

Таблица 9.4

Коэффициенты активности водных растворов неэлектролитов при 25°, полученные по уравнениям (9.21)–(9.24)

Моляльность $\gamma_{\text{идеальн}} (f = 1)$	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
	0,998	0,991	0,982	0,965	0,949
Сахароза					
$\gamma_{\text{опытн}} [17]$	1,017	1,085	1,188	1,442	1,751
γ [уравнение (9.22), $b = -5,4RT$]	1,018	1,092	(1,188)	1,397	1,628
γ [уравнение (9.24), $h = 5$]	1,017	1,087	(1,188)	1,449	1,822
γ [уравнение (9.21), $r = 4,38$]	1,019	1,094	(1,186)	1,368	1,545
γ [уравнение (9.21), $r = \frac{\bar{V}_B}{\bar{V}_A} = 12$]	1,235	2,638	5,800	19,26	45,82
Глицерин					
$\gamma_{\text{опытн}} [17]$	1,003	1,014	1,027	1,050	1,071
γ [уравнение (9.22), $b = -1,2RT$]	1,003	1,013	(1,025)	1,048	1,069
γ [уравнение (9.24), $h = 1,2$]	1,003	1,013	(1,026)	1,053	1,081
γ [уравнение (9.21), $r = 2,6$]	1,003	1,014	(1,026)	1,048	1,079
γ [уравнение (9.21), $r = \frac{\bar{V}_B}{\bar{V}_A} = 4$]	1,015	1,072	1,141	1,276	1,403

Таким образом, имеется целый ряд причин — сольватация, теплота смешения и фактор формы и размера — которые вызывают приблизительно линейный рост $\ln f_B$ с увеличением концентрации. Все или некоторые из этих явлений могут существовать и в растворах электролитов, и мы должны рассмотреть их значение в случаях водных растворов. В табл. 9.4

приведены коэффициенты активности водных растворов сахарозы и глицерина при 25°. Одновременно в таблице представлены результаты вычислений для следующих случаев: а) идеальные растворы; б) регулярные растворы с указанным параметром b ; в) растворы, в которых растворенное вещество находится в гидратированной форме, причем каждая его молекула связывает h молекул воды; смесь гидратированных частиц и «свободной» воды ведет себя как идеальная; г) атермические растворы, в которых либо задано значение параметра r , полученное сравнением с опытом при концентрации l м, либо значение отношения молярных объемов растворенного вещества и воды. В случае глицерина, который слабо отклоняется от идеальности, все теоретические результаты для γ дают близкие значения, исключая уравнение (9.21) с r , равным отношению молярных объемов растворенного вещества и растворителя. Свойства сахарозы лучше всего описываются уравнением (9.24) для идеального раствора гидратированных частиц сахарозы с пятью связанными молекулами воды на каждую. Уравнение (9.21), в котором используется «статистика объемной доли», хуже описывает результаты опытов, если даже под r понимать «отношение свободных объемов», найденное из соображений наилучшего совпадения с опытом; если же r имеет смысл отношения молярных объемов растворенного вещества и растворителя, несостоятельность этого уравнения становится особенно явной.

Методы статистической механики, использованные при выводе уравнения (9.20) для энтропии смешения в атермическом растворе, применимы в том случае, когда молекулы представляют собой длинные цепи. Для молекул, форма которых близка к сферической, уравнение (9.20) не определяет точно энтропию смешения. Гильдебранд недавно представил веские экспериментальные доказательства того, что энтропия смешения в этом случае более точно вычисляется по уравнению (9.19) как для идеального раствора. В частности, чрезвычайно интересны его исследования [18] по растворам очень больших неполярных молекул октаметилциклотетрасилоксана $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$ ($\bar{V}_B = 312$ мл/моль), имеющих форму, близкую к сферической.

Таким образом, кажется вероятным, что для описания свойств растворов электролитов в области умеренных концентраций лучше всего пользоваться уравнением Дебая — Хюккеля (9.7), соотношениями (9.21) и (9.22), а также уравнением (9.17); уравнение Дебая — Хюккеля позволяет найти электростатическую составляющую свободной энергии сольватированных ионов; (9.21) и (9.22) описывают влияние

растворителя на сольватированные ионы, если бы они были незаряженными, а уравнение (9.17) устанавливает связь между коэффициентом активности сольватированных ионов и обычным коэффициентом активности. При этом вводится в рассмотрение не менее четырех произвольных постоянных, а именно параметр размера иона a , сольватное число h , отношение свободных объемов r , теплота смещения сольватированных ионов с растворителем при гипотетическом отсутствии межионных взаимодействий. С помощью четырех произвольных постоянных можно добиться согласия с почти любыми опытными данными. Поэтому необходимо либо выразить одни постоянные через другие, либо установить их зависимость от других измеримых характеристик раствора; только после этого можно решить вопрос о ценности теории.

В 1932 г. Скэтчард [19] создал теорию коэффициентов активности концентрированных растворов электролитов, обладающую рядом указанных черт. Например, взаимодействия того типа, которые характерны для частиц неэлектролита, описывались формулами, аналогичными уравнению (9.22). Для межионных взаимодействий применялась формула Дебая — Хюккеля с зависящей от состава диэлектрической постоянной. Однако взаимодействия между ионами и растворителем рассматривались совершенно другим способом — через электростатический эффект высаливания. Модель сольватированных ионов, которую мы предложили использовать, обладает некоторыми преимуществами в смысле простоты, так как (это уже отмечалось) диэлектрическую постоянную с бóльшим основанием можно считать постоянной, а также можно представить взаимодействия ионов с растворителем в таком виде, который легче для понимания.

Как отмечалось ранее, влияние сольватации на коэффициент активности проще всего рассмотреть при помощи уравнения (9.17) и формулы Дебая — Хюккеля, полагая, что в последнюю входит коэффициент активности сольватированных ионов $\lg f'_{\pm}$. Это согласуется с определением a как размера сольватированных ионов. В результате приходим к следующему выражению:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} - \frac{h}{v} \lg a_A - \lg [1 + 0,001 W_A (v - h) m]. \quad (9.25)$$

В этой формуле содержится только два параметра: h и a . Члены «неэлектролитного происхождения» r и b [см. уравнения (9.21) и (9.22)] опущены.

Уравнение (9.25) было подвергнуто подробнейшей проверке для случая водных растворов. Оказалось, что уравне-

ние очень хорошо применимо к неассоциированным электролитам. В табл. 9.5 приведены значения параметров a и h для тридцати шести 1-1- и 2-1-электролитов при 25°.

Таблица 9.5

Значения постоянных двухпараметрического уравнения (9.25), приводящие к наилучшему согласию наблюдаемых коэффициентов активности с вычисленными
(По данным Стокса и Робинсона [10])

Соль	h	$a, \text{Å}$	Соль	h	$a, \text{Å}$
HCl	8,0	4,47	RbJ	0,6	3,56
HBr	8,6	5,18	MgCl ₂	13,7	5,02
HJ	10,6	5,69	MgBr ₂	17,0	5,46
HClO ₄	7,4	5,09	MgJ ₂	19,0	6,18
LiCl	7,1	4,32	CaCl ₂	12,0	4,73
LiBr	7,6	4,56	CaBr ₂	14,6	5,02
LiJ	9,0	5,60	CaJ ₂	17,0	5,69
LiClO ₄	8,7	5,63	SrCl ₂	10,7	4,61
NaCl	3,5	3,97	SrBr ₂	12,7	4,89
NaBr	4,2	4,24	SrJ ₂	15,5	5,58
NaJ	5,5	4,47	BaCl ₂	7,7	4,45
NaClO ₄	2,1	4,04	BaBr ₂	10,7	4,68
KCl	1,9	3,63	BaJ ₂	15,0	5,44
KBr	2,1	3,85	MnCl ₂	11,0	4,74
KJ	2,5	4,16	FeCl ₂	12,0	4,80
NH ₄ Cl	1,6	3,75	CoCl ₂	13,0	4,81
RbCl	1,2	3,49	NiCl ₂	13,0	4,86
RbBr	0,9	3,48	Zn (ClO ₄) ₂	20,0	6,18

Из таблицы следует ряд выводов. а) Значения a заключены в пределах 3,5—6,2 Å. Они весьма близки к значениям, которые получаются из более простых уравнений (9.7) и (9.11). б) Значения h для 1-1-хлоридов расположены в следующем порядке: H > Li > Na > K > Rb, который противоположен расположению по радиусам «голых» ионов. Такой же порядок среди катионов наблюдается для 1-1-бромидов и 1-1-йодидов. У катионов щелочноземельных металлов с ростом кристаллографического радиуса наблюдается убывание гидратного числа. Это согласуется с тем, что известно о гидратации этих катионов из других источников (исключением, может быть, является ион водорода, который мы рассмотрим позднее). в) Для данного катиона величины h убывают в сле-

дующей последовательности: $J^- > Br^- > Cl^-$. Отсюда следует, что наибольший анион сольватирован в наибольшей степени, что противоречит здравому смыслу и выводам из других опытов, указывая на существенные недостатки простого уравнения (9.25). Сольватные числа не аддитивны по отдельным ионам, например, $h_{NaCl} - h_{KCl} = 1,6$, но $h_{NaJ} - h_{KJ} = 3,0$. Следовательно, невозможно характеризовать каждый ион единственным значением h , но каждому иону необходимо приписывать то или иное значение h в зависимости от природы второго иона. д) Низкие значения h для солей калия, аммония и рубидия указывают на то, что ионы хлора, брома и иода слабо гидратированы, так что если наблюдаются большие значения h , основную часть гидратации следует приписать катиону. Это вполне понятно, так как все рассматриваемые анионы велики (радиус $\approx 2\text{Å}$), а их поверхностный заряд соответственно мал. Однако получающееся гидратное число катиона оказывается несколько большим. В частности, если вычислить радиус сферического катиона, удерживающего такое количество связанной воды, и сложить его с кристаллографическим радиусом аниона, то полученная величина превосходит требуемое значение на $0,7\text{Å}$ для 1-1-солей и на $1,3\text{Å}$ для 2-1-солей. В нашей работе [10] предлагается следующий способ улучшения теории. Предположим, что при столкновении с катионом анион может проникнуть в гидратную оболочку катиона именно на эти расстояния. Тогда более глубокое проникновение аниона в гидратную оболочку двухвалентного катиона ($1,3\text{Å}$ вместо $0,7\text{Å}$) можно объяснить более сильным притяжением.

В рамках этой гипотезы можно установить достаточно стройную связь между параметрами h и a . Это позволяет вычислять с хорошей точностью (выше 1%) коэффициенты активности хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также водорода вплоть до $l = 4$. Связь между h и a можно найти следующим образом. Молекула воды в жидкой воде при 25° занимает объем в 30Å^3 . Объем гидратированного катиона (анион считается негидратированным) составляет, следовательно, $(30h + V_1)$, где V_1 — кажущийся молярный объем иона, Å^3 . Как было показано, V_1 можно выразить через кажущийся молярный объем соли в растворе $V_{\text{каж}}$ по формуле

$$V_1 = V_{\text{каж}} - 6,47z_1r_2^3, \quad (9.26)$$

где r_2 — кристаллографический радиус аниона, Å . Так как V_1 обычно мало по сравнению с $30h$, нет необходимости вычислять V_1 с большой точностью и можно ограничиться оценкой

кажушегося моляльного объема при концентрации около 1 м и пользоваться этой величиной при всех концентрациях. Радиус гидратированного катиона r_1' определяется соотношением

$$\frac{4\pi r_1'^3}{3} = 30h + V_1, \quad (9.27)$$

а значение среднего расстояния наибольшего сближения ионов равно

$$a = r_1' + r_2 - \Delta,$$

где Δ — «глубина проникновения». Так как r_1 является известной функцией h , можно выразить a через h и известный кристаллографический радиус аниона. Таким образом, мы приходим к уравнению для коэффициента активности (в водном растворе при 25°):

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0,5115 |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + 0,3291 \sqrt{I} \left\{ \left[\frac{3}{4\pi} (30h + V_1) \right]^{1/3} + r_2 - \Delta \right\}} - \frac{h}{\nu} \lg a_w - \lg [1 - 0,018 (h - \nu) m], \quad (9.28)$$

которое содержит одну произвольную постоянную. Правда, строго говоря, это уравнение не является однопараметрическим, так как в него входит и величина Δ , и h . Однако величина Δ является постоянной для каждого класса солей (0,7 Å для 1-1-солей, 1,3 Å для 2-1-солей), так что для получения коэффициента активности соли определенного валентного типа необходимо задать значение только одного параметра h . О применимости уравнения (9.28) можно судить по кривым на рис. 9.3. Область, где оно справедливо, обычно ограничена значением произведения $hm \approx 12$. Этот предел соответствует случаю, когда примерно четвертая или пятая часть молекул воды оказывается связанной с ионами. За этим пределом уравнение (9.28) приводит к завышенным значениям. Это свидетельствует о том, что гидратное число начинает уменьшаться вследствие возникшей конкуренции между соседними катионами.

Это рассмотрение сольватации было распространено Гиллеспаем и Убриджем [20] на растворы сульфатов металлов в серной кислоте как растворителе.

Хотя нет сомнений в том, что однопараметрическое (9.25) и двухпараметрическое (9.28) уравнения достаточно точны, их теоретические основания несколько несовершенны, так как при выводе не учитывались «неэлектролитные» эффекты и,

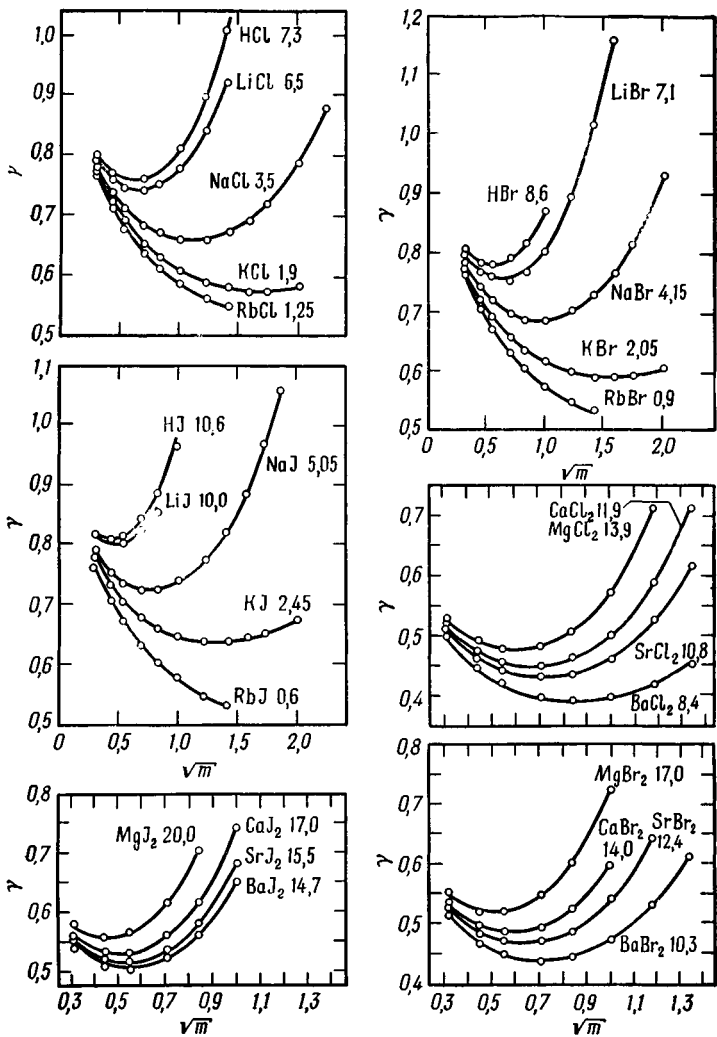


Рис. 9.3. Сравнение наблюдаемых коэффициентов активности с вычисленными по однопараметрическому уравнению (9.28). Сплошные кривые соответствуют значениям, полученным из уравнения (9.28) с использованием «гидратных чисел» h , соответствующих формуле каждой соли (по данным Стокса и Робинсона [10]).

как было показано выше, имеются некоторые трудности в принятии значений h , если считать, что они точно выражают формулы гидратированных ионов.

Теория гидратации ионов по Глюкауфу

В связи с трудностями, возникающими при определении h как суммы гидратных чисел ионов электролита, Глюкауф [21] предложил следующее видоизменение существовавшей теории. Если через h_i обозначить действительное гидратное число i -го иона, то парциальный молярный объем гидратированного иона \bar{V}'_i равен $(h_i\bar{V}_A + \bar{V}_i)$; здесь через \bar{V}_i , как обычно, обозначен парциальный молярный объем негидратированного иона. Далее предполагается, что энтропия смешения гидратированных ионов и «свободного» растворителя определяется уравнением, подобным (9.20) с $r_i = \frac{\bar{V}'_i}{\bar{V}_A}$. Иными словами, вместо использованной нами при выводе уравнения (9.25) «статистики мольной доли» в этой теории применяется «статистика объемной доли». Принимается также, что электрическая часть свободной энергии системы определяется уравнением (9.13а). Дифференцируя полную свободную энергию по числу молей безводного растворенного вещества и пренебрегая вторым членом в правой части уравнения (9.13с), Глюкауф получил выражение для молярного коэффициента активности γ_{\pm} :

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln f'_{\pm} + \frac{0,018mr(r+h-v)}{v(1+0,018mr)} + \frac{h-v}{v} \ln(1+0,018mr) - \frac{h}{v} \ln(1-0,018mh) \quad (9.29)$$

(коэффициент активности, как обычно, выражается на основе безводного растворенного вещества). Это уравнение, как и (9.25), согласуется с опытом при соответствующем выборе h и a . Величина r , относящаяся теперь к электролиту в целом, равна $(\bar{V}_B + h\bar{V}_A)/\bar{V}_A$. Нами было показано [22], что простое соотношение, связывающее реальный и эффективный объемы в растворе, дает возможность обходиться без a как произвольного параметра. Уравнение (9.29) приводит к значительно меньшим значениям гидратных чисел, чем те, которые собраны в табл. 9.5, например:

$$h_{\text{HCl}} = 4,7; \quad h_{\text{NaCl}} = 2,7; \quad h_{\text{KCl}} = 1,7; \quad h_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1,1; \\ h_{\text{CaBr}_2} = 6,2; \quad h_{\text{BaJ}_2} = 5,5; \quad h_{\text{LaCl}_3} = 10,2.$$

Это рассмотрение свободно от наиболее серьезного несоответствия, присущего прежним теориям: новые гидратные числа оказываются почти аддитивными по отдельным ионам и гидратные числа ионов Cl^- , Br^- и I^- совпадают по порядку величины ($h \approx 0,9$).

Создается впечатление, что уравнение (9.29) отличается от (9.25) не только наличием дополнительных членов с отношением молярных объемов v , но также и отсутствием члена с $\ln a_w$. Последнее различие только кажущееся; нами было показано [21], что оно связано с пренебрежением весьма малым вторым членом в уравнении (9.13b), которое делается в *обеих* теориях. Если этот член сохранить, то отличие теорий будет состоять только в том, что энтропия смешения определялась нами уравнением (9.19), а Глюкауфом — уравнением (9.20). В обоих случаях, конечно, производилась соответствующая модификация при рассмотрении диссоциированного растворенного вещества. Основной недостаток уравнения (9.29) состоит в том, что оно основано на «статистике объемной доли», использование которой получает так мало оправданий при сравнении с данными по водным растворам неэлектролитов (табл. 9.4).

Основные результаты теоретического рассмотрения химических потенциалов в растворах электролитов

Впервые на влияние взаимодействий между ионами и растворителем на величину коэффициента активности концентрированных растворов указал Бьеррум [11], который пользовался уравнением, отличающимся от (9.25) только тем, что электрическое взаимодействие учитывалось менее строго посредством члена, пропорционального $c^{1/2}$. Появление в 1923 г. теории электрических взаимодействий Дебая и Хюккеля [2] вскоре привело к тому, что в центре внимания оказались разбавленные растворы, а взаимодействие ионов с растворителем обычно описывалось совершенно эмпирически — путем добавления к выражению для $\lg f$ члена, линейно зависящего от концентрации. Хюккель [23], а позднее Скэтчард [19] рассматривали взаимодействие ионов с растворителем как случай электростатического высаливания, которое возникает в результате понижения электролитом диэлектрической постоянной раствора. Скэтчард ввел также член, соответствующий тепловому эффекту, который описывается уравнением (9.22). Авторы настоящей книги [10], объединив термодинамическую теорию Бьеррума взаимодействия ионов с растворителем с теорией Дебая — Хюккеля для ион-ионных взаимодействий,

получили уравнение (9.25). Глюкауф усовершенствовал эту теорию, введя «статистику объемной доли» вместо обычной «статистики мольной доли». Эйген и Викке [24] развили теорию, аналогичную теории Дебая — Хюккеля, в которой функция распределения была видоизменена с учетом собственного объема ионов (гл. 4). Майер [25] показал, что предельный закон Дебая — Хюккеля, приводящий к зависимости от квадратного корня, можно вывести путем статистического рассмотрения межмолекулярных взаимодействий; в такой теории не возникает трудностей, связанных с вопросом о самосогласованности уравнения Пуассона — Больцмана*. Майер развил также теорию, в которой учитывается конечный размер ионов. Пуарье [26] применил теорию к реальным растворам и получил очень хорошее согласие с опытом. Соответствующие вычисления очень трудоемки и пока были применены лишь к весьма небольшому числу солей.

Существует множество солей, обычно рассматриваемых как сильные электролиты, в случае которых формула Дебая — Хюккеля требует абсурдно малых или даже отрицательных значений параметра размера иона a . Гронвелл, Ла-Мер и Сандвед [27] рассматривали эти случаи, пользуясь нелинейным уравнением Пуассона — Больцмана [уравнение (4.2) с ρ из уравнения (4.6)]. Уравнение для ϕ решалось методом численного интегрирования. Эта теория, хотя она и приводит к неплохим результатам, была подвергнута критике на основании логических соображений [7]. Теория ионных ассоциаций Бьеррума [28] дает более удовлетворительное объяснение такому поведению. Теория Бьеррума, получившая дальнейшее развитие в работах Фуоса и Крауса [29], изложена в гл. 14.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуггенгейм Э., Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, ГНТИ химической литературы, Л.—М., 1941.
2. Debye P, Hückel E., Phys. Z., **24**, 185 (1923).
3. Manov G G., Bates R. G., Hamer W J., Acree S F., J. Amer. chem Soc., **65**, 1765 (1943)
4. Guntelberg E., Z. phys Chem., **123**, 199 (1926).
5. Guggenheim E A, Phil Mag, **19**, 588 (1935).
6. Davies C. W., J. chem Soc., 2093 (1938).

* Плодотворный статистический метод, применимый к системам частиц с сильным взаимодействием, был развит Н. Н. Боголюбовым. (Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М.—Л., 1946). — *Прим. перев.*

7. Фаулер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, Москва, 1949
8. Brown A. S., MacInnes D. A., J. Amer. chem. Soc., **57**, 1356 (1935); Shedlovsky T., J. Amer. chem. Soc., **72**, 3680 (1950).
9. Robinson R. A., Proc. Roy. Soc., N. Z., **75**, 203 (1945); Stokes R. H., Levien B. J., J. Amer. chem. Soc., **68**, 333 (1946).
10. Stokes R. H., Robinson R. A., J. Amer. chem. Soc., **70**, 1870 (1948)
11. Bjerrum N., Medd. vetensk. Akad. Nobelinst., **5**, N16 (1919); Z. anorg. Chem., **109**, 275 (1920)
12. Harned H. S., Taylor H. S., «Treatise on Physical Chemistry», Vol. 2, p. 776, D. Van Nostrand & Co., New York, 1924
13. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. chem. Phys., **16**, 1 (1948)
14. Buckingham A. D., Disc. Faraday Soc., **24**, 151 (1957).
15. Hildebrand J. H., Scott R. L., «The Solubility of Non-electrolytes», Reinhold Publishing Co., New York, 1950.
16. Guggenheim E. A., «Mixtures», Clarendon Press, Oxford 1952; см. также [1].
17. Scatchard G., Hamer W. J., Wood S. E., J. Amer. chem. Soc., **60**, 3061 (1938).
18. Shinoda K., Hildebrand J. H., J. phys. Chem., **61**, 789 (1957).
19. Scatchard G., Phys. Z., **33**, 22 (1932); Chem. Rev., **19**, 309 (1936).
20. Gillespie R. F., Oubridge J. V., J. chem. Soc., 80 (1956).
21. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **51**, 1235 (1955).
22. Stokes R. H., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **53**, 301 (1957).
23. Hückel E., Phys. Z., **26**, 93 (1925)
24. Wicke E., Eigen M., Naturwissenschaften, **38**, 453 (1951) **39**, 545 (1952); Z. Elektrochem., **56**, 551 (1952); **57**, 319 (1953); Z. Naturf., **8A**, 161 (1953)
25. Mayer J. E., J. chem. Phys., **18**, 1426 (1950)
26. Poirier J. C., J. chem. Phys., **21**, 965, 972 (1953).
27. Gronwall T. H., LaMer V. K., Sandved K., Phys. Z., **29**, 358 (1928); LaMer V. K., Gronwall T. H., Greiff L. J., J. phys. Chem., **35**, 2245 (1931).
28. Bjerrum N., K. danske vidensk. Selsk., **7**, N9 (1926).
29. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Amer. chem. Soc., **55**, 1019, 2387 (1933); **57**, 1 (1935).

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ

Основные уравнения, которые служат определениями коэффициента диффузии, были получены в гл. 2. Прежде чем приступить к сравнению диффузионных данных с теорией, мы обсудим различные экспериментальные методы, которые используются для получения этих данных.

Экспериментальные методы исследования диффузии

Существующие методы можно классифицировать по различным признакам. Проще всего разделить все методы на стационарные, основанные на применении уравнения

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

и все остальные, использующие уравнение

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

Стационарные методы

В процессе истинно стационарной диффузии на обоих концах столба жидкости, через который происходит диффузия, поддерживается постоянная концентрация. Поток растворенного вещества в конце концов перестает зависеть как от времени, так и от координаты. После того как устанавливается стационарное состояние, измеряют поток вещества J и градиент концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$. Затем из уравнения (2.53) находят коэффициент диффузии D . Почти все результаты, полученные этим методом, принадлежат Клауку [1], который посвятил много лет разработке соответствующей аппаратуры. В его опытах в нижний конец столба жидкости помещали твердую соль и таким образом поддерживали концентрацию, равную концен-

трации насыщенного раствора; концентрацию в верхнем конце медленным потоком воды поддерживали равной нулю. Поток вещества определяли аналитически. Оптические измерения градиента показателя преломления позволяли определить градиент концентрации на любом уровне. Путем интегрирования градиента концентрации можно было найти концентрацию, которой соответствует каждое значение D . Метод обладает тем преимуществом, что одно измерение дает значения D при всех концентрациях вплоть до насыщения. Однако добиться установления стационарного состояния, а затем поддерживать его настолько сложно, что метод не получил широкого распространения. Труднее всего было избавиться от конвекционных токов, которые возникали под действием механических и термических причин. Любопытно отметить, что результаты Клака для хлоридов натрия и калия оказались, однако, на несколько процентов *ниже* новых, несомненно, более надежных данных, полученных методами, которые будут описаны ниже.

Более важен метод пористой диафрагмы, основанный на уравнении (2.53), который был предложен Нортропом и Ансоном [2]; дальнейшее развитие метод получил в работах Мак Бэна [3], Хартли [4] и Стокса [5]. Основная идея метода состоит в том, что на диффузию в капиллярах пористой стеклянной диафрагмы не влияют механические и термические возмущения. Реализация этой превосходной идеи, однако, связана с рядом трудностей.

а) *Калибровка диафрагмы.* Поскольку истинную длину и сечение пор в диафрагме измерить невозможно, необходимо определить их эффективные средние значения. Это делается путем исследования диффузии вещества, которое ранее было изучено одним из абсолютных методов (см. ниже). Однако в то время, когда был предложен метод пористой диафрагмы, не существовало абсолютных данных, определенных с точностью хотя бы до 2%; возможно, это и задержало дальнейшее развитие метода пористой диафрагмы.

б) *Застойные слои на диафрагме.* Процесс диффузии должен быть локализован исключительно внутри диафрагмы. Это означает, что концентрация в сосудах с раствором с обеих сторон от диафрагмы должна поддерживаться постоянной вплоть до ее поверхности. Авторы этого метода [2] надеялись добиться постоянства концентрации, поместив над горизонтальной диафрагмой более тяжелый раствор в закрытом сосуде, так что в процессе диффузии концентрация раствора в верхнем сосуде понижалась, а в нижнем росла. Такая геометрия приводит к возникновению конвекционного потока,

вызванного силой тяжести; это явление легко наблюдать в растворах окрашенных солей. Однако последующие исследования окончательно показали, что на поверхности диафрагмы сохраняется тонкий застойный слой. Для данного вещества и данной концентрации этот слой хорошо воспроизводится, так что легко добиться точности в 0,1%. Толщина же слоя изменяется в зависимости от природы вещества и величины градиента концентрации поперек диафрагмы.

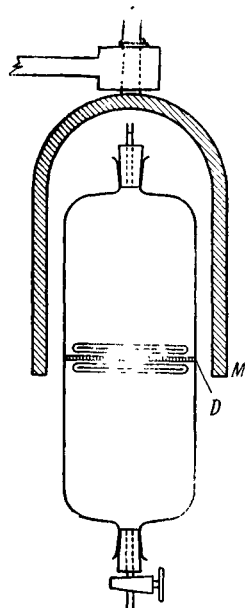


Рис. 10.1. Ячейка с диафрагмой и магнитной мешалкой (См. с [5])

В результате при сравнении растворов различных веществ систематическая ошибка может достигнуть нескольких процентов [5]. Застойный слой можно удалить механическим размешиванием; Хартли и Ранниклс [4] использовали стеклянные шары, которые перекатывались по диафрагме, когда ее наклоняли, а Мукин и Качкарт [6] пользовались шарами, которые падали в растворе при переворачивании ячейки. Оба метода, по-видимому, несовершенны, так как они не обеспечивают полного снятия застойных слоев; к тому же наклон диафрагмы увеличивает поток раствора через диафрагму при использовании больших перепадов концентраций и приводит к завышенным результатам.

Сток предложил метод, который является логическим развитием идей Хартли и Ранниклса. Ячейка изображена на рис. 10.1. Размешивание осуществляется запаянными стеклянными трубочками, которые несколько короче диаметра диафрагмы. Внутри каждой трубочки заключена железная проволока. Эти трубочки приводятся в движение полем вращающегося вокруг оси ячейки постоянного магнита. Вес этих трубочек подобран так, что верхняя падает, а нижняя всплывает в растворе; в результате обе слегка давят на диафрагму. Оба застойных слоя таким образом полностью снимаются.

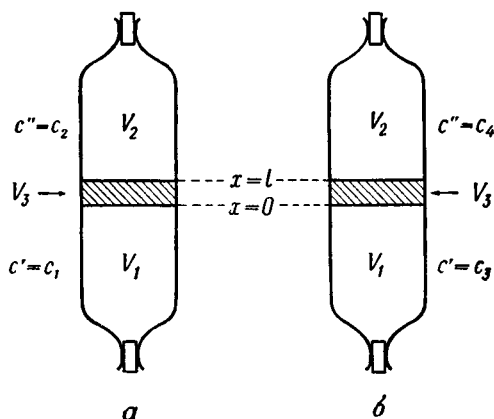
в) *Предотвращение потока.* Если поры достаточно крупные, перенос вещества может осуществляться не только диффузией, но и потоком из объема через диафрагму. Такой процесс более вероятен в том случае, когда жидкость большей плотности находится над диафрагмой. Его можно почти полностью избежать, если пользоваться диафрагмой с пористо-

стью № 4 (средний диаметр пор $\approx 15 \mu$) и поместить жидкость большей плотности под диафрагму. Это осуществимо в системе с магнитным размещиванием, описанной выше, так как легко показать [5], что при скоростях выше 20 об/мин характеристики ячейки не зависят от скорости размещивания. Это свидетельствует о том, что размещивание достаточно интенсивно для того, чтобы в обоих сосудах концентрация стала однородной.

г) *Перенос вещества вдоль поверхности.* Использование ячеек с диафрагмами для изучения диффузии в растворах электролитов существенно ограничивается адсорбцией на большой внутренней поверхности диафрагмы, которая может достигать 1 м^2 . Сравнение результатов опытов с диафрагмами в разбавленных растворах с данными абсолютных измерений показывает [5], что при концентрациях ниже 0,05 м первый метод приводит к существенно завышенным результатам, причем ошибка растет по мере разбавления раствора. В 0,01 м растворе она по порядку величины составляет 2%. По-видимому, это вызвано повышением подвижности в электрическом двойном слое около стенок поры. Это было подтверждено Майелсом и Мак Бэном [7], которые выполнили измерения электропроводности в ячейке с диафрагмой, помещенной между электродами. При больших концентрациях толщина двойного слоя мала и его влиянием на суммарный перенос вещества можно пренебречь. В более разбавленных растворах двойной слой занимает большую часть сечения поры, и его вклад в перенос становится заметным. Таким образом, методом пористой диафрагмы нельзя надежно пользоваться при концентрациях ниже 0,05 м; быть может, в электролитах более высокой валентности, чем 1-1-электролиты, этот предел может лежать даже при более высоких концентрациях. Однако в более концентрированных растворах этот метод вполне надежен, и при желании им можно измерять коэффициент диффузии с точностью до 0,2%.

В процессе опыта ячейку наполняют раствором примерно известной концентрации, не содержащим воздуха. Ячейку с одного конца соединяют с вакуумным насосом, который откачивает воздух, выделяющийся из диафрагмы. После откачивания всех образовавшихся пузырьков ячейку термостатируют. Раствор в верхней части заменяют водой или раствором меньшей концентрации. Ячейку выдерживают несколько часов, чтобы в диафрагме установилось стационарное состояние; затем верхний раствор заменяют водой или раствором точно известной концентрации, меньшей, чем концентрация в нижней части ячейки. Начиная с этого момента измерения

проводят в течение одного-трех дней. Через определенные промежутки времени отбирают пробы, а затем анализируют конечные растворы. Коэффициент диффузии вычисляют следующим образом. Обозначим концентрации в начале и в конце опыта через c_1, c_2, c_3, c_4 , а объемы сосудов и пор диафрагмы — через V_1, V_2, V_3 , как изображено на рис. 10.2. Пусть полное эффективное сечение пор в диафрагме равно A , а их средняя эффективная длина вдоль направления диффузии — l . Предположим, что диафрагма в течение опыта находится в стационарном состоянии. Это означает, что в диафрагме не



Р и с. 10.2.

а — начальное состояние ($t=0$); **б** — конечное состояние ($t=t$).

происходит ни накопления, ни убыли вещества. Таким образом, в любой момент времени потоки вещества через любые два сечения диафрагмы (параллельные ее поверхности) равны. Однако величина потока очень медленно убывает со временем по мере выравнивания перепада концентрации в процессе диффузии. Чтобы подчеркнуть это, мы будем обозначать поток через $J(t)$. Обозначая через c'' и c' концентрации в верхнем и нижнем сосудах соответственно, установим соотношение между скоростью изменения этих концентраций и потоком $J(t)$:

$$\frac{dc'}{dt} = -J(t) \frac{A}{V_1},$$

$$\frac{dc''}{dt} = J(t) \frac{A}{V_2}.$$

Отсюда

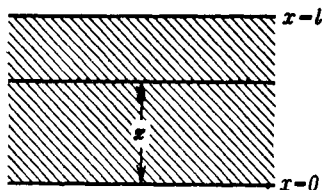
$$\frac{d(c' - c'')}{dt} = -J(t) A \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right). \quad (10.1)$$

Введем усредненный по концентрации коэффициент диффузии D в интервале от c' до c'' , который реализуется в рассматриваемый момент. Эту величину, зависящую от времени, обозначим через $\bar{D}(t)$.

Тогда

$$\bar{D}(t) = \frac{1}{c' - c''} \int_{c''}^{c'} D dc = - \frac{1}{c' - c''} \int_{x=0}^l D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) dx = \frac{J(t)}{c' - c''}, \quad (10.2)$$

так как $J(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x}$ в момент t постоянно во всех точках



Р и с. 10.3.

внутри диафрагмы. В уравнении (10.2) через x обозначено расстояние данного сечения от нижней поверхности диафрагмы (рис. 10.3). Объединяя (10.1) и (10.2), получаем

$$- \frac{d \ln(c' - c'')}{dt} = \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \bar{D}(t).$$

Интегрируя в пределах, соответствующих начальному и конечному состояниям (рис. 10.3), получаем

$$\ln \frac{c_1 - c_2}{c_3 - c_4} = \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \int_{t=0}^{t=t} \bar{D}(t) dt.$$

Обозначим через \bar{D} среднее по времени от $\bar{D}(t)$, где $\bar{D}(t)$ уже усреднено по концентрации:

$$\bar{D} = \frac{1}{t} \int_0^t \bar{D}(t) dt.$$

Обозначая через β постоянную ячейки $\frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)$, приходим к выражению

$$\bar{D} = \frac{1}{\beta t} \ln \frac{c_1 - c_2}{c_3 - c_4}. \quad (10.3)$$

Величина \bar{D} , выраженная через начальную и конечную концентрации и время формулой (10.3), является результатом

двойного усреднения и называется интегральным коэффициентом ячейки с диафрагмой. Трудно непосредственно связать этот коэффициент с более важным дифференциальным коэффициентом диффузии D . Однако было показано [8], что замена точного выражения

$$\bar{D} = \frac{1}{t} \int_0^t \bar{D}(t) dt$$

приближенным, согласно которому подынтегральная функция постоянна и равна значению этой функции при концентрациях c' и c'' , равных полусумме их начальных и конечных значений, дает во всех обычных случаях пренебрежимо малую ошибку. Эта величина, очевидно, равна \bar{D} , определенному уравнением (10.3), и связана с дифференциальным коэффициентом диффузии соотношением

$$\bar{D} = \frac{1}{c_{m'} - c_{m''}} \int_{c_{m''}}^{c_{m'}} D dc, \quad (10.4)$$

где

$$c_{m'} = \frac{c_1 + c_3}{2} \quad \text{и} \quad c_{m''} = \frac{c_2 + c_4}{2}.$$

Опыты, проведенные с растворами различных концентраций, дают целый набор значений \bar{D} . Отсюда простым методом графической аппроксимации можно найти коэффициент D , если предположить, что известно предельное значение по Нернсту (т. е. известны точные предельные значения ионных электропроводностей). Иными словами, для D как функции c нужно подобрать некоторое аналитическое выражение с произвольными коэффициентами, которые определяются из условия, что уравнение (10.4) удовлетворяет наблюдаемым значениям D [9].

Проградуировать ячейку для определения β можно при помощи растворов хлорида калия, для которых известна зависимость D от c из абсолютных измерений.

