

Н.А.Измайлов

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСТВОРОВ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1976

Измайлов Н. А.

И 34 Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр., М., «Химия», 1976.

488 с., 68 табл.; 119 рис.; список литературы 22 ссылки.

Книга состоит из десяти глав и написана, исходя из представлений, что деление электролитов на сильные и слабые указывает только на состояние электролитов в растворе. Диссоциация кислот, оснований и солей рассматривается с единой точки зрения. Значительное внимание уделено неводным растворам электролитов.

Книга является третьим изданием учебного пособия по электрохимии растворов (2-е издание вышло в свет в 1966 г.) для студентов старших курсов химических факультетов высших учебных заведений и аспирантов; она представляет интерес для научных работников и преподавателей общей, аналитической и физической химии.

И $\frac{20503-008}{050(01)-76}$ 8-76

541

СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия к первому изданию	6
От редакции	8

I

Экспериментальные методы определения термодинамических свойств растворов сильных электролитов. Коэффициенты активности и их определение

§	1. Сущность метода коэффициентов активности	12
§	2. Стандартизация коэффициентов активности	21
§	3. Прямые методы определения коэффициентов активности	29
§	4. Косвенные методы определения коэффициентов активности	35
§	5. Зависимость коэффициентов активности от температуры	46
§	6. Соотношение между коэффициентами активности γ_M , γ_m и γ_N	49
§	7. Связь коэффициентов активности с осмотическими коэффициентами	50
§	8. Экспериментальные значения коэффициентов активности электролитов	54
§	9. Определение коэффициентов активности по влиянию на растворимость мало- растворимых солей	59
§	10. Коэффициенты активности в неводных растворах	62
§	11. Аддитивность коэффициентов активности и применение их для определения термодинамических функций	67

II

Электростатическая теория сильных электролитов

§	12. Основные предпосылки теории Дебая — Хюккеля	69
§	13. Теория Дебая — Хюккеля	71
§	14. Электростатическая интерпретация осмотического коэффициента	87
§	15. Электропроводность растворов	89
§	16. Теория электропроводности Дебая — Онзагера	92
§	17. Эффект Вина. Высокочастотный эффект Дебая — Фалькенгагена	99

III

Ассоциация ионов в растворах

§	18. Аномальная электропроводность	104
§	19. Дифференцирующее действие растворителей на силу электролитов	108
§	20. Теория Саханова	111
§	21. Теория Семенченко	114
§	22. Теория Бьеррума	116
§	23. Теория образования ионных тройников по Фуоссу и Краусу	120
§	24. Определение констант диссоциации (ассоциации) на основании данных об электропроводности	123
§	25. Метод расчета констант ассоциации из данных об электропроводности по Фуоссу и Краусу	126
§	26. Расчет констант ассоциации в ионные тройники по данным электропровод- ности	133

IV

Сольватация ионов

§ 27.	Явление сольватации ионов	137
§ 28.	Экспериментальное определение чисел сольватации	138
§ 29.	Структура жидкостей и явление сольватации	144
§ 30.	Экспериментальное определение энергии гидратации и сольватации	153
§ 31.	Метод Капустинского и Яцимирского	159
§ 32.	Химические энергии сольватации и гидратации ионов	164
§ 33.	Первые попытки теоретического подсчета энергии гидратации	171
§ 34.	Расчет энергии гидратации по Берналу и Фаулеру	172
§ 35.	Вычисление энергии гидратации по Миценко и Сухотину	175
§ 36.	Оптические проявления сольватации и гидратации ионов	180
§ 37.	Изменение энергии ионов при переходе из среды в среду	183
§ 38.	Зависимость растворимости солей от свойств растворителей	188
§ 39.	Изменение энергии ионов кислот при переходе их из одного растворителя в другой. Теоретическая интерпретация коэффициентов активности γ_0 ионов кислот	194
§ 40.	Влияние сольватации на изменение энергии ионов с изменением концентрации электролита	204

V

Сольватация недиссоциированных молекул
и свойства растворов неэлектролитов

§ 41.	Термодинамика растворов неэлектролитов	215
§ 42.	Классификация растворителей по их способности к образованию водородных связей	221
§ 43.	Методы определения состава продуктов взаимодействия в растворах	222
§ 44.	Криоскопический метод физико-химического анализа	225
§ 45.	Отклонение от аддитивности в растворах	226
§ 46.	Расчет выхода реакции на основании криоскопических данных	229
§ 47.	Образование соединений переменного состава	233
§ 48.	Метрика физико-химического анализа	234
§ 49.	Дифференциальные молярные свойства	238
§ 50.	Дифференциальные молярные свойства отдельных видов молекул в растворах. Уравнения связи и уравнения состав — свойство	245
§ 51.	Обзор экспериментальных данных о взаимодействии недиссоциированных молекул с растворителями	247
§ 52.	Влияние растворителя на оптические свойства молекул	253
§ 53.	Изменение энергии (изобарного потенциала) молекул при растворении. Коэффициенты активности γ_0 молекул	257

VI

Современные представления о природе кислот и оснований

§ 54.	Количественная теория Бренстеда	265
§ 55.	Влияние растворителей на силу кислот и оснований	273
§ 56.	Развитие взглядов на кислоты и основания в исследованиях Шатенштейна	289
§ 57.	Механизм кислотно-основного взаимодействия и причины дифференцирующего действия растворителей на силу кислот и оснований	292

VII

Единая количественная теория диссоциации электролитов

§ 58.	Приложимость закона действия масс к неводным и водным растворам солей	302
§ 59.	Оптические свойства растворов солей	304
§ 60.	Единая схема диссоциации электролитов	305
§ 61.	Зависимость силы электролитов от констант равновесных процессов, происходящих в растворах	307
§ 62.	Вывод единого уравнения для константы диссоциации электролитов	313

§ 63. Диссоциация солей в растворах	317
§ 64. Зависимость силы солей от свойств растворителя	321
§ 65. Диссоциация кислот	325
§ 66. Изменение силы кислот под влиянием растворителя	329
§ 67. Диссоциация оснований	343
§ 68. Изменение силы оснований при переходе от растворителя к растворителю	345
§ 69. Влияние растворителей на силу анионных кислот	356
§ 70. Иониты как высокомолекулярные полиэлектролиты	359

VIII

Свойства растворов электролитов и электродвижущие силы

§ 71. Элементы и электроды	378
§ 72. Механизм возникновения потенциалов	381
§ 73. Зависимость электродвижущей силы от свойств растворителя	389
§ 74. Единство характера влияния растворителей на свойства электролитов	400

IX

Кислотность водных и неводных растворов и методы ее определения

§ 75. Стандартизация величины pH	403
§ 76. Кислотность неводных растворов. Шкала pH _p	407
§ 77. Единая шкала кислотности	410
§ 78. Свойства стеклянного электрода	421
§ 79. Погрешности стеклянного электрода в щелочных растворах. Катионная функция стеклянного электрода	423
§ 80. Погрешности стеклянного электрода в кислых растворах и поведение стеклянного электрода в неводных средах	430
§ 81. Механизм возникновения погрешностей в кислой области. Анионная функция стеклянного электрода	433
§ 82. Единое уравнение зависимости потенциала стеклянного электрода от pH	437

X

Использование влияния растворителей на свойства электролитов при кислотно-основном титровании и при других методах анализа

§ 83. Кислотно-основное титрование и его точность	440
§ 84. Применение неводных растворителей при кислотно-основном титровании. Классификация случаев улучшения условий кислотно-основного титрования в неводных средах	444
§ 85. Улучшение условий титрования кислот, оснований и амфотерных веществ в связи с уменьшением $K_{и}^*/K_{обА}$ и $K_{и}/K_{обВ}$	450
§ 86. Улучшение условий раздельного титрования смеси кислот и солей по вытеснению кислотой. Случай III	455
§ 87. Улучшение условий раздельного титрования смесей оснований и солей по вытеснению основанием. Случай IV	469
§ 88. Применение индикаторов при титровании в неводных растворах	460
§ 89. Сводка данных об условиях кислотно-основного титрования в неводных средах	461
§ 90. Применение неводных растворов для улучшения условий и расширения возможности титрования по методу осаждения	464
§ 91. Применение неводных растворителей в полярографии	466
Рекомендуемая литература	469
Приложения	470
Предметный указатель	484

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Большинство химических процессов в природе и технике, как известно, протекает в растворах. Именно поэтому изучению растворов всегда уделялось большое внимание.

Развивая идеи Д. И. Менделеева, русские и советские ученые внесли большой вклад в разработку учения о растворах вообще и в изучение электрохимии растворов в частности. Несмотря на это, в нашей учебной и научной литературе растворам электролитов уделено мало внимания. В обычных учебниках и учебных пособиях по электрохимии свойства растворов электролитов изучаются недостаточно глубоко, а в учебниках и монографиях, посвященных растворам электролитов, рассматривается преимущественно физическая сторона теории сильных электролитов.

По замыслу автора, предполагаемый курс должен восполнить этот пробел.

В книге уделено большое внимание вопросам сольватации ионов и молекул, вопросам кислотно-основного и межионного взаимодействия, особенно ассоциации ионов.

В книге относительно большое внимание уделено тем разделам электрохимии растворов, которые близки научным интересам автора. В этих разделах изложены главнейшие результаты исследований, проведенных в Харьковском университете. В частности, подробно изложены развиваемые автором представления о едином механизме диссоциации кислот, оснований и солей и о единой теории влияния растворителей на силу электролитов.

Благодаря такой постановке вопроса в курсе электрохимии растворов отводится значительно больше, чем обычно, места изучению свойств неводных растворов электролитов, что представляет большой интерес, так как в современной промышленности для осуществления новых технологических процессов используются все новые и новые неводные растворители. Водные растворы в данном курсе рассматриваются как частный случай растворов вообще.

При исследовании влияния растворителей на свойства электролитов — на их растворимость, силу, кислотность, а также на электродвижущие силы — широко использовался метод единых нулевых коэффициентов активности γ_0 . Эти коэффициенты, в отличие от обычных, отнесены к состоянию ионов или молекул в бесконечно разбавленном водном растворе и определяются работой переноса ионов или молекул из бесконечно разбавленного неводного раствора в воду.

Вопросы электродвижущих сил изложены только в связи с рассмотрением зависимости потенциалов от свойств растворителя и растворенного вещества.

В книге рассмотрены прикладные вопросы. Подробно разобран смысл величины кислотности (рН) в водных и неводных растворах и методы ее определения, преимущественно в неводных растворах. В связи с этим рассматривается поведение индикаторных электродов: водородного, сурьмяного, хингидронного и стеклянного в водных и неводных растворах. Большое внимание уделено тем возможностям, которые открывает применение неводных растворов при кислотно-основном титровании и при других приемах анализа.

Так как курс электрохимии читается после физической и аналитической химии, в него не включены элементарные вопросы электрохимии растворов.

Книга рассчитана на студентов старших курсов химических факультетов, специализирующихся по физической химии, на аспирантов и научных работников, занимающихся изучением растворов, а также на химиков-аналитиков, применяющих в своих исследованиях неводные растворы.

Автор выражает глубокую благодарность профессорам К. П. Мищенко, А. И. Шатенштейну и Н. П. Комарю за критический разбор рукописи и за ценные советы при подготовке книги к печати, а также профессорам В. Я. Аносову, М. И. Темкину и К. Б. Яцимирскому за их замечания и советы по отдельным главам.

Автор благодарит коллектив кафедры физической химии Харьковского университета: В. В. Александрова, А. М. Александрову, Е. И. Вайля, Е. Ф. Иванову и Л. И. Каркузаки, и особенно Л. Л. Спивак, за помощь при подготовке книги к печати.

ОТ РЕДАКЦИИ

Книга чл.-корр. АН СССР заслуженного деятеля науки и техники, лауреата государственной премии, доктора химических наук профессора Николая Аркадьевича Измайлова «Электрохимия растворов» была выпущена в издательстве Харьковского государственного университета в 1959 г. В 1960 г. этот труд был удостоен премии имени Д. И. Менделеева.

Работа по подготовке издания проходила без автора, поэтому в основном сохранилась первая редакция книги. Ряд терминов, введенных автором в первом издании, но еще не нашедших широкого признания, все же оставлен без изменения. Вместе с тем, учитывая специфику учебного пособия и наличие монографии автора по истории развития учения о растворах, редактор во втором издании сократил исторический обзор и обзор экспериментальных данных. Часть материала монографического или вспомогательного характера в этом издании печатается мелким шрифтом. Некоторые обозначения при редактировании заменены общепринятыми.

В третьем издании книги сокращена первая глава «Историческое введение», внесены некоторые изменения, в частности наряду со старыми значениями величин приведены новые значения в единицах СИ, в связи с этим исправлены некоторые рисунки и таблицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Учение о растворах является важнейшим разделом химии. Благодаря требованиям практики изучению растворов всегда уделялось и уделяется большое внимание, так как большинство химических реакций, используемых в химической, фармацевтической, пищевой, металлургической и других отраслях промышленности, проходит в растворах.

Все биологические процессы в растительных или животных организмах, в том числе и в организме человека, совершаются в растворах. Это же относится и к процессам, происходящим в почве. Поэтому прогресс таких наук, как биология, медицина, почвоведение и т. д., тесно связан с развитием учения о растворах.

С развитием техники, особенно техники новых отраслей химической промышленности, количество процессов, осуществляемых в растворах, значительно увеличилось; для этой цели привлекаются все новые и новые группы растворителей. Это в свою очередь вызывает необходимость дополнительных глубоких исследований.

Однако, несмотря на большое внимание к изучению растворов, и сейчас вопрос об их природе все еще не решен. Это является следствием многообразия типов растворов, а также отсутствия в достаточной степени совершенной теории жидкого состояния. При растворении между компонентами происходит химическое взаимодействие, взаимодействие за счет сил Ван-дер-Ваальса и т. д. Поэтому исследование растворов представляет сложную задачу.

Чисто физическая теория Фуосса и Крауса, объясняющая аномальную проводимость образованием ионных двойников и тройников за счет кулоновского взаимодействия, была шагом вперед, но она не явилась общей теорией, так как в ней не было учтено то обстоятельство, что ассоциация ионов связана не только с кулоновским, но и с химическим взаимодействием между ионами и молекулами растворителя.