Интегральный коэффициент диффузии \bar{D} , соответствующий интервалу от начальной до конечной концентрации, легче всего вычислить следующим образом. Определим $\bar{D}^0(c)$ как среднее значение D в интервале концентраций от 0 до c :

$$\bar{D}^0(c) = \frac{1}{c} \int_0^c D dc.$$

Эта величина была рассчитана [10] для хлорида калия при 25° по данным Харнеда и Нутолла [11] и Гостинга [12] для коэффициента диффузии D ; ее значения приведены в табл. 10.1. Пользуясь уравнением (10.4), легко показать, что

$$\bar{D} = \left[\bar{D}^0(c_{m'}) - \frac{c_{m'}}{c_{m'}} \bar{D}^0(c_{m'}) \right] / \left(1 - \frac{c_{m'}}{c_{m'}} \right).$$

Обычно проще всего начинать опыт с чистым растворителем над диафрагмой, т. е. когда $c_2 = 0$. Начальную концентрацию под диафрагмой c_1 в ячейках обычной конструкции измерить трудно, так как она изменяется в процессе установления стационарного состояния в диафрагме. Однако, зная c_2, c_3, c_4 и объемы V_1, V_2, V_3 , можно легко вычислить c_1 , если учесть, что полное количество растворенного вещества в системе должно оставаться постоянным. Объемы измеряются взвешиванием ячейки, различные части которой по очереди заполняются водой.

Таблица 10.1

Интегральные коэффициенты диффузии растворов хлорида калия при 25°
(По данным Стокса [10])

c	\bar{D}^0	c	\bar{D}^0	c	\bar{D}^0
0	1,996	0,05	1,893	1,4	1,874
0,001	1,974	0,07	1,883	1,6	1,882
0,002	1,966	0,1	1,873	1,8	1,892
0,003	1,960	0,2	1,857	2,0	1,901
0,005	1,951	0,3	1,850	2,5	1,927
0,007	1,945	0,5	1,848	3,0	1,953
0,01	1,938	0,7	1,851	3,5	1,979
0,02	1,920	1,0	1,859	3,9	2,000
0,03	1,908	1,2	1,866		

Объем диафрагмы мал по сравнению с объемом ячейки. Поэтому точность $\pm 0,02$ мл, с которой может быть определен объем этим методом, оказывается достаточной. Для вычисления c_1 предполагается, что половина малого количества растворенного вещества в диафрагме имеет концентрацию, равную концентрации под диафрагмой. Таким образом, c_1 определяется формулой

$$c_1 = c_3 + (c_4 - c_2) \frac{V_2 + \frac{1}{2} V_3}{V_1 + \frac{1}{2} V_3}.$$

Как правило, бесполезно пытаться получить дифференциальный коэффициент непосредственно, работая только с малым перепадом концентрации между двумя сторонами ячейки, так как в этом случае сильно возрастают аналитические ошибки. Однако, если можно измерить разность концентраций методом, который обладает большой точностью (например, интерферометром Рэлея), такой способ может стать осуществимым и должен быть серьезно рассмотрен в тех случаях, когда ожидается, что D быстро изменяется с c , так как в этих случаях вычислить точно D при помощи значений \bar{D} , относящихся к широкому интервалу концентраций, далеко не легко.

Из уравнения (10.4) следует, что величина \bar{D} не зависит от того, в каких единицах выражается c ; так, например, при обработке опытов по самодиффузии с использованием меченых атомов можно вместо концентрации подставлять в уравнение непосредственно показания счетчика; аналогично, если проводили объемный анализ, можно пользоваться объемами, пошедшими на титрование.

Методы, в которых используются решения уравнения

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

В абсолютных методах измерения коэффициентов диффузии, которые имеют большее значение, используются решения дифференциального уравнения в частных производных (2.54) при соответствующих граничных условиях. В ряде особых случаев уравнение (2.54) в результате соответствующей замены переменных может быть сведено к обыкновенному дифференциальному уравнению с одной независимой переменной. Однако найти общее решение таким способом удается не всегда. Кроме того, общее решение возможно только в том случае, когда D постоянно. Это означает, что разность концентраций на опыте должна быть настолько мала, чтобы можно было считать D постоянным.

Исследование самодиффузии методом меченых атомов

Быть может, наилучшим примером метода, в котором выполняется это условие, является метод срезанных капилляров Андерсона [13] для изучения самодиффузии. Капиллярная трубка постоянного сечения и известной длины наполнена раствором радиоактивного («меченого») изотопа и погружена в гораздо больший по размеру сосуд, содержащий раствор

нерадиоактивного изотопа той же концентрации, который может слабо размешиваться. Таким способом концентрацию c «меченой» формы у отверстия капилляра поддерживают во время опыта равной нулю. Через измеряемый промежуток времени определяют полное количество «меченого» вещества в капилляре и сравнивают его с исходным значением. Уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (D = \text{const}) \quad (10.5)$$

можно решить в этом случае следующим способом. Допустим, что c может быть представлена в виде произведения двух функций, зависящих только от x и t соответственно:

$$c = F(x)f(t).$$

Тогда

$$\frac{\partial c}{\partial t} = F(x) \frac{d}{dt} f(t)$$

и

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2}{dx^2} F(x).$$

Уравнение (10.5) приобретает вид

$$\frac{1}{Df(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \frac{1}{F(x)} \frac{d^2}{dx^2} F(x). \quad (10.6)$$

Поскольку левая часть уравнения (10.6) зависит только от t , а правая только от x , оно имеет решение только в том случае, если каждая из частей равна одной и той же постоянной. Обозначая эту постоянную через $-k^2$, приходим к двум уравнениям:

$$\frac{d}{dt} f(t) = -k^2 Df(t)$$

и

$$\frac{d^2}{dx^2} F(x) = -k^2 F(x). \quad (10.7)$$

Знак минус выбран из тех соображений, что концентрация при $t \rightarrow \infty$ должна быть конечной, а знак плюс этому условию не удовлетворяет. Таким образом, физически допустимые решения одномерной диффузионной задачи должны иметь вид

$$c = b \exp(-k^2 Dt) F(x), \quad (10.8)$$

где через $F(x)$ обозначено решение уравнения (10.7), а k и b — постоянные. Общее решение получается как линейная комбинация (10.8) с коэффициентами, которые следует определить из граничных условий. В методе срезанных капилляров трубка закрыта при $x = 0$ и открыта при $x = a$. Соответ-

ственно граничные условия имеют вид

при $t = 0$, $c = c_0$ для $0 < x < a$; $c = 0$ для $x > a$;

при $t > 0$, $c = 0$ при $x = a$ и $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ при $x = 0$.

Эти условия соблюдаются только при $k = \frac{2n+1}{2a} \pi$ ($n = 0, 1, 2 \dots$), так как решением $F(x)$ уравнения (10.7), очевидно, является либо синус, либо косинус.

Следовательно,

$$c = \sum_{n=0}^{n=\infty} B_n \exp[-\pi^2(2n+1)^2 Dt/(4a^2)] \cos \frac{\pi(2n+1)x}{2a}.$$

Из теории рядов Фурье известно, что коэффициенты B_n определяются соотношением

$$B_n = (-1)^n \frac{4c_0}{\pi(2n+1)},$$

так что окончательно имеем

$$\frac{c}{c_0} = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \frac{4}{\pi(2n+1)} \exp[-\pi^2(2n+1)^2 Dt/(4a^2)] \cos \frac{\pi(2n+1)x}{2a}.$$

Средняя концентрация в трубке в момент t равна

$$c_{cp} = \frac{1}{a} \int_0^a c \, dx,$$

следовательно,

$$\frac{c_{cp}}{c_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} \exp\left[-\pi^2(2n+1)^2 \frac{Dt}{4a^2}\right]. \quad (10.9)$$

Можно построить график правой части (10.9) как функции $\frac{Dt}{a^2}$. Сравнивая его с опытными значениями $\frac{c_{cp}}{c_0}$, можно найти $\frac{Dt}{a^2}$, а отсюда D . Следует отметить, что в случае трубки постоянного сечения последнее вообще не влияет на результат, который зависит только от длины a . При разумно больших значениях времени ряд сходится быстро, так что при построении графика функции (10.9) можно ограничиться весьма небольшим числом первых членов. Отношение первого члена ($n=0$) ко второму ($n=1$) составляет $9 \exp(2\pi^2 Dt/a^2)$. Эта

величина превосходит 1000, когда $\frac{Dt}{a^2}$ превышает 0,24, а старшие члены убывают еще быстрее. Таким образом, для трубки длиной 5 см с $D = 10^{-5}$ см²/сек можно ограничиться первым членом по истечении недели; в случае более коротких промежутков времени, которые практически более удобны, следует учитывать несколько первых членов. Можно составить представление о скорости процесса по следующим цифрам: средняя концентрация в трубке убывает до 45% исходного значения к моменту, когда $\frac{Dt}{a^2} = 0,24$.

Описанный метод широко использовался для определения коэффициентов самодиффузии и диффузии радиоактивных изотопов в растворах электролитов, однако согласие между данными разных авторов часто было плохим; расхождение между их результатами составляло 10% и более. Критически изучив метод, Милс [27] пришел к выводу, что к серьезным ошибкам может приводить различие методов размешивания жидкости в большом сосуде, в который диффундирует вещество. Турбулентный поток жидкости около отверстия капилляра должен способствовать «вычерпыванию» раствора из трубки. Если же раствор вовсе не размешивать, около отверстия капилляра может возникнуть «облако» диффундирующих частиц, наличие которого приводит к тому, что перестает выполняться граничное условие $c = 0$ при $x > a$. Милс показал, что точные результаты (т. е. результаты, согласующиеся с данными опытов в ячейках с диафрагмами) могут быть получены посредством создания медленного контролируемого ламинарного потока, проходящего мимо отверстия капилляра. Еще одна трудность связана с необходимостью полного выделения всего активного вещества из трубки в конце опыта для подсчета радиоактивности; Милс преодолел эту трудность, отказавшись вообще от извлечения частиц из трубки. Вместо этого он поместил капилляр внутрь кристаллического сцинтилляционного счетчика, что позволило измерять убывание активности непрерывно на протяжении опыта. Эти усовершенствования дали возможность измерить коэффициент диффузии меченых атомов с точностью до нескольких десятых процента.

Измерение коэффициента диффузии кондуктометрическим методом

Метод срезанных капилляров характерен тем, что опыт можно вести и, действительно, лучше вести до тех пор, пока изменение концентрации даже у закрытого конца трубки не

станет достаточно велико; его можно назвать методом «ограниченной» диффузии в противоположность методам свободной диффузии. Основной чертой последних является такое удаление части диффузионного столба от плоскости начального разрыва концентрации, при котором в ней не происходит заметных концентрационных изменений. Оптические методы, которые будут описаны ниже, принадлежат к числу методов свободной диффузии. Из числа методов ограниченной диффузии существенную роль играет кондуктометрический метод, развитый в Йеле Харнедом и сотрудниками [11, 14]. Диффузионный канал их ячейки имеет прямоугольное сечение

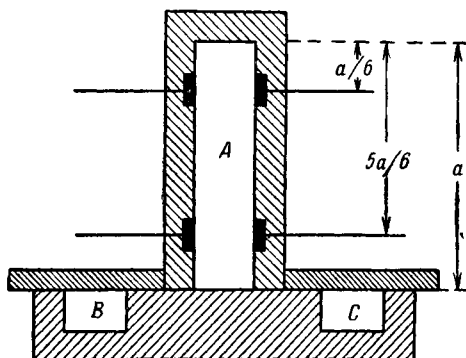


Рис. 10.4. Схематическое изображение кондуктометрической диффузионной ячейки Харнеда.

(A на рис. 10.4), и его длина a (порядка 5 см) измеряется с небольшой степенью точности. Сверху ячейка наглухо закрыта, а снизу она примыкает к скользящей пластинке, в которой имеется два небольших резервуара B и C , сечения которых равны сечению A . При соответствующем сдвиге пластинки любой из резервуаров может образовать продолжение канала. В перевернутом положении канал A наполняют водой, используемой для измерения электропроводности, а пластинку устанавливают так, чтобы резервуар B служил продолжением A . Если сдвинуть пластинку в указанное на рисунке положение, избыток воды окажется в резервуаре B , а канал A будет целиком заполнен. Резервуар C наполняют раствором соли соответствующей концентрации. Затем ячейку переворачивают и помещают в герметическую термостатированную камеру, причем принимают специальные меры для предупреждения механических вибраций. Через день, когда устанавливается тепловое равновесие, пластинку передвигают

при помощи особого устройства в такое положение, при котором резервуар C оказывается против A и соль диффундирует в A . После того как продиффундирует достаточное количество вещества, пластинку сдвигают в начальное, указанное на рисунке положение и приступают к основным измерениям. Изменения концентрации определяют, измеряя электропроводность в двух сечениях ячейки при помощи двух пар весьма малых электродов, расположенных на противоположных стенках на высоте $\frac{a}{6}$ и $\frac{5a}{6}$ над скользящей пластинкой.

Поскольку оба конца ячейки закрыты, граничные условия имеют вид

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x=0 \quad \text{и при } x=a.$$

Решение уравнения (10.5) для концентрации c на расстоянии x записывается в виде ряда Фурье (15):

$$c = c_0 + \sum_{n=1}^{n=\infty} B_n \exp(-n^2\pi^2 Dt/a^2) \cos \frac{n\pi x}{a},$$

где c_0 и B_n — постоянные. Разность концентраций в сечениях $x = \frac{a}{6}$ и $x = \frac{5a}{6}$ равна

$$c_{a/6} - c_{5a/6} = \sum_{n=1}^{n=\infty} B_n \exp\left(-n^2\pi^2 \frac{Dt}{a^2}\right) \left[\cos \frac{n\pi}{6} - \cos \frac{5n\pi}{6}\right]. \quad (10.10)$$

Для четных n — $\cos \frac{5n\pi}{6} = \cos \frac{n\pi}{6}$, а для нечетных n — $\cos \frac{5n\pi}{6} = -\cos \frac{n\pi}{6}$. Таким образом, все члены с четным n обращаются в нуль, поскольку выражение в квадратной скобке равно нулю. Для нечетных n выражение в квадратной скобке обращается в $2 \cos \frac{n\pi}{6}$, что составляет $\sqrt{3}$ при $n = 1$, 0 при $n = 3$, $-\sqrt{3}$ при $n = 5$ и 7 и т. д. В результате уравнение (10.10) приобретает вид

$$c_{a/6} - c_{5a/6} = B'_1 \exp(-\pi^2 Dt/a^2) + B'_5 \exp(-25\pi^2 Dt/a^2) + \dots,$$

где $B'_1 = B_1 \sqrt{3}$, и т. д. Первый член этого ряда отличается от второго множителем $\exp(24\pi^2 Dt/a^2)$. Поэтому ряд быстро сходится даже при малых значениях $\frac{Dt}{a^2}$, и уже по истечении нескольких дней можно ограничиться первым членом. Столь

быстрая сходимость является следствием остроумного выбора координат электродов $\frac{a}{6}$ и $\frac{5a}{6}$. Такой выбор приводит к исчезновению члена с $n = 3$ для любого момента времени. Определять коэффициент B_1' нет необходимости, так как в результате логарифмического дифференцирования получаем

$$\frac{d}{dt} \ln [c_{a/6} - c_{5a/6}] = -\frac{\pi^2 D}{a^2}, \quad (10.11)$$

так что зависимость $\ln [c_{a/6} - c_{5a/6}]$ от времени описывается прямой с наклоном $-\frac{\pi^2 D}{a^2}$.

В начале опыта предположение о постоянстве D может не оправдываться. Однако по мере выравнивания перепада концентраций D приближается к постоянной. В высшей степени постоянные значения D , к которым приводит уравнение (10.11), после первого дня свидетельствует о справедливости теории. Следовательно, соответствующее постоянное значение можно рассматривать как дифференциальный коэффициент диффузии в растворе с усредненной концентрацией, которая устанавливается под действием теплового перемешивания после завершения опыта. Значение усредненной концентрации определяется из кондуктометрических измерений.

Этот метод, использующий длительные измерения, требует особых предосторожностей и сложных приспособлений для исключения возмущений, вызванных вибрацией и термической конвекцией. Однако этот метод весьма важен, так как в разбавленных растворах электролитов с концентрацией ниже 0,05 м, представляющих большой теоретический интерес, он обеспечивает точность измерений до 0,1%. В этой области концентраций метод пористой диафрагмы не заслуживает доверия из-за отмечавшегося выше явления переноса по поверхности. Оптические методы, которые будут рассмотрены ниже (кроме нового метода Брингдаля, стр. 328), также не могут дать надежных результатов по причине слишком незначительного изменения показателя преломления по длине диффузионного столба. Замечательно, что Харнеду и сотрудникам удалось провести измерения при концентрациях ниже 0,001 м. При столь низких концентрациях существует лишь незначительный градиент плотности, и стабилизирующее влияние поля тяжести весьма мало. То, что им удалось в этих условиях сохранить стабильность столба диффундирующей жидкости более семи суток, является исключительным экспериментальным достижением. Чтобы создать представление о тех

предосторожностях, которые необходимы для устранения тепловых возмущений, достаточно упомянуть, что, когда было нужно перемешать раствор в конце опыта при определении средней концентрации, оказывалось достаточным поместить лампочку накаливания около изолированной камеры, содержащей ячейку. Черные платиновые электроды поглощают излучение, что приводит к возникновению конвекционных токов, которые за несколько часов делают раствор однородным.

Оптические методы

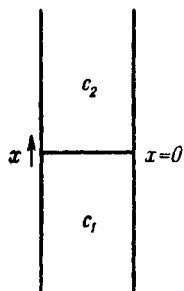
В различных оптических методах измерения коэффициентов диффузии используются такие ячейки, в которых между двумя столбами жидкости с разной концентрацией, однородными в начальный момент времени, может быть создана резкая граница. Таким образом, в начале опыта на этой границе показатель преломления изменяется скачкообразно. В процессе диффузии эта граница превращается в расширяющуюся область с постепенно меняющимся коэффициентом преломления, который измеряют соответствующей оптической аппаратурой.

Для ячейки конечной длины с закрытыми концами можно получить решение в виде ряда Фурье. Однако для оптических методов такая форма решения мало пригодна. Гораздо более простой вид имеет решение для того случая, когда оба столба жидкости простираются неограниченно далеко в обе стороны от границы раздела. Это решение применимо к реальной системе конечной длины, если ограничиться временем, за которое заметные изменения концентрации не достигают концов ячейки. Такое решение можно получить из общего решения, записанного в виде ряда Фурье, если воспользоваться специальным методом суммирования бесконечных рядов; однако проще получить его непосредственно, как это сделано ниже.

Рассмотрим процесс одномерной диффузии в направлении x в системе двух полубесконечных столбов жидкости с концентрациями c_1 и c_2 (рис. 10.5). В начальный момент времени распределение концентраций имеет разрыв в плоскости $x=0$. Граничные условия запишем в виде

$$\begin{aligned}
 &\text{при } t = 0 \quad c = c_1 \quad \text{для } 0 > x > -\infty; \\
 &\quad \quad \quad c = c_2 \quad \text{для } 0 < x < +\infty; \\
 &\text{при } t > 0 \quad c = c_1 \quad \text{при } x = -\infty; \\
 &\quad \quad \quad c = c_2 \quad \text{при } x = +\infty.
 \end{aligned} \tag{10.12}$$

Введение новой переменной $y = x/(2\sqrt{Dt})$ позволяет упростить граничные условия:



$$\begin{aligned} c &= c_1 \quad \text{при } y = -\infty; \\ c &= c_2 \quad \text{при } y = +\infty, \end{aligned} \quad (10.13)$$

так как при $t = 0$ $y \rightarrow \mp \infty$ при всех конечных значениях x (верхний знак относится к $x < 0$, нижний — к $x > 0$). Для положительных t при $x = \pm \infty$ получаем $y = \pm \infty$. Сведение четырех граничных условий (10.12) к двум (10.13) возможно только в предположении о бесконечной протяженности системы. Желающие убедиться в этом могут попытаться проделать это преобразование для случая конечной системы.

В случае новой независимой переменной y уравнение (2.54), представляющее собой уравнение в частных производных, сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению. Еще раз предполагая D постоянным, получаем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dc}{dy} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{D}} t^{-3/2} \frac{dc}{dy}$$

и

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{dy} \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \frac{dc}{dy}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{1}{4t} \frac{d^2 c}{dy^2}.$$

Уравнение (2.54)

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

приобретает вид

$$\frac{d^2 c}{dy^2} = -2y \frac{dc}{dy}. \quad (10.14)$$

Уравнение (10.14) легко решается подстановкой $\frac{dc}{dy} = p$:

$$\frac{dp}{dy} = A e^{-y^2},$$

где A — постоянная. Отсюда

$$c = c_0 + A \int_0^y e^{-y^2} dy,$$

где через c_0 обозначена другая постоянная. Постоянные c_0 и A легко найти из граничных условий (10.13), если восполь-

зоваться известным определенным интегралом

$$\int_0^{\pm\infty} e^{-y^2} dy = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Наконец, получаем

$$c = \frac{c_1 + c_2}{2} - \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy,$$

$$\frac{dc}{dy} = -\frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2}.$$

Следовательно, концентрация c и ее градиент в момент времени t в точке x определяются выражениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc}{dx} &= -\frac{c_1 - c_2}{2\sqrt{\pi}Dt} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \\ c &= \frac{c_1 + c_2}{2} - \frac{c_1 - c_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \end{aligned} \right\} \quad (10.15)$$

Функция ошибок $\operatorname{erf}(a)$ определяется интегралом

$$\operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a e^{-z^2} dz.$$

Значения функции ошибок имеются в таблицах и книгах по теории вероятности. Функция ошибок является нечетной и обладает следующими свойствами:

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1, \quad \operatorname{erf}(-\infty) = -1, \quad \operatorname{erf}(-a) = -\operatorname{erf}(a).$$

Непосредственный интерес для большинства оптических методов представляет не концентрация или ее градиент, а, скорее, градиент показателя преломления $\frac{dn}{dx}$. Условия эксперимента, необходимые для того, чтобы D было примерно постоянным (а именно, малый перепад концентрации $c_1 - c_2$), обычно таковы, что $\frac{dn}{dc}$ также постоянно. Тогда (10.15) приобретает вид

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi}Dt} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (10.16)$$

Интерференционный метод Гун

В 1880 г. Гун [16] сообщил о новом интерференционном явлении: когда коллимированный пучок света из горизонтальной щели (рис. 10.6) падал на ячейку, в которой происходила

диффузия в вертикальном направлении, в фокальной плоскости собирающей линзы наблюдалась интерференционная картина, состоявшая из конечного числа горизонтальных полос. Наибольшая интенсивность полос отмечалась около оптической оси, где в начальный момент, как правило, была расположена граница раздела диффундирующих растворов. Здесь

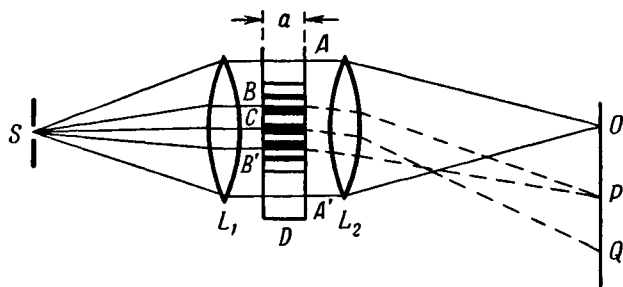


Рис. 10.6. Интерференционный эффект Гуи.

S — горизонтальная освещенная щель; L_1 — коллимирующая линза; L_2 — фокусирующая линза с фокусным расстоянием b ; D — диффузионная ячейка толщины a ; OPQ — интерференционный спектр. Лучи, испытывающие преломление в области диффузионного фронта, изображены пунктиром.

полосы располагались особенно густо. Ниже от оси полосы располагались реже, интенсивность их убывала по мере удаления от оси. Последняя полоса была особенно широка и имела размытую нижнюю границу.

Легко дать качественное объяснение этого явления. Градиент показателя преломления в ячейке как функция координаты, согласно уравнению (10.16), имеет вид гауссовой кривой, симметричной относительно начальной граничной плоскости $x=0$. Следовательно, на равных расстояниях выше и ниже границы расположены участки жидкости с одинаковым градиентом показателя преломления. Параллельный пучок света, проходящий через любой из этих участков, в одинаковой степени отклоняется вниз, так как каждый элемент раствора действует подобно суживающейся кверху призме. На рис. 10.7 изображен градиент показателя преломления в различных точках ячейки.

На рис. 10.6 в областях A и A' , удаленных от границы раздела, еще не произошло изменений концентраций. Показатель преломления в этих областях постоянен. Свет, проходящий через них, не отклоняется и собирается линзой в фокус, лежащий на оптической оси O . В центре ячейки C градиент показателя преломления всегда достигает наибольшего значения,

равного $\frac{dn}{dx} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}}$. Следовательно, свет, проходящий через C , испытывает наибольшее преломление, образуя самую нижнюю полосу Q интерференционной картины. Промежуточные участки B и B' отклоняют лучи вниз и фокусируют их в точку P . Однако длина пути, который проходит луч SBP , не

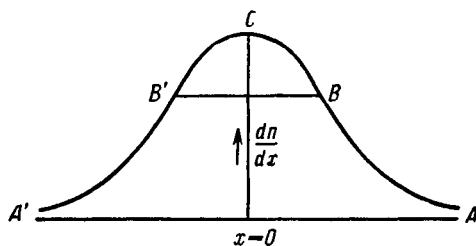


Рис. 10.7.

равна длине пути луча $SB'P$. Если при делении их разности на длину волны получается целое число p , то эти лучи усиливают один другой, образуя яркую полосу. Если же это частное равно $p + 1/2$, то лучи интерферируют, образуя темную полосу. Очевидно, разность путей изменяется в зависимости от расстояния точек B и B' от оптической оси C , приводя к появлению системы чередующихся светлых и темных полос. Этот спектр приведен на рис. 10.8 (фотография Холла). Все ограничивалось этим качественным объяснением до 1947 г., когда Кегельс и Гостинг [17] и почти одновременно Коулсон и др. [18] создали более полную теорию этого явления. Еще более строгая теория была создана Гостингом и Онзагером [19]. Они показали, что представления геометрической оптики о двух лучах, проходящих разным путем, в этом случае не совсем применимы. Гостинг и Онзагер вместо этого использовали волновую оптику, согласно которой каждый участок волнового фронта вносит некоторый вклад в суммарную амплитуду в каждой точке фокальной плоскости. Это несколько изменяет условия сложения и компенсации. Если в прежней теории полному гашению соответствовала разность путей SBP и $SB'P$, кратная $p + 1/2$ длин волн, то в новой теории эта разность оказалась кратной почти точно $p + 3/4$ длин волн. Аналогично наибольшее усиление, согласно этой теории, возникает для разностей путей, почти точно равных $p + 1/4$ длин волн вместо p в прежней теории.

Обозначим размер ячейки вдоль оптической оси a , а фокусное расстояние второй линзы b . Тогда можно показать, что,

согласно геометрической оптике, максимум интенсивности самой нижней светлой полосы лежит на расстоянии C_t ниже точки изображения неотклоненного луча, прошедшего через

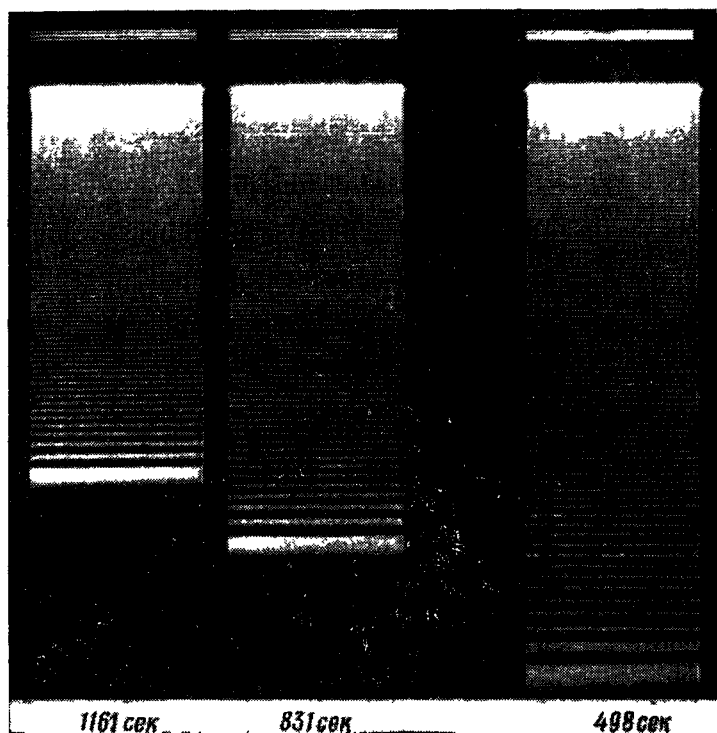


Рис. 10.8. Интерференционный спектр Гун, снятый при диффузии хлорида кальция. Начальные значения концентрации были выбраны равными 3,48 и 3,58 м, температура 25°. Время измерялось с момента установления четкой границы. Три линии вверху над каждым спектром играют роль начала отсчета.

однородный раствор (т. е. $C_t = OQ$ на рис. 10.6), и величина C_t определяется соотношением

$$C_t = ab [(n_1 - n_2)/2 \sqrt{\pi Dt}]. \quad (10.17)$$

Кроме того, число полос в спектре связано простым соотношением с разностью показателей преломления, которая выражена через запаздывание j_m света, проходящего через од-

нородный раствор в A' по отношению к свету, проходящему через A :

$$\frac{\alpha(n_1 - n_2)}{\lambda} = m + \alpha = j_m, \quad (10.18)$$

где $\alpha < 1$, а m — целое число, на единицу меньшее числа светлых полос в спектре. Запаздывание измеряется в длинах волн λ . Таким образом, если самой нижней светлой полосе присписать номер 0, следующей 1 и т. д., то m -я полоса совпадает с ближайшей к изображению неотклоненного луча. Следовательно, основная (целая) часть j_m может быть определена простым подсчетом числа полос в спектре. Дробная часть может быть найдена в результате небольшого видоизменения аппаратуры, которое будет описано ниже. Таким образом, j_m можно считать известным в каждом опыте. Интерференционную картину фотографируют в определенные моменты времени t после начала диффузии, после чего измеряют расстояние от различных минимумов интенсивности до изображения неотклоненного луча. Из теории [17], основанной на волновой оптике, следует, что смещение j -го минимума y_j от неотклоненного положения связано с C_t формулой

$$C_t = y_j e^{z^2}. \quad (10.19)$$

Самому нижнему минимуму, лежащему над крайней светлой полосой, приспан номер $j=0$. Через z обозначена безразмерная величина, неявно определяемая уравнением

$$f(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz - \frac{2}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2} \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^z z^2 e^{-z^2} dz = \frac{j + 3/4}{j_m}. \quad (10.20)$$

Довольно сложная на вид функция $f(z)$ в действительности легко вычисляется по таблицам интеграла ошибок для ряда значений z , после чего можно протабулировать e^{z^2} по $f(z)$ (приложение 10.1).

Дальнейшее улучшение теории [19] (с использованием нулей интеграла Эйри) показывает, что в выражении $\frac{j + 3/4}{j_m}$ из (10.20) вместо $3/4$ должно стоять другое число. Разница между ними существенна лишь для нижних полос с $j > 5$. В приложении 10.2 приведены эти слегка исправленные значения.

Используя таблицы приложений 10.1 и 10.2, можно вычислить C_t по измеренному смещению y_j любой полосы (j -й) в спектре. Величина C_t не должна зависеть от номера полосы, по которой ее вычисляли. Это может служить методом проверки точности значений j_m . И вообще, j_m можно найти,

не пользуясь интерферометром Рэлея. Достаточно найти целую часть j_m по числу полос, а затем подобрать дробную часть α (уравнение 10.18) из тех соображений, что значения C_t , вычисленные по разным хорошо различимым j_m , должны совпадать. Вообще говоря, можно вычислять C_t не по минимумам, а по максимумам интенсивности. Однако локализовать максимум при помощи обычного устройства с передвижным микроскопом значительно труднее. Отличия в вычислениях для случая максимумов состоят только в замене $(j+3/4)$ из уравнения (10.20) на $(j+1/4)$; наконец, улучшение с помощью интеграла Эйри для нижних полос дает поправку к $1/4$. Зная постоянное C_t для данного спектра, полученного в момент t , можно найти D из уравнений (10.17) и (10.18):

$$D = \frac{j_m^2}{tC_t^2} \frac{b^2\lambda^2}{4\pi}. \quad (10.21)$$

Удобнее всего проводить измерения с длиной волны $\lambda = 5461 \text{ \AA}$, соответствующей зеленой линии ртути. Фокусное расстояние второй линзы b должно быть известно с большой степенью точности, поэтому необходима точная фокусировка. Часто оказывается более удобным заменить две линзы, изображенные на рис. 10.6, одной линзой с фокусным расстоянием порядка 20 см, которая проектирует изображение щели на фотопластинку. Пластика удалена от линзы не менее чем на метр, так что пучок света, проходящий через диффузионную ячейку, слабо сходится. В этом случае старые формулы сохраняют силу, если под b из уравнения (10.21) понимать «оптическое расстояние» от центра ячейки до фотопластинки.

Это расстояние определяется соотношением $b = \sum \frac{l}{n}$, где l — длина пути в каждой среде (в воздухе, стекле, воде, герметата, растворе), характеризующейся показателем преломления n . Этот метод позволяет помешать пластинку на определенном расстоянии от ячейки, а фокусирование осуществлять смещением линзы или щелевого источника на малые известные расстояния ($\sim 0,25 \text{ мм}$). Смещение может производиться либо при помощи устройства, находящегося между линзами, либо сдвигом щели и стопором на оптической скамье, что позволяет точно измерять расстояние. Изображение фотографируется при всех возможных положениях линзы или щели. Наиболее резкое изображение определяет правильное расположение элементов оптической системы.

Для создания резкой границы раздела в ячейке используются различные методы. Например, можно воспользоваться

обычной ячейкой Тизелиуса для электрофореза [20]. В этой ячейке срезанная граница, закрытая в начальный момент скользящими плоскостями, должна быть затем смещена так, чтобы она попала в поле зрения (рис. 10.9). Граница при движении размывается. Поэтому следует восстанавливать резкую границу, отсасывая возмущенный раствор тонкой капиллярной трубкой. В другой системе [18, 21] граница образуется следующим образом. Два раствора вытекают через расположенную на уровне оптической оси горизонтальную щель в стенке ячейки, затем поток постепенно прерывают. Таким способом можно избежать применения скользящих деталей, требующих смазки и связанной с этим опасности загрязнения. Подобная система изображена на рис. 10.10.

В интерференционном методе Гуи, как и во всех других методах, в которых диффузионный столб стабилизирован только полем тяжести, необходимо термостатирование и особые меры для устранения механических колебаний. В пределах $\pm 10^\circ$ около комнатной температуры, как было показано [18, 21], достаточно термостатировать систему водяной рубашкой, окружающей всю ячейку, кроме наружных поверхностей оптических пластин, уплотненных резиновыми прокладками. При более высоких (или низких) температурах необходимо изолировать всю ячейку, заключив ее в термостат с оптическими окнами. Можно использовать термостат, в котором роль таких окон играют линзы оптической системы.

По интенсивности неотклоненное изображение щели на интерференционной картине во много раз превосходит остальную часть спектра, особенно в начале эксперимента, когда большая часть света проходит через однородный раствор. Поэтому на фотографии оно оказывается передержанным (рис. 10.8) и не поддается точной локализации. Интенсивность этой линии можно уменьшить, поместив перед пластинкой фильтр или заменив ячейку. Однако для локализации этой линии удобнее [18] нанести на пластинку метку на рассто-

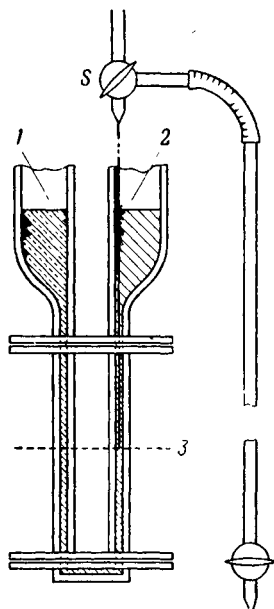


Рис. 10.9.

Взят из работы Гостинга, Хансона, Кегельса и Морриса [20].
1 — раствор; 2 — растворитель;
3 — уровень оптической оси.

нии нескольких миллиметров над неотклоненным изображением. Расстояние между ними можно точно измерить и в дальнейшем определять положение всех линий относительно этой метки. Удобнее всего наносить метку при помощи двойной диафрагмы, состоящей из двух прямоугольных отверстий пло-

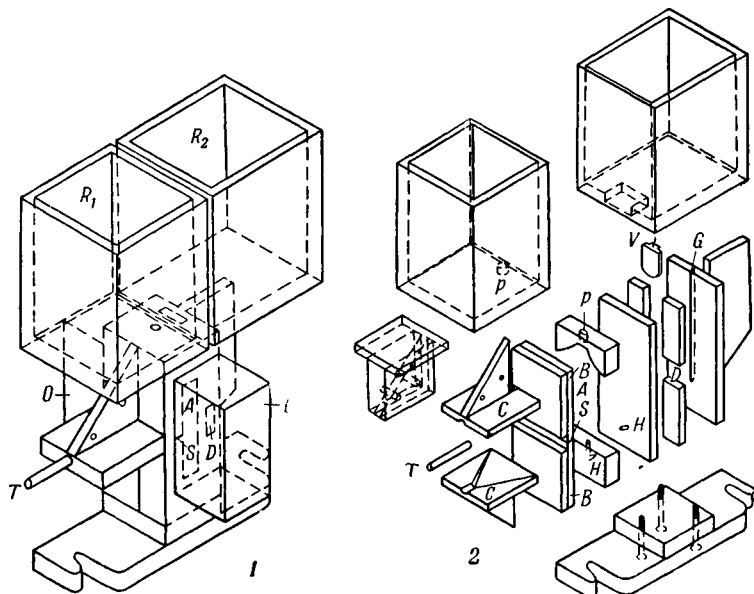


Рис. 10.10. Ячейка диффузиометра Гуи.

1—в собранном виде; 2—в разобранном виде (из работы Холла, Уайшоу и Стокса [21]).

R_1 —сосуд для разбавленного раствора; R_2 —сосуд для концентрированного раствора; A —диффузионный канал; S —фокусирующая щель; T —трубка для стока раствора из щели; D —эталонный канал, наполненный однородным концентрированным раствором, который служит для получения эталонных линий отсчета; O —оптические пластины; C —канал, в который поступает жидкость из S ; H —отверстие у основания канала A , через которое поступает концентрированный раствор; P —отверстие в верхней части канала A , через которое поступает разбавленный раствор; V —шиберный клапан, которым закрывают H при заполнении ячейки. При работе вся ячейка, кроме наружных поверхностей двух оптических пластин, которые уплотнены резиновыми прокладками, окружена термостатированной водяной рубашкой.

щадью приблизительно $1-2 \text{ мм}^2$. Отверстия расположены одно над другим на расстоянии порядка 1 мм . Пучок света от щелевого источника проходит через диафрагмы и через воду, которой наполнен термостат, а затем смещается вверх, проходя через наклонно расположенную плоскопараллельную пластинку. Пучок можно пропускать не через воду, а через канал ячейки, который всегда наполнен однородным раствором.

В результате возникает интерференционная картина Рэлея (см. рис. 10.8), несколько смещенная вверх относительно неотклоненного изображения щели. Величина этого смещения определяется углом и толщиной наклонно расположенной плоскопараллельной пластинки. Если поместить двойную диафрагму перед основным диффузионным каналом, наполненным однородным раствором, то на пластинке возникает такая же интерференционная картина Рэлея. Ее центральная линия точно совпадает с неотклоненным изображением щели, которое возникает на диффузионной фотографии. Эти два интерференционных максимума очень хорошо разделены, и расстояние между ними может быть измерено с высокой точностью. В процессе диффузионного опыта оставляют только ту диафрагму, которая образует метку на фотопластинке; основной канал диафрагмой не заслонен.

Метод двойных диафрагм можно использовать [18] для определения α — дробной части j_m [уравнение (10.18)]. С этой целью двойную диафрагму помещают перед диффузионным каналом, причем резкая граница находится между отверстиями. Резкая граница поддерживается, например, методом вытекания жидкости через тонкую щель. Тогда пучок света, вырезанный одной диафрагмой, проходит через раствор с показателем преломления n_1 , а пучок от второй диафрагмы — через раствор с показателем преломления n_2 . В случае когда разность путей двух лучей кратна длине волны (т. е. j_m — целое число), интерференционная картина по виду и расположению линий совпадает со спектром однородного во всем канале раствора. Если же, однако, j_m дробное, изменяются расположение и относительная интенсивность линий. Однако расстояния между минимумами интенсивности сохраняются прежними. Диаграммы интенсивности при различных дробных значениях α представлены на рис. 10.11. Из рисунка следует, что при $\alpha = 0,5$ спектр симметричен относительно оптической оси и состоит из четырех линий. При $\alpha < 0,5$ спектр несимметричен, причем ближайший минимум лежит выше оптической оси. Случай $\alpha > 0,5$ получается из предыдущего отражением спектра относительно оптической оси. Расстояние между минимумами спектра Рэлея S , как показывают расчеты [18], связано с расстоянием s от ближайшего минимума до оптической оси простым соотношением: $\alpha = 0,5 - \frac{s}{S}$, если минимум лежит выше оптической оси; $\alpha = 0,5 + \frac{s}{S}$, если минимум лежит ниже оптической оси.

Подсчет числа линий, необходимый для определения целой части j_m , может быть выполнен передвижным микроско-

пом, однако передержка в области оптической оси иногда приводит к ошибке на единицу. Эту неточность легко устранить, если воспользоваться условием постоянства C_t для всех линий спектра Гуи.

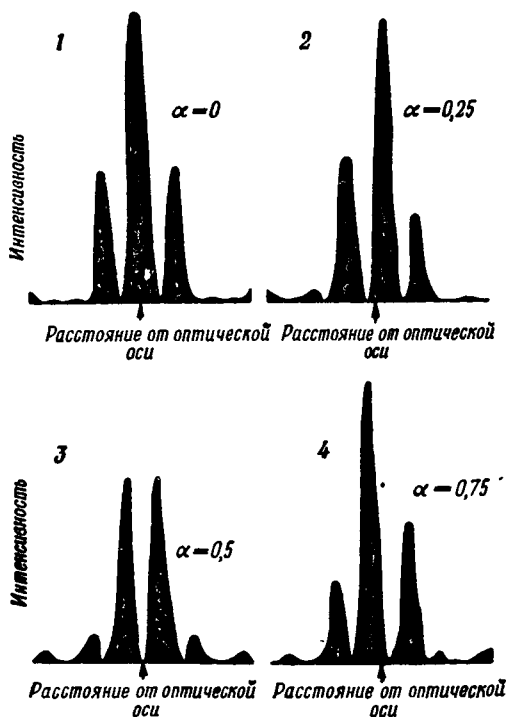


Рис. 10.11. Распределение интенсивности в рэлеевском интерференционном спектре, полученное посредством расчета.

Спектр возникал при прохождении света через двойную диафрагму, состоящую из двух щелей ширины d , разделенных промежутком шириной d . Через α обозначена дробная часть разности путей двух лучей, прошедших через щель, выраженная в длинах волн [уравнение (10.18)]. Симметричный спектр 1 получается в тех случаях, когда эта разность равна либо нулю, либо целому числу длин волн. Примером может служить спектр в верхней части рис. 10.8, который играет роль начала отсчета.

Положение оптической оси в каждом случае обозначено стрелкой. Точки справа от нее на реальных фотографиях спектра лежат ниже оптической оси. (Кривые рассчитаны по формулам работы [18]).

В действительности не может быть таких ячеек, в которых в начальный момент времени реализовалась бы граница раздела, разрывная в математическом смысле. В ячейках лучших конструкций начальное состояние эквивалентно размытию идеальной границы за время от 5 до 15 сек. Эта «поправка

к нулевому моменту времени» Δt зависит от градиента плотности в растворе и коэффициента диффузии; с ростом последних она убывает. Ее можно принять во внимание, производя ряд последовательных экспозиций в определенные моменты времени, например через 5, 10, 20, 30 мин после начала опыта. Время можно фиксировать, фотографируя циферблат секундомера, начиная с момента образования границы [21]. Это фотографирование управляется тем же затвором, что и фотографирование интерференционной картины. Можно также измерять время, двигая пластинку с определенной скоростью [18]. Тогда коэффициент диффузии D , определяемый уравнением (10.21), не является постоянным для различных экспозиций, так как время t в уравнении (10.21) следует заменить на $t + \Delta t$. Однако, откладывая значения D при различных t в зависимости от $1/t$, мы приходим к прямой линии с наклоном $L \Delta t$, экстраполяция которой в область $1/t \rightarrow 0$ приводит к истинному значению D . При наличии некоторого опыта удается включать секундомер приблизительно на Δt сек раньше начала процесса диффузии. Это значительно уменьшает оставшуюся неточность и делает экстраполяционную кривую практически горизонтальной.

По-видимому, метод Гуи является наиболее точным из всех существующих методов измерения коэффициентов диффузии. Однако область его применимости ограничена случаем достаточно больших концентраций, которые позволяют получить не слишком малое число линий в интерференционном спектре. Для достижения точности 0,1% необходимо наличие по меньшей мере 30 линий в спектре. В ячейках особой конструкции можно получать результаты с точностью до 1% уже при наличии всего 10 полос [22]. Однако разность концентраций между верхним и нижним растворами достигает даже в этом случае примерно 0,02 м, а длина ячейки по оптической оси составляет 2 см. Следовательно, при исследовании разбавленных растворов электролитов метод Гуи уступает кондуктометрическому методу Харнеда. Метод Гуи неприменим также в тех случаях, когда раствор поглощает свет в области длин волн, используемых в опыте.

Другие оптические методы

Хотя в последние годы методу Гуи стали отдавать предпочтение по сравнению с другими оптическими методами, большой интерес представляют и некоторые более ранние методы, которые сохраняют существенное значение при исследовании коллоидов.

В методе шкалы Лэмма [23] прозрачная шкала, расчерченная горизонтальными линиями (на расстоянии, например, 0,2 мм), освещается монохроматическим светом. Изображение при помощи длиннофокусной линзы проектируют на фотопластинку. Диффузионную ячейку помещают между шкалой и линзой. Оптическое расстояние между шкалой и центром ячейки обозначим b . Длину ячейки вдоль оптической оси обозначим a . Пока ячейка наполнена *однородным* раствором, на пластинку проектируется неискаженное, но увеличенное изображение шкалы. Увеличение характеризуется коэффициентом G , зависящим от относительного расположения линзы, шкалы и пластинки. Однако, когда в ячейке существует диффузионная граница, изображение шкалы на пластинке получается искаженным. Линии, нанесенные на шкалу, оказываются смещенными относительно правильного положения. Это связано с тем, что свет, проходящий через область раствора с переменным показателем преломления, отклоняется вниз пропорционально градиенту показателя преломления. Смещение линий шкалы, согласно геометрической оптике, составляет

$$Z = Gab \frac{dn}{dx}. \quad (10.22)$$

Градиент показателя преломления $\frac{dn}{dx}$ на расстоянии x от границы равен

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (10.23)$$

Величины n_1 , n_2 , x , D , t имеют здесь тот же смысл, что и в теории метода Гуи. Из фотографических измерений можно вычислить значения $\frac{dc}{dx}$ при различных значениях x . Достаточно определить $\frac{dc}{dx}$ в произвольных единицах, так как коэффициент пропорциональности α между $\frac{dc}{dx}$ и $\frac{dn}{dx}$ определяется по ходу вычислений следующим образом.

На рис. 10.12 построена кривая $\alpha \frac{dc}{dx}$ как функция x , которая получена в результате измерений в момент времени t после начала процесса диффузии. Если D не зависит от c , то она является гауссовой кривой (10.23); если же D зависит от c , то кривая оказывается более или менее искаженной. Уравнение (10.23) в последнем случае перестает быть справедливым. Зависимость $\frac{dc}{dx}$ от x может быть найдена из уравне-

ния (10.22), которое еще сохраняет силу. В этом общем случае уравнение (2.54) подстановкой $y = xt^{-1/2}$, которая применима к случаю граничных условий этих опытов, приводится к виду

$$y \frac{dc}{dy} = -2 \frac{d}{dy} \left(D \frac{dc}{dy} \right), \quad (10.24)$$

$$\left. \begin{aligned} c &= c_1 \quad \text{при } y = -\infty, \\ c &= c_2 \quad \text{при } y = +\infty. \end{aligned} \right\} \quad (10.25)$$

Отсюда следует, что при постоянном t имеет место соотношение

$$\alpha \frac{dc}{dx} = \alpha t^{-1/2} \frac{dc}{dy},$$

$$x = t^{1/2} y.$$

n -й момент μ_n кривой, изображенной на рис. 10.12, относительно вертикальной оси, проходящей через точку $x=0$, определяется формулой

$$\mu_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha \frac{dc}{dx} x^n dx. \quad (10.26)$$

Из уравнений (10.24), (10.25) и (10.26) легко показать, что

$$\begin{aligned} \mu_0 &= -\alpha(c_1 - c_2), \\ \mu_1 &= 0, \\ \mu_2 &= -2\alpha t \int_{c_2}^{c_1} D dc, \end{aligned} \quad (10.27)$$

так что

$$\mu_2/\mu_0 = \frac{2t}{c_1 - c_2} \int_{c_2}^{c_1} D dc = 2\bar{D}t, \quad (10.28)$$

где \bar{D} — среднее значение коэффициента диффузии в интервале концентраций, который реализуется в опыте. Эти результаты справедливы, конечно, и в идеальном случае постоянного D . Однако в этом случае может оказаться более удобным вычислять D по высоте и площади кривой или по точкам перегиба, так как эти величины связаны простыми соотношениями с моментами истинно гауссовой кривой. По ходу вычислений предполагается, что начальное положение границы ($x=0$) с высокой точностью известно по фотографии. В действительности дело обстоит не так, и начало отсчета x определяется из условия $\mu_1 = 0$ [уравнение (10.27)]. Это означает, что для нахождения точки $x=0$ необходимо провести

вертикаль из центра кривой, изображенной на рис. 10.12. Нулевой и второй моменты затем вычисляют относительно этого начала отсчета.

Кроме метода шкалы Лэмма, существует ряд других способов получения кривой градиента показателя преломления. Среди них основными являются теневой метод Лонгсворта [24] и вариант теневого метода по Филпоту [25]. Эти методы играют важную роль при исследовании коллоидов, но они нашли мало применений в случае простых электролитов. По этой причине, а также учитывая сложность оптической системы, мы не будем заниматься их описанием. Другие новые

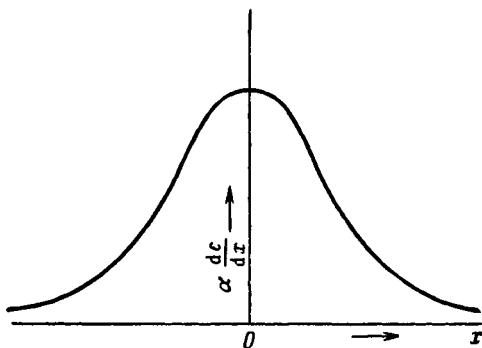


Рис. 10.12.

работы включают также «интегральный интерференционный» метод [26], в котором осуществляется фотографическая запись не градиента, а непосредственно *концентрации*. Этот метод удобен в тех случаях, когда коэффициент диффузии значительно изменяется с концентрацией, например в растворах высокомолекулярных веществ.

Брингдаль [28] предложил весьма перспективный новый оптический метод. Его аппаратура включает пластинку Савара, которая вызывает интерференции, связанные с двойным преломлением. Этот метод как бы увеличивает разность показателей преломления в неоднородном растворе, в котором происходит диффузия, и позволяет работать с весьма малыми разностями концентрации между верхней и нижней частями диффузионной ячейки. Например, Брингдаль приводит значение $D = (5,229 + 0,011) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ для диффузии сахарозы из раствора, содержащего 0,0112 вес. % сахарозы, в воду при 25° . Эта цифра находится в превосходном согласии с результатом Гостинга и Мориса [19]: $D = 5,226 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, который был

получен экстраполяцией к нулевой концентрации результатов измерений методом Гуи. Однако непосредственно использовать метод Гуи при столь низких концентрациях невозможно. Поэтому метод Брингдаля, очевидно, будет играть большую роль при изучении диффузии в разбавленных растворах электролитов.

Дополнение редактора русского издания

В основу дифракционного метода измерения коэффициентов диффузии, предложенного И. В. Обреимовым [29], положена дифракция от плоскопараллельной пластины. Если грань пластины разделяет две однородные среды, например стекло кюветы и раствор равномерной концентрации, то на экране наблюдается чередование вертикальных полос. Если в раствор введен диффундирующий компонент, то неоднородность приводит к делению полосы на пятна, из которых темные получаются в окрестностях точек с разностью хода, равной нечетному числу полуволн. Наблюдение за распределением пятен по высоте экрана, за их формой позволяет определить скорость диффузии в растворе. Положение каждого пятна (или промежутка) определяется показателем преломления раствора; поэтому оно движется в процессе диффузии со слоем соответствующей концентрации. Коэффициент диффузии D вычисляется по формуле

$$D = \frac{{}^2x_k^2 - {}^1x_k^2}{4\alpha_k^2(t_2 - t_1)},$$

где 1x_k и 2x_k — положение k -го дифракционного пятна в моменты времени t_1 и t_2 , α_k — значение аргумента $\frac{x_k}{2\sqrt{Dt}}$. Зная число дифракционных пятен N (полную разность хода) для данной концентрации раствора, находят значение α_k при помощи функции ошибок $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clack B. W., Proc. phys. Soc., **36**, 313 (1924).
2. Northrop J. H., Anson M. L., J. Gen. Physiol., **12**, 543 (1929).
3. McBain J. W., Dawson C. R., Proc. roy. Soc., **148A**, 32 (1935).
4. Hartley G. S., Runnicles D. F., Proc. roy. Soc., **168A**, 401 (1938).
5. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **72**, 763 (1950).

6. Mouquin H., Cathcart W. H., J. Amer. chem. Soc., **57**, 1791 (1935).
7. Mysels K. J., McBain J. W., J. Colloid Sci., **3**, 45 (1948).
8. Gordon A. R., Ann N. Y. Acad. Sci., **46**, 285 (1945).
9. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **72**, 2243 (1950); Hammond B. R., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **49**, 890 (1953).
10. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **73**, 3527 (1951).
11. Harned H. S., Nuttall R. L., J. Amer. chem. Soc., **69**, 736 (1947); **71**, 1460 (1949).
12. Gosting L. J., J. Amer. chem. Soc., **72**, 4418 (1950).
13. Anderson J. S., Saddington K., J. chem. Soc., S 381 (1949).
14. Harned H. S., French D. M., Ann N. Y. Acad. Sci., **46**, 267 (1945).
15. Carslaw H. S., Jaeger J. C., «Conduction of Heat in Solids», Oxford University Press, 1947.
16. Goüy G. L., Compt. rend., **90**, 307 (1880).
17. Kegeles G., Gosting L. J., J. Amer. chem. Soc., **69**, 2516 (1947).
18. Coulson C. A., Cox J. T., Ogston A. G., Philpot J. St. L., Proc. roy. Soc., **192A**, 382 (1948).
19. Gosting L. J., Onsager L., J. Amer. chem. Soc., **74**, 6066 (1952); Gosting L. J., Morris M. S., J. Amer. chem. Soc., **71**, 1998 (1949).
20. Gosting L. J., Hanson E. M., Kegeles G., Morris M. S., Rev. Sci. Instrum., **20**, 209 (1949).
21. Hall J. R., Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **75**, 1556 (1953).
22. Greeth J. M., Biochem. J., **51**, 10 (1952).
23. Lam O., Nova Acta Soc., Sci. Upsaliensis, **10**, N6, Series IV, 15 (1937).
- 23a. Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **48**, 887 (1952).
24. Longsworth L. G., Industr. Engng. Chem. (Anal. Ed.), **18**, 219 (1946).
25. Philpot J. St. L., Nature, **141**, 283 (1938).
26. Philpot J. St. L., Cook G. H., Research I, 234 (1948); Svensson H., Acta chem. scand., **5**, 72 (1951); Longsworth L. G., J. Amer. chem. Soc., **74**, 4155 (1952).
27. Mills R., J. Amer. chem. Soc., **77**, 6116 (1955); Mills R., Godbole E. W., Aust. J. Chem., **11**, 1 (1958).
28. Bryngdahl O., Acta chem. scand., **11**, 1017 (1957).
29. Обреимов И. В., «О приложении френелевой дифракции света для физических и технических измерений», Изд. АН СССР, М., 1945.

ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ; ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИФФУЗИИ ОТ ВЯЗКОСТИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Таблицы коэффициентов диффузии растворов электролитов

В приложениях 11.1 и 11.2 приведены значения коэффициентов диффузии для ряда водных растворов электролитов. Эти значения найдены тремя наиболее надежными современными методами, а именно кондуктометрическим методом Харнеда, интерференционным методом Гуи и методом пористой диафрагмы с магнитным размешиванием. Первые два принадлежат к числу абсолютных методов. Применимость кондуктометрического метода в большинстве случаев ограничена областью концентраций ниже 0,01 *м*, однако для хлорида калия им можно пользоваться вплоть до концентрации 0,5 *м*. Метод Гуи лучше всего применять к растворам с концентрациями выше 0,05 *м*. Для 0,1—0,5 *м* раствора хлорида калия результаты, полученные методом Гуи, очень хорошо согласуются с данными кондуктометрического метода. Метод пористой диафрагмы принадлежит к числу относительных методов, и его калибровка производится по абсолютным данным для хлорида калия. Результаты, полученные этим методом для хлорида калия при концентрациях, отличающихся от калибровочной, согласуются с данными абсолютных измерений с точностью до 0,2%. Однако, поскольку методом пористой диафрагмы определяется интегральный коэффициент диффузии, переход от интегрального к дифференциальному коэффициенту связан с некоторой потерей точности. Например, дифференциальный коэффициент диффузии хлорида калия в области концентраций 0,1—4 *н*, определенный первоначально методом пористой диафрагмы с магнитным размешиванием, отличается в среднем от значений, полученных позднее по методу Гуи приблизительно на 0,5%. Это расхождение в основном вызвано погрешностями в двух точках около минимума кривой интегрального коэффициента диффузии, которые существенно искажают дифференциальные значения. Вообще можно считать, что известные дифференциальные коэффициенты диффузии, определенные кондуктометрическим методом

и методом Гуи, обладают точностью в 0,2% или даже большей, а определенные методом пористой диафрагмы — точностью 0,3%.

Теория диффузии

И диффузия, и электропроводность в растворах электролитов обусловлены подвижностью ионов. В силу этого можно ожидать, что между коэффициентом диффузии электролита и его эквивалентной электропроводностью существует определенная взаимосвязь. Основные различия между этими двумя процессами заключаются в следующем: а) электропроводность связана с движением положительно и отрицательно заряженных ионов в разных направлениях, а в процессе диффузии и те и другие движутся в одном направлении; б) в процессе электропроводности при бесконечном разбавлении различные ионы электролита движутся независимо один от другого, тогда как при диффузии они вынуждены двигаться с равными скоростями, ибо в противном случае произошло бы разделение электрического заряда в растворе. Можно считать, что оба процесса являются следствием малых возмущений молекулярного движения; в случае электропроводности роль возмущения играет внешнее электрическое поле, а при диффузии — градиент концентрации. В первоначальном выводе соотношения между двумя эффектами, который был дан Нернстом [1], роль движущей силы при диффузии играло осмотическое давление, аналогично электрическому полю при электропроводности. Такая трактовка приводила к правильным результатам в предельном случае бесконечного разбавления. Однако, согласно современным взглядам, осмотическое давление нельзя отождествлять с истинным давлением в растворе. Эффективной движущей силой диффузии является градиент химического потенциала, обладающий размерностью силы на единицу количества растворенного вещества.

Эта идея впервые была высказана Гиббсом [2] и нашла дальнейшее развитие в работах Гуггенгейма [3], Хартли [4], Онзагера и Фуоса [5]. Правда, использование свободной энергии, относящейся, как правило, к системам, находящимся в равновесии, при рассмотрении необратимого процесса диффузии, нелегко обосновать. Так, хорошо известно, что, вообще говоря, скорость химической реакции не связана непосредственно с изменением свободной энергии при реакции. Поэтому вопрос о равенстве изменения свободной энергии, которое происходит при смешении раствора благодаря диффузии, работе, совершаемой диффундирующими части-

цами против сил сопротивления среды, требовал тщательного исследования. Обоснование этого метода было осуществлено Онзагером [6], Де-Гроотом [7] и другими. Мы здесь предлагаем принять его правильность без дальнейшего обсуждения, отметив только, что процесс диффузии является медленным процессом, который характеризуется малым (по сравнению с химическими реакциями) отклонением от равновесия, и что в этом случае все изменение свободной энергии можно считать равным той энергии, которая диссипируется силами вязкости.

Можно считать, что каждый ион диффундирующего электролита движется под действием следующих двух сил: а) градиента химического потенциала ионов данного сорта; б) электрического поля, вызванного движением противоположно заряженных ионов. Более подвижные ионы стремятся диффундировать быстрее, чем менее подвижные; однако это приводит к микроскопическому разделению заряда и возникновению градиента электрического потенциала в растворе. Это электрическое поле ускоряет движение менее подвижных ионов, замедляя движение более подвижных. Поскольку из опыта следует, что макроскопического разделения заряда не происходит, скорости ионов обоих сортов должны в результате сравняться.

Диффузия одного-единственного электролита; соотношение Нернста — Хартли

Диффузия одного-единственного электролита допускает точное теоретическое рассмотрение, так как по условию электронейтральности анионы и катионы должны двигаться с равными скоростями. Когда в растворе присутствуют ионы более чем двух сортов, положение усложняется, так как условие электронейтральности может быть удовлетворено большим числом способов. Можно вывести соответствующие уравнения, однако решить их удается не всегда.

Рассмотрим электролит, каждая «молекула» которого диссоциирует на ν_1 катионов с валентностью z_1 и ν_2 анионов с валентностью z_2 . Если конечные уравнения содержат только химический потенциал растворенного вещества как целого, можно пользоваться химическими потенциалами анионов \bar{G}_2 и катионов \bar{G}_1 , которые отдельно не могут быть измерены на опыте. Эти величины удовлетворяют соотношению

$$\bar{G}_B = \nu_1 \bar{G}_1 + \nu_2 \bar{G}_2. \quad (2.7)$$

Таким образом, благодаря наличию градиента химического потенциала на каждый из ионов действуют силы

$$-\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} \quad \text{и} \quad -\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x}$$

соответственно, где N — число Авогадро. Знак минус выбран в связи с тем, что ионы движутся по направлению градиента свободной энергии. Эффект, возникающий из-за неравенства подвижностей ионов, можно описать при помощи поля напряженности E , которое действует на каждый ион соответственно с дополнительной силой $z_1 e E$ и $z_2 e E$. Таким образом, результирующие силы можно представить в виде

$$F_1 = -\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} + z_1 e E,$$

$$F_2 = -\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x} + z_2 e E.$$

Эти силы, действующие на ионы с абсолютными подвижностями u_1 и u_2 соответственно, необходимы для того, чтобы сообщить им одинаковую скорость v :

$$v = u_1 \left(-\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} + z_1 e E \right) = u_2 \left(-\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x} + z_2 e E \right).$$

Исключив eE , находим

$$\frac{1}{z_1} \left(\frac{v}{u_1} + \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} \right) = eE = \frac{1}{z_2} \left(\frac{v}{u_2} + \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x} \right)$$

и, воспользовавшись условием электронейтральности

$$v_1 z_1 + v_2 z_2 = 0,$$

получаем

$$v = -\frac{1}{N} \frac{u_1 u_2}{v_1 u_2 + v_2 u_1} \cdot \left(v_1 \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x} + v_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x} \right) = -\frac{1}{N} \frac{u_1 u_2}{v_1 u_2 + v_2 u_1} \frac{\partial \bar{G}_B}{\partial x}.$$

Пусть c — концентрация растворенного вещества в молях на единицу объема в данной точке раствора. Тогда поток растворенного вещества можно представить в виде

$$J = cv = -\frac{u_1 u_2}{v_1 u_2 + v_2 u_1} \cdot \frac{c}{N} \cdot \frac{\partial \bar{G}_B}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Однако поток вещества связан также с градиентом концентрации через коэффициент диффузии D :

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

Следовательно, коэффициент диффузии

$$D = \frac{u_1 u_2}{\nu_1 u_2 + \nu_2 u_1} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{G}_B}{\partial \ln c}. \quad (11.1)$$

Производную в уравнении (11.1) можно также выразить через средний молярный коэффициент активности

$$\frac{\partial \bar{G}_B}{\partial \ln c} = RT (\nu_1 + \nu_2) \left(1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c} \right), \quad (11.2)$$

а абсолютные подвижности ионов u — через предельные эквивалентные электропроводности λ^0 , согласно уравнению (2.46):

$$D = \frac{(\nu_1 + \nu_2) \lambda_1^0 \lambda_2^0}{\nu_1 |z_1| (\lambda_1^0 + \lambda_2^0)} \frac{RT}{F^2} \left(1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c} \right). \quad (11.3)$$

Эту формулу можно назвать соотношением Нернста—Хартли. Предельное значение D при бесконечном разбавлении, когда $\frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c} \rightarrow 0$, определяется формулой

$$D^0 = \frac{RT (\nu_1 + \nu_2)}{F^2 \nu_1 |z_1|} \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{(\lambda_1^0 + \lambda_2^0)}, \quad (11.4)$$

которая была получена Нернстом. Используя условие электронейтральности $\nu_1 |z_1| = \nu_2 |z_2|$ и определение чисел переноса $t_1^0 = \lambda_1^0 / (\lambda_1^0 + \lambda_2^0) = \lambda_1^0 / \Lambda^0$, можно получить ряд формул, эквивалентных (11.3):

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \cdot \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0} \left(1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c} \right), \quad (11.5)$$

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \Lambda^0 t_1^0 t_2^0 \left(1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c} \right), \quad (11.6)$$

$$D = D^0 (1 + d \ln y_{\pm} / d \ln c). \quad (11.7)$$

Истолкование коэффициентов диффузии

Разбавленные растворы

При высоких концентрациях наряду с движением ионов растворенного вещества необходимо рассматривать движение молекул растворителя. Даже в случае неэлектролитов это приводит к ряду трудностей, которые значительно усугубляются при переходе к растворам электролитов. В весьма разбавленных растворах, однако, можно не учитывать движения молекул растворителя и считать, что измеряемые на

опыте коэффициенты диффузии описывают движение частиц растворенного вещества в неподвижном растворителе.

Фактор активности

$$\frac{d \ln a_{\pm}}{d \ln c} = \left(1 + c \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dc} \right)$$

может быть найден из независимых опытов; следовательно, для разбавленных растворов представляет интерес вопрос о том, применим ли фактор подвижности из уравнения (11.3):

$$\frac{RT}{F^2} \frac{\nu_1^0 \lambda_2^0}{\nu_1 |z_1| (\lambda_1^0 + \lambda_2^0)}$$

к растворам конечных концентраций и, если нет, то какие необходимы поправки. Этот вопрос можно решить на основании имеющихся опытных данных, так как, разделив полученные из опыта значения D на $\left(1 + c \frac{d \ln \gamma}{dc} \right)$, мы получим величину, пропорциональную реальной подвижности диффундирующего вещества, которую можно сравнить с предельным значением. В табл. 11.1 проведено это сравнение для разбавленных растворов ряда типичных электролитов при 25°. Из таблицы следует, что коэффициент диффузии D изменяется с концентрацией гораздо сильнее, чем величина $D / \left(1 + c \frac{d \ln \gamma}{dc} \right)$. Это указывает на то, что зависимость D от концентрации в основном связана с неидеальностью рас-

Таблица 11.1

Концентрация, моль/л	KCl		LiCl		CaCl ₂		LaCl ₃	
	D	$D/f(\gamma)$	D	$D/f(\gamma)$	D	$D/f(\gamma)$	D	$D/f(\gamma)$
0 *	1,993	1,993	1,366	1,366	1,335	1,335	1,293	1,293
0,001	1,964	1,998	1,342	1,366	1,249	1,320	1,175	1,307
0,002	1,954	2,001	1,335	1,366	1,225	1,319	1,145	1,316
0,003	1,945	2,001	1,330	1,367	1,201	1,310	1,126	1,325
0,005	1,934	2,004	1,323	1,368	1,179	1,310	1,105	1,331
0,007	1,925	2,005	1,317	1,368	—	—	1,084	1,327
0,010	1,917	2,009	1,313	1,369	—	—	—	—

*) Значения D при $c=0$ — предельные значения по Нернсту, найденные по уравнению (11.4), которое при 25° приобретает вид

$$D_0, \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} = 2,661_2 \cdot 10^{-7} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}, \text{ межд-ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эка}^{-1},$$

твора, которая описывается величиной $\left(1 + c \frac{d \ln y}{dc}\right)$. Остается выяснить вопрос о том, существенна ли с экспериментальной точки зрения остаточная зависимость D от концентрации, которая приведена в третьем столбце таблицы для каждого вещества. Сами коэффициенты диффузии измеряются с точностью до 0,2%; величина $\left(1 + c \frac{d \ln y}{dc}\right)$ для четырех приведенных электролитов может быть найдена с такой же точностью из данных по коэффициентам активности. Таким образом, мы приходим к выводу, что вообще реальная подвижность диффундирующих ионов мало изменяется с концентрацией. Для хлорида калия она возрастает приблизительно на 0,8% при изменении концентрации раствора от 0 до 0,01 м. Для хлорида лития она постоянна с точностью до ошибок измерений. В случае хлорида кальция реальная подвижность убывает приблизительно на 2% при изменении концентрации от 0 до 0,005 м. Для хлорида лантана наблюдается рост приблизительно на 2,5% в том же интервале концентраций. Наличие хотя и малых, но заметных отклонений при столь низких концентрациях указывает на то, что эти отклонения могут быть вызваны межионными взаимодействиями. Характер их изменений при переходе от одной соли к другой заставляет думать, что теория, которая сможет дать им удовлетворительное объяснение, будет весьма сложной.

Из вида уравнения Нернста—Хартли (11.3) следует, что при конечных концентрациях необходимо заменить предельные подвижности ионов λ_1^0 и λ_2^0 реальными значениями λ_1 и λ_2 . Фактор Нернста можно переписать в виде

$$t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 / (v_1 | z_1 |),$$

где t_1^0 и t_2^0 — предельные числа переноса аниона и катиона, а Λ^0 — предельная эквивалентная электропроводность соли. При конечных концентрациях это выражение записывается в следующей форме: $\frac{t_1 t_2 \Lambda}{v_1 | z_1 |}$. Произведение чисел переноса $t_1 t_2$ изменяется незначительно с концентрацией; Λ , однако, уменьшается примерно на 5—20% при изменении концентрации от 0 до 0,01 м для солей из табл. 11.1. Следовательно, как отметил Хартли [4], использование реальных значений эквивалентной электропроводности вместо предельных, очевидно, вносит слишком большую поправку. Действительно, в случае хлоридов калия и лантана эта поправка имеет даже неправильный знак. Таким образом, подвижность ионов при диффузии в меньшей степени изменяется с концентрацией, чем подвиж-

ность при электропроводности; в то время как последняя всегда убывает с ростом концентрации, первая может расти, убывать и оставаться постоянной в зависимости от свойств рассматриваемой соли. Это различие между двумя типами процессов переноса связано с тем, что при диффузии противоположно заряженные ионы движутся в одном направлении, а при электропроводности — в противоположных. Взаимное притяжение ионов в случае электропроводности, очевидно, будет замедлять движение частиц обоих знаков; при диффузии это взаимодействие будет ускорять движение более медленных ионов, замедляя движение более быстрых. Влияние межионных взаимодействий на электропроводность рассматривалось в гл. 7 с привлечением представлений о релаксационном процессе, который является следствием нарушения симметричного распределения ионов в растворе, а также в терминах электрофоретического эффекта, причиной которого является передача силы, действующей между движущимися ионами, на среду. Можно показать, что при диффузии одноединственного электролита симметричное распределение ионов не нарушается, в связи с чем релаксационный эффект отсутствует. Основным результатом межионных взаимодействий в этом случае состоит в гармоническом усреднении скоростей ионов, что описывается формулой Нернста. Однако наряду с этим имеет место малый электрофоретический эффект, к обсуждению которого мы сейчас перейдем. При изложении мы будем следовать методу Онзагера и Фуоса [5], производя попутно ряд обобщений [8].

Электрофоретический эффект при диффузии

Как и при рассмотрении вопросов электропроводности, мы ограничимся случаем одно-единственного электролита, обозначая катионы индексом 1, а анионы индексом 2. В гл. 7 было выведено общее уравнение (7.7) для электрофоретической составляющей скорости иона в таком растворе, которая выражалась через движущие силы k_1 и k_2 , природа которых не уточнялась.

При рассмотрении диффузии может оказаться удобным выразить эти силы через скорости и абсолютные подвижности ионов. Из факта электронейтральности раствора следует, что скорости диффузии ионов обоих знаков совпадают и равны v . Следовательно, пользуясь определением абсолютной подвижности, можно написать

$$k_1 = (F^2/N) |z_1| v / (t_1^0 \Lambda^0), \quad (11.8)$$

$$k_2 = (F^2/N) |z_2| v / (t_2^0 \Lambda^0). \quad (11.9)$$

Из уравнения (7.7) получаем

$$\frac{\Delta v_1}{v} = (F^2/N) \sum A_n \frac{\frac{z_1^{2n}}{t_1^0 \Lambda^0} + \frac{z_1^n z_2^n}{t_2^0 \Lambda^0}}{a^n (z_1 - z_2)} = \delta_1, \quad (11.10)$$

$$\frac{\Delta v_2}{v} = (F^2/N) \sum A_n \frac{\frac{z_1^n z_2^n}{t_1^0 \Lambda^0} + \frac{z_2^{2n}}{t_2^0 \Lambda^0}}{a^n (z_1 - z_2)} = \delta_2, \quad (11.11)$$

где δ_1 и δ_2 введены для удобства обозначений.

Таким образом, сила, которая приводила бы ионы к движению со скоростью v в отсутствие электрофоретического эффекта, теперь сообщает им скорости $v + \Delta v_1$ и $v + \Delta v_2$. Пусть Δv_1 и Δv_2 малы по сравнению с v , т. е. δ_1 и δ_2 малы по сравнению с единицей. Тогда можно учесть электрофоретический эффект при диффузии, помножив подвижности ионов на коэффициенты $(1 + \delta_1)$ и $(1 + \delta_2)$ соответственно.

В простой теории Нернста—Хартли, которая приводит к формуле $D = D^0(1 + c \frac{d \ln y}{dc})$, подвижности фигурируют в виде

$\frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}$. Следовательно, мы заменим это выражение следующим:

$$\frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} = \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0 (1 + \delta_1)(1 + \delta_2)}{\lambda_1^0 (1 + \delta_1) + \lambda_2^0 (1 + \delta_2)}. \quad (11.12)$$

Используя соотношения $\lambda_1^0 = t_1^0 \Lambda^0$ и $\lambda_2^0 = t_2^0 \Lambda^0$ и разлагая в ряд по δ_1 и δ_2 до первых степеней включительно, получаем

$$\frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} = t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 + t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 (t_1^0 \delta_2 + t_2^0 \delta_1).$$

Подставляя δ_1 и δ_2 из (11.11) и производя ряд упрощений, получаем

$$\frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} = t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 + \frac{F^2}{N} \sum A_n \frac{(z_1^n t_2^0 + z_2^n t_1^0)^2}{a^n (z_1 - z_2)}.$$

Роль соотношения Нернста—Хартли (11.5) теперь будет играть выражение

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \frac{\lambda_1' \lambda_2'}{\lambda_1' + \lambda_2'} \left(1 + c \frac{d \ln y}{dc} \right).$$

Воспользовавшись равенством $z_1 - z_2 = |z_1| + |z_2|$, приведем его к виду

$$D = \left(1 + c \frac{d \ln y}{dc}\right) \left(D_0 + \sum \Delta_n\right), \quad (11.16)$$

где D^0 — предельное значение коэффициента диффузии по Нернсту:

$$D^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{v}{v_1 |z_1|} \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0} = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0},$$

а величины Δ_n , соответствующие электрофоретическому эффекту, определяются из соотношения

$$\Delta_n = kTA_n \frac{(z_1^n t_2^0 + z_2^n t_1^0)^2}{a^n |z_1 z_2|}. \quad (11.17)$$

Коэффициенты A_n , которые определены формулой (7.8), являются функциями диэлектрической постоянной, вязкости растворителя, температуры и безразмерной функции концентрации κa .

Напомним, что согласно гл. 7 это описание электрофоретического эффекта основано на использовании функции распределения Больцмана для ионов и выражения Дебая—Хюккеля (4.13) для потенциала. Формула Дебая—Хюккеля, однако, основана на функции распределения, которая получена в результате разложения экспоненциальной функции Больцмана только до первого члена; исключением являются электролиты симметричного типа, в случае которых можно опривать учет квадратичных членов $\left(\frac{e\psi}{kT}\right)^2$ в разложении. Следовательно, чтобы быть последовательными, мы должны сохранить в уравнениях только член первого порядка ($n = 1$), соответствующий электрофоретическому эффекту, а в случае электролитов симметричного типа — и второй член ($n = 2$). Поэтому случаи электролитов симметричного и несимметричного типов удобно рассматривать отдельно. В этом вопросе мы расходимся с Онзагером и Фуосом [5], которые считали возможным сохранять член Δ_2 в уравнении (11.16) во всех случаях.