О таком индивидуальном характере взаимодействия свидетельствуют прежде всего данные Вальдена, систематически исследовавшего электропроводность солей, т. е. сильных электролитов в ряду растворителей (спирты, кетоны, углеводороды, галоидоуглеводороды, эфиры, амины, нафтолы, нитрозамещенные и т. д.). Этими работами было показано, что поведение солей в различных растворителях зависит не только от диэлектрической проницаемости растворителя, как это следует из теории Фуосса и Крауса, но и от химической природы растворителя и соли. Вальден показал, что одинаково

диссоциированные в воде соли по-разному ведут себя в неводных растворителях с одинаковой диэлектрической проницаемостью. Некоторые соли остаются сильными электролитами во всех растворителях. Вальден их называет сильными солями, а сила других заметно изменяется в неводных растворах — это средние и слабые соли. Установлено также, что в ряде растворителей, главным образом в спиртах, соли всех трех классов имеют близкую проводимость — это нивелирующие растворители; в других растворителях (кетоны, нитрилы, нитросоединения) различные группы солей резко отличаются по своей электропроводности — это дифференцирующие растворители.

Такое различие в действии растворителей обусловливается взаимодействием химического характера. В последнее время для объяснения особенностей влияния различных растворителей на электропроводность Фуосс и Краус также вынуждены были признать наличие взаимодействия химического характера в растворах.

Исследованию процессов комплексообразования в неводных растворах были посвящены работы школы В. А. Плотнокова, которые успешно развиваются и сейчас. Исследовалась электропроводность и другие свойства растворов в жидких галоидах, галоидоводородах, в расплавах солей и т. д. Работы этой школы показали, что в результате химического взаимодействия образование электролитных растворов возможно и в тех случаях, когда растворенные вещества в смеси образуют солеобразные продукты. Кроме того, большой заслугой этой школы является исследование электропроводности концентрированных растворов и расплавов. Ее работами было также показано большое значение химического взаимодействия.

Большой интерес представляет вопрос о природе сил, определяющих ассоциацию ионов в растворах. Для решения этого вопроса были произведены многочисленные оптические исследования. В свое время важную роль сыграли исследования рефракции ионов в растворах, произведенные Фаянсом, Бродским и др.

Исследования Хальбана показали смещение спектров поглощения пикуетов с концентрацией. Это смещение Хальбан объяснил возникновением ассоциации ионов. Об ассоциации свидетельствуют многочисленные исследования неводных растворов азотной кислоты и нитратов (спектры поглощения, спектры комбинационного рассеяния).

Наличие молекул и комплексных групп установлено в растворах солей серебра, кадмия, ртути, свинца и др.

Однако часто ассоциация, установленная электрохимическими методами, не сопровождается изменениями оптических свойств и появлением полос в спектрах, соответствующих молекулам. В этих случаях, вероятно, имеет место электростатическое взаимодействие между ионами при образовании ассоциатов. Однако область поглощения света такими ионами лежит в далекой ультрафиолетовой области, т. е. в области интенсивного поглощения растворителями, что затемняет картину.

Вероятно, наиболее чувствительными к ассоциации ионов должны быть инфракрасные спектры поглощения. Можно указать на работы Барроу, в которых ассоциация ионов связывается с появлением новых полос поглощения в инфракрасной области. На основании интенсивности этих полос Барроу вычислил константы ассоциации. Трудно, однако, сказать, насколько

действительно в примере, исследованном Барроу (карбоновые кислоты и амины в CCl_4), речь идет об ассоциации ионов. Следовательно, оптические исследования не дали однозначных указаний на природу сил, обуславливающих ассоциацию ионов (подробнее оптические исследования рассматриваются в гл. V, VIII).

Таким образом, уже давно было показано, что диссоциация слабых электролитов в растворах является следствием химического взаимодействия.

По отношению к сильным электролитам предполагался другой механизм, основанный на соотношении между энергией гидратации и энергией кристаллической решетки. Здесь взаимодействие между ионами не может быть сведено к чисто физическому взаимодействию, одним законом Кулона нельзя объяснить свойства растворов сильных электролитов. Необходимо признать и в этом случае большую роль химических сил. Участие химических сил так велико, что, нам кажется, сейчас вообще нельзя делать различия между сильными и слабыми электролитами, что каждый электролит, в зависимости от обстоятельств, от среды, в которой он находится, может оказаться и сильным и слабым.

Хлористый водород — псевдоэлектролит, так как в свободном состоянии он состоит из молекул, но в водном растворе он ведет себя как сильный электролит. Можно, однако, найти и такие растворители, в которых он будет плохо диссоциировать на ионы.

Хлористый литий или иодистый натрий в воде ведут себя как сильные электролиты. Но если эти типичные сильные электролиты — истинные электролиты, в свободном состоянии образующие ионную кристаллическую решетку, растворить в уксусной кислоте или ацетоне, то они полностью подчиняются тем закономерностям, которые были установлены для слабых электролитов. К ним применим закон действия масс.

Таким образом, мы приходим к точке зрения, что нет резкой границы между сильными и слабыми электролитами, что это деление не является классификацией электролитов, а лишь классификацией состояния их. Подобно тому, как каждое вещество может находиться в коллоидном и в кристаллическом состоянии, так каждое вещество может приобретать свойства сильного или слабого электролита.

Исследование растворов прошло через сложный зигзагообразный путь, взгляды физические чередовались с взглядами химическими, всегда наблюдался примат то одной точки зрения, то другой. Однако правильная точка зрения, как указывал Менделеев, обязательно должна учитывать обе стороны явления: как химическую, так и физическую. Он считал, что «без всякого сомнения, со временем придут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями».

Указание на необходимость связи обеих точек зрения чаще всего ограничивалось декларированием этой необходимости. Только сейчас учение о растворах становится на путь действительно единой теории, количественно учитывающей физические и химические факторы.

К этому следует добавить, что разграничение свойств электролитов и неэлектролитов, свойств сильных электролитов и слабых электролитов также не приводит к совершенной теории растворов. Вероятно, затруднения, которые испытывает теория электролитов сейчас, являются результатом недооценки того, что характер поведения сильных электролитов мало отличается

от характера поведения слабых электролитов, что поведение тех и других подчиняется общим законам, что сильные и слабые электролиты — только предельные случаи диссоциации веществ на ионы.

Единое учение о растворах, создание которого следует ожидать, должно представлять, во-первых, систему взглядов, на основании которых могла бы быть произведена классификация растворов, а во-вторых, систему закономерностей, установленных для каждой группы растворов, связанных между собой.

Для каждой группы следует установить:

- 1) равновесный состав и реакции взаимодействия в растворе, приводящие к этому составу;
- 2) характеристику сил, которые определяют взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя;
- 3) количественную характеристику зависимости между энергией сольватации ионов и молекул и энергией их взаимодействия в растворах;
- 4) общие зависимости, которые позволили бы на основании данных о свойствах веществ, образующих раствор, предполагать и характеризовать свойства образующегося раствора.

Правильное решение проблемы растворов может быть найдено, лишь исходя из взглядов на растворы, как на некоторую физико-химическую категорию, находящуюся на грани физических и химических явлений.

§ 1. Сущность метода коэффициентов активности

Применение термодинамики как метода обобщения экспериментального материала имеет большое значение в развитии теоретической химии. Однако переход к числовым величинам может быть осуществлен только для тех систем, для которых известны уравнения состояния. В настоящее время в термодинамике широко используется лишь уравнение для простейших систем, так называемых — идеальных. Строгая теория состояния реальных систем еще не создана. Применение же уравнений состояния для реальных систем приводит к очень сложным и громоздким соотношениям между такими характеристиками системы, как давление, температура, концентрация и др. Поэтому для термодинамических расчетов в реальных системах получили большое распространение методы, основанные на использовании эмпирических данных. Одним из таких методов расчета является *метод летучести* в применении к газовым системам и *метод активности* в применении к растворам.

Метод активности с успехом применялся в работах М. С. Вревского, А. И. Бродского, А. Н. Фрумкина, П. А. Ребиндера, В. К. Семенченко, А. В. Сторонкина, И. Р. Кричевского и многих других советских и зарубежных химиков. Получивший большое распространение метод стали излагать в различных учебниках и монографиях. Однако в ряде случаев изложение делалось формально, без указаний на границы его применимости. В результате некоторые химики стали считать этот метод теорией, а величины активности и летучести — величинами, могущими объяснить природу явлений, происходящих в реальных системах.

Понятие активности и коэффициентов активности

Понятие активности было введено Льюисом в 1905—1908 гг. для характеристики поведения реальных систем. Активность предлагалось использовать при термодинамических расчетах вместо аналитической концентрации и считать ее концентрацией, которую имела бы данная жидкая система, если бы она обладала свойствами предельной (идеальной) системы. Это дало возможность применить к реальным растворам законы идеальных систем. Таким образом, Льюис предложил изменить не функциональную зависимость между параметрами, определяющими состояние реальной системы, а сам аргумент, оставляя вид зависимости таким же, как и для идеальной системы.

Активность — функция концентрации; она отличается от нее на некоторый множитель, который Льюис назвал коэффициентом активности:

$$a = \gamma c \quad (1,1)$$

где a — активность; γ — коэффициент активности; c — концентрация.

Работа идеальной системы в связи с изменением концентрации от c_1 до c_2 может быть вычислена по формуле

$$A_{ид} = RT \ln (c_1/c_2) \quad (1,2)$$

Для реальной системы это уравнение не справедливо.

Для подсчетов работы следует найти либо новую функциональную зависимость, либо, как предлагает Льюис, оставить вид уравнения таким же, но вместо c подставить активность a :

$$A_{реальн} = RT \ln (a_1/a_2) \quad (1,3)$$

Аналогичные подстановки следует сделать и в уравнениях для изобарно-изотермического потенциала, химического потенциала и т. п.

Если для однокомпонентной идеальной газовой системы изобарный потенциал

$$G_{ид} = G_0 + RT \ln p \quad (1,4)$$

а химический потенциал вещества в идеальной смешанной фазе

$$\mu_{ид} = \mu_0 + RT \ln c \quad (1,5)$$

то для реальных систем соответственно эти уравнения запишутся:

$$G_{реальн} = G_0 + RT \ln p \quad (1,6)$$

$$\mu_{реальн} = \mu_0 + RT \ln a \quad (1,7)$$

Таким образом, в уравнения для изобарного и химического потенциалов вводятся новые аргументы, имеющие размерности соответственно давления и концентрации, при подстановке которых эти уравнения, ранее пригодные лишь для идеальной системы, становятся справедливыми для любой системы.

Сам аргумент «активность» может рассматриваться как функция от термодинамических свойств растворов и может быть определен через эти функции:

$$\ln a = (\mu_{реальн} - \mu_0) / RT$$

Если в выражении для химического потенциала μ значение активности выразить через концентрацию c и коэффициент активности γ , то уравнение примет вид:

$$\mu_{\text{реальн}} = \mu_0 + RT \ln c\gamma = \mu_0 + RT \ln c + RT \ln \gamma = \mu_{\text{ид}} + RT \ln \gamma \quad (I,8)$$

Отсюда видно, что

$$RT \ln \gamma = \mu_{\text{реальн}} - \mu_{\text{ид}}$$

или

$$\ln \gamma = (\mu_{\text{реальн}} - \mu_{\text{ид}}) / RT \quad (I,9)$$

Так как произведение RT и разность химических потенциалов имеют размерность работы, $\ln \gamma$ — величина безразмерная. Величина $\ln \gamma$ определяется разностью химических потенциалов в реальной и идеальной системах. Чем больше эта разность, тем больше энергии нужно затратить, чтобы перевести реально существующую систему из реальных условий в идеальные.

Величина $\ln \gamma$ — мера работы переноса одного моля растворенного вещества из реальной системы в идеальную. Иными словами, $\ln \gamma$ определяет различие в запасе энергии вещества в реальной и идеальной системе в одинаковых условиях.

В. К. Семенченко выявляет физический смысл коэффициента активности, исходя из статистического толкования свободной энергии реальной системы. Статистический аналог свободной энергии (изотермического потенциала) выразится так:

$$F = F_{\text{ид}} + F_{\text{п}} \quad (I,10)$$

В уравнении (I,10) первый член представляет собой кинетическую энергию системы, в которой отсутствует молекулярное взаимодействие, а второй член — потенциальную энергию, зависящую от межмолекулярного взаимодействия. Согласно Семенченко

$$F = F_{\text{ид}} + RT \ln e^{\bar{u}_{\text{п}}/RT} \quad (I,11)$$

где $\bar{u}_{\text{п}}$ — средняя потенциальная энергия одного моля.

В. К. Семенченко пишет: «Таким образом, нам удалось разделить выражение для F на сумму, первый член которой относится к идеальной системе, а второй характеризует ее отклонение от идеальности. Мы называем абсолютным коэффициентом активности системы величину под знаком логарифма $\gamma = e^{\bar{u}_{\text{п}}/RT}$, тогда

$$F = F_{\text{ид}} + RT \ln \gamma \quad (I,12)$$

Не нужно забывать, что γ отличается от обычного коэффициента, отнесенного к одной молекуле...».

Следовательно, свободную энергию вещества в реальной системе он выражает через свободную энергию идеальной системы и потенциальную энергию вещества.

Как видно, величина $e^{\bar{u}_{\text{п}}/RT}$ эквивалентна γ , и, следовательно, γ определяется потенциальной энергией вещества $\bar{u}_{\text{п}}$.

Различие между идеальным и реальным газом, согласно Семенченко, состоит в том, что потенциальная энергия реального газа увеличивается с ростом концентрации за счет сил взаимодействия между молекулами.

В сильно разреженном газе $F = F_{ид}$ по мере сжатия газа появляется различие между F и $F_{ид}$, и это различие определяется величиной

$$RT \ln e^{\bar{u}_n/RT} = RT \ln \gamma \quad (I,13)$$

Согласно Семенченко, для коэффициента активности γ в обычном смысле, т. е. отнесенного к одному молю,

$$\mu = (\partial F / \partial N)_{T,V} = \mu_{ид} + RT \ln \gamma = \mu_{ид} + \bar{u}_n$$

откуда

$$RT \ln \gamma = \bar{u}_n$$

и

$$\gamma = e^{\bar{u}_n/RT}$$

Следует отметить, что в качестве исходного или стандартного состояния при использовании коэффициента активности можно выбрать не только бесконечно разреженный газ (или бесконечно разбавленный раствор). В некоторых случаях удобнее в качестве стандартного выбрать какое-либо другое состояние. Для газов в большинстве случаев удобным стандартом является состояние идеального газа при давлении $p = 760$ мм рт. ст.

Принимая эти условия за исходные, определяют коэффициент активности газа в данном состоянии, для чего находят избыточную энергию перехода одного моля газа из данного состояния в стандартное. Избыточная энергия представляет разность энергий (работ) перехода реальной и идеальной систем из данного состояния в стандартное. Выбор произвольного стандартного состояния широко используется в термодинамике для оценки любых термодинамических функций и вызван тем, что определить их абсолютное значение нельзя. Так как коэффициенты активности являются функциями от термодинамических свойств системы, естественно, что и для их оценки прибегают к произвольно выбранному стандартному состоянию.

Следует только иметь в виду, что, выбрав стандартное состояние, надо при расчетах все величины относить к нему. Нельзя в двухкомпонентной системе при расчетах иметь два стандарта, например один для растворенного вещества и другой для растворителя. Свойства двухкомпонентной системы связаны уравнением Гиббса — Дюгема — Маргулеса — Льюиса:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \quad (I,14)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли; a_1 и a_2 — активности.

Из уравнения (I,14) видна связь между активностью растворенного вещества и растворителя и ясна необходимость единого стандарта при его использовании.

Отличия активности от концентрации

Причины, вызывающие отличие величины $\ln \gamma$ от нуля, а γ от единицы, могут быть самыми разнообразными — как физическими, так и химическими. В сущности, они могут быть сведены к двум: 1) к изменению концентрации растворенного вещества в связи с образованием продуктов присоединения и сольватов, приводящих к изменению числа частиц в растворе, и

2) к изменению энергии растворенных частиц в связи с их взаимодействием между собой и с молекулами растворителя.

Рассмотрим два примера.

Пусть мы имеем раствор уксусной кислоты в бензоле и хотим рассчитать для этого раствора работу разбавления от концентрации $c_1 = 1$ моль/л до концентрации $c_2 = 0,01$ моль/л.

Согласно уравнению (I,3)

$$A = RT \ln (a_1/a_2)$$

Если бы раствор был идеальным, то вместо a в этих формулах стояло бы c (I,2):

$$A = RT \ln (c_1 - c_2) = RT \ln 100$$

Но в растворах уксусной кислоты при таких концентрациях $\gamma \neq 1$. Это связано в основном с тем, что в $0,01 M$ растворе существуют как мономеры, так и димеры уксусной кислоты, а в $1 M$ растворе существуют главным образом димеры. Количество растворенных частиц в бензоле отличается в этих растворах при концентрациях, различающихся в 100 раз, уже не в 100 раз. Коэффициенты активности, зависящие главным образом от степени ассоциации¹, в $1 M$ растворе уксусной кислоты равны 0,5, а в $0,01 M$ — 0,8. В первом приближении активности будут различаться в 62 раза, а работа определится выражением

$$A = RT \ln (\gamma_1 c_1 / \gamma_2 c_2) = RT \ln (1 \cdot 0,5 / 0,01 \cdot 0,8) = RT \ln 62$$

Рассмотрим распределение фенола между двумя несмешивающимися фазами — водой и бензолом.

Если для идеальной системы $K = c_6/c_w$, то для реальной $K = a_6/a_w$, где K — коэффициент распределения.

Рассчитаем величины $K = c_6/c_w$ при разных концентрациях и построим график изменения K с концентрацией фенола c . При этом получим прямую, параллельную оси концентраций. Но если к раствору добавить соль, например NaCl, то окажется, что с ростом концентрации соли константа K будет расти, фенол будет переходить в бензольный слой в большей степени, чем в отсутствие соли. Это изменение K происходит потому, что добавляемая соль «связывает» часть воды, водный слой становится более концентрированным по отношению к фенолу и больше фенола переходит в бензольный слой. В этом случае коэффициент активности фенола становится больше единицы.

Изменения активности и энергии вещества в растворе определяются не только изменением числа частиц, но и изменением энергии отдельных частиц. Это особенно ясно проявляется у сильных электролитов. Изменение энергии растворенного вещества (сильного электролита) в сравнительно разбавленном растворе определяется прежде всего электростатическим взаимодействием между ионами. В этом случае коэффициенты активности отклоняются от единицы не в связи с изменением числа частиц, а в связи с изменением их энергии. В концентрированных растворах увеличение коэффи-

¹ Точнее величины этих коэффициентов активности определяются как изменением числа молекул при разбавлении, так и различием в энергетическом состоянии молекул свободных и входящих в димеры.

пентов активности происходит из-за изменения свободной энергии в связи с гидратацией ионов. В коэффициентах активности эти причины учитываются не раздельно, а только суммарно.

Приложимость закона действия масс к реальным растворам

В связи с рассматриваемым вопросом о коэффициентах активности очень существенным становится вопрос о возможности применения закона действия масс к реальным системам и о форме его записи.

Для реакции



можно записать закон действия масс в следующей форме:

$$K = \frac{c_1^{\nu'_1} c_2^{\nu'_2}}{c_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2}} \quad (I, 16)$$

Как показал опыт, этот закон неприменим к реальным системам. Однако он становится применим при условии, если вместо величин концентрации пользоваться величинами активностей.

Приведенное выше уравнение может быть выведено на основании кинетических представлений, как это было сделано когда-то Гульдбергом и Вааге, и может быть выведено термодинамическим путем. Для термодинамического вывода записывают для каждого вещества выражение его химического потенциала $\mu = \mu_0 + RT \ln c$; затем суммируют их, считая, что в состоянии равновесия при постоянной температуре и давлении

$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

Так обстоит дело для идеальной системы. Для реальной системы такая запись, в общем, неправильна.

Для любой системы можно записать:

$$\mu = \mu_0 + f(c)$$

Это правильно и в случае реальных систем. Но если для идеальной системы функция $f(c)$ описывается выражением $RT \ln c$, то для реальной системы, очевидно, следует записать:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c + f'(c) \quad (I, 17)$$

Эту зависимость можно было бы представить и иначе, однако мы сохранили тот же вид зависимости, который принят для идеальной системы, но добавили некоторую новую функцию концентрации. Так же, как и для идеальной системы, для реальной системы, состоящей из реагирующих компонентов А, В, С, D, при равновесии алгебраическая сумма значений $\nu_i \mu_i$ будет равна нулю.

Исходя из этого, можно прийти к выражению, подобному выражению для идеальных систем.

Запишем выражение для химического потенциала компонента А реальной системы:

$$\mu_A = \mu_{0A} + RT \ln c_A + f'(c_A) \quad (I, 18)$$

Такое же выражение можно записать и для других компонентов. Просуммируем их, умножив предварительно на стехиометрические коэффициенты, и сумму приравняем нулю:

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_{0_i} + \sum v_i RT \ln c_i + \sum v_i f'(c_i) = 0 \quad (I,19)$$

Для идеальной системы алгебраическая сумма логарифмов концентраций в состоянии равновесия есть величина постоянная, так как

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_{0_i} + \sum v_i RT \ln c_i = 0 \quad (I,20)$$

Из выражения для реальной системы следует, что алгебраическая сумма логарифмов концентраций при равновесии не является величиной постоянной. Постоянной величиной является двучлен, состоящий из алгебраической суммы логарифмов концентрации и суммы некоторых функций $f'(c)$:

$$\sum v_i RT \ln c_i + \sum v_i f'(c_i) = \text{const} \quad (I,21)$$

Разберем, что представляет собой функция $\sum v_i f'(c_i)$.

Величина $\sum v_i f'(c_i)$ определяется разностью работ химической реакции, протекающей в идеальной и в реальной системах. Выражение $\sum v_i f'(c_i)$ — сумма членов $v_i f'(c_i)$, которые представляют собой изменение энергии v молей каждого из компонентов при переходе от идеального к реальному раствору вещества. Сравнение выражения $\mu = \mu_0 + RT \ln c + f'(c) = \mu_{ид} + f'(c)$ с выведенным ранее уравнением $\mu_{реальн} - \mu_{ид} = RT \ln \gamma_i$ показывает, что величины $f'(c)$ есть логарифмы соответствующих коэффициентов активности, умноженных на RT :

$$f'(c_i) = RT \ln \gamma_i$$

Величина $\sum v_i f'(c)$ представляет собой не что иное, как сумму соответствующих коэффициентов активности, т. е. $\sum v_i f'(c_i) = \sum v_i RT \ln \gamma_i$.

Таким образом, $\sum v_i f'(c_i)$ является тем членом, который показывает, насколько сумма логарифмов активностей отличается от суммы логарифмов концентраций. Из полученного выражения следует, что если для идеальной системы работа реакции связана только с изменением концентрации из-за взаимодействия веществ между собой, то в реальной системе работа происходит не только в связи с изменением концентрации веществ за счет их взаимодействия, но и потому, что изменение концентрации веществ сказывается на состоянии компонентов. Эта избыточная работа учитывается с помощью коэффициента активности.

На основании сказанного можно записать:

$$\sum v_i \ln c_i + \sum v_i \ln \gamma_i = \sum v_i \mu_{0_i} / RT = \text{const}$$

Откуда следует, что

$$\ln \left(c_C^{\nu_1} c_D^{\nu_2} / c_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2} \right) + \ln \left(\gamma_C^{\nu_1} \gamma_D^{\nu_2} / \gamma_A^{\nu_1} \gamma_B^{\nu_2} \right) = \sum v_i \mu_{0_i} / RT = \text{const}$$

Потенцируя это выражение, получим:

$$\left(c_C^{\nu_1} c_D^{\nu_2} / c_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2} \right) \left(\gamma_C^{\nu_1} \gamma_D^{\nu_2} / \gamma_A^{\nu_1} \gamma_B^{\nu_2} \right) = \text{const} = \exp \left(\sum v_i \mu_{0_i} / RT \right) \quad (I,22)$$

Объединим концентрации в один член, а коэффициенты активности в другой:

$$Pc_i^{\nu_i} \Pi \gamma_i^{\nu_i} = \text{const} = K \quad (1,23)$$

где $Pc_i^{\nu_i}$ — произведение концентраций; $\Pi \gamma_i^{\nu_i}$ — произведение коэффициентов активности веществ, участвующих в реакции.

Для идеальной системы произведение $Pc_i^{\nu_i}$ — величина постоянная, а для реальной системы постоянной величиной будет произведение обеих величин. Первое произведение зависит от изменения концентрации вещества в результате хода реакции, а второе — зависит от изменения работы реакции в связи с изменением состояния вещества в результате изменения концентрации.

Можно записать это выражение так:

$$\left(c_C^{\nu_1} c_D^{\nu_2} / c_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2} \right) \left(\gamma_C^{\nu_1} \gamma_D^{\nu_2} / \gamma_A^{\nu_1} \gamma_B^{\nu_2} \right) = c_C^{\nu_1} \gamma_C^{\nu_1} c_D^{\nu_2} \gamma_D^{\nu_2} / c_A^{\nu_1} \gamma_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2} \gamma_B^{\nu_2} = \text{const} = K$$

Произведение из концентрации каждого из веществ на его коэффициент активности является активностью вещества, и в окончательной записи закон действия масс для реальной системы получит простое выражение:

$$K = a_C^{\nu_1} a_D^{\nu_2} / a_A^{\nu_1} a_B^{\nu_2} \quad (1,24)$$

Получилось уравнение, по внешнему виду не отличающееся от уравнения для идеальной системы; нужно иметь только в виду, что активности a зависят не только от изменения концентрации реагирующих веществ, но и от изменения свойств системы в связи с общим изменением концентрации.

В каждом данном конкретном случае произведение коэффициентов активности может приобретать самые разные значения. Функциональная связь между константой равновесия и концентрацией пока нами только записана, ее нужно найти.

Для нахождения константы равновесия недостаточно знать отношение концентраций, необходимо иметь данные о коэффициентах. Коэффициенты активности можно найти как экспериментально, и в этом ценность метода, так и путем теоретического расчета. С другой стороны, зная значение константы и коэффициентов γ , можно найти c , т. е. решить практически важную задачу о нахождении равновесной концентрации по известной константе равновесия в реальных системах.

Допустим, необходимо определить константу диссоциации уксусной кислоты, основываясь на измерении электродвижущих сил или на измерении электропроводности. В обоих случаях определяем концентрацию аниона, катиона и молекул уксусной кислоты и находим численное значение выражения:

$$K_{\text{дис}} = c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-} / c_{\text{HA}}$$

Подстановка соответствующих концентраций показывает, что их отношение не является постоянной величиной. Для того чтобы получить постоянную величину, концентрации следует умножить на соответствующие коэффициенты активности. Эти коэффициенты активности можно найти экспери-

ментально или теоретически, если создана теория зависимости состояния вещества от концентрации. Для разбавленных растворов электролитов применима теория Дебая, согласно которой $\lg \gamma = -A' \sqrt{I}$ (где A' — коэффициент в уравнении Дебая; I — ионная сила раствора).

Подставив это выражение в уравнение для закона действия масс и принимая коэффициенты активности недиссоциированных молекул HA равными единице, получим:

$$\lg (c_H + c_A - c_{HA}) (-2A' \sqrt{I}) = \lg K_{\text{дис}}$$

Применение метода активности и теории растворов

Фугитивности, активности и коэффициенты активности нашли широкое применение в практике.

При помощи коэффициентов активности можно количественно оценить отклонения от предельного идеального состояния, провести термодинамические расчеты для реальных систем, количественно оценить особенности влияния посторонних солей на растворимость неэлектролитов и вообще так называемое влияние нейтральных солей. Благодаря введению метода активности был разработан принцип ионной силы.

Все термодинамические константы равновесия подсчитаны с учетом коэффициентов активности. Значения нормальных потенциалов полуэлементов E_0 обычно отнесены не к единице концентрации, а к единице активности. Величина pH , как известно, является отрицательным логарифмом активности, а не концентрации ионов водорода. Все методы измерения pH — электрометрический, индикаторный — дают не значения концентрации водородных ионов, а непосредственно указывают на активность водородных ионов.

Конечно, метод активности имеет и ряд недостатков. Например, невозможно определить коэффициенты активности отдельных ионов. Недостатками метода являются также трудность определения коэффициентов активности для смесей солей, особенно в концентрированных растворах, и трудность пересчета коэффициентов активности, полученных при одной температуре, на другие температуры.