Электролиты симметричного типа

Предположим, что $|z_1| = |z_2| = z$. Выражение $(z_1^n t_2^0 + z_2^n t_1^0)^2$ из Δ_n сводится тогда к $|z|^{2n} (t_2^0 - t_1^0)^2$ при нечетных n и к $|z|^{2n}$ при четных n . Таким образом, в отличие от случая электро-

проводности ни один из членов не обращается тождественно в нуль; если, однако, подвижности ионов имеют близкие значения ($t_2^0 \approx t_1^0$), то всеми членами с нечетными n можно пренебречь. Такое положение возникает в случае водных растворов хлорида, бромиды и иодида калия. Член второго порядка всегда отличен от нуля и положителен, так как A_n положительно при четных n . Подставляя в общую формулу для Δ_n значения $n = 1$ и $n = 2$, получаем

$$\Delta_1 = -\frac{kT}{6\pi\eta} (t_2^0 - t_1^0)^2 \frac{\alpha}{1 + \alpha a},$$

$$\Delta_2 = \frac{kT}{12\pi\eta} \frac{e^2}{\epsilon kT} (\alpha a)^2 \left(\frac{e^{\alpha a}}{1 + \alpha a} \right)^2 Ei(2\alpha a) \left(\frac{|z|}{a} \right)^2.$$

Зависимость Δ_2 от αa можно представить в виде функции

$$\varphi_2(\alpha a) = (\alpha a)^2 \left(\frac{e^{\alpha a}}{1 + \alpha a} \right)^2 Ei(2\alpha a),$$

которая табулирована (см. табл. 7.1); там же приведены значения аналогичных функций более высокого порядка. В приложениях нам понадобятся эти формулы для водных растворов 1-1-электролитов при 25°. В этом случае они приобретают вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= -8,07 \cdot 10^{-6} (t_2^0 - t_1^0)^2 \sqrt{c} / (1 + \alpha a), \\ \Delta_2 &= 8,77 \cdot 10^{-21} \cdot \varphi_2(\alpha a) / a^2, \end{aligned} \right\} \quad (11.18)$$

где c выражено в молях на литр и a — в сантиметрах.

Электролиты несимметричного типа

В этом случае требование самосогласованности вынуждает нас ограничиться первым членом разложения ($n = 1$) для электрофоретического эффекта

$$\Delta_1 = -\frac{kT}{6\pi\eta} \frac{(z_1 t_2^0 + z_2 t_1^0)^2}{|z_1 z_2|} \frac{\alpha}{1 + \alpha a}. \quad (11.19)$$

В случае водных растворов при 25° формула приобретает вид

$$\Delta_1 = -8,07 \cdot 10^{-6} \frac{(z_1 t_2^0 + z_2 t_1^0)^2}{|z_1 z_2|} \frac{\sqrt{I}}{1 + 0,3291 \cdot 10^8 a \sqrt{I}}, \quad (11.20)$$

где ионная сила I измеряется в молях на литр, и a — в сантиметрах. Конечно, можно вычислить и члены более высокого порядка. Стокс [8] и Адамсон [9] показали, что, в отличие от случая 1-1-электролита, этот ряд сходится плохо: члены пя-

того порядка оказываются сравнимы по величине с членами первого порядка. Дай и Спеддинг [10] просуммировали ряд $\Sigma \Delta_n$ при помощи численных методов; хотя это устраняет трудности, связанные с медленной сходимостью ряда, применимость результатов к электролитам несимметричного валентного типа вызывает сомнения, так как теория является несогласованной при учете только первого члена разложения. Поэтому при обсуждении опытных данных по электролитам симметричного типа мы будем пользоваться уравнением

$$D = (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) \left(1 + c \frac{d \ln y}{dc} \right), \quad (11.21)$$

а в случае электролитов несимметричного типа мы воспользуемся уравнением

$$D = (D^0 + \Delta_1) \left(1 + c \frac{d \ln y}{dc} \right). \quad (11.22)$$

Онзагер и Фуос [5] предложили уравнение (11.21) как универсальное. Поэтому соотношение (11.21) известно под названием формулы Онзагера — Фуоса.

Проверка теории электрофоретического эффекта при диффузии

Ранее было показано, что одним из способов проверки теории электрофоретического эффекта является исследование зависимости чисел переноса от концентрации. Конечные уравнения в этом случае не содержат членов, обусловленных релаксационным эффектом, так как соответствующие поправки к скорости обоих ионов равны между собой. Релаксационный эффект отсутствует также при диффузии одного-единственного электролита. Это связано с отсутствием среднего относительного движения противоположно заряженных ионов, наличие которого означало бы нарушение электронейтральности в какой-либо точке раствора. Сравнение теории электрофоретического эффекта с опытами по диффузии является, однако, менее прямым, так как коэффициент диффузии зависит также от производной свободной энергии по концентрации. Можно было бы вычислить эту производную чисто теоретически, подставить полученное значение в уравнение для электрофоретического эффекта и сравнить с опытом непосредственно выражение для D . Однако этот метод неудобен тем, что невозможно установить, с чем именно связано расхождение между опытом и теорией, если оно обнаружится: с вычислением электрофоретического эффекта или свободной энергии. Поэтому удобнее пользоваться опытными данными для градиента

свободной энергии, которые можно получить из измерений коэффициентов активности; однако, если эти данные не обладают высокой точностью, электрофоретический эффект может оставаться незамеченным. Кроме того, для проверки теории приходится пользоваться чрезвычайно разбавленными растворами, так как при больших концентрациях необходимо учитывать влияние вязкости, гидратации и объемных эффектов на диффузию. Таким образом, наиболее пригодны диффузионные данные, полученные кондуктометрическим методом Харнеда, которые приведены в приложении 11.1. Однако точных данных по коэффициентам активности всех солей в рассматриваемой области концентраций ($< 0,01$ м) нет.

Разбавленные 1-1-электролиты

Надежные значения коэффициентов активности хлоридов калия и натрия при концентрациях ниже $0,01$ м обычно определяют по числам переноса, найденным методом цепей с переносом или методом движущейся границы, причем независимые измерения разных авторов находятся в хорошем согласии. Для получения коэффициентов активности хлорида лития при 25° можно использовать результаты измерений при 0° , полученные по методу измерения точек замерзания [11], так как при столь низкой концентрации изменения коэффициентов активности в небольшом интервале температур заведомо малы. Значения величины $\left(1 + c \frac{d \ln \gamma}{dc}\right)$ могут быть найдены как из имеющихся данных по давлению пара при концентрациях выше $0,1$ м по уравнению Дебая — Хюккеля [уравнение (9.11)], так и описанным выше способом. Экстраполяция на 0° результатов, полученных по уравнению Дебая — Хюккеля (при 25°), показывает, что оба метода находятся в согласии с точностью до $0,1\%$. Следовательно, данные по этим трем электролитам могут быть использованы для проверки теории при малых концентрациях. Значения величины $D / \left(1 + c \frac{d \ln \gamma}{dc}\right)$, полученные из опыта, приведены в табл. 11.1. Теперь мы должны вычислить поправки на электрофоретический эффект Δ_1 и Δ_2 из уравнений (11.21) и (11.18). Величины Δ_1 и Δ_2 являются функциями концентрации и размера ионов; поправка первого порядка Δ_1 зависит также от величины $(t_1^0 - t_2^0)^2$. Эти функции изображены на рис. 11.1 для случая водных растворов 1-1-электролитов при 25° ; размеры ионов выбраны равными 3,6 и 5 Å, что соответствует наименьшим и наибольшим значениям диаметра ионов, известным

для простых неассоциированных электролитов. Из рисунка следует, что изменение Δ_2 с диаметром ионов значительно превосходит изменение Δ_1 , и обе функции лишь медленно изменяются при концентрациях, превосходящих 1 моль/л. При 25° величина $(t_2^0 - t_1^0)^2$ принимает следующие значения: HCl 0,4115; HBr 0,4032; LiCl 0,1072; LiBr 0,1141; NaCl 0,0430; NaBr 0,0479; NaJ 0,0441; KCl, KBr, KJ < 0,001.

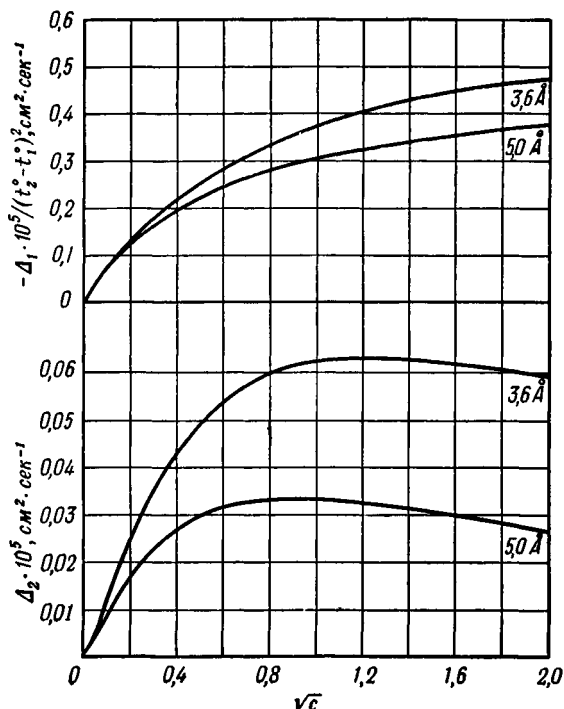


Рис. 11.1. Зависимость поправок первого и второго порядков на электрофоретический эффект Δ_1 и Δ_2 от концентрации и размера ионов. (Водные растворы 1-1-электролитов при 25°.)

Так как коэффициенты диффузии по порядку величины равны $2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, поправкой Δ_1 для галогенидов калия можно пренебречь, но в других случаях эта поправка сказывается на третьей или четвертой значащей цифре. При концентрациях ниже 0,01 моль/л выбор того или иного значения a мало влияет на конечные результаты, однако при более высоких концентрациях влияние a оказывается существенным,

особенно на Δ_2 . Мы здесь пользуемся теми значениями a , которые, как было показано, приводят к удовлетворительным результатам при вычислении коэффициентов активности (табл. 9.5). В табл. 11.2 приведены значения величины $(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2)$ при нескольких концентрациях, меньших 0,01 моль/л; в таблице указаны использовавшиеся при расчете значения a . Для сравнения приведены опытные данные для величины $D / \left(1 + c \frac{d \ln \gamma}{dc}\right)$, заимствованные из табл. 11.1.

Таблица 11.2

Значения величины $10^5 (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2)$, (см² · сек⁻¹) при 25°

c , моль/л	LiCl (4,32 Å)		NaCl (3,97 Å)		KCl (3,63 Å)	
	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.
0	1,366	(1,366)	1,610	(1,610)	1,993	(1,993)
0,001	1,366	1,366	1,611	1,611	1,995	1,998
0,002	1,366	1,366	1,612	1,613	1,996	2,001
0,005	1,366	1,368	1,614	1,617	1,999	2,004
0,01	1,368	1,369	1,616	1,618	2,003	2,009

Хотя электрофоретические эффекты в этой области концентрации малы, теория находится в превосходном согласии с опытом. Постоянство вычисленной для хлорида лития подвижности является следствием того, что поправки Δ_1 и Δ_2 взаимно компенсируются. В случае хлорида калия малый рост подвижности с концентрацией вызван только членом Δ_2 , в то время как величиной Δ_1 вообще можно пренебречь. Для хлорида натрия поправка Δ_2 численно несколько превосходит Δ_1 . В результате более подробного анализа данных по хлориду натрия Гуггенгейм [12] пришел к выводу, что случайные ошибки опыта превосходят по величине электрофоретические эффекты. Это невозможно обнаружить из табл. 11.2, поскольку в столбце под рубрикой «набл.» приведены усредненные величины. Тем не менее степень согласия с опытом свидетельствует в пользу теории электрофоретического эффекта. Более убедительное подтверждение правильности теории было получено при изучении электропроводности, где движущиеся в противоположных направлениях ионы вызывают значительно больший электрофоретический эффект. В частном случае хлорида калия выражение Онзагера — Фуоса (11.21) оказывается справедливым вплоть до концентрации 0,5 моль/л, но это является в основном результатом удачного совпадения: ионы

слабо гидратированы и вязкость мало отличается от вязкости воды. В остальных случаях вычисленные значения подвижности лежат над наблюдаемыми, причем расхождение растет с концентрацией. Это расхождение не может быть связано с недостатками теории электрофоретического эффекта; скорее оно является следствием пренебрежения другими явлениями, которые будут рассмотрены позднее в настоящей главе.

Электролиты симметричного типа с более высокой валентностью

В случае солей с более высокой валентностью, чем одновалентные, теория наталкивается на ряд трудностей, которые разрешены только частично. Значительная часть ионов соли симметричного типа с зарядом в две или более единиц находится в состоянии близко связанных пар. Школой Харнеда [17] изучались растворы сульфатов цинка и магния вплоть до концентраций в 0,005 моль/л и было показано, что опытные данные в этой области превосходят на 10% те значения, к которым приводит уравнение

$$D = (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) \left(1 + c \frac{d \ln y}{dc} \right) \quad (11.21)$$

с параметром $a = 3,64 \text{ \AA}$, использованным при вычислении поправок на электрофоретический эффект. Они показали также, что учет имеющихся в растворе ионных пар позволяет добиться удовлетворительного согласия с теорией; число ионных пар определялось из данных по электропроводности и предполагалось, что все ионные пары имеют одинаковую подвижность, равную подвижности иона с $\lambda^0 = 44$ (для ZnSO_4) и $\lambda^0 = 46$ (для MgSO_4). Для отношения $D_{\text{набл}}/D_{\text{выч}}$ [под $D_{\text{выч}}$ понимается значение, полученное из уравнения (11.21)] для полностью диссоциированного 2-2-электролита ими была получена формула

$$\frac{D_{\text{набл}}}{D_{\text{выч}}} = 1 + (1 - \alpha) \left[\frac{\lambda_{12}^0 (\lambda_1^0 + \lambda_2^0)}{\lambda_1^0 \lambda_2^0} - 1 \right], \quad (11.23)$$

где α — доля ионов, не связанных в пары, а λ_{12}^0 — подвижность ионной пары в единицах эквивалентной электропроводности. Из формулы следует, что ионная пара обладает более высокой подвижностью, чем свободные ионы. Это можно понять, если учесть, что при образовании пары ион цинка теряет гидратную оболочку. Недостаток этой теории состоит в том, что размер иона 2-2-электролита приходится принимать равным 3,64 \AA , тогда как независимые опыты приводят к значению

$a=6 \text{ \AA}$ как наименьшему приемлемому значению для свободных ионов цинка и магния. Однако значение $a=3,64 \text{ \AA}$ для сульфата кадмия совпадает с тем значением, которое необходимо для истолкования чисел переноса (табл. 7.8).

Электролиты несимметричного типа

Число изученных солей несимметричного типа, к которым относятся хлориды щелочноземельных элементов [13], хлорид лантана [14], некоторые сульфаты щелочных металлов [15] и ферроцианид калия [16], невелико. Из них только для хлоридов кальция и стронция достоверно известно, что число ионных пар пренебрежимо мало; в случае сульфатов щелочных металлов при рассматриваемых концентрациях (ниже 0,005 м) число ионных пар во всяком случае невелико.

Измеренные значения коэффициента диффузии хлорида кальция при концентрациях в 0,005 м примерно на 5% ниже полученных из уравнения (11.21), что указывает на неприменимость уравнения Онзагера — Фуоса (11.21) в этом случае. Однако «самосогласованное» уравнение

$$D = (D^0 + \Delta_1) \left(1 + c \frac{d \ln y}{dc} \right) \quad (11.22)$$

приводит к удовлетворительным результатам [8]. Член Δ_2 опущен в связи с тем, что его учет связан с рассмотрением функции распределения, несовместимой с уравнением Пуассона; однако этот член в два раза превосходит Δ_1 , а старшие члены ($\Delta_3, \Delta_4, \dots$) сходятся плохо, в связи с чем теория в настоящем ее виде не может считаться удовлетворительной. Напротив, данные по хлориду стронция [13], оказывается, скорее удовлетворяют уравнению Онзагера — Фуоса (11.21), чем «самосогласованному» уравнению (11.22). Эта аномалия до сих пор не получила объяснения. Вычисления, проведенные для сульфатов натрия и лития, показывают, что Δ_1 весьма мало, так как величина $(z_1 t_2^0 + z_2 t_1^0)^2$ составляет для сульфата натрия всего лишь 0,0247, а для сульфата лития — 0,00042, в противоположность хлориду кальция, который характеризуется величиной 0,4706. Таким образом, если в случае этих электролитов имеется только член первого порядка Δ_1 , то электрофоретический эффект вообще не должен наблюдаться. Опытные данные не позволяют окончательно решить этот вопрос вследствие отсутствия точных значений коэффициента активности при столь низких концентрациях, что затрудняет вычисление величины $\left(1 + c \frac{d \ln y}{dc} \right)$ с достаточной степенью точно-

сти. По коэффициентам активности имеются данные, полученные различными методами; коэффициенты активности, определенные по измерениям точек замерзания, относятся к нулю градусов, а данные из измерений э. д. с. или давления пара относятся к высоким концентрациям (менее 0,1 м при 25°) и требуют экстраполяции. По-видимому, следует отдать предпочтение первому методу, так как поправка при пересчете от 0 к 25° при концентрациях, меньших 0,005 м, к которым относятся коэффициенты диффузии, весьма мала.

Таблица 11.3

Коэффициенты диффузии разбавленных водных растворов 2-1- и 1-2-электролитов при 25°

<i>c</i> , моль/л	CaCl ₂ (<i>a</i> = 4,73 Å)			Li ₂ SO ₄			Na ₂ SO ₄		
	<i>f</i> (<i>y</i>)	<i>D</i> _{выч}	<i>D</i> _{набл}	<i>f</i> (<i>y</i>)	<i>D</i> _{выч}	<i>D</i> _{набл}	<i>f</i> (<i>y</i>)	<i>D</i> _{выч}	<i>D</i> _{набл}
0	1,000	1,336	—	1,000	1,041	—	1,000	1,230	—
0,001	0,947	1,257	1,249	0,950	0,989	0,990	0,945	1,162	1,175
0,002	0,924	1,223	1,225	0,939	0,978	0,974	0,927	1,141	1,160
0,005	0,900	1,185	1,179	0,917	0,955	0,950	0,892	1,097	1,123

Примечания.

а) *D*_{набл} получены кондуктометрическим методом Харнеда (приложение 11.1). Более поздние измерения *D* для CaCl₂ привели к значениям 1,263; 1,243 и 1,213 при *c* = 0,001; 0,002; 0,005 соответственно.

б) *D*_{выч} найдены с помощью «самосогласованного» уравнения:

$$D_{\text{выч}} = (D^0 + \Delta_1) \left(1 + c \frac{d \ln y_{\pm}}{dc} \right).$$

б) *y*_± определены по данным для точек замерзания Li₂SO₄ и Na₂SO₄; *y*_± для CaCl₂ получено из измерений э. д. с. Для сульфатов поправкой Δ₁ можно пренебречь, так что параметр размера иона оказывается несущественным.

г) *D* измеряется в см²·сек⁻¹·10⁻⁵.

д) $f(y) = \left(1 + c \frac{d \ln y_{\pm}}{dc} \right).$

е) Значения при *c* = 0 получены из уравнения (11.4).

Как следует из табл. 11.3, измеренные и вычисленные по уравнению (11.22) значения коэффициентов диффузии хлорида кальция и сульфата лития находятся в удовлетворительном согласии. Однако для сульфата натрия опытные значения заведомо больше теоретических. По-видимому, это может быть связано с образованием ионных пар, которое в растворе сульфата натрия выражено резче, чем в растворе сульфата лития. Однако даже для таких электролитов, как хлорид кальция и сульфат лития, теория не столь плодотворна,

как теория 1-1-электролитов. Данные по хлориду лантана [8] плохо согласуются с теорией; было показано, что в этом случае ряд $\Sigma \Delta_n$ из уравнения (11.16) является вначале знакопеременным и расходящимся, так что согласия с существующей теорией ожидать не приходится.

Диффузия не полностью диссоциированного электролита

Необходимо признать, что в ассоциированных электролитах значительная часть растворенного вещества может переноситься в виде ионных пар или более крупных агрегатов. В предельном случае слабого электролита диффундирующими частицами являются в основном молекулы с ковалентной связью. Ассоциация ионов влияет на коэффициент диффузии по двум причинам. Во-первых, она снижает активность растворенного вещества по сравнению с случаем полностью диссоциированного электролита, тем самым уменьшая значения производной энергии по концентрации; во-вторых, две ассоциированные частицы испытывают меньшее сопротивление при движении в жидкости, что приводит к росту коэффициента диффузии. Влияние ассоциации ионов на производную свободной энергии вообще нет необходимости рассматривать, так как при сравнении измеряемых значений коэффициента диффузии с вычисленными мы будем пользоваться опытными значениями величин $\left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm}\right)$. Химические потенциалы ассоциированной и диссоциированной форм растворенного вещества равны, так как они находятся в равновесии. Следовательно, производные свободной энергии растворенного вещества также равны для обеих форм.

Обозначая абсолютные подвижности ионов u_1 и u_2 , подвижность ионной пары или молекулы u_{12} , а степень диссоциации α , получаем для разбавленного раствора ассоциированного симметричного электролита:

$$D = 2kT \left(1 + c \frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right) \left[\alpha \frac{u_1 u_2}{u_1 + u_2} + (1 - \alpha) u_{12}\right]. \quad (11.24)$$

Зависящие от подвижностей члены, заключенные в квадратные скобки, в реальных растворах оказывают взаимное влияние. Электрофоретический эффект, уже рассмотренный для случая неассоциированных электролитов, конечно, существует и здесь, только роль концентрации ионов, скорее, играет величина αc , а не c . Существует аналогичный эффект, связанный с взаимодействием между нейтральными диффундирующими

и окружающими их частицами, молекулами или ионами. Однако количественное описание этого явления возможно лишь при некоторых произвольных предположениях о распределении ассоциированных частиц. Не принимая его во внимание, можно получить соотношение

$$D = [\alpha(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) + 2(1 - \alpha)D_{12}^0] \left(1 + c \frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right), \quad (11.25)$$

где D_{12}^0 — коэффициент диффузии (гипотетический) изолированной ионной пары или молекулы при бесконечном разбавлении, который определен соотношением $D_{12}^0 = kTu_{12}$. Харнед и Хадсон [17] впервые вывели и сравнили с опытом уравнение для сульфата цинка при 25°, равносильное (11.25). Значение α они нашли из оценок электропроводности. Измерения коэффициентов диффузии, проведенные ими в интервале концентраций 0,001—0,005 м, показали, что коэффициент диффузии ионной пары D_{12}^0 имеет приемлемое постоянное значение.

Доля ассоциированной формы в 1-1-электролите при небольших концентрациях мала, в связи с чем оценить D_{12}^0 с какой-то точностью в этом случае значительно труднее. Однако новые измерения в концентрированных растворах нитрата аммония [18] могли быть вполне удовлетворительно количественно истолкованы на основе этих представлений. В этом случае диффузия растворителя и ограниченность объема учитывались по уравнению, аналогичному (11.66); предполагалось, что гидратацией ионов нитрата аммония можно пренебречь. Конечное уравнение имело вид

$$D_{\text{набл}} = [\alpha(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) + 2(1 - \alpha)D_{12}] \times \\ \times \left(1 + m \frac{d \ln y_{\pm}}{dm}\right) \left(1 + 0,036 \frac{D_{\text{H}_2\text{O}}^*}{D^0}\right) \frac{\eta^0}{\eta}. \quad (11.26)$$

Степень диссоциации α , как и в работе Харнеда и Хадсона, оценивалась по электропроводности, хотя при высоких концентрациях (от 0,1 до 8 м), при которых велись эти измерения, теория, использованная для вычисления степени диссоциации, носит сугубо приближенный характер. Тем не менее коэффициенты диффузии нитрата аммония, вычисленные по уравнению (11.25) с $D_{12}^0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$, с точностью до 2% совпадают с опытными данными вплоть до концентраций 6 моль/л. Значение $D_{12}^0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ для ионной пары было выбрано произвольно, а в результате вычисления подвижности эллипсоидальной частицы, образованной из двух ионов, причем подвижность каждого изолированного иона считалась известной.

Диффузия слабого электролита

Этот вопрос, по существу, совпадает с задачей о диффузии неполностью диссоциированного электролита. Измерения Гуи были выполнены в водных растворах лимонной [19] и уксусной [20] кислот. Если степень диссоциации этих веществ известна по данным для электропроводности и имеются данные по активности, то уравнение (11.25) можно преобразовать таким образом, чтобы получить удобную экстраполяцию для D_{12}^0 . Метод, противоположный этому, использованный для лимонной кислоты, показал, что функция

$$D'_{12} = [(1 - \alpha/2) D\eta/\eta_0 - (\alpha/2) D_i^0]/(1 - \alpha), \quad (11.27)$$

для которой был построен график зависимости от концентрации, линейно экстраполируется к D_{12}^0 при концентрации, стремящейся к нулю. Здесь D обозначает измеряемый коэффициент диффузии, а D_i^0 — предельное значение по Нернсту для полностью диссоциированного электролита. Было обнаружено, что предельные коэффициенты диффузии недиссоциированных лимонной и уксусной кислот составляют $0,657 \cdot 10^{-5}$ и $1,201 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$ соответственно. Интересно сравнить эти результаты с предельными значениями по Нернсту $\left(\frac{RT\lambda^0}{F^2}\right)$ для моноцитрат-иона ($0,81 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$) и ацетат-иона ($1,088 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$). Молекула лимонной кислоты имеет значительно меньшую подвижность, чем ее анион, в то время как молекула уксусной кислоты обладает большей подвижностью, чем ее анион. Известно также, что ацетат-ион имеет низкую для своих размеров подвижность и ацетаты металлов характеризуются большими коэффициентами активности; все это говорит о том, что ацетат-ион довольно сильно взаимодействует с молекулами воды. Моноцитрат-ион благодаря своему заряду, напротив, как будто бы должен оказывать в основном разрушающее действие на структуру.

Вязкость и движение ионов в концентрированных растворах

В главе 7 и на стр. 333—350 обсуждался вопрос о влиянии электрических межионных взаимодействий на движение ионов. Соответствующая математическая теория в настоящее время строго справедлива только при низких концентрациях, так как она основана на ряде предположений, которые необходимы для получения приемлемых результатов. Многие уче-

ные скептически относятся к вопросам концентрированных растворов. В своей работе одни ограничиваются областью концентраций ниже примерно 0,02 м, другие придерживаются того мнения, что для понимания процессов переноса в концентрированных растворах электролитов необходима в качестве предварительного шага удовлетворительная теория чистых расплавов солей. Мы тем не менее верим, что изучение процессов переноса в концентрированных растворах может дать полезные сведения, одна практическая ценность которых оправдывает усилия.

Учет межионных взаимодействий при вычислении как химического потенциала, так и подвижности ионов приводит (если пренебречь небольшими поправками) к результатам, которые можно кратко представить в виде

$$Y - Y_0 \propto \kappa / (1 + \kappa a), \quad (11.28)$$

где под Y можно понимать либо коэффициент диффузии, либо электропроводность, либо логарифм коэффициента активности; подстрочный нуль означает, что соответствующие величины берутся при бесконечном разбавлении. Хотя величина $\kappa / (1 + \kappa a)$ при небольших концентрациях пропорциональна \sqrt{c} , при больших концентрациях она изменяется весьма медленно, и изменения параметра размера иона a недостаточны для того, чтобы вызвать *значительные* изменения в свойствах при переходе от одной соли к другой того же валентного типа. Тем не менее эти большие изменения имеют место и становятся заметными при концентрациях в несколько молей на литр. Различия в термодинамических свойствах можно объяснить существованием взаимодействия ионов с растворителем, которое становится существенным при больших концентрациях. При рассмотрении процессов переноса в концентрированных растворах необходимо учитывать еще один эффект, которым в разбавленных растворах можно было пренебречь. Этот эффект связан с изменением вязкости раствора; мы не хотим сказать, что он вызывается измененной вязкостью, но кратко будем называть его эффектом вязкости.

Вязкость растворов электролитов

Важным свойством жидкостей является вязкость, т. е. сила, необходимая для сообщения единичной скорости одному слою жидкости относительно другого при расстоянии между этими слоями, равном единице. Метод измерения вязкости читатель может найти в любом руководстве по экспериментальной физической химии [21]. Для того чтобы не сложилось

неправильного представления о том, что точные измерения вязкости легко осуществимы, можно ознакомиться со статьями Джонса и сотрудников [22] и недавними публикациями Бюро стандартов США [23]. Обычно вискозиметры калибруют по чистой воде, для которой были проведены тщательные абсолютные измерения вязкости. Новейшие измерения дали величины, значительно отличающиеся от значений [24], принятых с 1919 г., и весьма близкие к величинам, полученным в классической работе Торпе и Роджера [25] в 1894 г. Желательно проводить калибровку в двух или нескольких точках; наиболее удобно пользоваться для этого водой при различных температурах (приложение 1.1).

В случае растворов часто пользуются относительной вязкостью $\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0$, где η_0 — вязкость чистого растворителя при той же температуре. Часто используется также «удельная вязкость» η^* , определяемая по формуле

$$\eta^* = (\eta_{\text{отн}} - 1)/c. \quad (11.29)$$

Использование удельной вязкости удобно, в частности, тем, что в ряде случаев она весьма медленно меняется при изменениях концентрации и температуры.

Очевидно, что электрические силы, действующие между ионами соседних слоев в растворе электролита, увеличивают вязкость. Математическая теория этого эффекта дана Фалькенгагеном и сотрудниками [26], показавшими, что предельный закон записывается в виде

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + A_1 \sqrt{c}. \quad (11.30)$$

где постоянная A_1 является, как обычно, функцией свойств растворителя, подвижностей и зарядов ионов и температуры. Численные значения A_1 довольно малы; так, например, для растворов KJ и Li_2SO_4 в воде при 25° вычисленные значения A_1 составляют [27] $0,0050$ и $0,0167 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2}$ соответственно. Значения, полученные экспериментально, равны $0,0047$ и $0,0167$. Эта согласованность не означает, однако, что теория может практически использоваться для расчета вязкости, поскольку небольшой член с квадратным корнем быстро перекрывается гораздо большим линейным членом, в соответствии с уравнением Джонса и Дола [27]:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + A_1 \sqrt{c} + A_2 c. \quad (11.31)$$

(Коэффициент A_2 в литературе обычно обозначается как «коэффициент вязкости B »; однако мы вынуждены отказаться здесь от этой терминологии во избежание путаницы с другими символами B , использованными в этой книге.) Этот ко-

эффицент высоко специфичен в отношении природы электролита и температуры (например, $-0,014$ моль $^{-1} \cdot л$ для KCl и $+0,567$ моль $^{-1} \cdot л$ для LaCl $_3$ при 25°). Уравнение (11.31) обычно справедливо для молярностей порядка нескольких десятых. Найдено, что довольно точно соблюдается аддитивность коэффициентов A_2 по составляющим ионам, и ряд независимых исследователей ([28]—[30]) согласились с тем, что индивидуальные значения A_2 для отдельных ионов могут быть основаны на значении $A_2(K^+, 25^\circ) = -0,007$ моль $^{-1} \cdot л$. Значения A_2 тесно связаны с энтропией растворения ионов (стр. 32). Ионы, обладающие способностью нарушать структуру воды, например Rb $^+$, Cs $^+$, J $^-$, ClO $_3^-$, NO $_3^-$, характеризуются отрицательными значениями A_2 ; при повышении температуры эти величины становятся менее отрицательными, или даже меняют знак. Очевидно, причина заключается в том, что при более высоких температурах структура воды уже настолько нарушена тепловым движением, что ион уже не может ее ухудшить. По-видимому, эти отрицательные значения A_2 характерны только для водных растворов, но даже в них они редко вызывают снижение вязкости больше чем на 10%. Более типичны достаточно большие положительные значения A_2 , наблюдаемые для сильно гидратированных ионов; например, при 25° значения A_2 для Na $^+$, Li $^+$, Mg $^{2+}$, La $^{3+}$ равны соответственно 0,0863; 0,1495; 0,3852 и 0,5888 моль $^{-1} \cdot л$. Составленная недавно Каминским [28] таблица воспроизведена в приложении 11.3. Аналогичные свойства обнаружены в растворах молекул неэлектролитов, таких, как глицерин и сахара.

Как показал Эйнштейн [31], наблюдавшееся повышение вязкости растворов, содержащих большие частицы растворенного вещества, обусловлено тем, что частицы создают помехи линиям потоков в жидкости. Классическими гидродинамическими методами, рассматривая жидкость как вязкую среду с твердыми сферическими препятствиями, на поверхности которых жидкость покоится, он получил формулу

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2,5\varphi, \quad (11.32)$$

где φ — доля объема, занимаемая препятствиями. Это выражение справедливо при низких концентрациях. В более поздней работе [32] эта предельная теория была распространена на случай более высоких концентраций:

$$\ln \eta_{\text{отн}} = \frac{2,5\varphi}{1 - Q\varphi}, \quad (11.33)$$

где Q — параметр взаимодействия, учитывающий как взаимное влияние сфер, так и их броуновское движение; различ-

ными исследователями принимается только, что Q не сильно отличается от единицы. Поскольку φ — доля объема, мы можем заменить ее на $c\bar{V}$, где c — концентрация моль/л, а \bar{V} — «эффективный несжимаемый молярный объем», л/моль. Это дает

$$\lg \eta_{\text{отн}} = \frac{A_3 c}{1 - Q' c}, \quad (11.34)$$

где $A_3 = 2,5 \bar{V}/2,303$; $Q' = Q\bar{V}$ — произвольная постоянная. Уравнение (11.34) хорошо описывает вязкость растворов сильно гидратированных электролитов и растворов больших молекул неэлектролитов, часто даже в тех случаях, когда вязкость растворов в 5—10 раз превышает вязкость воды. Правда, уравнение (11.34) оказывается менее точным, чем уравнение (11.31) для разбавленных растворов электролитов, поскольку в (11.34) опущен незначительный член с \sqrt{c} . Связь между уравнениями (11.31) и (11.34) становится очевидной, если воспользоваться разложением логарифма в (11.34), в результате которого для малых c получаем

$$\eta_{\text{отн}} - 1 = 2,303 A_3 c \approx A_2 c \text{ [опуская в уравнении (11.31) член } A_1 \sqrt{c}],$$

т. е. $A_2 = 2,303 A_3$. В табл. 11.4 для ряда веществ приведены значения A_3 и Q' , требуемые уравнением (11.34) при 25°. Приведены также значения величины $A_2/2,303$ из таблицы Каминского [28] (приложение 11.3).

Если голковать уравнение (11.34) буквально, то в приведенной таблице под «несжимаемым объемом» \bar{V} следует понимать молярный объем растворенных веществ вместе с гидратационной водой, поскольку последняя связана настолько прочно, что не участвует в процессах вязкого сдвига. Молярный объем сахарозы в растворе, если считать ее негидратированной, равен $0,212 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, а молярный объем глицерина — $0,071 \text{ л/моль}$. Значения величины \bar{V} , следовательно, указывают на то, что в модели Эйнштейна молекулы сахарозы ведут себя так, как будто они связывают $(0,350 - 0,212)/0,018 = 7,7$ молекул воды, а молекулы глицерина — одну. В гл. 9 мы показали, что коэффициенты активности согласуются с поведением раствора как идеального, если считать, что молекула сахарозы гидратирована пятью молекулами воды, а молекула глицерина — 1,2. Еще одна оценка степени сольватации сахарозы, которая может быть сделана по ее предельному коэффициенту диффузии [33] ($0,5226 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 25°), приводит с использованием уравнения (2.51) к значению $4,69 \text{ \AA}$ для радиуса, полученного на основании закона Стокса.

Внеся указанную в табл. 6.2 поправку 1,05, получаем «гидродинамический объем», равный 0,301 л·моль, что соответствует 4,7 молекулам связанной воды. Эта величина очень хорошо согласуется с «термодинамическим» значением, равным 5, однако она меньше, чем величина, получаемая из определения вязкости. Если учесть, однако, возможность отклонения формы частиц от сферической, то и это расхождение исчезнет; придется скорее удивляться тому, что теория дает настолько хорошие результаты. Поскольку ион хлора вызывает небольшое *понижение* вязкости, значения «несжимаемого объема», приведенные в табл. 11.4, следует рассматривать как относящиеся существенно к катионам; после вычитания вычисленного молярного объема катиона (который в действительности отрицателен) оказывается, что «гидродинамические» гидратные числа равны: для $\text{Na}^+ \sim 2-3$, для $\text{Li}^+ \sim 3-4$ и для $\text{Mg}^{2+} \sim 9-10$. Таким образом, эти расчеты вязкости дают другой набор гидратных чисел, приемлемых по величине, но существенно отличающихся от получаемых другими способами (табл. 6.3; 9.5 и стр. 382). Данные табл. 11.4 свидетельствуют в пользу той точки зрения, согласно которой значительное повышение вязкости в растворах электролитов является в основном прямым гидродинамическим следствием искривления линий потока жидкости растворенными частицами, размер которых значительно превышает размер молекул воды. Необходимо подчеркнуть, что приведенные выше соображения относятся только к частицам, имеющим форму, близкую к сферической; в частности, вопрос о молекулах и ионах, имеющих форму длинных цепей, требует специального рассмотрения, которое можно найти в руководствах по коллоидной химии.

Таблица 11.4

Значения постоянных уравнения (11.34) для вязкости концентрированных водных растворов при 25° и «несжимаемый объем» \bar{V}

Растворенное вещество	$A_2, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$Q', \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\bar{V}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$A_2/2, 303, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$
Сахароза	0,380	0,231	0,350	(0,3816) ^a
Глицерин	0,0959	0,0363	0,0883	—
NaCl	0,0379	0,0589	0,0349	0,0344 ^b
LiCl	0,0586	0,0079	0,0540	0,0619 ^b
MgCl ₂	0,147	0,078	0,135	0,161 ^b

^a Из измерений в разбавленных растворах (< 0,02 м), Джонс и др. [22].

^b Из приложения 11.3.

„Микроскопическая вязкость“ и подвижность растворенных частиц

Для того чтобы понять законы движения ионов в концентрированных растворах электролитов, необходимо ответить на вопрос, как связана подвижность ионов с изменением вязкости раствора, если принять во внимание, что это изменение вязкости вызвано самими ионами. Можно было бы прямо ответить на этот вопрос, если бы существовала точная теория межионных взаимодействий, которые также изменяют подвижность. Однако в концентрированных растворах мы можем только оценить величину межионных взаимодействий; поэтому полезнее найти другие данные, которые могут иметь отношение к изменению вязкости.

В гл. 6 мы видели, что вязкость и подвижность ионов одинаково зависят от температуры. Однако изменение вязкости с температурой отличается по своей природе от изотермического изменения ее под действием растворенных частиц; последнее связано с искажением линий потока жидкости, в то время как первое обусловлено изменениями соотношения энергии теплового движения и энергии межмолекулярного взаимодействия. Вряд ли можно ожидать, что взаимосвязь между подвижностью ионов и вязкостью в обоих этих случаях одинакова. Теперь мы кратко изложим некоторые относящиеся к этому вопросу экспериментальные результаты.

Влияние больших молекул на предельные подвижности ионов

Предельные электропроводности [34] и числа переноса [35] ряда простых электролитов измерялись при 25° в 10%-ном водном растворе маннита, в 10 и 20%-ном растворах глицерина и в 10 и 20%-ном растворах сахарозы. Значения предельной подвижности ионов в растворах неэлектролитов и в воде приведены в табл. 11.5. В этой таблице указано также отношение вязкости воды к вязкости смешанных растворителей. На основании этих результатов можно сделать следующие выводы:

1) Подвижность всех исследованных ионов в присутствии неэлектролитов несколько снижается.