Хотя метод активности сам по себе, безусловно, не может быть и не является теорией растворов, экспериментально найденные коэффициенты активности являются критерием правильности создаваемых теорий растворов. Нужно сказать, что теория Дебая своим успехом во многом обязана тому, что к моменту создания этой теории уже были экспериментально определены коэффициенты активности.

Введение в науку понятий активностей и коэффициентов активности и их использование на практике позволяют получить правильные результаты при приложении термодинамики к реальным системам. В реальных растворах протекают сложные и многообразные процессы взаимодействия. Метод активности сам по себе не раскрывает природу этих процессов. В этом и состоит его ограниченность. Раскрытие природы процессов взаимодействия в реальных системах — предмет теории растворов. Коэффициент активности лишь характеризует степень отклонения свойств реального раствора (системы) от идеального, т. е. от раствора, подчиняющегося законам идеального состояния. Таким идеальным состоянием для растворов являются

бесконечно разбавленные растворы, они-то и приняты в качестве меры — стандарта для описания свойств концентрированных и разбавленных растворов.

Правильен ли этот прием методологически? Не приписывается ли таким путем реальному раствору не присущие ему свойства предельно разбавленного раствора?

При разбавлении раствора снимаются различного рода взаимодействия, свойственные концентрированным растворам и не свойственные бесконечно разбавленным растворам. Происходит изменение формы движения материи, система переходит в состояние относительного покоя. Но как известно «...движение должно находить свою меру в своей противоположности, в покое»¹, а «всякий покой, всякое равновесие только относительны, они имеют смысл только по отношению к той или другой определенной форме движения»².

Следовательно, определение активностей и коэффициентов активности реального раствора как меры отклонения свойств этого раствора от бесконечно разбавленного раствора, принятого за стандартное состояние, т. е. *стандартизация*³ этих величин через бесконечно разбавленный раствор, подчиняющийся законам идеального состояния, не содержит произвола. Идеальное состояние является мерой реального состояния. Коэффициент активности является результатом изменений свободной энергии систем, а она изменяется как в связи с физическими процессами, протекающими в растворах, так и в связи с химическими взаимодействиями в растворах.

§ 2. Стандартизация коэффициентов активности

Стандартизация фугитивности

Для газообразных веществ в качестве стандартного состояния принимают разреженный газ, находящийся под весьма малым давлением. Принимают, что величина фугитивности равна давлению, если само давление стремится к нулю:

$$f = p \text{ при } p \rightarrow 0$$

Зависимость p от V для идеального газа представляет гиперболу. Для реального газа в связи с тем, что к внешнему давлению присоединяется внутреннее давление, объем газа уменьшается в большей степени, чем идеального газа. При очень высоком давлении, когда вступают в действие силы отталкивания и начинает играть роль собственный объем молекул, имеют место обратные соотношения. Если для идеального газа зависимость $p = f(V)$ имеет вид, представленный кривой 1, то для реального газа при не очень высоком давлении она имеет вид, представленный кривой 2 (рис. 1).

При очень большом объеме (низком давлении) кривые 1 и 2, характеризующие идеальный и реальный газы, совпадают. В области высоких давлений и малых объемов эти кривые расходятся.

¹ Ф. Энгельс, Анти-Дюринг, Госполитиздат, 1953, с. 59.

² Там же, с. 57.

³ Этот термин был введен автором, видимо, для краткости изложения и сохранен в настоящем издании, хотя он и не кажется редакции вполне удачным.

Работа изотермического расширения идеального газа при изменении давления от p_1 до p_2 может быть подсчитана для идеального газа по формуле

$$A = RT \ln (p_2/p_1) \quad (I,25)$$

и определяется площадью $S_{p_2abp_1}$ (см. рис. 1).

Работа реального газа будет определяться площадью $S_{p_2edp_1}$. Различие между работой расширения реального газа и той работой, которая производится при расширении идеального газа, будет определяться площадью $S_{abde} = \Delta$. Мы можем записать, что работа расширения идеального газа $RT \ln p_2/p_1$ отличается от работы расширения реального газа на величину Δ .

Работа расширения реального газа через фугитивность выразится так:

$$A_{\text{реальн}} = RT \ln (f_2/f_1)$$

откуда

$$RT \ln (f_2/f_1) = RT \ln (p_2/p_1) - \Delta$$

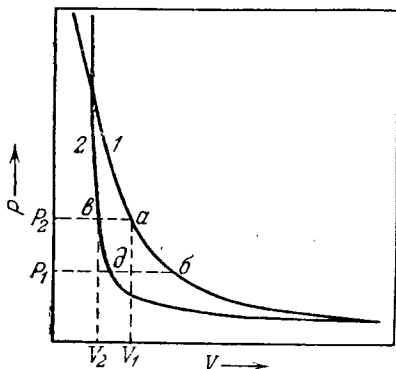
Если нижней границей будет такое малое давление, при котором газ ведет себя как идеальный, то в этих условиях давления p'_1 и фугитивность f'_1 будут равны между собой:

$$RT \ln (f_2/f_1) = RT \ln (f_2/p'_1) = RT \ln (p_2/p'_1) - \Delta$$

и, следовательно,

$$RT \ln f_2 = RT \ln p_2 - \Delta$$

Рис. 1. Зависимость p от V для идеального (1) и реального (2) газов.



При этом можно опустить знаки при f и p и записать, что отношение логарифма фугитивности к давлению (при условии, что за стандартное принято состояние газа при очень низком давлении) будет определяться избыточной работой расширения:

$$\ln (f_2/p_2) = (A_{\text{реальн}} - A_{\text{ид}})/RT = \Delta/RT \quad (I,26)$$

В этом выражении Δ — работа, которую надо произвести для того, чтобы реальный газ поставить в условия идеального газа при постоянном внешнем давлении. Отношение фугитивности к давлению, т. е. коэффициент активности газообразного вещества характеризует работу перевода вещества из реального в идеальное состояние.

Стандартизация активности

В общем случае для растворов за стандартное состояние принимают бесконечно разбавленный раствор, т. е. состояние, при котором концентрация стремится к нулю. При этих условиях концентрация равна активности, а коэффициент активности стремится к единице. Следовательно, условия стандартизации активности можно записать так: при $c \rightarrow 0$, $a = c$ и $\gamma = a/c \rightarrow 1$. Этот прием стандартизации подобен тому, который был рассмотрен для газообразных веществ.

Для раствора брома в четыреххлористом углероде можно найти коэффициент активности брома, приняв за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор брома в четыреххлористом углероде. Но даже в таком растворе запас энергии брома отличается от того, какой он имеет в газообразном состоянии. Однако ничто не мешает принять за единое стандартное состояние брома не бесконечно разбавленный его раствор в данном растворителе, а газообразное состояние брома и определять активность по отношению к этому состоянию. При этом только следует помнить, что коэффициенты активности растворенного вещества, определенные по отношению к бесконечно разбавленному раствору и определенные по отношению к газообразному состоянию (очень разбавленному), — не одно и то же, и сравнивать их нельзя.

Кроме того, при определении коэффициентов активности нужно считаться с тем, что концентрация вещества в растворах может быть выражена в различных единицах: через молярность, моляльность и мольную долю¹. Коэффициенты, определенные по отношению к стандартному раствору с одной и той же концентрацией, но выраженной разными способами, не будут совпадать, и наоборот, равные коэффициенты активности еще не говорят о том, что вещество находится в одинаковом состоянии в сравниваемых растворах, если их концентрация выражена разными способами.

Условимся в дальнейшем концентрацию (в общем случае — c) обозначать буквой M — если она выражена в молярности; буквой m — если выражена в моляльности, и буквой N — если она выражена в мольных долях. Коэффициенты активности (в общем случае γ) условимся соответственно выбранному способу выражения концентрации отмечать индексами: γ_M , γ_m и γ_N .

В соответствии с различными способами выражения концентрации химический потенциал μ вещества в идеальной системе выразится различно:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln M \quad (I,27)$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln m \quad (I,28)$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln N \quad (I,29)$$

Химический потенциал вещества в данной системе при данных условиях не зависит от того, как выражена концентрация; он является величиной постоянной. В связи с этим, в зависимости от того, как выражена концентрация, величины μ_0 будут иметь различные численные значения, хотя во всех случаях рассматриваются идеальные растворы.

Для реального раствора можно записать:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (I,30)$$

¹ Напомним, что под молярностью (M) понимают количество молей вещества в 1000 мл раствора; под моляльностью (m) понимают количество молей вещества, растворенного в 1000 г растворителя; под мольной долей (N) понимают отношение числа молей одного из компонентов раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N_i = n_i / (n_1 + n_2 + \dots + n_i)$$

где n_i — число молей i -го растворенного вещества; $n_1 + n_2 + \dots + n_i$ — сумма молей всех веществ в растворе.

причем и для реального раствора величины μ_0 и коэффициенты активности будут изменяться в зависимости от способа выражения концентрации. Если выражать концентрацию через молярность, то выражение для химического потенциала запишется так:

$$\mu = \mu_{0M} + RT \ln M \gamma_M \quad (I,31)$$

Если концентрацию выразить через моляльность:

$$\mu = \mu_{0m} + RT \ln m \gamma_m \quad (I,32)$$

И, наконец, если концентрацию выразить через мольную долю:

$$\mu = \mu_{0N} + RT \ln N \gamma_N \quad (I,33)$$

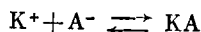
Выражения для коэффициента активности при различных способах выражения концентрации (через молярность, моляльность и мольную долю) запишутся так:

$$\gamma_M = a/M; \quad \gamma_m = a/m; \quad \gamma_N = a/N$$

Эти коэффициенты активности в общем не равны между собой.

Стандартизация коэффициентов активности электролитов

При определении коэффициентов активности электролитов возникают осложнения. Первое осложнение связано с существованием равновесия между ионами и молекулами:



Все свойства растворов зависят от активности как катионов, так и анионов, однако в настоящее время не известно способа (как прямого, так и косвенного) раздельной оценки активности каждого из присутствующих в растворе ионов. В этом и заключается второе осложнение.

Рассмотрим подробнее каждое из этих осложнений. При оценке коэффициентов активности электролитов исходят из предположения, что в растворе совсем нет молекул, а имеются лишь ионы (т. е. не учитывают существование равновесия между ионами и молекулами). Однако экспериментально определенные коэффициенты активности не зависят от того, сделано ли это предположение или нет. С их помощью можно оценить свойства и такого вещества у которого заведомо имеется равновесие между молекулами и ионами, и такого вещества, у которого это равновесие не осуществляется. Например, активность монохлоруксусной кислоты оценивают по активности той части кислоты, которая находится в виде ионов. Таким образом, неполная диссоциация учитывается величинами коэффициентов активности.

Льюис сделал предположение, которое используется им при всех выводах, а именно, что константы диссоциации всех сильных электролитов равны 1, т. е. что произведение активностей анионов и катионов всегда равно активности молекул $a_{K^+} + a_{A^-} = a_{KA}$. Это предположение сомнительно, и, как будет показано в дальнейшем, при выводе уравнений можно обойтись без него.

Если константа диссоциации равна 1, то только часть растворенного вещества находится в виде ионов, другая же часть находится в виде молекул.

В действительности сильный электролит полностью диссоциирован на ионы, т. е. константа диссоциации равна бесконечности.

В связи с тем, что невозможно дать оценку коэффициентов активности отдельных ионов, вводят так называемые средние величины активности или коэффициентов активности катионов и анионов. Средняя активность таких электролитов, как KCl или HCl и других одно-одновалентных электролитов, $a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}$, а средние коэффициенты активности

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (I,34)$$

Для двух-одновалентных электролитов — таких, как H_2SO_4 или $BaCl_2$, образующих два катиона и один анион или два аниона и один катион (а всего три иона), средняя активность будет равна корню кубическому из произведения активностей, взятых в соответствующих степенях. Например, средняя активность ионов $BaCl_2$ будет равна корню кубическому из произведения активности ионов бария на квадрат активности ионов хлора:

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_+ a_-^2}$$

или для H_2SO_4 соответственно

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_+^2 a_-}$$

В общем, средняя активность определяется выражением

$$a_{\pm} = [a_+^{v_+} a_-^{v_-}]^{1/v} \quad (I,35)$$

где v_+ и v_- — соответственно число положительных и отрицательных ионов, образующихся при диссоциации; v — суммарное число ионов, на которое распадается электролит.

В соответствии со средней активностью можно говорить и о среднем коэффициенте активности.

Коэффициент активности катионов определится выражением

$$\gamma_+ = a_+/c_+$$

а коэффициент активности анионов выразится так:

$$\gamma_- = a_-/c_-$$

Концентрация катионов равна концентрации соли, умноженной на число положительных ионов, образующихся при диссоциации, т. е. $c_+ = \nu_+ c$, откуда

$$\gamma_+ = a_+/c_+ = a_+/\nu_+ c$$

Для раствора хлористого бария число катионов $\nu_+ = 1$ и $c_+ = c$, откуда

$$\gamma_+ = a_+/\nu_+ c = a_+/c$$

число анионов $\nu_- = 2$ и $c_- = \nu_- c = 2c$, откуда

$$\gamma_- = a_-/\nu_- c = a_-/2c$$

Соответственно тому, как было записано выражение для средней активности, можно записать выражение для средних коэффициентов активности:

например, для одно-одновалентного электролита $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$ или в общем случае

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (I,36)$$

Подставив в выражение (I,36) значения γ_+ и γ_- , получим:

$$\gamma_{\pm} = [(a_+/c)^{\nu_+} (a_-/c)^{\nu_-}]^{1/\nu} = [a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}]^{1/\nu} / [c^{\nu_+} c^{\nu_-}]^{1/\nu} \times \\ \times [\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}]^{1/\nu} = a_{\pm} / c (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (I,37)$$

Таким образом, средний коэффициент активности равен

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm} / c (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

Во всех разобранных примерах при определении коэффициентов активности за стандартное состояние принимался бесконечно разбавленный раствор данного вещества в данном растворителе. Но возможны и другие способы стандартизации. Так, в качестве стандартного состояния можно выбрать не бесконечно разбавленный раствор данного вещества, а чистое вещество. Это удобно в том случае, когда рассматриваются концентрированные растворы неэлектролитов. Стандартизация активности правильна и удобна для таких растворов, в которых растворенного вещества значительно меньше, чем растворителя. Например, при исследовании разбавленных растворов спирта в воде в качестве стандартного удобно выбрать бесконечно разбавленный раствор спирта в воде. Но для концентрированных растворов в качестве стандарта удобнее выбирать чистый спирт. Таким образом, можно принять, что при $N = 1$, $a \rightarrow N$, $\gamma_N \rightarrow 1$ или что при $N \rightarrow 0$, $a = N$, $\gamma_N \rightarrow 1$.