2) Влияние данного неэлектролита на разные ионы неодинаково, хотя для простых ионов с малым радиусом значения R группируются около среднего, а именно $R \approx 0,80$ для многих одновалентных ионов в 10%-ном растворе сахарозы. Ион водорода замедляется в меньшей степени, чем какие-либо

другие ионы; степень замедления сильно зависит от размера иона (с учетом вероятной гидратации многих катионов).

3) Действие различных неэлектролитов несколько различно в том смысле, что в разных неэлектролитах связь между подвижностью данного иона и вязкостью раствора не вполне одинакова.

Таблица 11.5

Относительные подвижности ионов в водных растворах неэлектролитов при 25°

Ион	Сахароза		Глицерин		Маннит 10%
	10%	20%	10%	20%	
H ⁺	0,841	0,684	—	—	0,837
K ⁺	0,812	0,627	0,817	0,648	0,797
Na ⁺	0,810	0,621	0,815	0,647	0,790
Li ⁺	0,802	0,610	—	—	0,778
Ag ⁺	0,800	0,607	0,801	0,632	0,780
Ca ²⁺	0,787	0,585	—	—	—
Mg ²⁺	0,788	0,582	—	—	—
La ³⁺	0,778	0,567	—	—	—
N (н-Am) ₄ ⁺	0,761	0,550	—	—	—
Cl ⁻	0,815	0,631	0,813	0,644	0,800
NO ₃ ⁻	0,810	0,624	0,817	0,644	0,803
Br ⁻	0,807	0,619	0,806	0,632	0,797
ClO ₄ ⁻	0,803	0,612	—	—	—
J ⁻	0,796	0,604	0,799	0,617	0,792
η^0/η	0,756	0,525	0,775	0,579	0,747

Примечание. R обозначает отношение предельной подвижности иона в смешанном растворителе к ее значению в воде, как и в приложении 6.1. Состав растворов, выраженный в процентах, дается в виде отношения веса неэлектролита к весу раствора (по Стилу, И. Стоксу и Р. Стоксу [35^a]).

4) Ни в одном из случаев не наблюдается такого большого падения подвижности, которое соответствовало бы увеличенной вязкости. Система описывается не законом Стокса (или правилом Вальдена), а приближенно соотношением

$$\lambda\eta^p = \text{const}, \quad (11.36)$$

в котором p меньше единицы. Для данного иона в данном растворе неэлектролита это соотношение выполняется довольно точно, однако величина p меняется и в зависимости от

иона, и в зависимости от неэлектролита. Для данного иона ρ приблизительно линейно зависит от молярного объема неэлектролита \bar{V} ; при увеличении \bar{V} величина ρ уменьшается. Для данного неэлектролита ρ возрастает с увеличением размера иона, приближаясь к единице в случае ионов очень большого размера. То же соотношение, но обычно с другим значением ρ , довольно точно описывает изменения λ^0 в чистой воде как

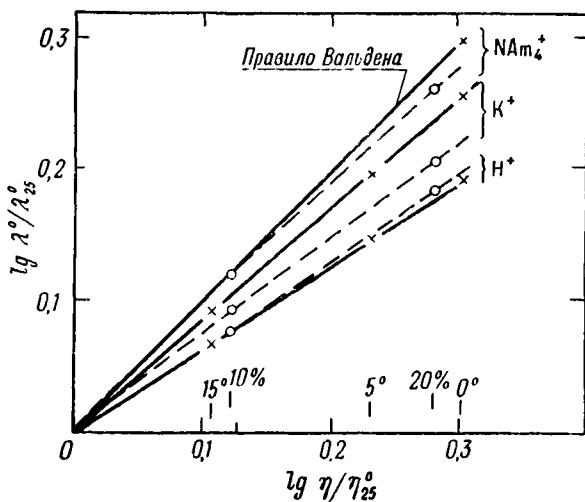


Рис. 11.2. Влияние повышения вязкости, вызванного добавлением сахарозы (кружки) или понижением температуры (крестики), на различные ионы.

Вязкость и эквивалентная электропроводность выражены в долях соответствующих величин для воды при 25°.

растворителе при повышении вязкости в результате снижения температуры.

На рис. 11.2 сравнивается влияние этих двух способов повышения вязкости на некоторые ионы. Ион тетраамиламмония, имеющий значительный размер, характеризуется величиной $\rho \approx 1$ для обоих способов повышения вязкости, т. е., как и следовало ожидать, поведение этого иона описывается законом Стокса или правилом Вальдена. Интересно отметить, однако, что ион водорода, характеризующийся значительно меньшим значением $\rho \approx 0,63$, одинаково реагирует на оба способа повышения вязкости: добавление сахарозы или маннита и понижение температуры. Вероятно, это как-то связано с необычным механизмом переноса протона, который, как полагают, в основном лимитируется вращением молекул воды

(стр. 152). Большинство других ионов, типичным среди которых является ион K^+ , по-разному реагируют на способ повышения вязкости. Таким образом, невозможно объяснить влияние добавок неэлектролитов изменением «структурной температуры» воды.

Эффект «препятствий»

Описанные выше опыты показывают, что с ростом вязкости воды, который вызван добавлением нейтральных молекул, растет сопротивление среды движению иона. Однако рост сопротивления не пропорционален изменению вязкости, как следовало бы из простого гидродинамического рассмотрения. По всей вероятности, прямая пропорциональность наблюдалась бы в случае движения частиц, больших не только по сравнению с молекулами воды, но и с теми частицами, которые повышают вязкость. (Следует отметить, что в опытах по измерению электропроводности и чисел переноса, обсуждавшихся выше, концентрация самих движущихся частиц фактически равна нулю, что достигается путем соответствующей экстраполяции, так что мы могли не рассматривать вопрос о влиянии этих частиц на вязкость.)

Иногда, чтобы описать это явление, говорят, что «микроскопическая вязкость» раствора ниже, чем измеряемая вязкость, не претендуя на объяснение эффекта. Имеется другая возможность, согласно которой повышение вязкости и сопротивления, которое испытывает движущаяся частица, не связаны причинной связью, а сами являются следствиями препятствующего действия добавленного растворенного вещества. В вязком потоке молекулы или ионы этого вещества искажают линии потока, делая безвихревое течение вихревым; они увеличивают эффективную длину пробега частиц в процессах диффузии и электропроводности. Это соображение впервые было выдвинуто Ваном [36] в связи с самодиффузией молекул воды в растворах белков. Мы не будем непосредственно пользоваться его представлениями, так как существует более удобный способ, который позволяет объяснить даже более широкий круг явлений.

Рассмотрим вместо реальной системы следующую идеализированную модель: размеры движущихся частиц и молекулы растворителя малы по сравнению с размером молекул добавленного растворенного вещества, которые служат препятствиями; последние рассматриваются как твердые шары в сплошной среде. Движение ионов будет рассматриваться так же, как прохождение электрического тока через такую

систему. Частицы неэлектролита теперь надо рассматривать как диэлектрические шары, распределенные случайным образом в проводящей среде. Мы будем сравнивать электропроводность, например, единичного куба такого вещества с электропроводностью единичного куба из проводящей среды без шаров из диэлектрика. Если поместить один шар из диэлектрика в однородный бесконечный проводник, то, согласно электростатике, линии тока примут искривленную форму

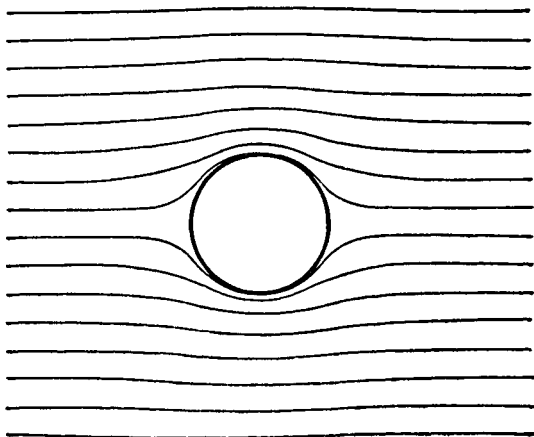


Рис. 11.3. Линии тока вокруг шара из диэлектрика, находящегося в проводящей среде.

(рис. 11.3); очевидно, это приведет к увеличению сопротивления. В действительности в системе имеется большое число таких шаров, расположенных сравнительно близко один к другому. Такую задачу решал Фрик [37] в связи с вопросом об электропроводности крови, частицы которой образуют «препятствия» в плазме. (Его расчет, как и расчет Вана, относился к случаю эллипсоидальных препятствий.) Однако целесообразно рассмотреть этот вопрос по-другому. Как известно из электростатики, задача о стационарном прохождении тока в проводниках формально эквивалентна задаче о распределении силовых линий поля в изоляторах; единственное отличие состоит в том, что необходимо заменить удельную электропроводность диэлектрической постоянной. Таким образом, задача теперь состоит в нахождении эффективной диэлектрической постоянной среды с диэлектрической постоянной ϵ_0 , в которой взвешены сферические частицы с другой

диэлектрической постоянной ϵ_1 . Этот вопрос, впервые обсуждавшийся Рэлеем в 1892 г., с тех пор время от времени привлекал к себе внимание; все авторы приходили к выводу, что в уравнения входит только доля полного объема, занимаемого частицами, а их размер несуществен. В табл. 11.6 собраны результаты основных исследований, а также приведены соответствующие данные по электропроводности в этом случае. (Хотя формально задачи эквивалентны, не следует забывать, что электропроводность шаров может быть равна нулю, а диэлектрическая постоянная не может быть меньше единицы.)

Таблица 11.6

Эф фект „препятствий“ при электропроводности, полученный из решения эквивалентной задачи о диэлектрической проницаемости

Диэлектрическая проницаемость	Электропроводность
Среда ϵ_0	$K_{sp(0)}$
Сферические препятствия ϵ_1	$K_{sp(1)} = 0$
Смесь ϵ	K_{sp}
Объемная доля препятствий φ	φ
Рэлей [47]: $\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0} \varphi$	$\frac{K_{sp}}{K_{sp(0)}} = \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi/2} \approx 1 - 1,5\varphi$
Бругман [48]: $\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 - \epsilon_0} = (1 - \varphi) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{1/3}$	$\frac{K_{sp}}{K_{sp(0)}} = (1 - \varphi)^{3/2} \approx 1 - 1,5\varphi$
Бетхер [49] ^a : $\frac{\epsilon - \epsilon_0}{3\epsilon} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \varphi$	$\frac{K_{sp}}{K_{sp(0)}} = 1 - 1,5\varphi$

^a См также Эль Сабе и Хастед [50].

Хотя все эти формулы при малых объемных долях φ шаров из диэлектрика приобретают одинаковый вид

$$K_{sp}/K_{sp(0)} = 1 - 3\varphi/2, \quad (11.37)$$

при больших объемных долях между ними имеются некоторые различия. (Верхний предел φ , соответствующий плотной упаковке, составляет 0,7405; в случае некоторых формул это значение приводит к отрицательной электропроводности; эти формулы неприменимы в данных условиях.) Формулу Бетхера проверяли путем измерения диэлектрической постоянной суспензий солей в органических растворителях; она удовлетворительна вплоть до объемных долей, равных 0,5.

Из уравнения (11.37) нельзя непосредственно получить значения эквивалентной электропроводности, приведенные в табл. 11.5, если даже расчетная модель применима к данным растворам. Во-первых, надо учесть, что при вычислении эквивалентной электропроводности электролитов в растворах неэлектролитов концентрацию рассчитывают на основе полного объема раствора. Во-вторых, через $K_{sp(0)}$ в формуле (11.37) обозначена удельная электропроводность раствора электролита *вне* шаров из диэлектрика. Так как последние занимают часть объема φ , мы получаем

$$R = \frac{\Lambda^0}{\Lambda_{(\varphi=0)}^0} = \frac{1-3\varphi/2}{1-\varphi} \approx 1 - \varphi/2 \quad \text{для малых } \varphi. \quad (11.38)$$

Этот результат можно сравнить с формулой для относительной вязкости растворов неэлектролитов, которая при малых φ с помощью уравнения (11.32) может быть представлена в виде

$$\eta_0/\eta \approx 1 - 2,5\varphi. \quad (11.39)$$

Таким образом, если верна модель «препятствий», то число больших молекул неэлектролита, повышающее вязкость воды на 5%, снижает подвижность ионов в растворе только на 1%. Из модели, соответствующей другому предельному случаю, когда раствор неэлектролита рассматривается как вязкая среда, а движение ионов подчиняется закону Стокса, следует, что снижение подвижности на 5% сопровождается повышением вязкости на 5%. Как следует из табл. 11.5, реальные цифры лежат между этими двумя предельными значениями, т. е. в случае ионов небольшого размера повышению вязкости на 5% отвечает снижение подвижности на 3 или 4%. Эти цифры кажутся приемлемыми, так как размеры ионов и молекул неэлектролита действительно сравнимы по величине, в то время как в модели препятствий требуется, чтобы ионы были по размеру гораздо меньше, чем молекулы неэлектролита, а для применимости модели закона Стокса ионы, напротив, должны быть гораздо больше частиц неэлектролита.

Кроме того, поведение иона тетра-*n*-амиламмония, наибольшего иона из всех изученных, с наилучшей степенью приближения описывается законом Стокса, в то время как ион хлора в наименьшей степени подвержен влиянию повышения вязкости (хотя даже здесь изменение подвижности значительно превосходит значение, предсказываемое моделью «препятствий»).

Брёрсма [38] развил гидродинамическую теорию жидкости, содержащей взвешенные или растворенные частицы, которые

вызывают изменения локальной вязкости, убывающие как обратная степень расстояния от частицы. Соответствующим подбором параметров, описывающих эти изменения, можно добиться значительного успеха в теории электропроводности, вязкости и диффузии.

Таким образом, мы можем заключить, что пока не существует общей формулы, описывающей связь между подвижностью иона и вязкостью среды, по крайней мере в том случае, когда изменение вязкости вызвано добавлением незлектролитов. Можно ожидать, что в том случае, когда изменения вязкости вызваны ионами, положение будет еще сложнее.

Самодиффузия и диффузия меченых частиц в растворах электролитов

Молекулы в однородной жидкости находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Любая выделенная молекула, находящаяся в данный момент в определенной точке, обладает некоторой вероятностью оказаться в любой другой точке по истечении определенного промежутка времени. Это движение и есть истинная самодиффузия, однако процесс этот недоступен наблюдению в силу неразличимости молекул. Близкий самодиффузии процесс возникает в случае взаимной диффузии двух изотопов, которые отличаются лишь настолько, что становятся различимыми, но частицы которых почти совпадают по размерам и по характеру взаимодействия. Градиент химического потенциала каждого изотопа совпадает с соответствующим выражением для идеального раствора, т. е. равен градиенту $RT \ln c$, так как смесь изотопов по своим термодинамическим свойствам может рассматриваться как идеальная. Можно считать, что роль «движущей силы» взаимной диффузии изотопов играет только та составляющая свободной энергии смешения, которая пропорциональна энтропии смешения. Для идеальной смеси последняя имеет вид

$$\Delta S_{(\text{смешения})} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (11.40)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли изотопов.

Очень близок к этому процесс диффузии ионов, присутствующих в весьма малых количествах, в постороннем электролите, представленном в избытке; этот процесс мы будем называть «диффузией меченых частиц» или «диффузией частиц, присутствующих в индикаторной концентрации (tracer-diffusion)». Примером может служить диффузия иона радиоактивного натрия, присутствующего в индикаторной concentra-

ции, в однородном в остальных отношениях растворе а) хлорида калия или б) хлорида натрия. Предполагается, что коэффициент диффузии меченого иона в случае б) равен коэффициенту истинной самодиффузии иона натрия в растворе хлорида натрия. В случае а), поскольку ионное окружение меченого иона в процессе диффузии практически не меняется, его коэффициент активности остается постоянным, так что роль «движущей силы» по-прежнему играет градиент ($RT \ln c$). Поскольку в обоих случаях «диффузионный потенциал» весьма мал, движение меченых ионов не связано с движением противоположно заряженных ионов. Концентрация радиоактивного вещества мала, что позволяет пренебречь также электрофоретическим эффектом, который зависит от концентрации диффундирующих ионов. Однако неожиданно становится существенным релаксационный эффект, который не сказывался в обычной диффузии благодаря сохранению симмет-

Таблица 11.7

Коэффициенты самодиффузии и диффузии ионов, присутствующих в индикаторной концентрации в растворах хлоридов щелочных металлов при 25°

Посторонний электролит	Ион, присутствующий в индикаторной концентрации	D/D_0 при концентрации постороннего электролита (моль/л)					
		0,1	0,5	1	2	3	4
KCl	Na ⁺ [51]	0,99 ₃	0,98 ₇	0,98 ₃	0,96 ₄	0,94 ₃	0,92 ₃
NaCl	Na ⁺ [52]	0,97 ₄	0,95 ₉	0,92 ₅	0,84 ₉	0,77 ₂	0,69 ₇
LiCl	Na ⁺ [52]	0,96 ₁	0,93 ₁	0,88 ₄	0,79 ₄	0,72 ₀	—
KCl	Cl ⁻ [53]	0,96 ₇	0,96 ₃	0,96 ₂	0,93 ₈	0,91 ₀	0,87 ₃
NaCl	Cl ⁻ [53]	0,96 ₁	0,91 ₂	0,87 ₂	0,79 ₄	0,71 ₃	0,62 ₁
LiCl	Cl ⁻ [53]	0,95 ₂	0,89 ₄	0,82 ₈	0,73 ₅	0,63 ₈	—
HCl	Cl ⁻ [52]	0,97 ₆	0,95 ₀	0,92 ₄	0,86 ₆	0,80 ₇	0,76 ₅
KCl	J ⁻ [39]	0,96 ₂	0,95 ₁	0,93 ₈	0,90 ₆	0,086 ₀	—
NaCl	J ⁻ [39]	0,95 ₇	0,90 ₇	0,86 ₃	0,77 ₅	0,68 ₁	0,59 ₇
LiCl	J ⁻ [39]	0,95 ₁	0,89 ₃	0,83 ₃	0,72 ₅	0,63 ₀	0,54 ₄
KCl	H ⁺ [54]	0,87 ₀	0,85 ₀	0,82 ₇	0,75 ₇	0,67 ₈	—
NaCl	H ⁺ [54]	0,86 ₂	0,80 ₆	0,74 ₈	0,64 ₂	0,52 ₅	0,42 ₅
LiCl	H ⁺ [54]	0,83 ₃	0,76 ₄	0,67 ₅	0,51 ₀	0,38 ₅	0,28 ₀

Здесь приведены данные, отнесенные к округленным значениям концентраций, которые заимствованы из работ, указанных в таблице $D^0 = \frac{RT}{F}$ во, D^0 для Na⁺, Cl⁻, J⁻ и H⁺ принимает значения 1,333; 2,032, 2,045 и 9,308 10^{-5} см²/сек соответственно.

рии «ионной атмосферы». Причина состоит в том, что в процессе диффузии вещества, присутствующего в индикаторной концентрации, а также при самодиффузии «меченый» ион движется относительно недиффундирующего фона, в то время как при обычной диффузии в одном-единственном электролите все ионы движутся с одинаковой скоростью. Заметим, что эти коэффициенты диффузии меченых ионов являются, кстати сказать, теми величинами, которые входят в формулу для предельного диффузионного тока на капаящий ртутный электрод в теории полярографического метода.

Если бы не наличие межионного релаксационного эффекта (см. стр. 169), изучение диффузии меченых ионов, а также самодиффузии в электролитах позволило бы получить ценные сведения об эффекте вязкости. Диффузия иона иода, присутствующего в очень малой концентрации в растворах хлоридов щелочей [39], была весьма тщательно изучена как обычным методом меченых атомов, так и при помощи химических анализов, позволяющих улавливать ионы иода. Результаты, полученные обоими методами, находятся в хорошем согласии ($\sim 0,5\%$). Имеются также довольно подробные данные по ионам натрия, хлора и водорода, приведенные в табл. 11.7.

Теоретические выражения для релаксационного эффекта в самодиффузии

Онзагер [6] рассматривал задачу о диффузии иона, присутствующего в очень малой концентрации в растворе постороннего электролита как частный случай диффузии в многокомпонентной системе. Гостинг и Харнед [46] показали, что его результат применим к задаче о самодиффузии. В наших обозначениях уравнение Онзагера для коэффициента диффузии D_j^* иона j , присутствующего в виде следов в однородном растворе постороннего электролита, имеет вид

$$D_j^* = u_j \left\{ kT - \frac{\kappa z_j^2 e^2}{3\epsilon} [1 - \sqrt{d(u_j)}] \right\}. \quad (11.41)$$

Функция $d(u_j)$ зависит от подвижности и валентности различных присутствующих ионов; свойства ее будут обсуждаться ниже. Остальные обозначения уже были введены ранее. Перепишем (11.41) следующим образом:

$$\begin{aligned} D_j^* &= kT u_j \left\{ 1 - \frac{\kappa z_j^2 e^2}{3\epsilon kT} [1 - \sqrt{d(u_j)}] \right\} = \\ &= D_j^0 \left\{ 1 - \frac{\kappa z_j^2 e^2}{3\epsilon kT} [1 - \sqrt{d(u_j)}] \right\}. \end{aligned} \quad (11.42)$$

Интересно сравнить уравнение (11.42), относящееся к релаксационному эффекту при диффузии меченых ионов, а также при самодиффузии, с формулой (7.9), описывающей релаксационный эффект в электропроводности. Изменение приложенного поля за счет релаксационного эффекта в случае электропроводности описывается выражением

$$1 + \frac{\Delta X}{X} = 1 - \frac{z|z_1 z_2| e^2}{3\epsilon kT} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}}, \quad (11.43)$$

в то время как изменение виртуальной силы, действующей на диффундирующий ион j , присутствующий в виде следов или участвующий в самодиффузии, дается формулой

$$1 - \frac{z z_j^2 e^2}{3\epsilon kT} [1 - \sqrt{d(u_j)}]. \quad (11.44)$$

Формулы отличаются только зависимостью от валентности и подвижности. Вместо $|z_1, z_2|$ в (11.43) имеем z_j^2 в (11.44); вместо функции $q/(1 + \sqrt{q})$ в (11.44) входит величина $1 - \sqrt{d(u_j)}$. Обе эти функции подвижности безразмерны, а величина q определена уравнением (7.10). С определением $d(u_j)$ дело обстоит несколько сложнее, особенно в общем случае, который рассматривал Онзагер. Однако если в растворе имеются только ионы 2 и 3 основного электролита и ионы 1, присутствующие в виде следов, то функция d запишется в виде

$$d(u_1) = \frac{|z_1|}{|z_2| + |z_3|} \left(\frac{|z_2| \lambda_2^0}{|z_1| \lambda_2^0 + |z_2| \lambda_1^0} + \frac{|z_3| \lambda_3^0}{|z_1| \lambda_3^0 + |z_3| \lambda_1^0} \right). \quad (11.45)$$

В наиболее интересном случае, когда все ионы одновалентны, вещество 1 является изотопом вещества 2, в связи с чем $\lambda_1^0 \approx \lambda_2^0$, и эта формула упрощается:

$$d(u_1) = \frac{\lambda_2^0 + 3\lambda_3^0}{4(\lambda_2^0 + \lambda_3^0)} = \frac{i + 2i_3^0}{4}. \quad (11.46)$$

Здесь i_3^0 — предельное число переноса иона 3, т. е. того иона, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду иона 1. (Следует отметить, что в случае, когда подвижности аниона и катиона равны, например в водном растворе хлорида калия, функции $q/(1 + \sqrt{q})$ и $(1 - \sqrt{d(u_i)})$ оказываются равными и принимают значение $1 - \sqrt{0,5} = 0,2929$. Формулы (11.43) и (11.44) в этом случае не просто похожи, а тождественны.)

Сходство уравнений (11.42) и (7.9) позволяет использовать численные значения величин из (7.9) для подстановки в (11.42). Воспользовавшись также формулами (7.29) и (7.31), перепишем (11.42) в виде

$$D_j^* = D_j^{*0} \left\{ 1 - \frac{2,801 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} [1 - \sqrt{d(u_j)}] z_j^2 \sqrt{I} \right\}. \quad (11.47)$$

Для водных растворов 1-1-электролитов при 25° получаем

$$D_j^* = D_j^{*0} \{ 1 - 0,7816 [1 - \sqrt{d(u_j)}] \sqrt{c} \}. \quad (11.48)$$

Формулы (11.48) и (11.47) выражают предельный закон Онзагера для диффузии меченых частиц или самодиффузии при условии, что *полная ионная сила мала*. Для предельного значения D_j^{*0} по формуле Нернста имеем

$$D_j^{*0} = \frac{RT\lambda_j^0}{|z_j|F^2} = 2,661 \cdot 10^{-7} \frac{\lambda_j^0}{|z_j|} \quad \text{при } 25^\circ. \quad (11.49)$$

До сих пор нет надежных данных по диффузии ионов, присутствующих в индикаторных концентрациях при концентрациях постороннего электролита, достаточно низких для проверки предельного закона (11.42). Данные, полученные в растворах с большой концентрацией постороннего электролита, лежат над кривой предельного закона. Это напоминает положение с электропроводностью, обычной диффузией и активностью. По-видимому, можно несколько повысить расчетные значения, вводя в теорию конечные размеры иона, однако маловероятно, чтобы это позволило объяснить большие отклонения коэффициентов диффузии ионов, присутствующих в индикаторных концентрациях, от опытных значений при больших концентрациях. Есть основания полагать, что существенную роль играет вязкость постороннего электролита, что подтверждается и подробным анализом данных табл. 11.7.

Хлорид калия вызывает только малые изменения вязкости с концентрацией, и коэффициенты диффузии ионов, присутствующих в индикаторных концентрациях, в растворах хлорида калия в основном определяются межионными взаимодействиями. На рис. 11.4 построен график зависимости D/D_0 от \sqrt{c} для четырех ионов; показан также предельный наклон, определяемый уравнением (11.42). Очевидно, при концентрациях постороннего электролита, превышающих 0,1 м, не может быть речи даже о приближенной применимости предельного закона. Замедление для иона натрия составляет всего 2% в одномолярном растворе KCl, в то время как для иона водорсда оно достигает 17% при тех же концентрациях.

Сравнение поведения одинаковых ионов в различных посторонних электролитах показывает, что кривые для хлорида натрия и лития идут ниже, чем для хлорида калия. Это указывает на то, что вязкость играет существенную роль. Действительно, результаты для иона иода ложатся на одну плавную кривую и в случае LiCl, и в случае NaCl, используемых в качестве посторонних электролитов, если вдоль оси абсцисс откладывать вместо концентрации вязкость. Это имеет место и для ионов натрия и хлора, но не водорода. Если роль

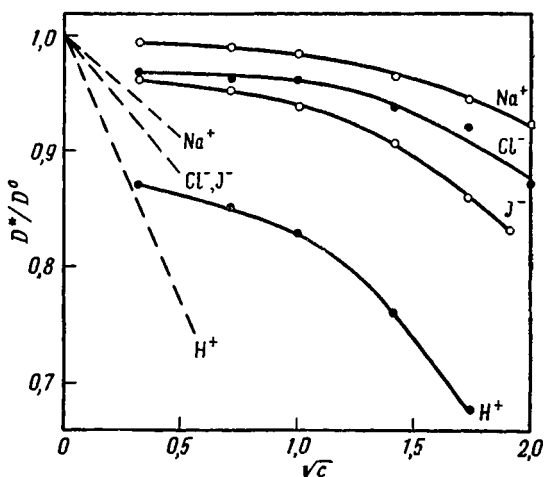


Рис. 11.4. Коэффициенты диффузии ионов, находящихся в индикаторной концентрации в растворе хлорида калия.

постороннего электролита играет хлорид калия, такую кривую построить не удастся, так как вязкость примерно постоянна.

Оказывается также, что в растворах хлоридов лития и натрия влияние изменения вязкости, вызванного введением постороннего электролита, меньше для иона натрия, чем для иона иода или хлора. Можно попытаться объяснить это тем, что в концентрированных растворах ион натрия стремится оказаться в соседстве с ионами хлора, которые слабо влияют на локальную вязкость. Ионы хлора и иода будут в основном окружены ионами натрия или лития, которые заметно повышают локальную вязкость. Это объяснение согласуется с теми представлениями, которые развивал Брёрзма [38].

Электропроводность и вязкость концентрированных растворов

Электропроводность растворов связана с движением всех ионов, анионов в одном направлении и катионов в противоположном, поэтому при электропроводности эффекты межмолекулярных взаимодействий оказываются даже более сложными, чем в случае диффузии меченых частиц. Тем не менее формулы,

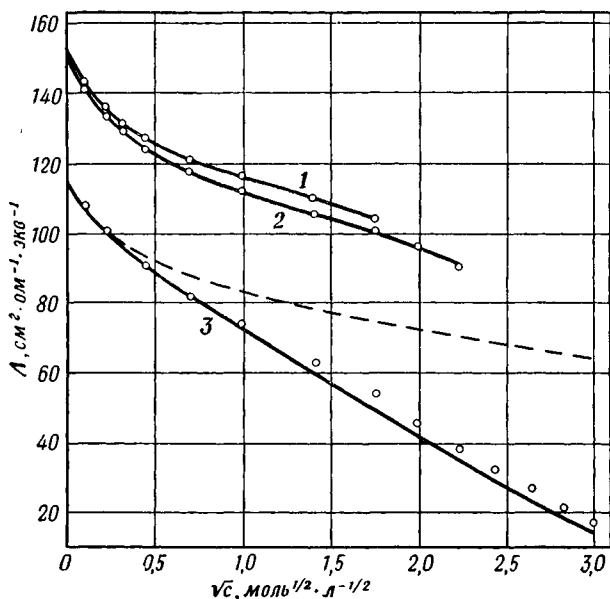


Рис. 11.5. Эквивалентная электропроводность концентрированных растворов 1-1-электролитов.

— уравнение (11.50), в котором использованы указанные значения, Å; — — уравнение (11.50) без учета вязкости; ○ опытные данные.

1 — KBr (4,35 Å); 2 — NH₄Cl (4,35 Å); 3 — LiCl₃ (5,2 Å).

выведенные для электропроводности разбавленных растворов, как ни странно, приводят к приемлемым результатам вплоть до сравнительно высоких концентраций, хотя с повышением концентрации, конечно, не наблюдается такого точного количественного совпадения, которое характерно для разбавленных растворов. Довольно удачным оказалось уравнение Уайшоу и Стокса [18]; его можно получить из формулы (7.27), подставив релаксационный фактор $\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right)$ согласно более

раннему соотношению Фалькенгагена (7.13) и воспользовавшись относительной вязкостью раствора:

$$\Delta\eta/\eta^0 = \left(\Lambda^0 - \frac{B_1 \sqrt{c}}{1 + \lambda a} \right) \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (11.50)$$

Обосновать применимость этой формулы при высоких концентрациях довольно трудно. Тем не менее это уравнение, обладающее всего лишь одним произвольным параметром a , описывает электропроводность полностью диссоциированных 1-1-электролитов вплоть до концентраций в несколько молей на литр с точностью до нескольких процентов (рис. 11.5). Если параметр a выбран из соображений согласия между теорией и опытом при низких концентрациях, то при больших концентрациях измеренные значения электропроводности растворов солей с значительной вязкостью лежат несколько выше теоретических. Можно получить лучшее согласие с опытом, вводя в рассмотрение дробные степени относительной вязкости. Однако это равносильно введению в уравнение второй произвольной постоянной.

В приложении 6.3 приведена библиография новейших измерений электропроводности и вязкости для ряда концентрированных растворов.

Взаимная диффузия в концентрированных растворах электролитов

При обычной диффузии соли в поле градиента концентрации оба иона должны двигаться в одном направлении с равными скоростями, чтобы не нарушалась электронейтральность раствора. Следовательно, межионное взаимодействие в основном сводится к гармоническому усреднению подвижностей ионов согласно формуле (11.4). Электрофоретический эффект сравнительно мал и при высоких концентрациях, как видно из рис. 11.1, становится примерно постоянным. Релаксационный эффект, учет которого в случае электропроводности и диффузии меченых ионов связан с наибольшими трудностями, в этом случае отсутствует, так как сохраняется симметрия в распределении ионов. Успех теории электрофоретического эффекта в объяснении данных по числам переноса позволяет нам использовать эти результаты в диффузии, даже при концентрациях в несколько молей на литр. Таким образом, при рассмотрении диффузии в концентрированных растворах мы будем пользоваться уравнением (11.21). В этом случае становится весьма существенным ряд эффектов, которыми ранее в разбавленных растворах можно было пренебречь, а именно:

1) Молекулы растворителя, вообще говоря, перемещаются в направлении, противоположном направлению движения частиц растворенного вещества.

2) Некоторые ионы могут переносить с собой постоянно связанный с ними слой из молекул растворителя, которые ведут себя как часть диффундирующей частицы.

3) Силы вязкости могут значительно измениться при наличии большого числа ионов.

При изложении этих вопросов мы будем основываться на работе Хартли и Кранка [40]. Начнем с рассмотрения раствора неэлектролита, содержащего лишь два сорта диффундирующих частиц A и B . Ограничимся случаем, когда парциальные объемы \bar{V}_A и \bar{V}_B обоих компонентов постоянны. Практически это означает, что речь будет идти о «дифференциальных» значениях коэффициентов, относящихся к диффузии между двумя растворами, которые только слабо различаются по концентрации. В этом случае измеряемый на опыте коэффициент диффузии связан с потоком через плоскость P , выбранную таким образом, чтобы полные объемы по обе стороны от этой плоскости оставались постоянными, т. е. через плоскость, неподвижную относительно прибора. Обозначим этот измеряемый коэффициент диффузии компонента A ; D_A^V , а компонента B — D_B^V . Обозначая потоки компонентов A и B через единичную площадку сечения P J_A^V и J_B^V , получаем

$$J_A^V = -D_A^V \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad J_B^V = -D_B^V \frac{\partial C_B}{\partial x}.$$

Здесь C_A и C_B — концентрации веществ A и B в молях на единицу объема. Тогда потоки *объемов* A и B через плоскость P имеют вид

$$-D_A^V \bar{V}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{и} \quad -D_B^V \bar{V}_B \frac{\partial C_B}{\partial x}.$$

Однако, поскольку перенос объема через плоскость P отсутствует, сумма потоков равна нулю:

$$D_A^V \bar{V}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_B^V \bar{V}_B \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0. \quad (11.51)$$

Также, поскольку C_A и C_B — числа молей A и B в единице объема раствора,

$$\bar{V}_A C_A + \bar{V}_B C_B = 1.$$

Дифференцируя по x , получаем

$$\bar{V}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \bar{V}_B \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0. \quad (11.52)$$

Для того чтобы одновременно выполнялись соотношения (11.51) и (11.52), необходимо, чтобы

$$D_A^V \equiv D_B^V,$$

исключая тривиальные случаи $\bar{V}_A = 0$ или $V_B = 0$. Таким образом, диффузию в бинарной системе, обладающей постоянными парциальными объемами, можно описать при помощи одного коэффициента диффузии. Эту величину можно назвать коэффициентом взаимной диффузии и обозначить через D^V ; вычисления коэффициента диффузии по измерениям потоков компонента A и компонента B приводят к одной и той же величине D^V .

Далее Хартли и Кранк ввели понятие «коэффициента истинной диффузии» каждого компонента, который мы будем обозначать D'_A и D'_B . Перенос некоторого количества компонента A через рассмотренную только что плоскость P , по обе стороны которой объемы постоянны, обязательно сопровождается переносом *равного по объему* количества компонента B в противоположном направлении; в противном случае нарушилось бы условие равенства объемов по обе стороны от плоскости P . Считается, что полный поток каждого компонента состоит частично из истинно диффузионного потока и частично из «объемного потока», который возникает из-за объемных различий компонентов. Можно представить себе такую плоскость Q (хотя не всегда ее можно построить), объемный поток через которую равен нулю. «Коэффициенты истинной диффузии» D'_A и D'_B определяются при помощи потоков через единичную площадку этой плоскости. (Физический смысл коэффициентов истинной диффузии лучше пояснить на следующем примере. Представим, что два раствора, слабо различающиеся по составу, помещены в диффузионную ячейку с пористой диафрагмой, такую, как изображенная на рис. 10.1. Предположим далее, что влияние поля тяжести удалось исключить и оба конца ячейки открыты. Тогда жидкость останется на месте, хотя в нашем опыте отсутствуют стенки, ограничивающие обычно свободу движения жидкости. В этих условиях скорость переноса обоих компонентов через диафрагму определяется коэффициентами истинной диффузии D'_A и D'_B . При обычном использовании ячейки, когда кон-

цы ее закрыты, потоки компонентов выражаются через коэффициент взаимной диффузии D^V .)

Поскольку парциальные объемы постоянны, градиенты концентрации $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ и $\frac{\partial C_B}{\partial x}$ должны иметь противоположный знак. Допустим, что C_A растет в направлении справа налево, а C_B — слева направо (рис. 11.6) и что расстояние x измеряется слева направо. Тогда справа от плоскости Q объем будет *расти* за счет проникновения A . Скорость этого роста определяется

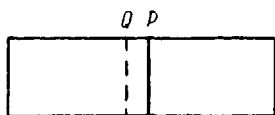


Рис. 11.6.

→ x растет.

→ C_B растет, $\frac{\partial C_B}{\partial x}$ положительно.

← C_A растет, $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ отрицательно.

→ Направление диффузии A .

← Направление диффузии B .

формулой $-\bar{V}_A D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$, а скорость уменьшения этого объема за счет ух-

ода B равна $+\bar{V}_B D'_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$. Следовательно, результирующая скорость увеличения объема V' , находящегося справа от Q , имеет вид

$$\frac{\partial V'}{\partial t} = -\left(\bar{V}_A D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \bar{V}_B D'_B \frac{\partial C_B}{\partial x}\right). \quad (11.53)$$

Это выражение, полученное для потока через единичное сечение, определяет также скорость, с которой плоскость Q удаляется от неподвижной плоскости P . Поскольку объемный поток через Q отсутствует, движение этой плоскости относительно P должно быть связано с объемным потоком через P . Таким образом, уравнение (11.53) определяет также объемный поток через P в направлении справа налево. Следовательно, объемный поток включает перенос компонента A слева направо через плоскость P (т. е. в направлении диффузии A), который дается формулой

$$J_A \text{ (объемный поток)} = -C_A \frac{\partial V'}{\partial t}.$$

Этот перенос A через P объемным потоком накладывается на «истинно диффузионный» поток A , определяемый формулой

$$J_A \text{ (истинно диффузионный)} = -D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x}.$$

Следовательно, полный поток A через P равен

$$J_A \text{ (полный)} = -D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A \left(\bar{V}_A D'_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \bar{V}_B D'_B \frac{\partial C_B}{\partial x}\right). \quad (11.54)$$

Однако полный поток J_A через неподвижную плоскость P определяет также измеряемый на опыте коэффициент взаимной диффузии D^V :

$$J_A(\text{полный}) = -D^V \frac{\partial C_A}{\partial x}. \quad (11.55)$$

Из уравнений (11.54) и (11.55) и (11.52) получаем

$$D^V = D'_A + \bar{V}_A C_A (D'_B - D'_A). \quad (11.56)$$

Коэффициент истинной диффузии компонента A при конечных концентрациях D'_A связан с предельным значением при бесконечном разбавлении D_{AB}^0 ($C_A = 0$) коэффициентом $(d \ln a_A / d \ln C_A)$, которым учитывается отклонение раствора от идеальности. Возможно также, хотя в этом нет уверенности, что вместо вязкости чистой жидкости B следует ввести в рассмотрение объемную вязкость раствора; эту относительную вязкость мы будем обозначать через η / η_B^0 . Активность a_A , которая входит в термодинамический коэффициент, можно выразить в любой концентрационной шкале, так как при логарифмическом дифференцировании сокращаются все постоянные, возникающие при преобразованиях. В дальнейшем окажется удобным пользоваться шкалой мольной доли (с мольными долями N_A и N_B), в которой имеем

$$\begin{aligned} D'_A &= D_{AB}^0 \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln C_A} \frac{\eta_B^0}{\eta}, \\ D'_B &= D_{BB}^0 \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln C_B} \frac{\eta_B^0}{\eta}. \end{aligned} \quad (11.57)$$

Здесь D_{AB}^0 — коэффициент диффузии A при бесконечном разбавлении по отношению к компоненту B , а D_{BB}^0 — коэффициент (само)диффузии B в чистом B .