Условия стандартизации при сравнении активности вещества в разных растворителях

Сравним активности хлористого водорода, растворенного в воде и растворенного в спирте. Обычно стандартным принимают состояние вещества в растворе при $c \rightarrow 0$ в воде и соответственно при $c \rightarrow 0$ в спирте. Допустим, что мы имеем два раствора, в которых коэффициенты активности, отнесенные к своим стандартам, одинаковы. Одинаково ли состояние вещества в этих двух растворах? Нет, так как коэффициенты активности отнесены к разным стандартам: в одном случае к бесконечно разбавленному раствору в воде, а в другом — к бесконечно разбавленному раствору в спирте.

Для того чтобы сравнить состояние хлористого водорода, находящегося в воде и в спирте, необходимо выбрать какой-то единый стандарт для обоих растворов. В качестве такого единого стандарта можно выбрать состояние данного вещества в парах при низком давлении (в вакууме) и сравнивать активности любых растворов хлористого водорода с той активностью хлористого водорода, которую он имеет в парообразном состоянии. Однако это трудно осуществить экспериментально. Поэтому в качестве единого стандарта обычно выбирают водный раствор и сравнивают состояние данного вещества в других растворителях с его состоянием в бесконечно разбавленном водном растворе. Считают, что коэффициент активности данного вещества

равен единице только в бесконечно разбавленном водном растворе. При этом различают три коэффициента активности:

- γ_0 — единый нулевой коэффициент активности;
- γ^* — концентрационный коэффициент активности;
- γ — единый коэффициент активности.

Единые нулевые коэффициенты активности γ_0 характеризуют изменения энергии вещества при его переходе от бесконечно разбавленного раствора в любом растворителе к бесконечно разбавленному водному раствору. Эти коэффициенты не зависят от концентрации, а только от различия в состоянии вещества в бесконечно разбавленном водном и в бесконечно разбавленном неводном растворе и, следовательно, зависят только от взаимодействия ионов с водой и неводным растворителем, например со спиртом. Они зависят от среды, но не от концентрации вещества в растворе.

Коэффициенты активности γ^* характеризуют изменение состояния вещества в данном растворителе в связи с изменением его концентрации от данной до $c \rightarrow 0$. Они являются концентрационными коэффициентами активности.

Коэффициенты активности γ характеризуют изменение состояния вещества как в связи с изменением концентрации, так и в связи с изменением растворителя.

Например, активность раствора HCl в спирте можно рассматривать в сравнении с бесконечно разбавленным раствором в воде или в спирте; в первом случае следует пользоваться коэффициентом активности γ , во втором — коэффициентами активности γ^* .

Химические потенциалы растворенного вещества в воде и в неводном растворителе можно записать так:

$$\mu_{\text{в}} = \mu_{0_{\text{в}}} + RT \ln a_{\text{в}}$$

$$\mu_{\text{нв}} = \mu_{0_{\text{нв}}} + RT \ln a_{\text{нв}}^*$$

В первом выражении активность отнесена к бесконечно разбавленному водному раствору как стандарту, а во втором — к бесконечно разбавленному неводному раствору. Хотя в обоих случаях в качестве стандартных растворов выбраны растворы с нулевой ионной силой, эти стандартные состояния не эквивалентны; если даже численные величины активности $a_{\text{в}}$ и $a_{\text{нв}}^*$ равны между собой, в действительности активности a этого вещества не одинаковы. Соответственно не равны и величины $\mu_{0_{\text{в}}}$ и $\mu_{0_{\text{нв}}}$.

Если воспользоваться единым стандартным состоянием, то химический потенциал вещества в любом растворе может быть выражен уравнением

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

В этом уравнении величина μ_0 постоянна для каждого растворителя. Разница между величинами μ_0 в воде и в неводном растворителе может быть выяснена так. Запишем:

$$\mu_{0_{\text{нв}}} = \mu_{0_{\text{в}}} + \Delta\mu_0 + RT \ln a_{\text{нв}}^* \quad (\text{I}, 38)$$

где $\Delta\mu_0 = \mu_{0_{\text{нв}}} - \mu_{0_{\text{в}}}$ зависит от различия в запасе энергии ионов в двух стандартных состояниях — в неводной среде и в воде.

Величина $\Delta\mu_0$ выразится через единые коэффициенты активности так:

$$\Delta\mu_0 = RT \ln \gamma_0$$

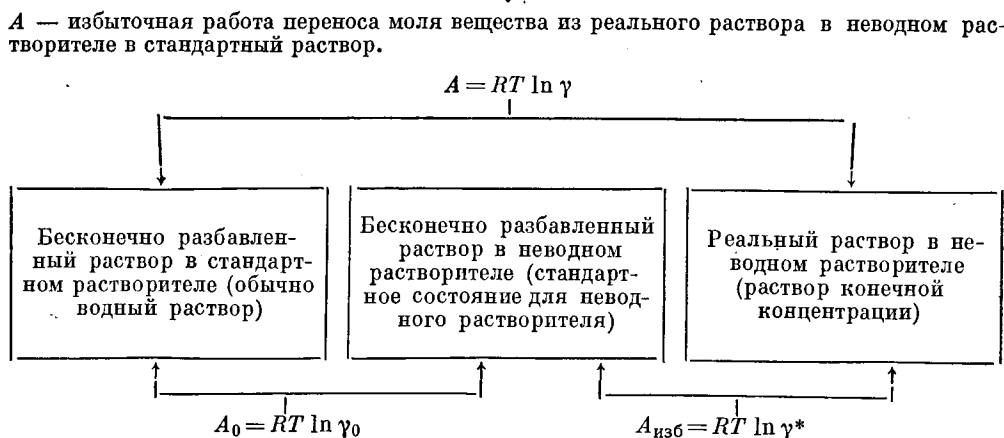
Тогда для неводного раствора можно записать:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \gamma_0 + RT \ln a^* = \mu_0 + RT \ln a^* \gamma_0$$

Таким образом, величина $\ln \gamma_0$ определяется при постоянной температуре разностью нулевых химических потенциалов в неводном растворителе и в воде. Эта разность представляет собой работу переноса вещества из произвольного состояния в стандартное $\mu_{0_{\text{нв}}} - \mu_{0_{\text{в}}} = A_{\text{пер}}$ (соответственно $\mu_{0_{\text{в}}} - \mu_{0_{\text{нв}}} = \Delta G$) и, следовательно, γ_0 определяется работой переноса вещества из бесконечно разбавленного неводного раствора в бесконечно разбавленный водный раствор¹:

$$\gamma_0 = e^{A_{\text{пер}}/RT} \quad (I,39)$$

Соотношение между коэффициентами активности γ , γ_0 и γ^* может быть легко понято из следующей схемы:



A_0 — избыточная работа переноса моля вещества из бесконечно разбавленного раствора в неводном растворителе в стандартный бесконечно разбавленный раствор.

$A_{\text{изб}}$ — избыточная работа переноса моля вещества в неводном растворителе из раствора конечной концентрации в бесконечно разбавленный раствор.

Из схемы следует, что $A = A_0 + A_{\text{изб}}$ и $RT \ln \gamma = RT \ln \gamma_0 + RT \ln \gamma^*$, откуда

$$\gamma = \gamma_0 \gamma^* \quad (I,40)$$

Как уже было сказано ранее, избыточная работа $A_{\text{изб}}$ представляет собой разность работ разведения реального и идеального растворов в неводном растворителе.

¹ Здесь и в дальнейшем принято, что при постоянных температуре и давлении $A = -\Delta G$.

В идеальных растворах $\Delta H = 0$ и $\Delta S = -R \ln N$, а изменение изобарного потенциала $\Delta G = RT \ln N$; поэтому переход вещества из одного идеального раствора в другой с одинаковыми концентрациями не сопровождается работой $RT \ln(N_i/N_i) = 0$. Работа A_0 представляет собой избыточную работу, которой сопровождается перенос вещества, если бесконечно разбавленный раствор в неводном растворителе не идеальный, а стандартный раствор — идеальный.

Общая избыточная работа A представляет сумму этих избыточных работ разбавления и переноса вещества. Если раствор конечной концентрации в неводном растворителе идеальный и идеален стандартный раствор, то $A = 0$.

Однако в качестве единого стандартного раствора выбирается не идеальный раствор данного вещества в любом растворителе, а его водный бесконечно разбавленный раствор. Целесообразность выбора такого стандартного состояния обусловлена наибольшей распространенностью и хорошей изученностью водных растворов.

При выборе в качестве стандартного состояния вещества в бесконечно разбавленном водном растворе A_0 является работой переноса моля вещества из бесконечно разбавленного неводного раствора в бесконечно разбавленный водный раствор. Как правило, водные растворы не являются идеальными. $\Delta H \neq 0$ и $\Delta S \neq -R \ln N$, поэтому перенос вещества даже из идеального неводного раствора сопровождается работой.

Только при переносе вещества из одного водного раствора в другой $A_0 = 0$ и соответственно $\gamma_0 = 1$ и $\gamma = \gamma^*$.

В ряде случаев для характеристики состояния вещества, в том числе и ионов, в различных средах выбирают в качестве стандартного состояния другие состояния вещества. Так, в ряде работ по изучению влияния среды в качестве стандартного состояния выбирают состояние ионов в вакууме. Коэффициенты активности в этом случае отмечают штрихом: γ' и γ'_0 .

Для оценки влияния среды на энергию ионов Бренстед в качестве стандартного состояния ионов выбрал состояние ионов в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью. Эти коэффициенты активности отмечают знаком «бесконечность»: γ_0^∞ .

§ 3. Прямые методы определения коэффициентов активности

Существуют две принципиально отличные группы методов определения коэффициентов активности: 1) прямые методы, основанные на изучении свойств того вещества, активности и коэффициенты активностей которого определяются; 2) косвенные методы определения коэффициентов активности, основанные на изучении свойств растворителя.

К прямым методам относится определение коэффициентов активности: 1) по давлению пара растворенного вещества; 2) по распределению вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами; 3) по распределению вещества между жидкой и поверхностными фазами (адсорбция); 4) по электродвижущей силе цепей без переноса и с переносом.

Определение коэффициентов активности по давлению пара растворенного вещества¹

По закону Генри для идеального раствора

$$p/c = K \quad (I,41)$$

т. е. отношение давления пара к концентрации раствора есть величина постоянная, хотя в общем случае это отношение не остается постоянным. Постоянным является отношение

$$f/a = K_0$$

где f — фугитивность вещества в газообразном состоянии; a — активность его в растворе.

Давление пара растворенного вещества обычно невелико, поэтому чаще всего $f = p$, а так как $a = c\gamma$, то, заменяя в уравнении (I,41) f и a на p и $c\gamma$, получим:

$$p/c\gamma = K_0$$

Для электролитов активность недиссоциированной части вещества равна

$$a = (c_+ \gamma_+)^{\nu_+} (c_- \gamma_-)^{\nu_-} / K_{\text{дис}}$$

Для одно-одновалентного электролита $a = (c_{\pm} \gamma_{\pm})^2 / K_{\text{дис}}$.

Подставляя в выражение для

$$K_0 = p/a \quad (I,42)$$

значение величины $a = (c_{\pm} \gamma_{\pm})^2 / K_{\text{дис}}$, получим $K_0 / K_{\text{дис}} = p / (c_{\pm} \gamma_{\pm})^2$, откуда

$$\sqrt{K_0 / K_{\text{дис}}} = p^{1/2} / c_{\pm} \gamma_{\pm}$$

или

$$K'_0 = p^{1/2} / c_{\pm} \gamma_{\pm} \quad (I,43)$$

Таким образом, различие в числе частиц, на которое распадается растворенное вещество в газообразной фазе и в растворе, приводит к различию в степенях при давлении и концентрации.

Обозначим отношение давления к концентрации константой распределения

$$K' = p^{1/2} / c_{\pm} \quad (I,44)$$

Из сопоставления уравнений (I,43) и (I,44) следует, что

$$K' = p^{1/2} / c_{\pm} = K'_0 \gamma_{\pm}$$

откуда

$$\gamma_{\pm} = K' / K'_0 \quad (I,45)$$

Постоянная величина K отличается от величины K' на коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ (сравни уравнения). Так как коэффициенты активности не известны, то величину K'_0 определяют экстраполяцией величин K' для разных концентраций на $c = 0$, ибо при этом условии $\gamma_{\pm} = 1$.

Практически поступают так: строят график зависимости K' от c , а если речь идет об электролите, то K' от $\sqrt{c}$. Проводят кривую через все точки

¹ При изучении методов определения коэффициентов активности будут рассмотрены водные растворы, для которых $\gamma^* = \gamma$, и поэтому звездочка будет опущена.

и экстраполируют ее на $\sqrt{c} = 0$. Отрезок, отсекаемый на ординате, и будет величиной K'_0 . Затем делят каждое из этих значений K' на K'_0 , получают величину коэффициентов активности $\gamma_{\pm}$. Такая экстраполяция не является частным приемом. Это — единый прием, заключающийся в том, что всегда нахождению коэффициентов активности предшествует нахождение свойств растворов веществ при бесконечном разбавлении. Так как непосредственно определить свойства вещества при бесконечном разбавлении нельзя, то изучают свойства растворов при различных концентрациях и экстраполируют их на нулевую концентрацию. Как правило, для этого нужно изучать разбавленные растворы. Чем более разбавленный раствор, тем ближе K к K_0 . Но следует учитывать и то обстоятельство, что чем более разбавленный раствор, тем больше ошибки эксперимента. Каждый раз приходится по-разному подходить к выбору диапазона концентраций.