Поскольку $C_A = \frac{N_A}{N_A \bar{V}_A + N_B \bar{V}_B}$, логарифмическое дифференцирование при учете $N_A + N_B = 1$ дает

$$\frac{d \ln C_A}{d \ln N_A} = 1 - \frac{N_A (\bar{V}_A - \bar{V}_B)}{N_A \bar{V}_A + N_B \bar{V}_B} = \frac{\bar{V}_B C_A}{N_1}.$$

Аналогично

$$\frac{d \ln C_B}{d \ln N_B} = \frac{\bar{V}_A C_B}{N_2}.$$

Следовательно, уравнение (11.57) приобретает вид

$$\left. \begin{aligned} D'_A &= D_{AB}^0 \frac{N_A}{\bar{V}_B C_A} \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} \frac{\gamma_B^0}{\gamma}, \\ D'_B &= D_{BB}^0 \frac{N_B}{\bar{V}_A C_B} \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln N_B} \frac{\gamma_B^0}{\gamma}. \end{aligned} \right\} \quad (11.58)$$

Кроме того, из уравнения Гиббса—Дюгема получаем

$$\frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} = \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln N_B}.$$

Отсюда при помощи уравнений (11.58) и (11.56) получаем выражение для коэффициента взаимной диффузии D^V :

$$D^V = \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} \frac{\gamma_B^0}{\gamma} \left[D_{AB}^0 N_A \left(\frac{1}{\bar{V}_B C_A} - \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} \right) + D_{BB}^0 N_B \frac{C_A}{C_B} \right].$$

Поскольку $\frac{N_A}{N_B} = \frac{C_A}{C_B}$ и $C_A \bar{V}_A + C_B \bar{V}_B = 1$, выражение в квадратной скобке упрощается и формула приводится к виду

$$D^V = \frac{d \ln N_A f_A}{d \ln N_A} \frac{\gamma_B^0}{\gamma} [N_B D_{AB}^0 + N_A D_{BB}^0]. \quad (11.59)$$

Исходя из соображений симметрии, (11.59) можно также записать как

$$D^V = \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln N_B} \frac{\gamma_A^0}{\gamma} [N_A D_{BA}^0 + N_B D_{AA}^0]. \quad (11.60)$$

Это и есть формула Хартли—Кранка (в слегка измененном виде) для коэффициента взаимной диффузии при любой концентрации. Если пренебречь объемными эффектами и противодиффузией растворителя, как это делается при выводе формул для разбавленных растворов электролитов, мы придем к соотношению

$$D = D_{BA}^0 \frac{d \ln N_B f_B}{d \ln C_B}. \quad (11.61)$$

Сравнивая это выражение с более полным выражением (11.60), можно обнаружить следующие различия: во-первых, фактор активности в (11.60) содержит производную по мольной доле вместо производной по концентрации; во-вторых, в (11.60) входит коэффициент диффузии растворителя; и, в-третьих, в (11.60) введена относительная вязкость раствора.

Теорию можно непосредственно обобщить на случай диффузии одного-единственного электролита в растворе с учетом возможной гидратации ионов. Обозначим B сольватированный электролит, каждый моль которого ассоциирован с h молями связанной воды; A обозначим свободную воду. Мы будем рассматривать A и B как диффундирующие вещества. В соответствии с обозначениями, использованными при обсуждении вопроса о химическом потенциале сольватированных ионов (гл. 9), будем отмечать штрихом величины, относящиеся к сольватированному состоянию. Уравнение (11.60) примет вид

$$Dv = \frac{d \ln N'_B f'_B}{d \ln N'_B} \cdot \frac{\eta_A^0}{\eta} [N'_A D_{BA}^0 + N'_B D_{AA}^0].$$

Мольная доля N'_B по аналогии с величиной N_B , использованной при выводе формулы (11.60), — это отношение количества диффундирующего вещества B к полному количеству обоих диффундирующих веществ. Поскольку диффузия ионов электролита ограничена условием электронейтральности, можно понимать под парциальными объемами, концентрациями и пр. соответствующие величины для гидратированного электролита как целого, не рассматривая величин, относящихся к ионным компонентам. Единственным исключением в (11.60) является выражение $d \ln N'_B f'_B$, вычисление которого требует учета диссоциации. Поскольку, как уже отмечалось, мы вправе пользоваться любой шкалой активности, перепишем это выражение в виде $d \ln N'_B f'_B = d \ln a'_B$. Теперь растворенное вещество гидратировано и диссоциировано; пусть одна «молекула» этого вещества диссоциирует на ν ионов, так что $a_B = (a_{\pm})^\nu$ означает обычную активность, вычисленную как для негидратированного растворенного вещества. Тогда в водном растворе вследствие гидратации $d \ln a'_B = d \ln a_B + h d \ln a_w$ (a_w — активность воды). Согласно уравнению Гиббса — Дюгема,

$$d \ln a_w = -\frac{m}{55,51} d \ln a_B,$$

откуда

$$d \ln a'_B = (1 - 0,018hm) d \ln a_B = (1 - 0,018hm) \nu d \ln a_{\pm}, \quad (11.62)$$

где a_{\pm} — средняя активность негидратированного растворенного вещества.

Мы должны также рассмотреть вопрос о том, какой смысл следует приписать предельным коэффициентам истинной диф-

фузии D_{BA}^0 и D_{AA}^0 из уравнения (11.60). В случае смесей жидких неэлектролитов смысл этих величин ясен. Однако в случае растворов неэлектролитов необходимо, чтобы формула (11.60) при $N'_B \rightarrow 0$ приводила к предельному значению по Нернсту. Заметим, что в формулу (11.62) входит величина v . Следовательно, для электролита мы должны положить $D_{BA}^0 = D^0/v$, где D^0 — предельное значение по Нернсту. Если учесть и поправки на электрофоретический эффект, то получим $D_{BA}^0 = (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2)/v$, где D_{AA}^0 — коэффициент диффузии воды в бесконечно разбавленном растворе, т. е. в таком растворе, где отсутствуют эффекты, связанные с неидеальностью и ограниченностью объема. Следовательно, мы будем считать его равным коэффициенту самодиффузии чистой воды $D_{H_2O}^*$. Теперь можно выразить «молярные доли» N'_A и N'_B , имеющие в рассматриваемом случае специальный смысл, через обычные молярность и гидратное число h :

$$N'_B = \frac{m}{55,51 - hm + m}, \quad N'_A = \frac{55,51 - hm}{55,51 - hm + m}, \quad (11.63)$$

отсюда

$$\frac{d \ln N'_B}{d \ln m} = \frac{1}{1 + 0,018(1 - h)m}. \quad (11.64)$$

Перепишем (11.60) в виде

$$D^V = D_{BA}^0 \cdot \frac{d \ln a'_B}{d \ln m} \cdot \frac{d \ln m}{d \ln N'_B} \left[N'_A + N'_B \frac{D_{AA}^0}{D_{BA}^0} \right] \gamma_A^0 / \eta \quad (11.65)$$

и положим $D_{BA}^0 = D^0/v$, $D_{AA}^0 = D_{H_2O}^*$; N'_A и N'_B определим из (11.63); для величины $d \ln m / d \ln N'_B$ воспользуемся формулой (11.64), а для $d \ln a'_B$ — формулой (11.62). В результате получим

$$D^V = D^0 \left(\frac{d \ln a_{\pm}}{d \ln m} \right) (1 - 0,018hm) \left[1 + 0,018m \left(v \frac{D_{H_2O}^*}{D^0} - h \right) \right] \gamma_A^0 / \eta. \quad (11.66)$$

Уравнение (11.66) впервые было выведено из (11.60) Эйгаром [44]. В этом уравнении не учтен электрофоретический эффект. Его учет эквивалентен введению вместо D^0 величины $(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2 + \dots)$. Фактор активности $\frac{d \ln a_{\pm}}{d \ln m}$ можно, конечно, переписать в иной форме:

$$(1 + m d \ln \gamma / dm).$$

Коэффициент диффузии D^V , определяемый формулой (11.66), может быть получен из опыта, если объемная концентрация и поток вычислены исходя из представлений о существовании в растворе гидратированной формы. Однако, поскольку объемная концентрация электролита не зависит от того, учитывается ли гидратация ионов, этот коэффициент совпадает с коэффициентом диффузии D , рассчитанным по концентрации, измеренной в молях безводного растворенного вещества на 1 см^3 , и потоку, измеренному в молях безводного растворенного вещества на $1 \text{ см}^2/\text{сек}$.

Для одно-одновалентного электролита при достаточно малых m формулу (11.66) можно значительно упростить. Для этого опустим квадрат величины $(0,018 hm)$ и учтем поправку на электрофоретический эффект в главном члене D^0 , но пренебрежем ею в малом члене $\nu \frac{D_{\text{H}_2\text{O}}^*}{D^0}$. В результате получим

$$D = (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) \left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm} \right) \left[1 + 0,036m \left(\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}^*}{D^0} - h \right) \right] \eta^0 / \eta. \quad (11.67)$$

Мы будем пользоваться этим уравнением для истолкования значений D в растворах 1-1-электролитов с концентрациями до нескольких молей на литр. В последнее время измерению коэффициента самодиффузии воды было посвящено много работ. Партингтон, Хадсон и Бэгнал [41] методом Стокса пористой диафрагмы с магнитным размешиванием получили значение $2,43 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ с точностью $\pm 0,5\%$ при 25° ; роль индикатора в их опытах играла тяжелая вода. Ван [42], который применял метод срезанного капилляра Андерсона, получил при 25° следующие результаты: с использованием тяжелой воды — $(2,34 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$; с использованием тритированной воды — $(2,44 \times 0,07) \cdot 10^{-5}$; с использованием H_2O^{18} — $(2,66 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$. Среднее значение из данных Вана составляет $2,45 \cdot 10^{-5}$, что находится в хорошем согласии с результатом Бэгчала и Партингтона. Поэтому в уравнении (11.67) мы будем пользоваться значением $D_{\text{H}_2\text{O}}^* = 2,44 \cdot 10^{-5}$ при 25° .

Имея в виду применения этого уравнения, отметим, что все величины, входящие в него, кроме гидратного числа h , могут быть вычислены из опытных значений предельных подвижностей и термодинамических данных. В это уравнение входят также поправки на электрофоретический эффект Δ_1 и Δ_2 , для вычисления которых необходимо выбрать какое-то значение параметра размера иона a . Однако, поскольку сами члены Δ_1 и Δ_2 малы, тот или иной выбор a не влияет суще-

ственно на результаты. Мы будем пользоваться значениями a , приведенными в табл. 9.5.

Фактор $\left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm}\right)$ можно вычислить либо по табулированным коэффициентам активности, либо по осмотическим коэффициентам φ , так как, применяя уравнение Гиббса—Дюгема, получаем

$$\left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm}\right) \equiv 1 + \frac{V\bar{m}}{2} \frac{d \ln \gamma}{dV\bar{m}} = \varphi + m \frac{d\varphi}{dm} \equiv \varphi + \frac{V\bar{m}}{2} \frac{d\varphi}{dV\bar{m}}. \quad (11.68)$$

Можно пользоваться любой из этих формул, каждая из которых оказывается наиболее удобной в определенной области концентраций. Входящие в эти формулы производные можно вычислить либо графически, либо численным методом Ратледжа [43]. Значения величин D , D^0 , Δ_1 , Δ_2 , $\left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm}\right)$, η/η^0 и отношения

$$f(D) = D_{\text{набл}} / \left[(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) \left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm}\right) \right] \quad (11.69)$$

для ряда концентраций m раствора хлорида натрия приведены в табл. 11.8 (25°). Из уравнения (11.67) следует, что $\frac{\eta}{\eta^0} f(D)$ как функция m должна быть прямой линией с наклоном $0,036 (D_{\text{H}_2\text{O}}^*/D^0 - h)$. Следует отметить, что значения D и других величин приведены здесь при округленных моляльностях, а не при округленных объемных концентрациях, как в приложении 11.2. Величины Δ_1 и Δ_2 вычислены при округленных значениях ka , которые рассчитаны при определенных молярностях, пересчитаны затем для концентраций, выраженных в моляльностях, и, наконец, графически интерполированы при округленных моляльностях.

Сравнение двух последних столбцов табл. 11.8 показывает, что относительная вязкость может иметь весьма большое значение. Мы заимствуем объемную вязкость раствора из теории неэлектролитов, хотя это трудно оправдать: изменение объемной вязкости, вызванное ионами, — не лучшая мера изменения сопротивления трения, которое испытывают ионы. По этой причине мы приведем параллельно две формулы: одну, содержащую h :

$$\frac{\eta}{\eta^0} f(D) = 1 + 0,036m \left(\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}^*}{D^0} - h \right) \quad (11.70)$$

и другую

$$f(D) = 1 + 0,036m \left(\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}^*}{D^0} - h' \right), \quad (11.71)$$

которая содержит новое гидратное число h' .

Таблица 11.8

Применение уравнения (11.67) к растворам хлорида натрия при 25°

m	$D_{\text{набл}}$	Δ_1	Δ_2	$1+m \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dm}$	η/η^0	$f(D)$, уравнение (11.69)	$f(D) \eta/\eta^0$
0	1,610 ^a	0	0	1,000	1,000	(1,000)	(1,000)
0,01	1,547	-0,003	+0,009	0,955	1,001	1,001	1,002
0,05	1,506	-0,006	+0,024	0,927	1,004	0,997	1,001
0,1	1,484	-0,008	+0,032	0,917	1,009	0,989	0,998
0,2	1,478	-0,010	+0,040	0,914	1,018	0,985	1,002
0,3	1,477	-0,011	+0,043	0,915	1,027	0,982	1,009
0,5	1,474	-0,013	+0,049	0,927	1,046	0,965	1,009
0,7	1,475	-0,014	+0,050	0,946	1,065	0,946	1,007
1,0	1,482	-0,015	+0,052	0,970	1,094	0,927	1,014
1,5	1,494	-0,016	+0,052	1,031	1,147	0,879	1,008
2,0	1,511	-0,017	+0,051	1,096	1,205	0,838	1,010
3,0	1,538	-0,018	+0,049	1,245	1,341	0,752	1,008
4,0	1,567	-0,019	+0,047	1,410	1,509	0,678	1,023

^a Предельное значение по Нернсту равно D^0 :

$$f(D) = D_{\text{набл}} / (D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) \left(1 + m \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dm} \right).$$

При вычислении Δ_1 и Δ_2 использовалось значение $a = 3,97 \text{ \AA}$.

В свете проведенного нами ранее обсуждения эффектов вязкости можно ожидать, что реальные гидратные числа должны лежать между h и h' , но ближе к h .

В растворе хлорида натрия, как мы видим, функции $f(D)$ и $\eta/\eta^0 f(D)$ удовлетворительно приближаются к единице при $m \rightarrow 0$. Следует напомнить, что экспериментальные ошибки при определении значений D и $\left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm} \right)$, по крайней мере в более концентрированных растворах, составляют около 0,2—0,3% и, вероятно, 0,2% соответственно. Следовательно, мы должны быть удовлетворены, если функции $f(D)$ и $\eta/\eta^0 f(D)$ окажутся линейными по m с точностью порядка 0,5% и будут экстраполироваться к единице с той же точностью. Не следует также забывать о том, что значение поправки Δ_2 при более

высоких концентрациях, когда ее величина к тому же начинает довольно сильно зависеть от параметра размера иона a , перестает быть достоверным и что отклонение от линейности при более высоких моляльностях может быть вызвано и пренебрежением в уравнении (11.67) членами, квадратичными по $0,018 m$. Все это заставляет нас при вычислении h и h' ограничиться концентрациями до $1 m$. Из графика функции $\eta/\eta^0 f(D)$ от m мы находим для хлорида натрия: $\eta/\eta^0 f(D) = 1 + 0,014 m$ (средняя ошибка составляет $\pm 0,2\%$ при концентрациях вплоть до $1 m$) и $f(D) = 1 - 0,072 m$ (средняя ошибка составляет $\pm 0,2\%$ при концентрациях вплоть до $1 m$).

Полагая $\frac{D^*}{D_0} = \frac{2,44}{1,610} = 1,51$, получаем

$$h_{\text{NaCl}} = 1,12 \quad \text{и} \quad h'_{\text{NaCl}} = 3,51.$$

Подстановка любой из этих величин в уравнения (11.70) и (11.69) в случае h или в уравнения (11.71) и (11.69) в случае h' приводит к значениям коэффициентов диффузии хлорида натрия, которые согласуются с опытными данными в среднем с точностью до $0,2\%$, т. е. в пределах ошибок опыта. Воспользовавшись значениями параметров h и h' , из табл. 11.9 можно получить при помощи этих уравнений коэффициенты диффузии десяти галогенидов до концентрации $1 m$, приведенные в приложении 11.2. Обозначенные там «отклонения» указывают степень точности ($\%$), с которой вычисленные из уравнений с определенными значениями h и h' коэффициенты диффузии

Таблица 11.9

„Гидратные числа“, найденные из диффузионных данных

Растворенное вещество	KCl	KBr	KJ	NaCl	NaBr	NaJ	LiCl	LiBr	NH ₄ Cl	HCl	HBr
h	0,8	1,2	1,5	1,1	1,2	2,2	2,9	2,9	0,5	2,1	2,3
Среднее отклонение, %	0,2	0,4	0,6	0,2	0,3	0,5	0,5	0,6	0,2	0,2	0,2
Максимальное отклонение, %	0,3	0,5	1,2	0,5	0,6	0,8	1,0	1,3	0,5	0,4	0,5
h'	0,6	0,3	—0,3	3,5	2,8	3,0	6,3	5,6	0,2	3,7	3,2
Среднее отклонение, %	0,2	0,4	0,6	0,2	0,3	0,5	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2
Максимальное отклонение, %	0,4	0,5	1,0	0,4	0,8	0,6	0,4	0,9	0,5	0,4	0,5

согласуются с опытными данными. Суждений о степени точности, очевидно, недостаточно для выбора между двумя уравнениями. На первый взгляд формулы (11.69) и (11.71), в которых опущена относительная вязкость, приводят к более приемлемым значениям гидратных чисел h' , которые располагаются в следующем порядке: иод < бром < хлор, как и можно было ожидать из распределения по размерам «голых» ионов. Значения h , напротив, расположены в обратном порядке, который совпадает с последовательностью коэффициентов активности, полученных с учетом гидратации (гл. 9). Кроме того, значения h все положительны, в то время как h' для иодида калия оказывается отрицательным и тем самым не может иметь смысла гидратного числа. Наконец, величины h лучше подчиняются правилу аддитивности по составляющим ионам, чем величины h' . Приведенные ниже наборы гидратных чисел ионов (табл. 11.10) позволяют вычислить значение h для любой соли из табл. 11.9 с точностью до 0,1. Исключением являются иодид и бромид натрия, для которых аддитивные значения отличаются от наблюдаемых на 0,3 и 0,2 соответственно.

Таблица 11.10

Гидратные числа ионов (набор *a* и набор *b*), полученные из данных по диффузии

Ион	NH_4^+	K^+	Na^+	Li^+	Cl^-	Br^-	I^-
<i>a</i>	0,5	0,9	1,2	2,8	0,0	0,2	0,7
<i>b</i>	0,0	0,4	0,7	2,3	0,5	0,7	1,2

Наборы *a* и *b* ведут к одинаковым значениям сумм по положительным и отрицательным ионам. Набор *b*, основанный на значении $h(\text{NH}_4^+) = 0$, по-видимому, более удовлетворителен.

Приведенное рассмотрение диффузии в концентрированных растворах, целью которого было освещение основных явлений, требующих учета, ни в коем случае не может считаться окончательным или полностью удовлетворительным. Параметр h в теории полезен тем, что он позволяет получить при помощи формул (11.66) и (11.67) коэффициенты диффузии, согласующиеся с опытными значениями с точностью порядка 0,5% вплоть до концентрации 1 м. Отсюда не следует, что параметр h описывает только гидратацию растворенного веще-

ства; могут существовать и другие явления, связанные с наличием короткодействующих сил, которые могут привести к появлению в выражении для коэффициента диффузии множителя вида $(1 - at)$. Детальные исследования диффузии в растворах неэлектролитов с использованием уравнения (11.59), без сомнения, помогут получить сведения о таких явлениях.

При рассмотрении солей параметру h можно попытаться придать смысл числа молекул воды, движущихся вместе с ионом и образующих единую диффундирующую частицу. Не следует удивляться тому, что значения h , вычисленные по диффузионным данным, оказываются меньше значений, полученных при рассмотрении активности с учетом гидратации. В самом деле, в задаче об активности величина h вводилась как эффективное число молекул воды, взаимодействующих с ионом, и тем самым в число этих молекул входили и такие, которые находятся вне первой гидратной оболочки. Но связь этих молекул с ионом не столь прочна, чтобы они могли двигаться вместе с ионом как одно целое. Эти «гидратные числа» h имеют, однако, несколько меньшие значения, чем те, к которым приводит большинство оценок, выполненных на основании других методов.

В случае галогеноводородных кислот уже нельзя трактовать h как число молекул воды, движущихся вместе с диффундирующим ионом, так как пришлось бы предположить, что вместе с ионом водорода движется не менее 1,6 молекул воды. Однако движение иона водорода в основном складывается из «перескоков» протона от одной молекулы воды к другой, и перенос объема в таком процессе пренебрежимо мал. Возможно, что наряду с переносом по механизму «перескоков» существует обычное движение протона, окруженного роем молекул воды. Однако приходится предполагать, что эти рои состоят из довольно большого числа частиц и велики по размеру, чтобы можно было получить для кажущегося гидратного числа значение 1,6. Более правдоподобное объяснение Эйгара состоит в том, что молекулы воды, расположенные в непосредственной близости к данному протону, не могут служить акцепторами для других протонов после того, как один из них совершит переход. Это приводит к тому, что возможность этих «перескоков» затрудняется по более или менее линейному закону с ростом концентрации; соответственно уменьшается скорость диффузии, причем это уменьшение подобно по величине происходящему в случае солей, где оно вызвано движением молекул воды, входящих в гидратную оболочку.

Концентрированные растворы многовалентных электролитов

Теория диффузии в концентрированных растворах электролитов более высокой валентности носит еще более эмпирический характер, чем теория 1-1-электролитов. Одной из причин является то, что теория поправок на электрофоретический эффект в растворах электролитов высокой валентности менее удовлетворительна даже при весьма высоких разбавлениях,

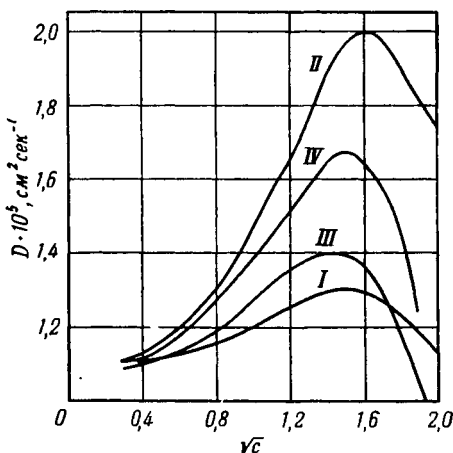


Рис. 11.7. Экспериментальные и вычисленные значения коэффициента диффузии хлорида кальция при 25°.

Кривая I экспериментальная, кривая II построена по уравнению (11.73) с $h=0$, кривая III — по уравнению (11.73) с $h=4$, кривая IV — по уравнению (11.72) с $h=9$.

к тому же известно очень мало сколько-нибудь точных опытных данных. В настоящее время достаточно точные данные имеются только для трех солей при 25° [18, 20, 45]. Кривая I на рис. 11.7 изображает наблюдаемые значения коэффициентов диффузии при 25°, остальные кривые — теоретические. Кривая IV построена по формуле

$$D_{\text{выч}} = D^0 \left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm} \right) (1 - 0,018hm) \times \\ \times \left[1 + 0,018m \left(\frac{3D_{\text{H}_2\text{O}}^*}{D^0} - h \right) \right], \quad (11.72)$$

без учета коэффициента вязкости при $h = 9$. Кривые II и III соответствуют функции

$$D_{\text{выч}} = D^0 \left(1 + m \frac{d \ln \gamma}{dm} \right) (1 - 0,018hm) \times \\ \times \left[1 + 0,018m \left(\frac{3D^*}{D^0} - h \right) \right] \gamma^0 / \gamma \quad (11.73)$$

при $h=0$ и $h=4$ соответственно. Поправки на электрофоретический эффект опущены. Из рис. 11.7 следует, что все эти функции передают форму экспериментальной кривой, так как рост сменяется максимумом. Однако степень количественного согласия далека от удовлетворительной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nernst W, Z. phys. Chem., **2**, 613 (1888).
2. Гиббс Д. В., Термодинамические работы, ГИТТЛ, М—Л., 1950.
3. Guggenheim E. A., J. phys. Chem., **33**, 842 (1929).
4. Hartley G. S., Phil. Mag., **12**, 473 (1931).
5. Onsager L, Fuoss R. M., J. phys. Chem., **26**, 2689 (1932)
6. Onsager L, Fuoss R. M., Phys. Rev., **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931); Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 241 (1945)
7. Де Гроот С. Р., Термодинамика необратимых процессов, М., Гостехиздат, 1956.
8. Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **75**, 4563 (1953).
9. Adamson A. W., J. phys. Chem., **58**, 514 (1954).
10. Dye J. L., Spedding F. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 888 (1954)
11. Scatchard G, Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., **55**, 4355 (1933).
12. Guggenheim E. A., Trans. Faraday Soc., **50**, 1048 (1954)
13. Harned H. S. et al., J. Am. chem. Soc., **71**, 2781 (1949); **75**, 4168 (1953); **76**, 2064 (1954); **77**, 265 (1955).
14. Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 4255 (1951)
15. Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 2448, 5882 (1951)
16. Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 5083 (1951).
17. Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 3781, 5880 (1951)
18. Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 2065 (1954).
19. Müller G. T. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **53**, 642 (1957).
20. Vitagliano V., Lyons P. A., J. Am. chem. Soc., **78**, 4538 (1956).
21. Weissberger A., «Physical Methods of Organic Chemistry», Vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York, (1945)
22. Jones G. et al., J. Am. chem. Soc., **55**, 624 (1933).
- 22a. Jones G. et al., **55**, 4124 (1933); **57**, 4124 (1935), **58**, 619, 2558 (1936); **59**, 484 (1937); **62**, 335, 338 (1940).
23. Swindells J. F., Coe J. R., Godfrey T. B., J. Res. nat. Bur. Stand., **48**, 1 (1952).

24. Bingham E C, Jackson R. F., Bull. U. S. Bur. Stand, **14**, 59 (1919).
25. Thorpe T. E, Rodger J. W., Phil Trans, **A185**, 397 (1894).
26. Falkenhagen H, Dole M, Phys Z, **30**, 611 (1929); Falkenhagen H, Vernon E. L., Phys. Z, **33**, 140 (1932); Phil. Mag, (7) **14**, 537 (1932); Falkenhagen H, Kelbg G, Z Elektrochem., **56**, 834 (1952); см. также Pitts E., Proc Roy. Soc, **217A**, 43 (1953).
27. Jones G, Dole M, J. Am. chem Soc., **51**, 2950 (1929).
28. Kaminsky M., Z. phys. Chem Frankfurt, **8**, 173 (1956).
29. Cox W. M, Wolfenden J H., Proc Roy. Soc., **145A**, 475 (1934).
30. Gurney R. W., «Ionic Processes in Solution» McGraw-Hill, New York, (1954), p. 162, имеется русский перевод первого издания.
31. Einstein A., Ann. Phys, **19**, 289 (1906).
32. Vand V., J. phys. Chem., **52**, 277 (1948).
33. Gosting L. J, Morris M. S., J. Am chem. Soc, **71**, 1998 (1949)
34. Stokes R. H., Stokes J. M., J. phys Chem., **60**, 217 (1956); **62**, 497 (1958)
35. Steel B J, Stokes R H, J. phys Chem, **62**, 450 (1958).
- 35a. Steel B. J, Stokes R H, Stokes J. M., J. phys Chem, **62**, 1514 (1958).
36. Wang J H., J. Am. chem. Soc, **76**, 4755 (1954).
37. Fricke H, Phys Rev., **24**, 575 (1924); J. phys Chem, **57**, 934 (1953).
38. Broersma S, J. chem. Phys, **28**, 1158 (1958).
39. Stokes R H, Woolf L.A, Mills R., J phys Chem, **61**, 1634 (1957).
40. Hartley G S., Crank J., Trans Faraday Soc., **45**, 801 (1949).
41. Partington J. R, Hudson R. F., Bagnall K. W., Nature, **169**, 583 (1952).
42. Wang J. H., Robinson C. V., Edelmann I. S., J. Am. chem Soc., **75**, 466 (1953).
43. Margenau H, Murphy G. M., «The Mathematics of Physics and Chemistry», p. 456; D van Nostrand & Co, Inc., New York 1943.
44. Agar J. N, Private communication (1950).
45. Hall J. R., Wishaw, B. F, Stokes R H, J. Am chem. Soc., **75**, 1556 (1953); Lyons P. A., Riley J F., J. Amer. chem. Soc., **76**, 5216 (1954).
46. Gosting L, Harned H. S, J. Am. chem. Soc, **73**, 159 (1951).
47. Rayleigh I. W., Phil. Mag. (5), **34**, 481 (1892).
48. Bruggeman D., Ann. Physik Lpz. (5), **24**, 636 (1935).
49. Böttcher C. I. F., Rec. Trav. Chim, Pays-Bas, **64**, 47 (1945).
50. ElSabeH S. H, Hasted J B., Proc. Phys. Soc, **66B**, 611 (1953).
51. Mills R, J. phys Chem., **61**, 1258 (1957).
52. Mills R., частное сообщение (1958); J Am. chem. Soc., **77**, 6116 (1955).
53. Mills R., J. phys. Chem, **61**, 1631 (1957).
54. Woolf L. A., Thesis, University of New England (1958).

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Понятие слабой кислоты возникло на заре развития физической химии, когда заметили, что очень большое число кислот, в основном органических, подчиняется правилу, к которому пришел Оствальд, применяя закон действующих масс $\alpha^2 c / (1 - \alpha) = K$ к полученному им обширному экспериментальному материалу по электропроводности кислот. Для так называемых сильных кислот концентрации ионов, полученные из величины электропроводности при использовании соотношения $\alpha = \Lambda / \Lambda^0$, приводят к величинам «константы» диссоциации, которые заметно изменяются с разбавлением. Это одна из «аномалий сильных электролитов». Были предприняты многочисленные попытки обойти закон действующих масс и сохранить ионную теорию, прежде чем стало понятно, что силы межионного взаимодействия играют важную роль в растворах сильных электролитов и, действительно, вполне могут быть привлечены для объяснения этой аномалии.

Однако межионным взаимодействием нельзя пренебречь даже в случае слабых кислот. Это взаимодействие сказывается в двух направлениях. Возьмем пример из серии измерений, которые позже обсудим более подробно. Удельная электропроводность 0,02 н. уксусной кислоты при 25° равна 0,00023132, что находится в заметном противоречии с величиной для раствора соляной кислоты той же концентрации, для которого $K_{sp} = 0,0091448$. Как обычно, эквивалентную электропроводность уксусной кислоты получим умножением удельной электропроводности на величину 1000/0,02, что дает 11,566. Из других измерений известно, что эквивалентная электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разбавлении $\Lambda^0 = 390,71$, следовательно, если *сумма эквивалентных электропроводностей иона водорода и ацетат-иона одна и та же при всех концентрациях*, концентрация каждого из этих ионов

$$c_{H^+} = c_{CH_3COO^-} = \frac{1000K_{sp}}{\Lambda^0} = 0,000592 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

и только часть молекул уксусной кислоты диссоциирована ($\alpha = 0,0296$).

Применяя закон действующих масс, получим

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = 1,806 \cdot 10^{-5}.$$

В этом рассуждении допущены две ошибки. Прежде всего эквивалентная электропроводность при концентрации иона αc (примерно 0,000592 н.) не равна 390,71; она несколько меньше, так как силы межйонного взаимодействия уменьшают ее по сравнению с предельной величиной при бесконечном разбавлении. Позже будет показано, что она равна 387,16, следовательно, $\alpha = 0,02987$ и $K = 1,840 \cdot 10^{-5}$.

Другая ошибка, связанная с проявлением межйонного взаимодействия, может быть учтена введением коэффициентов активности в константу диссоциации:

$$K = \frac{y_{H^+} y_{A^-} \alpha^2 c}{y_{HA} (1 - \alpha)}.$$

Позже мы получим для $y_{H^+} y_{A^-} / y_{HA}$ величину примерно 0,946, что дает $K = 1,740 \cdot 10^{-5}$.

Эти две поправки действуют в противоположных направлениях; хотя они незначительны по величине, они вносят в константу диссоциации изменения, лежащие далеко за пределами очень малых ошибок эксперимента в лучших измерениях.

Мы видим, следовательно, что метод Оствальда остается справедливым благодаря тому, что ионная сила раствора слабой кислоты очень мала, и поэтому мало межйонное взаимодействие. Заметные по величине силы межйонного взаимодействия играют существенную роль в растворах сильной кислоты, что ведет к неподчинению их закону действующих масс, — так называемая «аномалия сильных электролитов».

Положение еще менее благоприятно, если попытаться определить константу диссоциации, используя обычное сочетание водородного (или хингидронного) электрода в буферном растворе частично нейтрализованной кислоты с каломельным электродом, применяя «солевой мостик»: нельзя быть уверенным, что влияние диффузионного потенциала между солевым мостиком и раствором устранено. Кроме того, поскольку обычно пользуются достаточно высокими концентрациями кислоты-буфера, заметную роль начинают играть коэффициенты активности.

В настоящее время принято отказываться от гальванических цепей с жидкостными соединениями и подбирать такие сочетания, которые в принципе представляют собой концентрационные цепи без переноса. Однако этим не следует увлекаться и забывать о возможности использовать ячейки с жидкостными соединениями, если хотят получить результаты не очень высокой степени точности. Такие ячейки легко изготовить, на них можно быстро получить результаты. Они позволяют получить величину константы в приближении, достаточном для многих целей. Если же хотят получить результаты наивысшей точности, то следует выбрать ячейку без жидкостного соединения.

Об усовершенствовании методики определения констант диссоциации можно прочесть в двух классических работах, касающихся этого вопроса, причем в одной из них [1] применяли метод электродвижущих сил, а в другой [2] — метод электропроводности.

Константы диссоциации, полученные из измерений электропроводности

Мак-Иннес и Шедловский накопили большой опыт в измерениях электропроводности неассоциированных электролитов. Затем они измерили электропроводность уксусной кислоты при 25° в области концентраций от $c=0,00003$ до $c=0,2$. Из-за неполной диссоциации этого электролита $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0$ нельзя определить прямой экстраполяцией этих данных. Вместо этого эту величину определяли как $\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0$, причем последние значения находили, применяя закон Кольрауша к известным предельным электропроводностям сильных электролитов: соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия. Затем было получено первое приближение для степени диссоциации уксусной кислоты по формуле $\alpha = \Lambda/\Lambda^0$. Приближенный характер этого соотношения виден из того факта, что в действительности, хотя концентрация ионов в растворе αc и мала, однако не равна нулю; точным является соотношение $\alpha = \Lambda/\Lambda_i$, где Λ_i — эквивалентная электропроводность гипотетического полностью диссоциированного раствора уксусной кислоты при концентрации αc . Мак-Иннес и Шедловский определили Λ_i , комбинируя эмпирические уравнения для электропроводности сильных электролитов (соляная кислота, хлорид натрия и ацетат натрия), и получили среднее приближение для α и новую величину αc ; эти последовательные приближения для α быстро сходятся. Затем авторы вычислили константу диссоциации

K_a по формуле $K_a = \frac{\alpha^2 y_{\pm}^2 c}{1 - \alpha}$, используя для коэффициентов активности величины, полученные из предельного закона Дебая — Хюккеля при концентрации αc . Более совершенная теория электропроводности, известная в настоящее время, несколько упрощает расчет Λ_i . Проиллюстрируем этот простой расчет на экспериментальных данных Мак-Иннеса и Шедловского.

Для Λ_i воспользуемся уравнением (7.36) в виде

$$\Lambda_i = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{\alpha c} / (1 + Ba \sqrt{\alpha c}).$$

Так как истинные ионные концентрации очень малы ($\alpha c < 0,002$), величина Λ_i не сильно зависит от выбора величины a , и можно принять величину a равной 4 Å. Коэффициент активности y_{\pm} для ионной концентрации αc можно вычислить аналогично по формуле Дебая — Хюккеля:

$$\lg y_{\pm} \approx \lg f_{\pm} = -A \sqrt{\alpha c} / (1 + Ba \sqrt{\alpha c})$$

также с $a = 4 \text{ \AA}$.

Таблица 12.1

Вычисление константы диссоциации уксусной кислоты при 25°

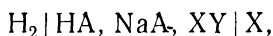
c	$\Lambda_{\text{набл}}$	$\Lambda/\Lambda^0 \approx \alpha$	Λ_i	$\Lambda/\Lambda_i = \alpha$	$-2 \lg f_{\pm}$	$K_a \cdot 10^5$
0,00002801	210,38	0,5384	390,13	0,5393	0,0039	1,753
0,00011135	127,75	0,3270	389,81	0,3277	0,0061	1,754
0,0002184	96,493	0,2470	389,62	0,2477	0,0074	1,752
0,0010283	48,146	0,1232	389,05	0,12375	0,0113	1,751
0,002414	32,217	0,0825	388,63	0,08290	0,0141	1,752
0,005912	20,962	0,0537	388,10	0,05401	0,0178	1,750
0,02	11,566	0,0296	387,16	0,02987	0,0241	1,740
0,05	7,358	0,0188	386,27	0,01905	0,0302	1,726
0,1	5,201	0,0133	385,46	0,013493	0,0357	1,700
0,2	3,651	0,0093	384,54	0,009494	0,0420	1,653

В табл. 12.1 показаны основные стадии расчета для некоторых из концентраций, изученных Мак-Иннесом и Шедловским. Из таблицы следует, что измерения при концентрациях, меньших чем $c = 0,006$, дают величины K_a , постоянные в пределах ошибки опыта, и можно принять $K = 1,752 \cdot 10^{-5}$. Однако результаты при более высоких концентрациях обнаруживают тенденцию к небольшому уменьшению K_a с ростом

концентрации. Вероятно, это вызвано тем, что не учитывается коэффициент активности недиссоциированных молекул, использовано f_{\pm} вместо y_{\pm} , не учитывается возможное влияние изменения вязкости на электропроводность раствора, а также димеризация кислоты [3]. По-видимому, все эти эффекты зависят от концентрации приблизительно линейно, поэтому, если нанести на график в зависимости от концентрации величины $\lg K_a$ последнего столбца табл. 12.1, то экстраполяция позволит исключить эти эффекты. Такая обработка результатов приводит к значениям $K_a = 1,753 \cdot 10^{-5}$. Так как в качестве единицы концентрации использовали молярность, то это — константа диссоциации в молярной шкале. В моляльной шкале в соответствии с уравнением (2.42) константа диссоциации равна $1,758 \cdot 10^{-5}$.