Определение коэффициента активности по распределению

К рассмотренному методу принципиально очень близок метод определения коэффициентов активности по распределению вещества между двумя жидкими фазами. Разница состоит только в том, что вместо распределения вещества между газообразной и жидкой фазами теперь происходит распределение вещества между жидкими не смешивающимися фазами. Чаще всего исследуют распределение между неводной и водной фазами. Распределение становится возможным тогда, когда жидкости не смешиваются между собой. Поскольку, однако, принципиально нет несмешивающихся жидкостей и взаимная растворимость часто изменяется — увеличивается под влиянием распределяемого вещества, то этот способ не очень точен. Но в ряде случаев, например в системах четыреххлористый углерод — вода или бензол — вода, взаимная растворимость невелика.

Отношение активностей вещества в неводной фазе к активности в водной фазе

$$a_{\text{нв}}^*/a_{\text{в}} = \text{const} = K_0 = c_{\text{нв}}\gamma_{\text{нв}}^*/c_{\text{в}}\gamma_{\text{в}} \quad (1,46)$$

является величиной постоянной; в отличие от этого обычный коэффициент распределения $K = c_{\text{нв}}/c_{\text{в}}$ не остается постоянным. Константы K и K_0 отличаются множителем, представляющим собой отношение коэффициентов активности $\gamma_{\text{нв}}^*/\gamma_{\text{в}}$.

При одинаковых концентрациях коэффициенты активности неэлектролитов ближе к единице, чем электролитов. В таких растворителях, как бензол, четыреххлористый углерод, многие вещества, например HCl, являются неэлектролитами, поэтому можно принять, что их активность в неводной фазе равна концентрации, и записать:

$$c_{\text{нв}}/c_{\text{в}}\gamma_{\text{в}} = K_0$$

а для бинарных электролитов

$$K'_0 = \sqrt{c_{\text{нв}}}/c_{\pm\text{в}}\gamma_{\pm\text{в}}$$

При этом экспериментально определяют соотношение $c_{\text{нв}}/c_{\text{в}}$ при различных концентрациях.

На основании сказанного ранее следует, что

$$K = K_0\gamma_{\pm} \text{ и } \gamma_{\pm} = K/K_0 \quad (1,47)$$

Для нахождения $\gamma_{\pm}$ обычно строят графики зависимости K от $\sqrt{c}$ и определяют экстраполяцией на $c = 0$ величину K_0 . Зная K_0 , находят коэффициенты активности.

Метод распределения веществ между двумя жидкими фазами имеет преимущество по сравнению с методом определения коэффициентов активности по давлению пара, так как дает возможность более точно определять концентрации в разбавленном растворе. Недостатком этого метода является то, что никогда нельзя быть уверенным в отсутствии смешения любых двух растворителей. Такое смешение, в частности, происходит при увеличении концентрации добавляемого вещества¹.

Определение коэффициентов активности по поверхностным свойствам

Рассмотрим определение коэффициентов активности водного раствора неэлектролита в присутствии электролита, например, определение коэффициентов активности фенола, находящегося в водном солевом растворе, принимая за стандарт ту активность, которую имеет фенол, находящийся в чистой воде.

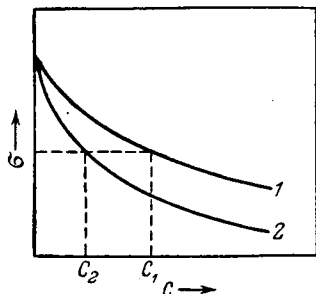


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации раствора:

1 — без соли; 2 — с солью.

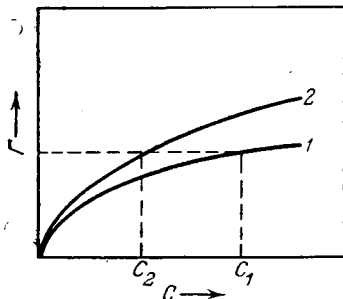


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции от концентрации:

1 — без соли; 2 — с солью.

Влияние добавок солей можно проследить по изменению поверхностных свойств раствора. В принципе, это тот же прием, что и распределение вещества между двумя фазами, так как поверхностный слой можно рассматривать как некоторую самостоятельную фазу. Следовательно, речь идет о распределении вещества между объемной фазой раствора и поверхностной фазой. Метод основан на том, что увеличение количества молекул в поверхностном слое снижает поверхностное натяжение растворов.

Зависимость поверхностного натяжения раствора фенола от концентрации изображена кривой 1 (рис. 2). Зависимость поверхностного натяжения фенола в растворе хлористого натрия изображена на том же рисунке кривой 2. Из рис. 2 следует, что одно и то же поверхностное натяжение в присут-

¹ Применение этих методов подробно описано в книгах Льюиса, Гуггенгейма и Харнеда и Оуэна (см. список литературы).

ствии соли достигается при более низкой концентрации фенола, чем в чистой воде. Следовательно, раствор фенола в растворе хлористого натрия активнее, чем раствор фенола в воде. Повышение активности объясняется тем, что часть воды связывается хлористым натрием и концентрация фенола становится большей.

Если принять, что равному поверхностному натяжению соответствует равная активность фенола, то получим $c_1\gamma_1 = c_2\gamma_2$. Так как коэффициент активности фенола γ_1 в отсутствие соли равен единице, то имеем $c_2\gamma_2 = c_1$, отсюда

$$\gamma_2 = c_1/c_2 \quad (I,48)$$

Влияние добавки солей может быть также оценено по изменению адсорбции, т. е. по распределению веществ между растворами и адсорбционным объемом твердой фазы, и по повышению адсорбции фенола при добавках соли. Этот прием аналогичен определению коэффициентов активности по изменению поверхностного натяжения. На рис. 3 изображена зависимость адсорбции от концентрации фенола в отсутствие хлористого натрия (кривая 1) и в присутствии хлористого натрия (кривая 2).

Основываясь на предположении, что равной адсорбции соответствует равная активность вещества в растворе, имеем:

$$c_1\gamma_1 = c_2\gamma_2$$

Полагая γ_1 в водном растворе равным единице, получим:

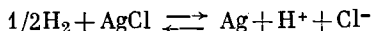
$$c_2\gamma_2 = c_1; \quad \gamma_2 = c_1/c_2 \quad (I,48a)$$

Определение коэффициентов активности на основании электродвижущих сил

Определение коэффициентов активности методом электродвижущих сил — прямой метод, так как потенциалы электродов зависят от активности ионов в растворе. Например, цепь $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$, которую используют для определения коэффициентов активности HCl , содержит один электрод, обратимый к иону водорода, а другой — к иону хлора.

Используемая цепь носит название «цепь без переноса».

Рассмотрим протекающую химическую реакцию



Работа этой реакции может быть записана, как обычно:

$$A = RT \ln K - RT \ln (a_{\text{Ag}} a_{\text{H}^+ + \text{Cl}^-} / p_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{AgCl}})$$

С другой стороны, электрическая работа элемента $A_{\text{эл}} = zFE$. В рассматриваемом случае $z = 1$. Отсюда электродвижущая сила будет равна

$$\begin{aligned} E &= (RT/F) \ln K - (RT/F) \ln (a_{\text{Ag}} a_{\text{H}^+ + \text{Cl}^-} / p_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{AgCl}}) = \\ &= (RT/F) \ln K - (RT/F) \ln (a_{\text{Ag}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{AgCl}}) - (RT/F) \ln a_{\text{H}^+ + \text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (I,49)$$

Так как раствор находится над осадком AgCl и Ag , то активности AgCl и Ag являются величинами постоянными; давление водорода поддерживается

постоянным $p_{H_2} = 760$ мм рт. ст. Когда активности в растворе будут равны единице, величина E будет представлять собой нормальный потенциал E_0 , который равен сумме постоянных величин:

$$F_0 = (RT/F) \ln K - (RT/F) \ln (a_{Ag}/P_{H_2}^{1/2} a_{AgCl}) \quad (I,50)$$

Отсюда

$$E = E_0 - (RT/F) \ln a_{H^+} a_{Cl^-} \quad (I,51)$$

Это выражение часто выводится из предположения, что $K_{дис} = 1$, но сам вывод показывает, что нет необходимости в этом предположении.

Метод электродвижущих сил приложим для определения коэффициентов активности как сильных, так и слабых неполностью диссоциированных электролитов, у которых константы диссоциации могут быть заметно меньше единицы. Кроме того, многими работами показано, что ионы типичных сильных электролитов находятся в равновесии с ионными ассоциатами. Константы этих равновесий могут быть больше или меньше единицы.

Обычно при определении коэффициентов активности электролитов экспериментально измеренные активности относятся ко всей брутто концентрации электролита. При этом неполная диссоциация сказывается в значительном снижении коэффициентов активности ионов таких электролитов. Если отнести экспериментально определенные активности к истинной концентрации ионов, то получаются так называемые «ионные» коэффициенты активности, величина которых не зависит от степени диссоциации. Подробно эти соотношения рассматриваются в гл. IV.

Для определения средних коэффициентов активности запишем выведенное уравнение таким образом:

$$\begin{aligned} E &= E_0 - (RT/F) \ln a_{\pm}^2 = E_0 - (2RT/F) \ln a_{\pm} = E_0 - (2RT/F) \ln c\gamma_{\pm} = \\ &= E_0 - 0,1183 \lg c\gamma_{\pm} = E_0 - 0,1183 \lg c - 0,1183 \lg \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

так как при 25 °C

$$2 \cdot 2,3RT/F = 0,1183$$

Трудности в определении коэффициентов активности заключаются в том, что не известна величина E_0 . Для ее нахождения нужно подобрать условия, при которых величина $\gamma_{\pm}$ была бы равна единице. Совершенно естественно, что чем больше будет разбавлен раствор, тем член $0,1183 \lg \gamma_{\pm}$ будет ближе к нулю.

Практически E_0 определяется так: строится график зависимости величины $E = E_0 - 0,1183 \lg c - 0,1183 \lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{c}$. Путем экстраполяции величины E на $\sqrt{c} = 0$ находят значение E_0 .

После того как найдено значение E_0 , определение $\gamma_{\pm}$ становится достаточно простым:

$$\lg \gamma_{\pm} = (E_0 - E)/0,1183 \quad (I,52)$$

Уравнение выведено для одно-одновалентного электролита.

¹ В ряде случаев лучшие результаты получаются при экстраполяции на нулевую полную силу функции $E = E_0 - 0,1183 \lg c - 0,1183A'\sqrt{c}$.

В общей форме уравнение для зависимости потенциала цепи без переноса имеет вид:

$$E = E_0 - (vRT/zF) \ln c_{\pm} \gamma_{\pm} \quad (I,53)$$

Рассмотрим уравнение для цепи, содержащей в качестве электролита серную кислоту: $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$.

Величина электродвижущей силы этой цепи запишется так:

$$E = E_0 - (RT/2F) \ln a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

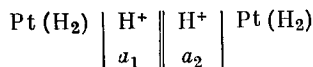
Для нахождения коэффициентов активности по этому уравнению преобразуем произведение $a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}$

$$a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} = (c_+ \gamma_+)^2 c_- \gamma_- = (2c \gamma_+)^2 c \gamma_- = 4c^3 \gamma_+^2 \gamma_-$$

После подстановки получим

$$\begin{aligned} E &= E_0 - (RT/2F) \ln 4c^3 \gamma_+^2 \gamma_- = E_0 - (3RT/2F) \ln c (\gamma_+^2 \gamma_-)^{1/3} 4^{1/3} = \\ &= E_0 - (3RT/2F) \ln c \gamma_{\pm} 4^{1/3} = E_0' - 3/2 (RT/F) \ln c \gamma_{\pm} \end{aligned} \quad (I,54)$$

Цепи с переносом, например



применяются для определения активности и коэффициентов активности отдельных ионов. Особое значение приобрел этот метод в связи с определением активности водородных ионов. Возможности и недостатки этого метода будут подробно рассмотрены в гл. IX в связи с определением рН растворов.

§ 4. Косвенные методы определения коэффициентов активности

Все косвенные методы основаны на связи активности растворенного вещества и растворителя по уравнению Гиббса — Дюгема — Маргулеса — Льюиса $N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$. Рассмотрим вывод этого уравнения.

Полный дифференциал изобарно-изотермического потенциала

$$dG = -S dT + V dp + \sum \mu_i dn_i \quad (I,55)$$

где n_i — число молей i -го компонента.

При постоянных давлении и температуре уравнение примет вид:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (I,56)$$

При равновесии $dG = 0$ и, следовательно

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Интегрируя выражение

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i$$

при постоянных μ_i , т. е. рассматривая накопление фазы постоянного состава, получим выражение

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_i n_i$$

Дифференциал этого выражения по переменным μ и n будет иметь вид:

$$\begin{aligned} dG &= n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = \\ &= \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \end{aligned}$$

При равновесии $dG = 0$ и, следовательно

$$\sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (I,57)$$

Так как, с другой стороны, ранее было установлено, что $\sum \mu_i dn_i = 0$, то, следовательно, и

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (I,58)$$

Это уравнение Гиббса лежит в основе термодинамики растворов и, в частности, косвенных методов определения коэффициентов активности.

Для бинарных систем уравнение (I,58) запишется так:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Разделив все уравнение (I,58) на $\sum n_i$, в частности для бинарных систем на сумму ($n_1 + n_2$), получим выражение, отнесенное не к числу молей, а к мольной доле:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (I,59)$$

Подставив в уравнение (I,59) любое из выражений для величины μ :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln N$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln M$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln m$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

получим следующие выражения для идеальных систем:

$$N_1 d \ln p_1 + N_2 d \ln p_2 = 0 \quad (I,60)$$

$$N_1 d \ln N_1 + N_2 d \ln N_2 = 0 \quad (I,60a)$$

$$N_1 d \ln M_1 + N_2 d \ln M_2 = 0 \quad (I,60б)$$

$$N_1 d \ln m_1 + N_2 d \ln m_2 = 0 \quad (I,60в)$$

или в общем виде:

$$N_1 d \ln c_1 + N_2 d \ln c_2 = 0$$

и для реальных систем:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \quad (I,61)$$

Условимся, что в дальнейшем индекс 2 будет относиться к растворенному веществу, а индекс 1 — к растворителю.

Для трехкомпонентных систем этими косвенными методами нельзя разделить определить активность a_2 и a_3 , можно определить только среднюю активность растворенных компонентов, так как о ней судят по суммарному изменению активности a_1 растворителя. В отличие от этого, прямыми методами во многих случаях можно определить активность одного растворенного компонента в присутствии другого.