Константы диссоциации, полученные из измерений электродвижущих сил

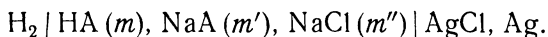
Преимущество метода электродвижущих сил заключается в его большей экспериментальной простоте, что определяется в основном характером гальванической цепи



где HA — слабая кислота, а X — электрод, обратимый по отношению к одному из ионов электролита XY, ионная концентрация которого известна, т. е. обычно XY и HY должны быть сильными электролитами. Так как гальваническая цепь



хорошо изучена, то естественно начать изучение слабых кислот с изучения цепи



Здесь существенно, что ячейка содержит ионы водорода из слабой кислоты и ионы хлора из хлорида натрия и два электрода, обратимые по отношению к этим ионам. Следовательно, электродвижущая сила этой цепи равна

$$E = E^0 - k \lg \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} m_{H^+} m_{Cl^-}. \quad (12.1)$$

Введем теперь закон действующих масс:

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-} m_{H^+} m_{A^-}}{\gamma_{HA} m_{HA}}, \quad (12.2)$$

где γ_{HA} — коэффициент активности недиссоциированной части слабой кислоты, а ne произведение ионных коэффициентов активности $\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{A}^-}$.

Уравнения (12.1) и (12.2) дают

$$E - E^0 + k \lg \frac{m_{\text{Cl}^-} m_{\text{HA}}}{m_{\text{A}^-}} = - k \lg \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} \gamma_{\text{HA}} K_a.$$

Так как $m_{\text{Cl}^-} = m''$, $m_{\text{A}^-} = m' + m_{\text{H}^+}$, $m_{\text{HA}} = m - m_{\text{H}^+}$, то, если только кислота не является слишком сильной, $m_{\text{A}^-} \approx m'$ и $m_{\text{HA}} \approx m$, и

$$E - E^0 + k \lg \frac{mm''}{m'} = - k \lg K_a - k \lg \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} \gamma_{\text{HA}}. \quad (12.3)$$

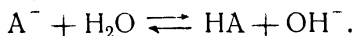
Если взять пример из статьи Харнеда и Элерса при $m = 0,04922$, $m' = 0,04737$, $m'' = 0,05042$, $E = 0,57977$ при 25° и $E^0 = 0,22239$, то отсюда левая часть уравнения, приведенного выше, равна $0,28164$ в и, в первом приближении $K_a = 1,729 \cdot 10^{-5}$. Из измерений с такой гальванической цепью с различными концентрациями компонентов получают величины $\lg K_a$, без учета члена, содержащего коэффициенты активности. Если отложить их на графике в зависимости от общей ионной силы, то экстраполяция кривой на нулевую концентрацию дает предельную величину $\lg K_a$. Для уксусной кислоты при 25° Харнед и Элерс нашли $K_a = 1,754 \cdot 10^{-5}$, что очень хорошо согласуется с результатом Мак-Иннеса и Шедловского.

Преимущество метода заключается в его простоте и скорости; нетрудно расширить область эксперимента и на некоторый температурный интервал, например измеряя потенциал через каждые 5° от 25 до 60° , затем до 0° с тем же шагом в 5° и снова вернуться к 25° , с тройной проверкой точки при 25° . Имеются некоторые основания предполагать, что электроды лучше всего работают в температурном интервале от $0-40^\circ$. Если нужно получить очень точные результаты, то можно провести измерения в той же ячейке с соляной кислотой в качестве электролита и получить новую величину E^0 , что позволяет устранить небольшую погрешность, обусловленную методом приготовления электродов. Если кислота восстанавливается водородом (например, хлоруксусная), то можно пользоваться хингидронным электродом [4].

Более правильно не приравнивать m_{A^-} к m' , m_{HA} к m , а принимать $m_{\text{A}^-} = (m' + m_{\text{H}^+})$ и $m_{\text{HA}} = (m - m_{\text{H}^+})$, причем m_{H^+} рассчитывается из $m_{\text{H}^+} \approx K_a \frac{m}{m'}$ или из $E \approx E_0 - k \lg m_{\text{H}^+} m''$. Для более сильных кислот, таких, как муравьи-

ная, необходим ряд последовательных приближений. Для кислот с еще более низким pK трудность расчета m_{H^+} значительно увеличивается, на что указали Бейтс [5] и Е. Кинг и Г. Кинг [6]. Например, аминосульфоновая кислота имеет $pK = 0,988$ при 25° , и приближение для m_{H^+} неудовлетворительно. Эту величину можно рассчитать из данных по э. д. с., если $\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ можно рассчитать по уравнению Дебая — Хюккеля с конечным значением a . К сожалению, величина pK , полученная экстраполяцией, зависит от выбранной величины a , например $pK = 0,988$, если $a = 3,85 \text{ \AA}$ и $pK = 1,084$, если $a = 6,00 \text{ \AA}$, а критерий для выбора правильной величины a на основании данных по э. д. с. отсутствует. Однако были выполнены измерения электропроводности аминосульфоновой кислоты и, как уже мы видели раньше, для расчета константы диссоциации и в этом случае необходимо учитывать член, содержащий коэффициенты активности. Получающаяся величина pK для аминосульфоновой кислоты зависит от выбранной величины a , но в этом методе увеличение a снижает кажущуюся величину pK , в то время как для метода э. д. с. справедлива обратная зависимость. Е. Кинг и Г. Кинг заметили, что оба метода дают при экстраполяции одно и то же значение pK (0,988), если принять $a = 3,85 \text{ \AA}$ в обоих расчетах. Величину 0,988 они и приняли за наиболее вероятную величину pK , хотя и отмечали, что совпадение могло быть случайным, так как величина a в одном методе относится к ионам аминосульфоновой кислоты, а в другом методе к ионам той же кислоты и хлорида натрия.

В случае очень слабой кислоты, например борной [8], следует учитывать гидролиз



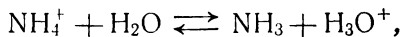
Теперь $m_{HA} = m + m_{OH^-}$ и $m_{A^-} = m' - m_{OH^-}$ и m_{OH^-} получают из приближения $m_{OH^-} = \frac{K_w m'}{K_a m}$. В случае многоосновной кислоты, например фосфорной, на ее второй степени диссоциации [9] член уравнения (12.3), содержащий коэффициенты активности, уже больше не мал. Теперь получим член $k \lg \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}\gamma_{H_2PO_4^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{HPO_4^{2-}}}$, в котором можно использовать прибли-

жение Дебая — Хюккеля: $-\lg \gamma \approx Az^2 \sqrt{I}$, или даже расширенное уравнение Дебая — Хюккеля (9.11) для каждого ионного коэффициента активности. Хотя эти тонкости и оказы-

вают влияние на расчеты, принцип этого метода исключительно прост. Следует отметить, что для определения первой константы диссоциации угольной кислоты [10] необходимо применять специальную технику эксперимента, так как нужно поддерживать постоянное отношение $\text{H}_2\text{—CO}_2$ в газе около «водородного» электрода. В случае аминокислот [11] дело обстоит просто, если рассматривать их как двухосновные кислоты, являющиеся производными от $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$. Интересная проблема возникает в том случае, если константы диссоциации многоосновной кислоты не сильно различаются между собой, так что в процессе нейтрализации могут присутствовать в значительных количествах молекулы кислоты и образующиеся из них различные ионы. Этот эффект играет значительную роль в случае лимонной кислоты, что исследовал Бейтс [12].

Метод электродвижущих сил применяли к ряду слабых кислот, часто в некотором температурном интервале и с использованием смешанных растворителей. Приложение 12.1 иллюстрирует объем этих работ. В нем собраны последние данные, относящиеся к температуре 25° , а также численные значения параметров уравнений, показывающих изменения констант диссоциации с температурой в интервале от 0 до 50 или 60° . За небольшим исключением, величины, приведенные в этом приложении, были получены одним из двух описанных выше методов — кондуктометрическим или потенциометрическим, с соответствующим учетом сил межйонного взаимодействия.

Применение этого метода к слабому основанию не содержит в себе ничего существенно нового, так как основание, такое, как аммиак, связано с ионом аммония как с сопряженной кислотой



имеющей константу диссоциации

$$K_a = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NH}_3} m_{\text{H}^+} m_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_4^+} m_{\text{NH}_4^+}},$$

тогда как если диссоциацию рассматривать как диссоциацию основания, то

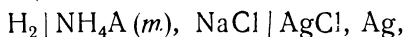
$$K_b = K_w / K_a.$$

Гальваническая цепь



в которой ионы водорода образуются из растворителя и находятся в равновесии с гидроксильными ионами основания, дает

хорошие результаты, если производить предварительное соответствующее насыщение струи водорода для предотвращения потерь аммиака из ячейки и если вводить поправку на растворимость хлорида серебра в аммиачном растворе, для чего нужно знать константу нестойкости аммиаката $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; гидролиз иона аммония также требует введения поправки. Кроме того, нужно располагать данными о довольно значительной упругости пара аммиака, если желательно рассматривать электродвижущие силы при давлении водорода, равном единице. С учетом этих обстоятельств надежные значения электродвижущих сил можно получить в температурном интервале $0-50^\circ$. Бейтс и Пинчинг [13] нашли, что $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$ л. л. 25° . Для уменьшения поправки, обусловленной растворимостью материала электрода, Оуэн [14] применял электроды серебро—иодид серебра и нашел $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Другим методом, устраняющим трудности, вызванные летучестью основания и растворением материала электрода, является метод «частичного гидролиза» [15]. Для гальванической цепи



где NH_4A — аммонийная соль слабой кислоты с константой диссоциации K_a , в связи с наличием равновесия между различными частицами в этом растворе справедливы четыре уравнения

$$\left. \begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{H}^+} m_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_4^+} m_{\text{NH}_4^+}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}} \cdot \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \\ K_a &= \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-} m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}}} = a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-} \cdot \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2}, \\ m &= m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{HA}} + m_{\text{A}^-}, \end{aligned} \right\} \quad (12.3a)$$

$$m_{\text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{OH}^-} + m_{\text{A}^-} \quad (\text{условие электронейтральности}).$$

Из последнего уравнения видно, что $m_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{A}^-}$ только в случае нейтрального раствора; если же, как в данном случае, раствор щелочной, то $m_{\text{NH}_4^+}$ несколько больше, чем m_{A^-}

$$(\alpha_2 - \alpha_1) m = m_{\text{OH}^-}. \quad (12.3b)$$

Из этих четырех уравнений с достаточно хорошим приближением следует

$$K_a K_A = a_{\text{H}^+}^2$$

или, более точно,

$$K_a K_A = a_{\text{H}^+}^2 \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1},$$

откуда

$$\frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_A) = (E - E^0)/k + \lg m_{\text{Cl}^-} + \lg \gamma_{\text{Cl}^-} - \frac{1}{2} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1}.$$

Так как последний член имеет величину порядка 0,001, то α_2 можно приблизительно рассчитать по уравнению (12.3a), α_1 — из (12.3b). Желательно, чтобы α_2 было больше 0,1 для обеспечения достаточной буферной емкости; однако, если степень гидролиза слишком велика, материал электрода становится растворимым. Поэтому $\text{p}K_a$ и $\text{p}K_A$ должны отличаться меньше чем на 2 единицы. Первые опыты были проведены с основанием три(оксиметил)аминометаном $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ с добавлением эквимольного количества *n*-фенолсульфоната калия. Измерения также проводили с более обычной гальванической цепью



Константы диссоциации, полученные обоими методами, совпадают, что подтверждает применимость метода «частичного гидролиза». Последующие измерения дали $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$ для аммиака при 25°.

Спектрофотометрический метод

Константы диссоциации можно также определить колориметрическим способом или измерением спектров в ультрафиолетовой области. На рис. 12.1 показан ультрафиолетовый спектр поглощения *n*-нитрофенола [16] в ряде буферных растворов. По мере того как pH падает, поглощение в области 3170 Å становится все более ярко выраженным, в то время как при 4070 Å поглощение, значительное в щелочной области, падает до нуля в кислых растворах. Это наводит на мысль, что поглощение при 3170 Å вызвано незаряженными молекулами *n*-нитрофенола, а при 4070 Å — отрицательно заряженными анионами, причем при 3500 Å наблюдается точка, где поглощение не зависит от pH, т. е. точка, где коэффициенты поглощения частиц обоих видов равны, и эти частицы можно смешивать в любых отношениях (при постоянной общей молярности) без изменения поглощения света. В этой точке раствор имеет одинаковую оптическую плотность при любом pH. Справа и слева от этой точки оптическая плотность

зависит от рН и

$$D = \epsilon_{HR} c_{HR} l + \epsilon_{R^-} c_{R^-} l,$$

где D — наблюдаемая оптическая плотность, ϵ_{HR} и ϵ_{R^-} — коэффициенты поглощения, c_{HR} и c_{R^-} — концентрации и l — длина ячейки.

Или

$$D = D_1(1 - \alpha) + D_2\alpha,$$

где D_1 , D_2 и D — оптическая плотность трех растворов с одинаковой общей концентрацией кислоты, измеренная в ячейках

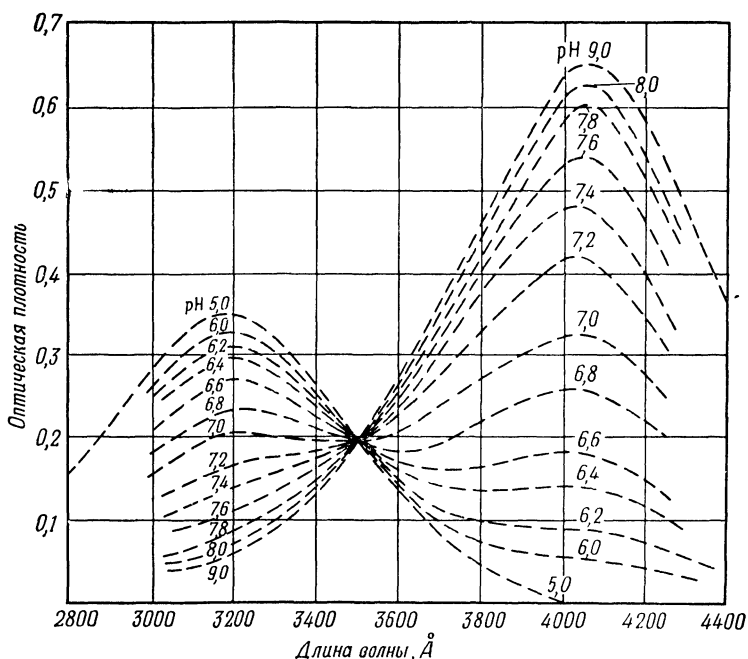


Рис. 12.1. Спектры поглощения *p*-нитрофенола в буферных растворах с различными значениями рН. Концентрация *p*-нитрофенола 0,000036 н. (из работы Бигса [16]).

одинаковой длины. D_1 относится к раствору с низким рН, D_2 — к раствору с высоким рН и D — к раствору с промежуточным рН, в котором доля α кислоты находится в ионизированной форме. Константу диссоциации кислоты можно представить тогда уравнением

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} - \lg \gamma_{R^-},$$

где $pH \equiv -\lg \gamma_{H^+} m_{H^+}$ относится к стандартному буферу, в котором растворяли кислоту для измерения D . Буфер следует выбирать так, чтобы его pH был примерно равен pK кислоты. Коэффициент активности рассчитывают по уравнению Дейвиса (9.13), хотя было показано, что лучше использовать значение коэффициента линейного члена, равное 0,2. Это может быть вызвано тем, что метод применяли (до сих пор) к органическим кислотам, анионы которых больше, чем анионы более простых электролитов, что требует большего значения a ;

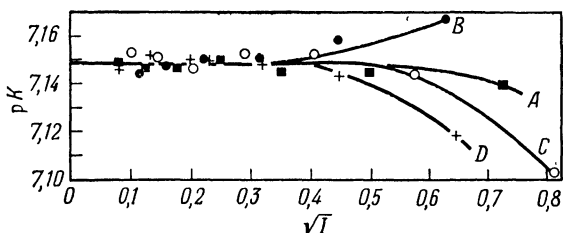


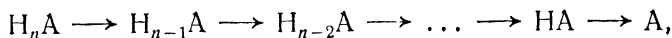
Рис. 12.2. Константа диссоциации n -нитрофенола, полученная из измерений в четырех буферных смесях (из работы Робинсона и Биггса [17]).

A $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 : NaCl = 1 : 0,9819 : 1$; B $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 : NaCl = 1 : 0,6376 : 1$;
C $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 : NaCl = 1 : 1,529 : 1$; D $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4 = 1 : 1$.

в уравнении Дейвиса $a = 3 \text{ \AA}$, и различие можно компенсировать увеличением коэффициента линейного члена. Величина pK , полученная по этому методу, не должна зависеть от природы буферной смеси, по крайней мере в той области концентраций, в которой можно считать справедливыми допущения, связанные с членом, содержащим коэффициенты активности. Из рис. 12.2 следует, что по отношению к n -нитрофенолу [17] это справедливо в четырех буферных растворах с общей ионной силой до 0,1 и что с достоверностью можно принять $pK = 7,14_9$ при 25° .

Двухосновные кислоты

Константы диссоциации также можно определить путем потенциометрического титрования: нет необходимости описывать этот метод подробно, так как он описан в другой работе [18], но следует дать общую формулу для активности иона водорода в растворе многоосновной кислоты при титровании щелочью. Предположим, что n -основная кислота диссоциирует в n стадий



теряя на каждой стадии по одному иону водорода. Пусть $(n+1)$ видов частиц имеют отрицательные заряды p, q, r, \dots, z . Тогда, если H_nA — лимонная кислота, то $n=3, p=0, q=1, r=2, s=3$. H_nA не обязательно является нейтральной молекулой. Для катиона $NH_3^+ \cdot NH_3^+$ $n=2, p=-2, q=-1, r=0$, а для иона $NH_3^+CH_2COOH$ $n=2, p=-1, q=0, r=1$. В любом случае справедливы n уравнений вида

$$[H_{n-1}A] = \frac{K_1}{a_{H^+}} \frac{\gamma_p}{\gamma_q} [H_nA],$$

$$[H_{n-2}A] = \frac{K_2}{a_{H^+}} \frac{\gamma_q}{\gamma_r} [H_{n-1}A] = \frac{K_1 K_2}{a_{H^+}^2} \frac{\gamma_p}{\gamma_r} [H_nA],$$

.

$$[A] = \frac{K_n}{a_{H^+}} \frac{\gamma_{z-1}}{\gamma_z} [HA] = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{a_{H^+}^n} \frac{\gamma_p}{\gamma_z} [H_nA],$$

где квадратные скобки обозначают концентрацию, а коэффициенты активности имеют индексы, указывающие на заряд соответствующих частиц. Общая концентрация кислоты

$$c = [H_nA] + [H_{n-1}A] + \dots + [A],$$

и условие электронейтральности дает

$$[H^+] + xc = p[H_nA] + q[H_{n-1}A] + \dots + z[A] + [OH^-] - pc,$$

где xc — концентрация катионов щелочного металла, являющаяся результатом добавления щелочи во время титрования. Если H_nA — нейтральная молекула, то $p=0$; если это положительно заряженная кислота, такая, как ион $NH_3^+NH_3^+$, то p имеет отрицательное значение и последний член pc относится к аниону, например к иону хлора, которому должен соответствовать какой-либо положительный ион. После исключения из этих уравнений членов, содержащих концентрацию, получим

$$Z(K_1 K_2 \dots K_n) + \dots + R a_{H^+}^{n-2} K_1 K_2 + Q a_{H^+}^{n-1} K_1 = P a_{H^+}^n,$$

где

$$P = \{xc + [H^+] - [OH^-]\} / \gamma_p,$$

$$Q = \{(1-x)c - [H^+] + [OH^-]\} / \gamma_q,$$

$$R = \{(2-x)c - [H^+] + [OH^-]\} / \gamma_r,$$

.

$$Z = \{(n-x)c - [H^+] + [OH^-]\} / \gamma_z.$$

Если $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пренебречь по сравнению с членами, содержащими c (что обычно бывает справедливо при $4 < pH < 9$), то это уравнение упрощается для одноосновной кислоты, например уксусной:

$$(1 - x)K_1/\gamma_1 = xa_{H^+}/\gamma_0.$$

Для двухосновной кислоты оно имеет вид

$$(2 - x)K_1K_2/\gamma_2 + (1 - x)K_1a_{H^+}/\gamma_1 = xa_{H^+}^2/\gamma_0$$

или

$$K_1K_2 + \frac{1-x}{2-x} \frac{\gamma_2}{\gamma_1} a_{H^+} K_1 = \frac{x}{2-x} \frac{\gamma_2}{\gamma_0} a_{H^+}^2,$$

если предположить, что членами c $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пренебречь. Отсюда можно построить график $(1 - x) \gamma_2 a_{H^+} / \{(2 - x) \gamma_1\}$ в зависимости от $x \gamma_2 a_{H^+}^2 / \{(2 - x) \gamma_0\}$, и K_1 и K_1K_2 можно определить из наклона кривой и отрезка, отсекаемого на оси ординат. Этот метод был предложен Спикменом [19]. Кроме того, можно написать:

$$K_1 = xa_{H^+}^2 / \{\gamma_0 [(2 - x) K_2 / \gamma_2 + (1 - x) a_{H^+} / \gamma_1]\},$$

$$K_2 = [xa_{H^+}^2 / \gamma_0 - (1 - x) K_1 a_{H^+} / \gamma_1] / [(2 - x) K_1 / \gamma_2],$$

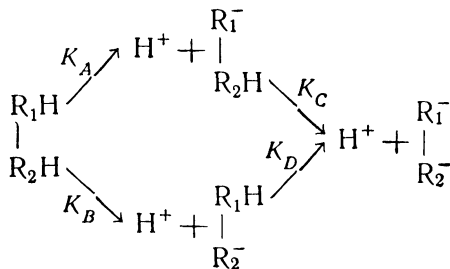
откуда K_1 и K_2 можно рассчитать методом последовательных приближений. Соответствующее уравнение для $NH_3^+ \cdot NH_3^+$ будет

$$(2 - x)K_1K_2/\gamma_0 + (1 - x)K_1a_{H^+}/\gamma_1 = xa_{H^+}^2/\gamma_2,$$

а для иона $NH_3^+ CH_2COOH$

$$(2 - x)K_1K_2/\gamma_1 + (1 - x)K_1a_{H^+}/\gamma_0 = xa_{H^+}^2/\gamma_1.$$

Ионизация двухосновной кислоты происходит двумя путями:



Следует подчеркнуть, что четыре константы диссоциации нельзя определить прямыми экспериментальными методами. Экспериментально можно найти две константы диссоциации

$$K_1 = \frac{[H^+] \{ [R_1^- \cdot R_2H] + [R_1H \cdot R_2^-] \}}{[R_1H \cdot R_2H]}$$

и

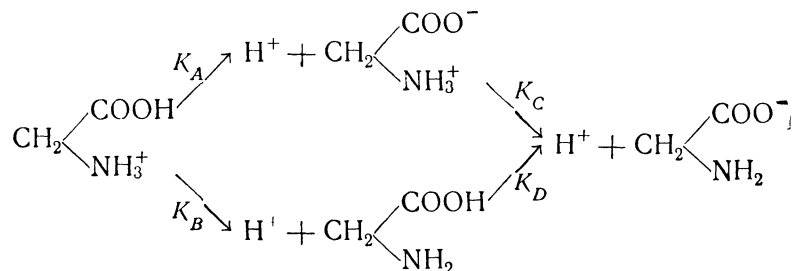
$$K_2 = \frac{[H^+] [R_1^- \cdot R_2^-]}{[R_1^- \cdot R_2H] + [R_1H \cdot R_2^-]},$$

где квадратными скобками обозначены концентрации, а коэффициенты активности для простоты опущены. Ясно, что $K_1 = K_A + K_B$ и $1/K_2 = 1/K_C + 1/K_D$ и, так как разность свободных энергий между $(2H^+ + R_1^- \cdot R_2^-)$ и $R_1H \cdot R_2H$ не должна зависеть от природы промежуточного иона, то $K_A \cdot K_C = K_B \cdot K_D$.

Если кислота симметрична, то $R_1 = R_2$ (например, щавелевая кислота и ее гомологи), и $K_A = K_B$ и $K_C = K_D$, так что $K_1 = 2K_A$ и $K_2 = 1/2K_C$. Если отрицательный заряд в $R_1^- \cdot R_2H$ -ионе находится так далеко от оставшегося атома водорода, что не оказывает влияния на вторичную диссоциацию, то можно считать K_A равной K_C , а K_B равной K_D . В этом предельном случае справедливо $K_1/K_2 = 4^*$.

Однако влияние отрицательного заряда должно затруднять ионизацию второго водорода, так что $K_A > K_C$ и $K_B > K_D$, следовательно, $K_1/K_2 > 4$. Действительно, было найдено, что для азелаиновой кислоты $COOH(CH_2)_7COOH$ K_1 в 10 раз больше K_2 , в то время как для щавелевой кислоты это соотношение равно 1000.

Кислота $R_1H \cdot R_2H$ не обязательно должна быть симметричной и незаряженной молекулой. В случае солянокислого глицина катион $NH_3^+ \cdot CH_2 \cdot COOH$ можно рассматривать как двухосновную кислоту и диссоциацию ее представить как



* Общая формула для n -основной кислоты:

$$K_1 = \frac{2n}{n-1} \quad K_2 = \frac{3n}{n-2} \quad K_3 = \frac{4n}{n-3} \quad K_4 = \dots$$

Частицы $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COO}^- \\ \text{NH}_3^+ \end{cases}$ носят название цвиттер-ионов; в то

время как их суммарный заряд равен нулю, эти ионы характеризуются большой полярностью, обладая дипольными моментами порядка 13 *дебай*, и их нельзя рассматривать как частицы с небольшим радиусом действия сил, хотя такое рассмотрение справедливо для нейтральной молекулы.

Как и раньше, $K_A K_C = K_B K_D$, однако уже нет оснований приравнять K_A к K_B . Действительно, их значения обычно различаются на порядок. Относительные количества цвиттер-ионов и нейтральных молекул, сосуществующих в растворе, можно представить в виде

$$K_Z = \frac{[\text{NH}_3^+ \text{CH}_2 \text{COO}^-]}{[\text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{COOH}]} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_D}{K_C},$$

причем следует отметить, что это соотношение не зависит от концентрации водородных ионов. Так как K_A не равно K_B , а K_C не равно K_D , то задача усложняется, в связи с чем приходится ввести еще одно допущение. Обычно принимают, что влияние карбоксильной группы на ионизацию группы NH_3^+ не изменяется при этерификации карбоксильной группы. Например, предполагают, что K_E для этилового эфира солянокислого глицина (величина, которую можно измерить непосредственно) равна K_B для самого солянокислого глицина (величина, недоступная прямому измерению). Другой метод [21] заключается в экстраполяции констант диссоциации этилового, пропилового и бутилового сложных эфиров; следует отметить, что в случае *n*-аминобензойной кислоты метиловый эфир выпадает из общей закономерности для сложных эфиров.

Используя допущение подобного рода, можно определить константы диссоциации аминокислоты и отсюда — долю присутствующих цвиттер-ионов [22]; в случае аминокислот, из которых образуются белки, первая диссоциация дает почти исключительно цвиттер-ионы, нейтральные молекулы практически отсутствуют; точнее, в случае глицина отношение цвиттер-ионов к нейтральным молекулам равно $2,6 \cdot 10^5$. Напротив, в случае аминокислот для *o*-, *m*- и *n*-изомеров доля цвиттер-ионов составляет 0,17, 0,70, и 0,12 соответственно.

Вернемся теперь к рассмотрению симметричной двухосновной кислоты. Бьеррум [23] установил, что отклонение отношения K_1/K_2 от теоретической величины, равной 4, можно

объяснить, допуская, что в выражение для свободной энергии входит член, учитывающий электрическую работу диссоциации иона водорода при наличии влияния заряженной карбоксильной группы, удаленной на расстояние R . Эта работа равна $e^2/(\epsilon R)$; вероятность нахождения иона водорода во второй карбоксильной группе увеличивается пропорционально $\exp\{e^2/(\epsilon kTR)\}$, а вторая константа диссоциации уменьшается пропорционально той же величине; следовательно, можно положить, что

$$\frac{K_1}{K_2} = 4 \exp\left\{\frac{e^2}{\epsilon kTR}\right\}.$$

Аналогичное рассмотрение влияния полярного заместителя на константу диссоциации одноосновной кислоты было сделано Эйкенем [24]. Если μ — дипольный момент, а ζ — угол между направлением диполя и линией, соединяющей заряд с центром диполя, то уравнение, полученное Эйкенем, имеет вид

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp\left\{\frac{e\mu \cos \zeta}{kTR^2}\right\}.$$

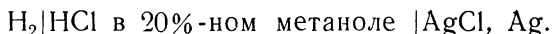
Гейн и Инголд [25] определили константы диссоциации ряда двухосновных кислот от малоновой до азелаиновой. Для глутаровой кислоты и более высоких гомологов уравнение Бьеррума дает приемлемые величины R , но для малоновой и янтарной кислот значения R сильно занижены. Аналогично применение уравнения Эйкана к уксусной и хлоруксусной кислотам дает слишком малое расстояние между диполем и карбоксильной группой. Следовательно, данную теорию можно применять к длинным молекулам и нельзя применять к более коротким, более сферическим молекулам. Можно сказать, что эта теория применима лишь в случае, если электрические силы действуют в основном через растворитель и можно использовать в уравнении Бьеррума макроскопическую диэлектрическую постоянную растворителя.

Это рассуждение неприемлемо для более или менее сферических молекул. Кёрквуд и Вестхеймер [26] развили идеи Бьеррума. Они рассмотрели модель, в которой кислота занимает сферическую или эллиптическую полость в растворителе, причем эта полость имеет диэлектрическую постоянную, $\epsilon=2$ (величина, характерная для жидких парафинов). Выведенные ими уравнения передают наблюдаемые константы диссоциации при использовании приемлемых предположений о размерах и конфигурации молекул.

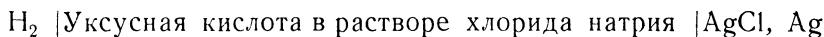
Влияние растворителя на константу диссоциации

Добавление другой жидкости к воде обычно уменьшает диэлектрическую постоянную; например, водно-диоксановая смесь, содержащая 82% диоксана, имеет диэлектрическую постоянную всего лишь 9,5. Если эту смесь использовать вместо воды в качестве растворителя для слабой кислоты, то электростатические силы между катионами и анионами возрастают и создаются более благоприятные условия для образования ковалентных связей. Следовательно, уменьшение диэлектрической постоянной должно сопровождаться уменьшением константы диссоциации слабой кислоты, растворенной в этой смеси. Это предположение было подтверждено опытом. Приведем только один пример очень больших изменений: константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 25° равна $1,754 \cdot 10^{-5}$, а в 82%-ном диоксане — $3,1 \cdot 10^{-11}$. Естественно попытаться найти соотношение между диэлектрической постоянной и константой диссоциации, но предварительно следует рассмотреть изменения энергии, которые сопровождают перенос сильной кислоты из одного растворителя в другой.

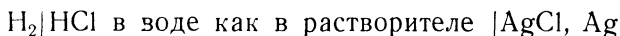
Большое внимание было уделено свойствам соляной кислоты в различных растворителях (приложение 8.2) путем изучения гальванических цепей типа



Применение такой ячейки дает не только сведения об изменениях энергии, сопровождающих перенос соляной кислоты из одного растворителя в другой, но и является необходимым предварительным этапом перед изучением слабых кислот в смешанных растворителях с использованием ячейки Харнеда — Элерса. Кроме того, позже мы увидим, что многие вопросы, касающиеся этой цепи, тесно связаны с проблемами гальванических цепей с небуферными растворами



Ранее электродвижущую силу цепи



мы записывали в виде

$$E = E_m^0 - 2k \lg \gamma m,$$

за исключением того, что здесь мы ввели индекс m , чтобы подчеркнуть, что концентрация и коэффициент активности измерялись в моляльной шкале. Но нет никаких причин не

пользоваться шкалой мольной доли, что дает некоторые теоретические преимущества, поскольку можно написать:

$$E = E_N^0 - 2k \lg fN_B.$$

Третья возможность:

$$E = E_c^0 - 2k \lg yc.$$

Следовательно, имеем три стандартные электродвижущие силы:

$$E_N^0 = \lim_{N \rightarrow 0} [E + 2k \lg N_B],$$

$$E_m^0 = \lim_{m \rightarrow 0} [E + 2k \lg m],$$

$$E_c^0 = \lim_{c \rightarrow 0} [E + 2k \lg c].$$

Из определений N_B , m и c следует, что

$$E_m^0 = E_N^0 + 2k \lg 1000/W_A,$$

$$E_c^0 = E_m^0 + 2k \lg d_0.$$

Аналогичные измерения можно провести для соляной кислоты в другом *чистом* растворителе, например метаноле; три величины E^0 , конечно, отличаются от E^0 водных растворов; более того, все коэффициенты активности следовало бы измерять, приняв за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор в чистом метаноле.

Предположим далее, что соляную кислоту растворили в смеси 20% метанола и 80% воды. Любую из трех стандартных электродвижущих сил гальванической цепи можно определить двумя способами. Можно было бы пренебречь сложной природой растворителя и рассматривать его просто как среду, в которой растворили кислоту. При измерениях потенциалов для ряда концентраций кислоты получают стандартную электродвижущую силу

$${}^s E = {}^s E_N^0 - 2k \lg {}^s f N_B$$

и

$${}^s E_N^0 = \lim_{N_B \rightarrow 0} [{}^s E + 2k \lg N_B]. \quad (12.4)$$

Такую маловыигрышную запись применяют, чтобы подчеркнуть, что при измерениях в качестве среды используют смешанный растворитель и что коэффициент активности измеряют, принимая за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор в смешанном растворителе данного со-

става. Соответствующее уравнение для чистой воды как растворителя имеет вид

$${}^w E = {}^w E_N^0 - 2k \lg {}^w f N_B.$$

Гальваническую цепь с 20% метанола следовало, однако, рассмотреть иным способом. Можно сказать, что эта цепь представляет собой не что иное, как цепь с водой в качестве растворителя, к которой добавили определенную порцию метанола. «Водная ячейка» изучена досконально, так почему не сохранить ${}^w E_N^0$? Мы имеем право так и сделать, написав

$${}^s E = {}^w E_N^0 - 2k \lg {}^S f N_B.$$

Важнее всего отметить, что коэффициенты активности кислоты в смешанном растворителе в этом случае определяют, используя в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленный раствор в воде, а не в смешанном растворе. Теперь стандартную электродвижущую силу запишем

$${}^w E_N^0 = \lim_{N_B \rightarrow 0} [{}^s E + 2k \lg N_B + 2k \lg {}^S f], \quad (12.5)$$

где последний член не исчезает при бесконечном разбавлении в смешанном растворителе. Действительно, из уравнений (12.4) и (12.5) видно, что

$${}^w E_N^0 - {}^s E_N^0 = \lim_{N_B \rightarrow 0} 2k \lg {}^S f.$$

Так как стандартные электродвижущие силы и в воде и в смешанном растворителе можно определить экспериментальным путем, можно рассчитать $\lim_{N_B \rightarrow 0} \lg {}^S f$. Каков смысл этой

величины? Эта величина представляет собой коэффициент активности соляной кислоты при бесконечном разбавлении в 20%-ном растворе метанола, если в качестве стандартного состояния принят бесконечно разбавленный раствор в чистой воде. При бесконечном разбавлении в любой среде отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому измерение влияния переноса пары ионов из одного растворителя в другой при этих условиях включает в себя только взаимодействия ион — растворитель. Оуэн [27] назвал этот эффект «первичным влиянием среды». Естественно предположить, что должно существовать определенное соотношение между первичным влиянием среды и диэлектрической постоянной растворителя. Ниже мы еще вернемся к этому важному во-

просу, но сначала рассмотрим, имеются ли другие виды влияния среды. Рассмотрим гальваническую цепь

Ag, AgCl|HCl в воде |H₂|HCl в 20%-ном метаноле|AgCl, Ag,

в которой мольные доли кислоты в каждом растворителе равны. Электрохимический процесс этой цепи состоит в переносе соляной кислоты из водного раствора в метанольный, а ее электродвижущая сила

$${}^sE - {}^wE = {}^sE_N^0 - {}^wE_N^0 - 2k(\lg {}^sSf - \lg {}^wWf). \quad (12.6)$$

Если мольные доли соляной кислоты в каждом полуэлементе равны, то устраняется изменение энергии, обусловленное изменением концентрации, т. е. изменение энергии равно нулю, за исключением изменений, связанных с отклонениями от знаков идеальных растворов. Для рассмотрения таких изменений особенно удобна шкала мольных долей. Но даже если мы устраним изменения энергии, вызванные непосредственно различием концентрации в обоих полуэлементах, то последний член уравнения (12.6) все-таки будет отражать сложный процесс переноса соляной кислоты из водного раствора конечной концентрации в водный раствор при бесконечном разбавлении, ее перенос из бесконечно разбавленного водного раствора в бесконечно разбавленный раствор в 20%-ном метаноле и, наконец, перенос из бесконечно разбавленного раствора в 20%-ном метаноле в раствор конечной концентрации в том же смешанном растворителе. Но можно ввести упрощение, записывая электродвижущую силу цепи

$${}^sE - {}^wE = -2k(\lg {}^sWf - \lg {}^wWf).$$

Так как мы уже нашли, что

$${}^wE_N^0 - {}^sE_N^0 = \lim_{N_B \rightarrow 0} 2k \lg {}^sWf,$$

то

$$\lg \frac{{}^sWf}{{}^wWf} = \lim_{N_B \rightarrow 0} \lg {}^sWf + \lg \frac{{}^sSf}{{}^wWf}. \quad (12.7)$$

Член слева Оуэн назвал «общим влиянием среды», общим в том смысле, что он отражает общее изменение химического потенциала, сопровождающее перенос соляной кислоты при конечных, но равных концентрациях, в двух растворителях. Уравнение (12.7) показывает, что общее влияние среды состоит из двух эффектов: первичного влияния среды, выраженного первым членом правой части уравнения и определяемого

различным взаимодействием ион — растворитель при бесконечном разбавлении в каждом растворителе, и другого эффекта, выраженного последним членом уравнения (12.7). Этот эффект Оуэн назвал «вторичным влиянием среды». Смысл этого термина заключается в следующем: $\frac{S}{S} f$ отражает разность «неидеальной» доли химического потенциала соляной кислоты в растворе конечной концентрации и при бесконечном разбавлении 20%-ном растворе метанола в воде при помощи одного из уравнений Дебая—Хюккеля этот член можно выразить, причем основную роль играет диэлектрическая постоянная среды. $\frac{W}{W} f$ выражает разность «неидеальной» доли химического потенциала для той же концентрации в чистой воде, диэлектрическая постоянная при этом также оказывает существенное влияние. Действительно, в первом приближении вторичное влияние среды можно выразить уравнением

$$\lg \frac{\frac{S}{S} f}{\frac{W}{W} f} = \frac{1,825 \times 10^6}{T^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{c_w}}{\epsilon_w^{3/2}} - \frac{\sqrt{c_s}}{\epsilon_s^{3/2}} \right),$$

где индексы S и W обозначают растворитель. Таким образом, если уравнение Дебая—Хюккеля применимо для определения коэффициентов активности в отдельных растворителях, то оно может служить и для определения вторичного влияния среды.