Активность любого растворенного вещества в водном растворе может быть определена на основании изменения активности воды. Совершенно ясно, что этот метод непригоден для сравнения активностей вещества в различных растворителях, например в водном и спиртовом растворах.

Для идеального раствора уравнение (I,61) превращается в уравнение (I,60a).

Это уравнение может быть выведено на основании чисто математических соображений. Для двухкомпонентной системы сумма мольных долей $N_1 + N_2 = 1$. При дифференцировании получим $dN_1 + dN_2 = 0$. Разделив и умножив каждый из этих членов на соответствующую мольную долю, получим:

$$N_1 dN_1/N_1 + N_2 dN_2/N_2 = 0$$

Величина $dN_1/N_1 = d \ln N_1$, соответственно $dN_2/N_2 = d \ln N_2$. Откуда $N_1 d \ln N_1 + N_2 d \ln N_2 = 0$.

Если из уравнения (I,61) вычесть уравнение (I,60a), получим:

$$N_1 d \ln (a_1/N_1) + N_2 d \ln (a_2/N_2) = 0 \quad (\text{I,62})$$

Но a_2/N_2 и a_1/N_1 — это коэффициенты активности γ_N . Следовательно

$$N_1 d \ln \gamma_{N_1} + N_2 d \ln \gamma_{N_2} = 0 \quad (\text{I,62a})$$

Из уравнения (I,62a) следует возможность определения коэффициентов активности растворенного вещества по коэффициентам активности растворителя и мольным долям компонентов раствора.

Для того чтобы определить коэффициенты активности растворенного вещества, надо знать состав раствора. Для этого либо готовится раствор с заданной концентрацией, либо приготовленный раствор анализируется обычными химическими приемами.

Определение коэффициентов активности сводится к определению a_1 , так как, зная a_1 , N_1 и N_2 , можно определить a_2 или γ_{N_2} .

Величины a_1 можно установить на основании исследования любых термодинамических свойств растворителя. К таким свойствам относится прежде всего давление пара растворителя. Для идеального раствора давление пара растворителя зависит от его мольной доли, для реального раствора — от активности растворителя в растворе. Можно использовать криоскопический метод, т. е. понижение температуры замерзания растворителя, так как температура, при которой выпадает твердая фаза из раствора, есть свойство, зависящее от активности растворителя в растворе. Может быть применен эбулиоскопический метод, так как температура кипения раствора зависит от активности растворителя в растворе. Можно также использовать осмотическое давление, т. е. любое термодинамическое свойство.

Рассмотрим подробнее определение коэффициентов активности на основании измерения давления пара и измерений температуры замерзания растворов.

Определение коэффициентов активности по давлению пара растворителя

Метод основан на том, что активность растворителя в растворе может быть определена из отношения давления пара раствора и давления пара чистого растворителя. Таким путем чаще всего определяются коэффициенты активности нелетучих веществ; в этом случае давление пара раствора равно парциальному давлению пара растворителя.

Определение давления пара представляет большие трудности. Они тем больше, чем разбавленнее раствор. По мере того как концентрация раствора уменьшается, активность растворителя увеличивается, и p_1 приближается к p_0 . Ошибка будет тем больше, чем ближе эти величины между собой. Поэтому данный метод приложим преимущественно к концентрированным растворам.

Теория метода основывается на уравнении Гиббса — Дюгема — Маргулеса — Льюиса. На основании уравнения (I,62) можно записать:

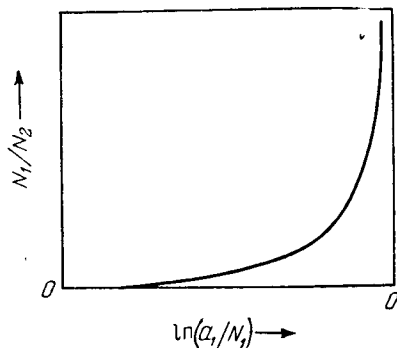


Рис. 4. Определение коэффициентов активности по давлению пара.

$$\int_0^{N_2} d \ln (a_2/N_2) = - \int_0^{N_1} (N_1/N_2) d \ln (a_1/N_1) \quad (\text{I,626})$$

Это уравнение дает возможность определить отношение a_2 к N_2 и, следовательно, коэффициент активности γ_N . Но для определения коэффициентов активности данное выражение следует проинтегрировать, что связано со значительными трудностями. Известно, что $\ln (a_2/N_2) = \ln \gamma_N$ равен интегралу от величины $-(N_1/N_2) d \ln (a_1/N_1)$. При графическом определении этого интеграла откладывают N_1/N_2 как функцию $\ln (a_1/N_1)$. При этом получают кривую, изображенную на рис. 4.

Неудобства такого графического интегрирования возникают потому, что $\ln (a_1/N_1)$ по мере разбавления раствора стремится к нулю, тогда как (N_1/N_2) стремится к бесконечности. В результате получается кривая, которую трудно экстраполировать на $\ln (a_1/N_1) = 0$.

Поэтому применяют математический прием, позволяющий легче экстраполировать давление на нулевую концентрацию и находить коэффициенты активности аналитическим путем. Для этого выражение (I,61) записывают так:

$$d \ln a_2 = - d \ln a_1/r$$

где r — отношение N_2/N_1 , и вводят новую функцию h :

$$h = (\ln a_1/r) + 1 = (N_1 \ln a_1/N_2) + 1 \quad (\text{I,63})$$

При дифференцировании уравнения (I,63) получим:

$$dh = d \ln a_1/r - \ln a_1 dr/r^2 = (d \ln a_1/r) - (\ln a_1/r) (dr/r) = (d \ln a_1/r) - (\ln a_1/r) d \ln r$$

Величина $\ln a_1/r$ представляет собой величину $(h-1)$. Подставляя ее, будем иметь:

$$dh = (d \ln a_1/r) - (h-1) d \ln r$$

Если решить это выражение относительно $d \ln a_1/r$, получим:

$$d \ln a_1/r = dh + h d \ln r - d \ln r$$

Исходя из этого выражения, можно найти, чему равна величина $d \ln a_2 = d \ln a_1/r$, выраженная через функцию h :

$$d \ln (a_2/r) = -dh - h d \ln r$$

Величина h может быть определена из уравнения (I,63), так как r известно из состава раствора, а a_1 — из измерения давления пара.

Интегрированием этой функции можно найти значение $\ln (a_2/r)$

$$\ln (a_2/r) = -h - \int_0^r (h/r) dr \quad (I,64)$$

Обычно перед интегрированием вводят числовые значения величин. Величина $r = N_2/N_1$ представляет собой отношение мольной доли растворенного вещества к мольной доле растворителя или отношение числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя n_2/n_1 , так как $N_1 = n_1/\sum n$ и $N_2 = n_2/\sum n$. Если выражение для коэффициентов активности будет представлено в моляльности, т. е. числом молей на 1000 г растворителя, то для воды r будет представлять отношение числа молей растворенного вещества m к числу молей воды в 1000 г воды, а N_1 будет равно 1000/18, т. е. 55,5, откуда $r = m/55,5$.

Введя эту величину в выражение для h , получим:

$$h = (55,5/m) \ln a_1 + 1$$

соответственно

$$\ln (a_2/m) = 2,3 \lg \gamma_m = -h - \int_0^m (h/m) dm \quad (I,65)$$

Следовательно, для определения величины $\lg \gamma_m$ в соответствии с уравнением (I,65) следует найти h и величину интеграла $\int_0^m (h/m) dm$.

Для нахождения интеграла строят график зависимости $h/m = f(m)$. Для разбавленных растворов решение упрощается. Исследования показали, что для сравнительно разбавленных растворов величина h линейно зависит от m , т. е., что $h = km$. Дифференцируя это выражение, получим:

$$dm = dh/k$$

Подставляя в подынтегральное выражение $dm = dh/k$ и $m = h/k$, получим:

$$\int_0^m h (dm/m) = \int_0^m h (k/h) (dh/k) = \int_0^m dh = h$$

и, следовательно, $\lg \gamma_m = -2h/2,3$.

Изопиестический метод

Одним из методов, основанных на исследовании давления пара, является изопиестический метод, при котором непосредственно само давление пара не определяют. Метод основан на следующем: в замкнутом изолированном пространстве концентрации растворов изменяются так, что давления пара над растворами выравниваются. Например, если поместить в замкнутое пространство раствор хлористого натрия и раствор хлористого бария произвольных концентраций, то концентрации этих растворов будут изменяться до тех пор, пока давление пара над ними не станет одинаковым. Если у раствора NaCl было большее давление пара, то часть растворителя испарится и сконденсируется в растворе BaCl₂. Если теперь проанализировать эти находящиеся между собой в равновесии растворы, можно найти их равновесные концентрации.

У двух растворов, находящихся в равновесии, т. е. обладающих одинаковым давлением пара, активности растворителя равны между собой. Таким образом, для нахождения активности растворителя вместо определения давления пара измеряют концентрацию равновесных растворов обычным аналитическим методом.

Для двух равновесных растворов можно записать:

$$-d \ln a_1 = (N'_2/N'_1) d \ln a'_2; \quad -d \ln a_1 = (N''_2/N''_1) d \ln a''_2 \quad (I,66)$$

В условиях равновесия величины $\ln a_1$ двух растворов равны между собой, следовательно, равны и величины $d \ln a_1$. Тогда можно записать следующее равенство:

$$(N'_2/N'_1) d \ln a'_2 = (N''_2/N''_1) d \ln a''_2 \quad (I,67)$$

в котором индексы один и два штриха относятся к двум растворам.

Отношение мольных долей можно заменить отношением числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя в 1000 г воды, т. е.

$$N_2/N_1 = m/55,5$$

При этом $n'_1 = n''_1 = 55,5$. Окончательно уравнение примет вид:

$$m'_2 d \ln a'_2 = m''_2 d \ln a''_2 \quad (I,67a)$$

Это уравнение показывает, что определение неизвестной активности растворенного вещества может быть произведено по известной активности другого растворенного вещества, раствор которого находится в равновесии с первым.

Отметим индексом R вещество, с известной активностью которого производится сравнение неизвестных активностей других веществ, и запишем уравнение (I,67a) так:

$$m d \ln a = m_R d \ln a_R \quad (I,67b)$$

Преимущество этого метода состоит в том, что он позволяет сделать опыты массовыми, так как в одно и то же пространство можно поместить большое число различных растворов. При этом для определения активности всех растворов достаточно, чтобы была известна активность только в одном растворе.

Простейший изопиестический прибор (рис. 5) представляет собой вакуумный эксикатор, снабженный рядом дополнительных устройств. Внизу помещен моторчик с пропеллером, который создает циркуляцию паров растворителя в эксикаторе. Для того чтобы обеспечить быстрое выравнивание температур, металлическая плита с гнездами для чашек делается массивной. В гнезда вставляются закрытые платиновые (или сделанные из другого материала) чашечки. После установления чашечек эксикатор закрывают массивной крышкой. К крышке пришлифована втулка, вращением которой можно открывать (положение I на рисунке) и закрывать (положение II) крышечки чашек, не открывая эксикатор. Из эксикатора откачивают воздух, затем эксикатор ставят в термостат на двое-трое суток. Обычно за двое суток устанавливается равновесие. Тогда, не открывая крышки эксикатора, закрывают чашки, открывают эксикатор и взвешивают закрытые чашки

определяя таким путем, сколько растворителя осталось в чашках, и затем вычисляют равновесную концентрацию каждого из веществ. Можно определить концентрацию и любым другим аналитическим приемом.

Непосредственно из опыта становятся известными величины m и m_R , кроме того, известна величина γ_{mR} .

Для того чтобы подойти к решению уравнения относительно величины $\lg \gamma_m$, нужно сделать ряд математических преобразований уравнения (I,676)

$$\begin{aligned} & d \ln a = (m_R/m) d \ln m_R \gamma_{mR} \\ \text{или} & d \ln \gamma_m = (m_R/m) d \ln m_R \gamma_{mR} - d \ln m \\ & \quad \quad \quad (I,68) \end{aligned}$$

Для решения уравнения (I,68) к правой его части добавим и вычтем из нее выражение $d \ln m_R \gamma_{mR}$:

$$d \ln \gamma_m = m_R/m d \ln m_R \gamma_{mR} - d \ln m - d \ln m_R \gamma_{mR} + d \ln m_R + d \ln \gamma_{mR}$$

Преобразование дает:

$$d \ln \gamma_m = [(m_R/m) - 1] d \ln m_R \gamma_{mR} + d \ln (m_R/m) + d \ln \gamma_{mR} \quad (I,69)$$

Величину $\ln \gamma_m$ находят, интегрируя полученное выражение в пределах от 0 до m .

Так как в очень разбавленном растворе $\gamma_{m \rightarrow 0} = 1$, то нижний предел интегрирования логарифма γ_m равен нулю. Кроме того, если $\gamma_m = 1$, то в равновесных растворах $m_R = m$ и, следовательно, при нижнем пределе интеграла $m_R/m = 1$.

Таким образом, получим:

$$\ln \gamma_m = \ln \gamma_{mR} + \ln (m_R/m) + \int_0^m [(m_R/m) - 1] d \ln m_R \gamma_{mR}$$

Несколько преобразуем последний интеграл:

$$d \ln m_R \gamma_{mR} = d \ln a_R = da_R/a_R = 2da_R^{1/2}/a_R^{1/2} = 2d\sqrt{a_R}/\sqrt{a_R}$$

тогда

$$\int_0^m [(m_R/m) - 1] d \ln m_R \gamma_{mR} = 2 \int_0^{a_R} [(m_R/m) - 1] (d\sqrt{a_R}/\sqrt{a_R}) \quad (I,70)$$

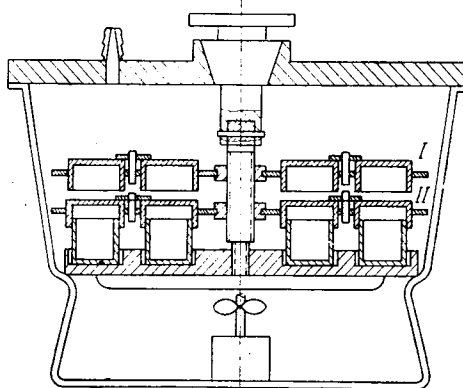


Рис. 5. Прибор для определения коэффициентов активности изопиестическим методом.