Эти соображения можно суммировать следующим образом: общее влияние среды при переносе электролита из раствора конечной концентрации в одном растворителе в раствор той же концентрации в другом растворителе сложен. Вторичное влияние среды обусловлено в основном различием сил взаимодействия ион — ион в двух растворителях и определяется в значительной степени диэлектрической постоянной каждой среды. Первичное влияние среды не зависит от концентрации и обусловлено различием взаимодействия ион — растворитель, диэлектрическая постоянная также должна оказывать большое влияние на это взаимодействие.

Простейшее объяснение первичного влияния среды дает уравнение Борна для энергии переноса иона радиуса r из одного растворителя в другой

$$\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{r},$$

или для моля 1-1-электролита

$${}^w E_N^0 - {}^s E_N^0 = \frac{Ne^2}{2F} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

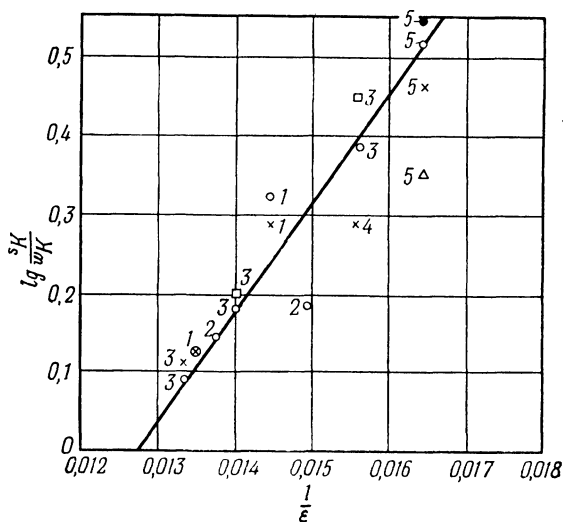
Таким образом, если можно предположить, что член, содержащий радиусы, не зависит от природы растворителя, то стандартная электродвижущая сила гальванической цепи должна быть линейной функцией обратной величины диэлектрической постоянной. Недавно были проведены измерения для ряда смешанных растворителей. Эти данные с трудом поддаются интерпретации. Одно время считали [28], что если постулировать, что ион водорода соляной кислоты связан с одной молекулой воды, и предположить, что активность воды можно приравнять мольной доле воды в смешанном растворителе, то можно использовать функцию $({}^sE_N^0 - k \lg N_w)$. Для данных, имевшихся в 1941 г., это казалось справедливым: данные для ряда смешанных растворителей, обработанные графически этим способом, ложатся на прямую линию. Более поздние измерения для большего числа смешанных растворителей наводят на мысль, что проблема не так проста [29]; действительно, Фикинс и Френч [30] отказались от выражения Борна и установили соотношение между ${}^sE_c^0$ — стандартной электродвижущей силой в молярной шкале и φ_w — объемной долей воды в смешанном растворителе:

$${}^sE_c^0 = {}^wE_c^0 - 2,5k \lg \varphi_w,$$

причем коэффициент 2,5 показывает, что 2,5 молекулы воды сопровождают перенос водородного иона из одного растворителя в другой. Это соотношение справедливо для одиннадцати смесей растворителей до $\varphi_w = 0,7$; исключение составляют смеси с водой глюкозы, гликоля и диоксиана.

Теперь можно рассмотреть влияние растворителя на константу диссоциации слабой кислоты. Изменение свободной энергии при диссоциации такой кислоты равно $-RT \ln K$. Это изменение энергии соответствует замене моля недиссоциированной кислоты в стандартном состоянии эквивалентным количеством ионов, находящихся в гипотетическом стандартном состоянии. Тогда $RT \ln \frac{{}^sK}{{}^wK}$ (wK и sK обозначают константы диссоциации в воде и в смешанном растворителе соответственно) отвечает изменению свободной энергии при переносе моля недиссоциированной кислоты из смешанного растворителя в воду и ионов в обратном направлении. Кроме того, если пользуются шкалой мольных долей для константы диссоциации, то этот перенос происходит между состоянием с одинаковыми мольными долями, поэтому отсутствует доля энергии, отвечающая «расширению идеального газа». Далее перенос происходит между состояниями с

коэффициентами активности, равными единице; следовательно, отсутствует член, обусловленный межмолекулярным взаимодействием. Член $RT \lg \frac{sK}{wK}$ должен служить мерой влияния растворителя на ионы и недиссоциированные молекулы. Наконец, общность рассуждений не пострадает, если при сравнении кислот в различных растворителях допустим, что $K = 1$ для каждой кислоты в воде.



Р и с. 12.3. Зависимость $\lg \frac{sK}{wK}$ от $\frac{1}{\epsilon}$.

Δ — муравьиная кислота; X — уксусная кислота; O — пропионовая кислота; □ — масляная кислота; ● — вода (как слабая кислота).
1 — метанол — вода; 2 — этанол — вода; 3 — изопропанол — вода;
4 — глицерин — вода; 5 — диоксан — вода.

На рис. 12.3 представлена зависимость от $\frac{1}{\epsilon}$ константы диссоциации ряда слабых кислот, причем константа диссоциации кислоты в воде принята равной единице. Точки действительно группируются около прямой, хотя и наблюдается значительный разброс. Если в уравнении Борна принять r_1 для водородного иона равным $3,73 \text{ \AA}$, то прямая на рисунке дает для карбоксильных анионов $1,2 \text{ \AA}$ — величину малую, но не невероятную. Так же как и в случае соляной кислоты в различных растворителях, уравнение Борна дает первое приближение, отражающее свойства слабых кислот в различных

растворителях. Если нужно дать полную характеристику поведения слабых кислот, то, очевидно, следует учитывать некоторые весьма специфические эффекты*.

Влияние температуры на константу диссоциации

Измерения электродвижущих сил при помощи гальванической цепи Харнеда — Элерса (см. стр. 392) проводили при различных температурах (обычно в интервале 0—60°), благодаря чему можно рассчитать диссоциации при каждой температуре. Поскольку

$$R \frac{\partial \ln K}{\partial T} = - \frac{\partial \ln (\Delta \bar{G}^0 / T)}{\partial T} = - \frac{\Delta \bar{H}^0}{T^2},$$

эти измерения дают сведения не только о серии констант диссоциации при различных температурах, но и позволяют рассмотреть изменение теплосодержания при диссоциации (при бесконечном разбавлении) и (если анализ достаточно подробен) температурный коэффициент теплосодержания, т. е. разность теплоемкостей ионов и недиссоциированных молекул. Было предложено много уравнений для выражения температурной зависимости константы диссоциации, но не всегда принимали во внимание, что сам метод, которым получены соответствующие данные, налагает ограничения на эти уравнения. Экспериментальные результаты представляют ряд значений электродвижущих сил, полученных через равные интервалы температур. Некоторые авторы считают, что в пределах ошибок опыта экспериментальные результаты можно представить в виде квадратичной зависимости от температуры. Действительно, в некоторых случаях найденные электродвижущие силы отвечают такой зависимости. Так как электродвижущие силы пропорциональны изменению свободной энергии, то и свободная энергия в пределах ошибок опыта должна быть квадратичной функцией температуры. Поэтому можно написать [31]

$$\Delta \bar{G}^0 = -RT \ln K = (A - CT + DT^2),$$

* Значительный материал по вопросам этого параграфа имеется в работах Н. А. Измайлова и сотрудников (см. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Изд-во Харьковского ун-та, Харьков, 1959). — Прим. перев.

откуда из обычных термодинамических соотношений получим

$$\begin{aligned}\Delta\bar{S}^0 &= (C - 2DT), \\ \Delta\bar{H}^0 &= (A - DT^2), \\ \Delta\bar{C}_p^0 &= (-2DT), \\ 2,303R \lg K &= -\frac{A}{T} + C - DT.\end{aligned}\quad (12.8)$$

Для выражения зависимости константы диссоциации от температуры был предложен ряд уравнений, многие из которых действительно хорошо передают опытные данные. Хотя эти уравнения основаны на некоторых теоретических соображениях, однако уравнение (12.8) лучше отражает экспериментальные результаты и поэтому удобно для краткой записи этих результатов. Известен только один пример (циануксусная кислота) [32], когда необходимы дополнительные члены для описания экспериментальных результатов. Уравнение (12.8) показывает, что при температуре $T_{\text{макс}} = \sqrt{A/D}$ константа диссоциации должна иметь максимальное значение, определяемое из уравнения

$$2,303R \lg K = C - 2\sqrt{AD}.$$

При этой температуре $\Delta H_0 = 0$. Для многих слабых кислот этот максимум находится при температурах, близких к комнатной, например в случае уксусной кислоты при 22,5°. В приложении 12.1 приведены значения параметров, необходимых для расчета констант диссоциации некоторых слабых кислот и оснований.

Таблица 12.2

Константа диссоциации уксусной кислоты в 50%-ной смеси глицерин — вода

$$\lg K_a = -\frac{1321,43}{T} + 3,4148 - 0,014268 T$$

Температура, °C	$K_a \cdot 10^6$		Температура, °C	$K_a \cdot 10^6$	
	опыт	расчет		опыт	расчет
0	4,778	4,784	50	5,184	5,187
10	5,097	5,105	60	4,951	4,953
20	5,316	5,303	70	4,654	4,653
30	5,378	5,375	80	4,315	4,307
40	5,330	5,333	90	3,935	3,931

Это уравнение обычно справедливо в температурном интервале от 0 до примерно 60°, но его также проверяли в более широком интервале — от 0 до 90° для уксусной кислоты в 50%-ной водно-глицериновой смеси [33]. В табл. 12.2 показано, насколько хорошо уравнение (12.8) передает экспериментальные результаты.

Гальваническая цепь, содержащая небуферный раствор слабой кислоты

Цепь $\text{H}_2 | \text{HA} (m), \text{NaCl} (m) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ I

где HA — слабая кислота, на первый взгляд кажется простейшей, так как ее электродвижущую силу можно записать следующим образом:

$$E = E^0 - k \lg \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{H}^+} m.$$

Для упрощения обозначений примем моляльность соли равной общей моляльности кислоты, хотя эта цепь дает также хорошие результаты, если концентрации соли и кислоты различаются. Величина $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$ обладает некоторыми специфическими свойствами: произведение коэффициентов активности соляной кислоты в растворе с очень малой концентрацией водородных ионов, так как последние образуются только при диссоциации слабой кислоты. В гл. 15 мы увидим, что коэффициент активности соляной кислоты в растворе хлорида натрия выражается очень простым эмпирическим законом, причем моляльность обоих компонентов можно менять при сохранении постоянства общей моляльности:

$$\frac{1}{2} \lg \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,1393 + 0,037 m_{\text{HCl}}.$$

Числовые данные относятся только к 25° и к данной общей моляльности, равной 0,5. Это уравнение очень ценно для расчета коэффициентов активности некоторых смесей соляной кислоты и хлорида натрия при общей моляльности 0,5 м.

m_{HCl}	m_{NaCl}	γ_{HCl}
0,5	0	0,757
0,25	0,25	0,741
0,10	0,4	0,732
0,05	0,45	0,729
0,01	0,49	0,726
0,001	0,499	0,726
0	0,5	0,726

Если HA — уксусная кислота и $m = 0,5$, то концентрация водородных ионов равна примерно $0,003 \text{ м}$, откуда ясно, что γ_{HCl} можно приравнять $0,726$. Следует отметить, что γ_{HCl} практически не зависит от концентрации кислоты, если эта концентрация мала; кроме того, γ_{HCl} можно определить из опытов со смесями соляная кислота — хлорид натрия. Поэтому измерения электродвижущих сил гальванической цепи I дают сведения о трех величинах [34]. Во-первых, эти измерения дают m_{H^+} , концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты и соли сильной кислоты, так как

$$-k \lg m_{\text{H}^+} = E - E^0 + k \lg \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} + k \lg m.$$

Во-вторых, вводя закон действующих масс в виде

$$\gamma_A^2 \frac{m_{\text{H}^+}^2}{(m - m_{\text{H}^+})} = K_a,$$

где γ_A^2 обозначено $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-} / \gamma_{\text{HA}}$, и применяя приближение Дебая—Хюккеля для γ_A , можно произвести экстраполяцию к $I = 0$, чтобы получить K_a .

На рис. 12.4 представлена такая экстраполяция для $0,1 \text{ м}$ уксусной кислоты в растворе хлорида натрия, при этом предельная величина $\lg K_a = -4,75$ и $K_a = 1,72 \cdot 10^{-5}$. В-третьих, используя это значение константы диссоциации, можно рассчитать γ_A . Было показано, что эта величина в некотором отношении ведет себя аналогично коэффициенту активности соляной кислоты в растворе соли; при увеличении концентрации соли ее значение сначала уменьшается, проходит через минимум примерно при $0,5 \text{ м}$, затем возрастает и в случае очень высоких

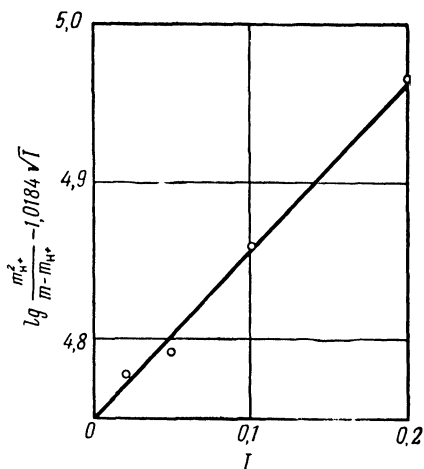


Рис. 12.4. Определение константы диссоциации уксусной кислоты экстраполяцией данных для цепи с буферными растворами.

концентраций может превысить единицу. Однако эта величина отличается от коэффициента активности соляной кислоты в следующем важном отношении: при любом заданном значении общей ионной моляльности коэффициенты активности

соляной кислоты в растворах различных солей располагаются в следующем порядке:

$$\gamma_{\text{HCl}}(\text{LiCl}) > \gamma_{\text{HCl}}(\text{NaCl}) > \gamma_{\text{HCl}}(\text{KCl}),$$

тогда как для γ_A справедлива обратная закономерность. Таким образом, гальваническая цепь I является важным источником сведений о поведении слабых кислот в растворах солей, но, к сожалению, точное рассмотрение проблемы не так просто, как казалось вначале. До сих пор мы предполагали, что на величину $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$, введенную раньше в теорию, не оказывает влияния наличие недиссоциированных молекул уксусной кислоты, т. е. игнорировали влияние среды и на $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$, и на γ_A . Оуэн [27, 30] рассмотрел эти осложнения, на которых стоит остановиться подробнее, так как они иллюстрируют важность влияния среды. Более того, хотя этот метод и не является лучшим методом определения константы диссоциации, однако он дает сведения, которые невозможно получить с помощью цепи Харнеда—Элерса. Ниже проследим ход рассуждений Оуэна [27]. Исправленное уравнение для гальванической цепи I имеет вид

$$E = {}^w E^0 - k \lg {}_w^s \gamma_{\text{H}^+} {}_w^s \gamma_{\text{Cl}^-} - m_{\text{H}^+} + m,$$

где член, содержащий коэффициент активности, отличается от члена, которым пользовались раньше (и который теперь нужно записать ${}_w^s \gamma_{\text{H}^+} {}_w^s \gamma_{\text{Cl}^-}$).

Представим теперь это уравнение в виде

$$-k \lg m_{\text{H}^+} - 2k \lg \frac{{}_w^s \gamma_{\text{HCl}}}{{}_w^s \gamma_{\text{HCl}}} = E - {}^w E^0 + 2k \lg {}_w^s \gamma_{\text{HCl}} + k \lg m.$$

Второй член выражает общее влияние среды на соляную кислоту. Правая часть уравнения идентична нашей первой оценке $-k \lg m_{\text{H}^+}$, которая, как мы теперь видим, ошибочна из-за влияния среды. Правая часть, однако, содержит величины, которые или известны, или могут быть измерены; это выражение удобно обозначить $-k \lg m_{\text{H}^+}$.

Напишем уравнение равновесия в виде

$$2 \lg \cdot m_{\text{H}^+} - \lg(m - m_{\text{H}^+}) + 2 \lg {}_w^s \gamma_A = \lg {}^w K$$

или

$$2 \lg m'_{\text{H}^+} - \lg(m - m_{\text{H}^+}) + 2 \lg {}_w^s \gamma_A = \lg {}^w K - 2 \lg \frac{{}_w^2 \gamma_{\text{HCl}} {}_w^s \gamma_A}{{}_w^s \gamma_{\text{HCl}}^2 {}_w^s \gamma_A}.$$

Влияние среды на m_{H^+} мы не учитываем, поскольку оно относится к члену $(m - m_{H^+})$. Используя приближение Дебая—Хюккеля для $\omega \gamma_A$, можно построить график зависимости левой части уравнения от общей моляльности и экстраполировать его к $I = 0$, что и представлено на рис. 12.4 для 0,1 м уксусной кислоты и что можно повторить для каждой концентрации уксусной кислоты, для которой проведены измерения

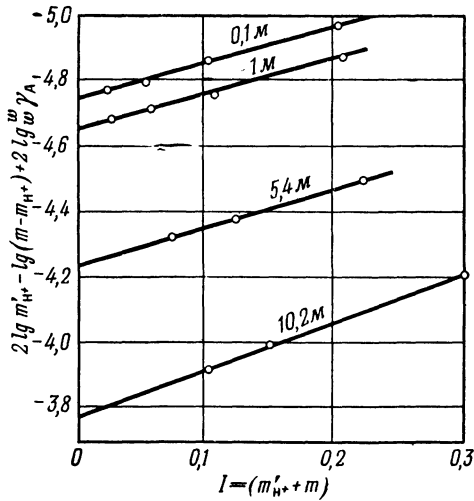


Рис. 12.5. Экстраполяция данных, относящихся к четырем растворам уксусной кислоты различной моляльности, для исключения вторичного влияния среды.

(четыре таких экстраполяции показаны на рис. 12.5). Предельное значение при $I = 0$ равно

$$\lg {}^w K - 2 \lim_{I \rightarrow 0} \lg \frac{{}^w \gamma_{HCl} {}^s \gamma_A}{{}^s \gamma_{HCl} {}^w \gamma_A}, \quad (12.9)$$

т. е. мы получили правильную величину константы диссоциации, за исключением члена, который отражает первичное влияние среды. Экстраполяция, аналогичная экстраполяции, приведенной на рис. 12.4, устраняет вторичное влияние среды. Если имеется несколько таких экстраполяционных величин для ряда растворов уксусной кислоты различной моляльности, то можно провести вторую экстраполяцию, построив график зависимости величины (12.9) от моляльности уксус-

ной кислоты (рис. 12.6). Результат этой второй экстраполяции $m = 0$ дает $\lg^w K$. Для проведения второй экстраполяции на рис. 12.6 использованы значения при $I = 0$, приведенные на рис. 12.5. Однако можно пользоваться значениями при заданной не равной нулю величине I , построить график, аналогичный рис. 12.6., и экстраполировать к нулевой моляльности

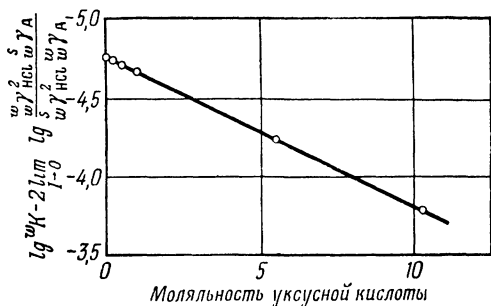
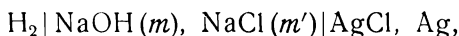


Рис. 12.6. Экстраполяция данных, относящихся к шести растворам уксусной кислоты различной моляльности, для устранения первичного влияния среды.

уксусной кислоты. Какой смысл имеют эти экстраполированные величины? Они представляют собой значения $\left(\lg \frac{m_{\text{H}^+}^2}{m - m_{\text{H}^+}} + \lg^w \gamma_{\text{A}}^2 \right)$ при нулевой концентрации кислоты, но конечной концентрации соли. $\lg^w \gamma_{\text{A}}$ был заменен для целей экстраполяции при помощи приближения Дебая—Хюккеля; теперь можно вернуться обратно, чтобы получить $\frac{m_{\text{H}^+}^2}{m - m_{\text{H}^+}}$. Эта величина при делении на $^w K$ дает истинное значение $\gamma_{\text{A}}^2 = \frac{m_{\text{H}^+}^2}{m - m_{\text{H}^+}} \cdot \frac{1}{^w K} = \frac{m_{\text{H}^+}^2}{m - m_{\text{H}^+}} \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}}}$ в воде при данной концентрации хлорида натрия.

Константа диссоциации воды

Вода является очень слабой кислотой, и определение константы ее диссоциации требует применения специальных методов. Выражение для электродвижущей силы гальванической цепи



скомбинированное с

$$K_w = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

дает

$$E - E^0 + k \lg \frac{m'}{m} = -k \lg K_w - k \lg \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}}. \quad (12.10)$$

Экстраполяция левой части этого уравнения, нанесенной на график в зависимости от общей ионной силы, дает $-k \lg K_w$

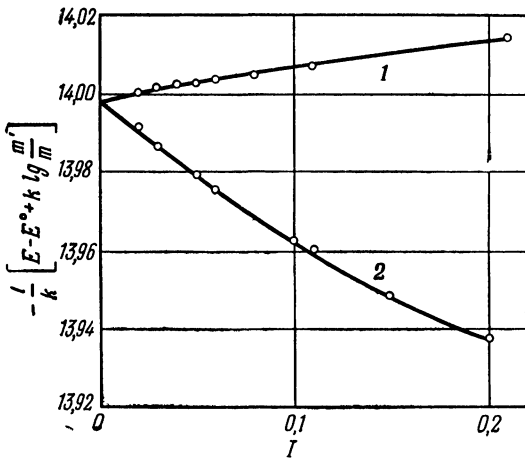


Рис. 12.7. Определение константы диссоциации воды при 25° экстраполяцией данных по электродвижущим силам.

1 — для цепей, содержащих LiOH и LiCl; 2 — для цепей, содержащих KOH и KCl.

как предельное значение при $I = 0$. На рис. 12.7 приведены два примера такой экстраполяции для цепей, содержащих гидроксид лития — хлорид лития и гидроксид калия — хлорид калия. Константу диссоциации воды определяли путем измерений для ряда таких цепей [35], причем результаты хорошо согласуются (приложение 12.2). Некоторые измерения были проведены также в смешанных растворителях, в частности в смесях с диоксаном [36]. В чистой воде константа диссоциации при 25° равна $1,008 \cdot 10^{-14}$; в 20%-, 45% - и 70% - ном диоксане она равна $23,99 \cdot 10^{-16}$; $18,09 \cdot 10^{-17}$ и $13,95 \cdot 10^{-19}$ соответственно.

Константа диссоциации возрастает с ростом температуры; это изменение можно представить при помощи уравнения (12.8) в виде

$$-\lg K_w = \frac{4471,33}{T} - 6,0846 + 0,017053T.$$

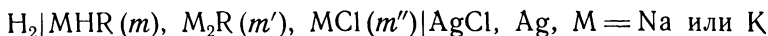
Изменение теплосодержания при $25^\circ \Delta \bar{H}^0 = 13522 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и изменение теплоемкости $\Delta \bar{C}_p^0 = -46,53 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из уравнения следует, что K_w имеет максимум при 239° — температуре, находящейся далеко за пределами обычно исследуемого интервала; однако из опытов по гидролизу ацетата аммония [37] следует, что константа диссоциации воды имеет максимум при температуре около 220° .

Произведение ионных коэффициентов активности воды в растворах солей

Уравнение (12.10) можно использовать для определения $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}}$. Левая часть уравнения содержит величины, которые могут быть определены экспериментально. Величина $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}$ была рассчитана ранее. $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$ можно найти методом, аналогичным описанному при рассмотрении гальванической цепи с небуферным раствором слабой кислоты. Величина $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$ представляет собой произведение коэффициентов активности соляной кислоты при очень низкой концентрации водородных ионов в этих щелочных растворах в присутствии значительного количества хлорида. Так как эту величину можно определить отдельно, то произведение ионных коэффициентов активности воды доступно расчету. Эта величина также сильно зависит от общей ионной моляльности, как и $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$, но при любой заданной общей моляльности имеет наибольшее значение для растворов хлорида цезия и наименьшее для растворов хлорида лития. В этом отношении ее поведение аналогично поведению функции $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-} / \gamma_{\text{HA}}$ для слабой кислоты.

Активность иона водорода в некоторых растворах

Гальванические цепи типа



дают $\lg \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} - m_{\text{H}^+}$, причем точность зависит только от точности измерения э. д. с. и определения концентрации. Такие

цепи также позволяют определить вторую константу диссоциации кислоты H_2R , ибо

$$pK_2 = (E - E^0)/k + \lg mm''/m' + \lg \gamma_{Cl^-} \gamma_{HR^-} / \gamma_{R^{2-}}, \quad (12.11)$$

так как обычно возможно выразить член, содержащий коэффициенты активности, в удобном для экстраполяции к бесконечному разбавлению виде. В таких случаях pK_2 можно получить непосредственно. Имеем также

$$pH \equiv -\lg \gamma_{H^+} m_{H^+} = (E - E^0)/k + \lg m'' + \lg \gamma_{Cl^-}. \quad (12.12)$$

В то же время

$$pH = pK_2 - \lg m/m' - \lg \gamma_{HR^-} / \gamma_{R^{2-}},$$

но когда надо знать pH в растворе конечной концентрации, то необходимо оценить член, содержащий коэффициенты активности, что всегда вносит некоторую неопределенность в измерения pH.

Например, Хеймер и Акри [38] в работе по определению второй константы диссоциации фталевой кислоты предполагали, что каждый коэффициент активности можно выразить уравнением

$$-\lg \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) - \beta_i m_i.$$

Найдено, что величину a можно принимать общей для всех трех ионов, но значения β_i должны быть выбраны различными. Это равноценно предположению, что линейный член зависит только от концентрации данного иона и не зависит от концентрации других ионов. Таким образом, последний член уравнения (12.11) имеет вид

$$\begin{aligned} 2A \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) + \beta_{Cl^-} m'' + \beta_{HR^-} m - \beta_{R^{2-}} m' = \\ = 2A \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) - bI, \end{aligned} \quad (12.11a)$$

последний член уравнения (12.12) —

$$-A \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) + \beta_{Cl^-} m'' \quad (12.12a)$$

и последний член уравнения (12.13) —

$$-3A \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) + \beta_{R^{2-}} m' - \beta_{HR^-} m. \quad (12.13a)$$

Производя измерения с гальваническими цепями при различных соотношениях m , m' и m'' , Хеймер и Акри смогли определить β_{Cl^-} , β_{HR^-} и $\beta_{R^{2-}}$. Ясно, что необходимы по меньшей мере три серии таких измерений, но Хеймер и Акри, проводя

более широкое изучение, использовали одиннадцать серий, из которых они определили для 25° : $\beta_{\text{Cl}^-} = 0,10$, $\beta_{\text{HR}^-} = 0,023$ и $\beta_{\text{R}^{2-}} = 0,38$. Таким образом, для смеси $m = m'' = 0,05$, $m' = 0,10$, $I = 0,40$, принимая $a = 3,76 \text{ \AA}$, находим по уравнению (12.13) $\text{pH} = 5,204$, причем на члены, содержащие β , падает вклад $0,037$, в то время как их вклад в последний член уравнения (12.11) составляет $-0,032$, т. е. в уравнении (12.11а) $b = 0,08$. Кроме того, из уравнения (12.13) следует, что в отсутствие хлорида pH того же буфера был бы равен $5,224$.

Бейтс и Акри [39] подошли к решению проблемы таким же путем, за исключением способа определения членов, содержащих β .

Для последнего члена уравнения (12.11) авторы предлагают выражение

$$2A \sqrt{I}/(1 + Ba \sqrt{I}) - bI$$

и для фталевых буферов следует принять $b = 0,08$, чтобы получить согласие с результатами Хеймера и Акри. Бейтс и Акри далее принимают:

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -A \sqrt{I}/(1 + Ba \sqrt{I}) - 0,08I,$$

т. е. они используют тот же самый член с b для коэффициента активности иона хлора, что и для последнего члена уравнения (12.11а). Это означает, что член с β для $\lg \gamma_{\text{HR}^-}/\gamma_{\text{R}^{2-}}$ равен нулю. Таким путем можно прийти к значению $\text{pH} = 5,167$ (сами авторы работали с фосфатными буферами). Так же можно было бы предположить, что все коэффициенты активности определяются по уравнению вида (9.12), что дало бы $\text{pH} = 5,183$. Следовательно, имеется некоторая неопределенность в отношении величины pH для умеренно концентрированных растворов, но, как указал Бейтс [40], эта неопределенность не имеет большого значения для более разбавленных растворов. Так, если взять другой пример из работы Хеймера и Акри: $m = m'' = 0,02$, $m' = 0,04$, $I = 0,16$, то три метода расчета, описанные выше, дают $\text{pH} = 5,316$, $5,300$ и $5,304$ соответственно. Из стандартных буферных растворов наивысшей общей ионной силой (0,1) обладают фосфатные смеси, так что очевидно, что незнание способа точного определения членов с β будет влиять только на третий знак после запятой у искомой величины pH . Для 1-1-электролитов, которые значительно меньше увеличивают общую ионную силу, совпадение должно быть еще лучше.

Бейтс [41] повторил работу с фосфатными буферами, заменив хлорид бромидом и иодидом и применяя соответствующий галоидосеребряный электрод. Он нашел предельные зна-

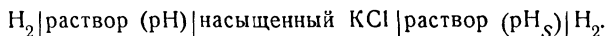
чения рН при нулевой концентрации галогенида и для растворов с общей ионной силой, меньшей 0,1; наибольшее расхождение в рН составило 0,006.

В настоящее время методом, описанным выше, определены рН для шести растворов; в этих специальных случаях можно было бы пользоваться символом рН_S. Стандартом Британской шкалы [42] при 25° является 0,05 м раствор бифталата калия с рН_S = 4,01 ± 0,01, тогда как Национальное бюро стандартов [43] принимает шесть стандартов, рН которых для интервала температур приведены в приложении 12.3, табл. 1. Для приготовления стандартов используют легко доступные материалы, которые поддаются высокой степени очистки; за одним исключением, это индивидуальные вещества. В табл. 2 приложения 12.3 приводится ряд вспомогательных стандартов, которые иногда могут быть полезны.

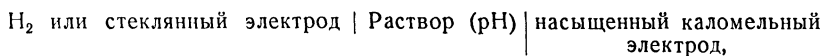
Значение рН в отличие от рН_S определяют по формуле

$$E/k = \text{pH} - \text{pH}_S,$$

где E — электродвижущая сила гальванической цепи



Практически пользуются цепью



калибровку которой проводят при помощи одного из стандартных буферов. Возникает вопрос, соответствует ли значение рН раствора, полученное таким способом, значению $-\lg \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}$, определенному при помощи гальванической цепи без переноса. На этот вопрос ответили Бейтс и Бауер [44], которые исследовали эту цепь, используя различные стандартные буферы. Они установили, что в пределах рН от 4 до 9 величина рН, измеренная таким способом, отвечает значению $-\lg \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}$. Только при высоких и низких рН наблюдаются отклонения. Так, если в качестве раствора с рН_S взят стандартный фталатный, фосфатный или боратный буфер, а раствором в левом полуэлементе служит 0,01 м NaOH, то рН, рассчитанное из значения э. д. с. цепи, равно 12,83, в то время как $-\lg \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} = 12,88$. Аналогично, если в левом полуэлементе находится 0,05 м раствор тетраоксалата калия, то рН = 1,66, по сравнению с $-\lg \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} = 1,68$. Поэтому вводят небольшие поправки:

$$\begin{aligned} -\lg \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} &= \text{pH} + 0,014(\text{pH} - 9,18) \quad \text{для} \quad \text{pH} > 9,18 \\ &= \text{pH} + 0,009(4,01 - \text{pH}) \quad \text{для} \quad \text{pH} < 4,0. \end{aligned}$$

Эти поправки включены в значения $-\lg \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}^+$ для ряда буферных растворов в табл. 3 приложения 12.3. Для определения величины рН эти поправки следует вычитать*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **54**, 1350 (1932); Harned H. S., Owen B. B., Chem. Rev., **25**, 31 (1939).
2. MacInnes D. A., Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1429 (1932).
3. Katchalsky A., Eisenberg H., Lifson S., J. Am. chem. Soc., **73**, 5889 (1951).
4. Wright D. D., J. Am. chem. Soc., **56**, 314 (1934).
5. Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., **47**, 127 (1951).
6. King E. J., King G. W., J. Am. chem. Soc., **74**, 1212 (1952).
7. Taylor E. G., Desch R. P., Catotti A. J., J. Am. chem. Soc., **73**, 74 (1951).
8. Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **56**, 1695 (1934).
9. Nims L. F., J. Am. chem. Soc., **55**, 1946 (1933); Bates R. G., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., **30**, 129 (1943).
10. Harned H. S., Davis R., J. Am. chem. Soc., **65**, 2030 (1943).
11. Harned H. S., Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **52**, 5091 (1930).
12. Bates R. G., Pinching G. D., J. Am. chem. Soc., **71**, 1274 (1949).
13. Bates R. G., Pinching G. D., J. Res. nat. Bur. Stand., **42**, 419 (1949).
14. Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **56**, 2785 (1934).
15. Bates R. G., Pinching G. D., J. Res. nat. Bur. Stand., **43**, 519 (1949); J. Am. chem. Soc., **72**, 1393 (1950).
16. Biggs A. J., Trans. Faraday Soc., **50**, 800 (1954).
17. Robinson R. A., Biggs A. I., Trans. Faraday Soc., **51**, 901 (1955).
18. Kolthoff I. M., Furman N. H., «Potentiometric Titrations», John Wiley and Sons, Inc., New York 2nd ed., 1931.
19. Speakman J. C., J. chem. Soc., 855 (1940).
20. Adams E. Q., J. Am. chem. Soc., **38**, 1503 (1916); Bjerrum N., Z. phys. Chem., **104**, 147 (1923).
21. Robinson R. A., Biggs A. I., Aust. J. Chem., **10**, 128 (1957).
22. Cohn E. J., Edsall J. T., «Proteins, Aminoacids and Peptides» Reinhold Publishing Corp., New York (1943).
23. Bjerrum N., Z. phys. Chem., **106**, 219 (1923).

* В качестве материала, дополняющего эту главу, следует указать монографии: Шатенштейн А. И., «Теория кислот и оснований. История и современное состояние», Госхимиздат, М.—Л., 1949; Сухотин А. М. «Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью», ГНТИ хим. литературы, Л., 1959; Шатенштейн А. И., «Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований», АН СССР, М. 1960. — Прим. перев.

24. Eucken A, *Angew. Chem.*, **45**, 203 (1932).
25. Gane R, Ingold C. K., *J. chem. Soc.*, 1594 (1928).
26. Kirkwood J. G., Westheimer F. H., *J. chem. Phys.*, **6**, 506, 513 (1938).
27. Owen B. B., *J. Am. chem. Soc.*, **54**, 1758 (1932).
28. Harned H. S., Calmon C., *J. Am. chem. Soc.*, **61**, 1491 (1939);
Robinson R. A., Harned H. S., *Chem. Rev.*, **28**, 419 (1941).
29. Crockford H. D., «Symposium on Electrochemical Constants», p. 153,
Washington (1951).
30. Feakins D., French C. M., *J. chem. Soc.*, 2581 (1957).
31. Harned H. S., Robinson R. A., *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973
(1940).
32. Feates F. S., Ives D. J. G., *J. chem. Soc.*, 2798 (1956).
33. Harned H. S., Nestler F. M. H., *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 966 (1946).
34. Harned H. S., Robinson R. A., *J. Am. chem. Soc.*, **50**, 3157 (1928);
Harned H. S., Owen B. B., *J. Am. chem. Soc.*, **52**, 5079 (1930);
Harned H. S., Murphy G. M., *J. Am. chem. Soc.*, **53**, 8 (1931);
Harned H. S., Hickey F. C., *J. Am. chem. Soc.*, **59**, 1284 (1937).
35. Harned H. S., Schupp O. E., *J. Am. chem. Soc.*, **52**, 3892 (1930)
CsOH + CsCl; Harned H. S., Hamer W. J., *J. Am. chem. Soc.*,
55, 2194 (1933) KOH + KCl; Harned H. S., Copson H. R.,
J. Am. chem. Soc., **55**, 2206 (1933) LiOH + LiCl; Harned H. S.,
Hamer W. J., *J. Am. chem. Soc.*, **55**, 4496 (1933) NaOH + NaBr;
KOH + KBr; Harned H. S., Mannweiler G. E., *J. Am. chem.*
Soc., **57**, 1873 (1935) NaOH + NaCl; Harned H. S., Donel-
son J. G., *J. Am. chem. Soc.*, **59**, 1280 (1937) LiOH + LiBr; Har-
ned H. S., Geary C. G., *J. Am. chem. Soc.*, **59**, 2032 (1937)
Ba(OH)₂ + BaCl₂; Harned H. S., Paxton T. R., *J. phys. Chem.*,
57, 531 (1953).
36. Harned H. S., Fallon L. D., *J. Am. chem. Soc.*, **61**, 2374 (1939).
37. Noyes A. A., Kato Y., Sosman R. B., *J. Am. chem. Soc.*, **32**, 159
(1910).
38. Hamer W. J., Acree S. F., *J. Res. nat. Bur. Stand.*, **35**, 381 (1945).
39. Bates R. G., Acree S. F., *J. Res. nat. Bur. Stand.*, **30**, 129 (1943).
40. Bates R. G., *Analyst*, **77**, 653 (1952).
41. Bates R. G., *J. Res. nat. Bur. Stand.*, **39**, 411 (1947).
42. «pH Scale» British Standard, 1647 (1950), British Standards Institution,
London.
43. Nat. Bur. Stand. Letter Circ 993, «Standardization of pH Measurements
Made with the Glass Electrode»; Bates R. G., Pinching G. D.,
Smith E. R., *J. Res. nat. Bur. Stand.*, **45**, 418 (1950); Bates R. G.,
«Electrometric pH Determinations», John Wiley and Sons, Inc.
New York (1954).
44. Bower V. E., Bates R. G., *J. Res. nat. Bur. Stand.*, **55**, 197 (1955);
Bates R. G., Bower V. E., *Anal. Chem.*, **28**, 1322 (1956).