Смысл этих преобразований заключается в упрощении интегрирования, так как для сильных электролитов коэффициент активности является функцией от корня квадратного из концентрации или активности и коэффициент активности является линейной функцией от $\sqrt{a_R}$. Это позволяет находить интеграл в таких координатах, в которых график больше всего приближается к прямой линии. Величина интеграла невелика. Дело в том, что отношение m_R/m близко к единице и, следовательно, множитель $[(m_R/m) - 1]$ сравнительно невелик. Главное значение при определении $\ln \gamma_m$ имеют первые два члена уравнения (I,69).

В последнее время изопиестический метод приобретает широкое распространение как массовый метод определения коэффициентов активности. Этим методом определены многие коэффициенты активности в водных растворах. Делаются попытки его применения и к неводным растворам.

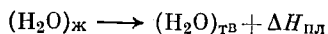
Криоскопический метод определения коэффициентов активности

Криоскопический метод, как и все косвенные методы, основан на уравнении Гиббса — Дюгема — Маргулеса — Льюиса:

$$d \ln a_2 = - (N_1/N_2) d \ln a_1$$

В этом методе активность растворителя определяется по его температуре замерзания.

Процесс превращения жидкой воды $(H_2O)_{ж}$, находящейся в растворе, в твердую воду $(H_2O)_{тв}$ сопровождается выделением некоторого количества тепла:



Температура этого превращения является при постоянном давлении для чистого вещества величиной постоянной. По мере добавления растворенного вещества активность жидкости падает и вместе с тем падает и температура ее превращения из жидкого состояния в твердое.

При равновесии активность вещества в твердой фазе равна его активности в жидкой фазе. Чем ниже температура превращения, тем ниже активность твердой фазы. Твердая фаза воды (лед) находится в равновесии с чистой водой при температуре 0°C . Если лед граничит с раствором, в котором активность растворителя меньше, то равновесие в этом случае наступит при какой-то более низкой температуре. При температуре замерзания чистого растворителя из этого раствора не выпадает твердая фаза: она выпадает при более низкой температуре, соответствующей более низкой активности твердой фазы. Вот почему температура выпадения твердой фазы может быть мерилом активности жидкой воды в растворе.

Следует заметить, что все сказанное действительно лишь тогда, когда из жидкости выпадает твердая фаза, состоящая только из чистого растворителя. При выпадении смешанной твердой фазы температура уже не будет являться мерой активности растворителя в растворе, так как будет зависеть от состава твердой фазы.

Зависимость давления пара растворителя от температуры определяется уравнением Клаузиуса — Клапейрона, которое для процессов сублимации и испарения соответственно запишется:

$$d \ln p_{\text{ТВ}}/dT = \Delta H_{\text{суб}}/RT^2 \quad (\text{I},71)$$

$$d \ln p_{\text{Ж}}/dT = \Delta H_{\text{исп}}/RT^2 \quad (\text{I},71a)$$

Вычитая из уравнения (I,71) уравнение (I,71a), получим:

$$d \ln (p_{\text{ТВ}}/p_{\text{Ж}})/dT = (\Delta H_{\text{суб}} - \Delta H_{\text{исп}})/RT^2 \quad (\text{I},71б)$$

В рассматриваемом случае при равновесии раствора с твердой фазой растворителя давление пара растворителя над раствором равно его давлению пара над твердой фазой, т. е. $p_{\text{ТВ}} = p_{\text{раств}}$, а $p_{\text{Ж}}$ представляет собой давление пара чистого переохлажденного растворителя при температуре выпадения твердой фазы, — температуры замерзания раствора, т. е. $p_{\text{Ж}} = p_0$. Следовательно, $p_{\text{ТВ}}/p_{\text{Ж}} = p_{\text{раств}}/p_0$. По закону Рауля отношение давления пара растворителя над раствором к давлению пара чистого растворителя равно его активности $p_{\text{ТВ}}/p_{\text{Ж}} = a_1$, откуда уравнение (II, 71б) запишется:

$$d \ln a_1/dT = \Delta H_{\text{пл}}/RT^2 \quad (\text{I},72)$$

где $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{суб}} - \Delta H_{\text{исп}}$ — теплота плавления растворителя.

Это — основное уравнение, связывающее тепловой эффект плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ (в дальнейшем ΔH) с зависимостью активности растворителя от температуры.

Температура замерзания растворителя в растворе T может быть представлена как температура замерзания чистого растворителя минус понижение температуры замерзания $T = T_0 - \theta$, соответственно $-dT = d\theta$. Тогда можно записать:

$$d \ln a_1 = \Delta H [-d\theta/R(T_0 - \theta)^2]$$

Теперь преобразуем выражение $1/(T_0 - \theta)^2$, разложив в ряд

$$1/(T_0 - \theta)^2 = 1/T_0^2 + 2\theta/T_0^3 + \dots$$

и, ограничиваясь двумя первыми членами ряда, будем иметь:

$$1/(T_0 - \theta)^2 = (1/T_0^2) [1 + (2\theta/T_0)]$$

Следовательно

$$d \ln a_1 = (-\Delta H d\theta/RT_0^2) [1 + (2\theta/T_0)] \quad (\text{I},73)$$

Величина $2\theta/T_0$ всегда является малой по сравнению с единицей. Например, температура замерзания для воды понижается на 1,86 °C на каждый моль растворенного вещества в 1000 г растворителя, следовательно, величина $2\theta/T_0$ невелика. Даже в очень концентрированных растворах эта величина не может быть больше 0,03.

Наша цель состоит в нахождении активности растворенного вещества a_2 . Для этого воспользуемся уравнением Дюгема — Маргулеса

$$d \ln a_2 = (-N_1/N_2) d \ln a_1 = N_1/N_2 \cdot \Delta H d\theta/RT_0^2 (1 + 2\theta/T_0)$$

Упростим это выражение. Можно записать, как и раньше, $n_1 = 55,5$, а $n_2 = m$. Тогда выражение примет вид:

$$d \ln a_2 = (55,5 \Delta H / m R T_0^2) d\theta [1 + (2\theta / T_0)] \quad (I,74)$$

Напомним, что $R T_0^2 / 55,5 \Delta H = E_g$ представляет собой криоскопическую постоянную. Тогда получим:

$$d \ln a_2 = (d\theta / m E_g) [1 + (2\theta / T_0)] = d\theta / E_g m + 2\theta d\theta / m E_g T_0 \quad (I,75)$$

Если учесть изменение теплового эффекта с температурой $\Delta H = \Delta H_0 - \Delta C_p \theta$, то получим, пренебрегая членом, содержащим $1/T_0^3$, выражение

$$d \ln a_2 = (d\theta / E_g m) + (2/E_g T_0 - 55,5 \Delta C_p / R T_0^2) (\theta d\theta / m) \quad (I,76)$$

Подставляя $E_g = 1,86$, $T_0 = 273$ К и $\Delta C_p = -9$, находим численное значение коэффициента $(2/E_g T_0 - 55,5 \Delta C_p / R T_0^2)$ равным 0,00057. Отсюда уравнение (I,76) можно записать так:

$$d \ln a_2 = d\theta / m E_g + 0,00057 \theta d\theta / m \quad (I,76a)$$

Для электролитов это уравнение приобретает такой вид:

$$d \ln a_2 = d\theta / m E_g + 0,00057 \theta d\theta / \nu m \quad (I,77)$$

где ν — число ионов, на которые распадается данный электролит

Интегрирование уравнения (I,76) представляет большие трудности, поэтому для нахождения коэффициентов активности, как и при определении их давления пара, вводят некоторую новую функцию j :

$$1 - j = \theta / \nu m E_g \text{ или } j = 1 - (\theta / \nu m E_g) \quad (I,78)$$

Величину j вводят потому, что она наиболее чувствительна к отклонению свойств раствора от идеальных. Для идеального раствора величина j равна нулю, так как для этих растворов $\theta / \nu m E_g = 1$, а поскольку $\nu m E_g = \theta_{\text{теор}}$, то $j = (\theta_{\text{теор}} - \theta_{\text{экс}}) / \theta_{\text{теор}}$ является мерой относительного отклонения свойства реального раствора от свойств идеального раствора.

Уравнение (I,76) решают аналогично уравнению (I,61).

Дифференцируя выражение (I,78), получим:

$$(d\theta / \nu m E_g) - (\theta / \nu E_g) (dm / m^2) = -dj$$

Преобразуем его:

$$(d\theta / \nu m E_g) - (\theta / \nu E_g m) d \ln m = -dj$$

Так как величина

$$\theta / \nu m E_g = 1 - j$$

получим

$$(d\theta / \nu m E_g) - (1 - j) d \ln m = -dj \quad (I,79)$$

Решая выражение в отношении первого члена, получим:

$$d\theta / \nu m E_g = (1 - j) d \ln m - dj$$

Выражение $d\theta / \nu m E_g$ в первом приближении есть искомая величина $d \ln a_2$. Следовательно

$$d \ln a_2 = (1 - j) d \ln m - dj$$

Раскрывая скобки, получим:

$$d \ln a_2 = d \ln m - j d \ln m - dj$$

Перенеся $d \ln m$ в левую часть равенства, получим:

$$d \ln a_2 - d \ln m = d \ln \gamma_m = -j d \ln m - dj$$

Так как $a_2/m = \gamma_m$, то полное выражение (см. уравнение I,76a) для $\ln \gamma_m$ будет иметь следующий вид:

$$d \ln \gamma_m = -dj - j d \ln m + 0,00057 (\theta d\theta / \nu m) \quad (I,80)$$

Для того чтобы найти величины $\ln \gamma_m$, проинтегрируем это выражение в пределах от 0 до m . Тогда получим:

$$\ln \gamma_m = -j - \int_0^m j d \ln m + 0,00057 \int_0^{\theta} (\theta d\theta / \nu m) \quad (I,81)$$

Величина j определяется непосредственно из экспериментальных данных по уравнению (I,78).

Для решения второго члена нужно знать зависимость величины j от $\ln m$ или величины j/m от m . Для этого строят график зависимости j от $\ln m$ (рис. 6).

Последний член уравнения (I,81) решают также графически; для этого строят график зависимости θ/m от θ .

Сумма найденных трех членов дает величину $\ln \gamma_m$.

Кроме этого приема, есть упрощенные методы решения интеграла, основанные на зависимости между j и m , установленной эмпирически:

$$j = \beta m^\alpha \quad (I,82)$$

Значение величин α и β определяют, исходя из уравнения

$$\ln j = \ln \beta + \alpha \ln m$$

по графику зависимости $\ln j$ от $\ln m$. Отрезок на оси ординат будет представлять $\ln \beta$, а тангенс угла наклона прямой равен величине α .

Исходя из этого выражения для j , будем иметь:

$$d \ln \gamma_m = -\beta m^\alpha d \ln m - d(\beta m^\alpha) = \beta m^{\alpha-1} dm - \beta d m^\alpha$$

Интеграл от этого выражения будет равен:

$$\ln \gamma_m = (-\beta/\alpha) m^\alpha - \beta m^\alpha = -[(\beta/\alpha) + \beta] m^\alpha \quad (I,83)$$

Третьим членом в уравнении (I,81) для $\ln \gamma_m$ пренебрегаем, потому что поправка, даваемая этим членом, меньше точности метода.

Экспериментально было установлено, что для разбавленных растворов во многих случаях $\alpha = 1/2$ и $\ln \gamma_m = -3j$.

Подобным же путем определяют коэффициенты активности по эбулиоскопическим данным, т. е. по повышению температуры кипения растворов.

В монографии Харнеда и Оуэна подробно рассмотрены уравнения для определения коэффициентов активности по эбулиоскопическим данным. Эбулиоскопическим приемом определения коэффициентов активности пользуются реже, чем криоскопическим. Это объясняется тем, что экспериментально определить температуру замерзания легче, чем температуру кипения, так как температура кипения зависит в очень большой степени от давления. Однако если для определения повышения температуры кипения пользоваться

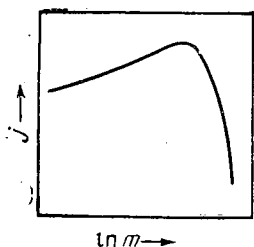


Рис. 6. Графическое нахождение интеграла:

$$\int_0^m j d \ln m.$$

методом польского ученого Свентославского, то получаются достаточно хорошие результаты. Этот метод основан на непосредственном сравнении температуры кипения растворов и чистой жидкости. Недостаток обоих методов состоит в том, что коэффициенты активности определяются непосредственно только для температур замерзания или кипения растворов. Измерение коэффициентов активности производится не при постоянной температуре, а при переменных температурах, так как величина θ является функцией от концентрации. Однако изменение температуры невелико, и это не сильно сказывается на зависимости $\ln \gamma$ от m .

Для того чтобы перейти от коэффициентов активности, определенных криоскопическим или

эбулиоскопическим путем при температуре замерзания или кипения, к коэффициентам активности при заданной температуре, например 25 °С, приходится производить очень громоздкие расчеты.

§ 5. Зависимость коэффициентов активности от температуры

Изменение изобарного потенциала при изотермическом переносе вещества из раствора с активностью a' в раствор с активностью a определяется выражением

$$\Delta G = RT \ln (a/a')$$

Этот процесс сопровождается тепловым эффектом разбавления, который равен изменению энтальпии ΔH , определяющемуся разностью избыточных парциально-мольных энтальпий соответствующих компонентов раствора при активности a — $\bar{L}$ и при активности a' — $\bar{L}'$.

Из уравнения Гельмгольца — Гиббса следует

$$d(\Delta G/T)/dT = -\Delta H/T^2 = -(\bar{L} - \bar{L}')/T^2 \quad (I.84)$$

Подставляя значения ΔG в последнее выражение, получим:

$$d \ln (a/a')/dT = -(\bar{L} - \bar{L}')/RT^2 \quad (I.85)$$

Если принять состояние компонентов раствора с активностью a' за стандартное состояние, то в этом случае $a' = 1$. В стандартном состоянии при бес-

конечном разбавлении $L' = L_0 = 0$ как для растворенного вещества, так и для растворителя. При этих условиях уравнение (I,85) примет вид:

$$d \ln a / dT = -\bar{L} / RT^2 \quad (I,85a)$$

где $\bar{L}$ — парциальная мольная энтальпия одного из компонентов раствора с активностью a .

Уравнение (I,85) пригодно для нахождения зависимости активности любого компонента раствора от температуры как растворенного вещества, так и растворителя.

Величина изменения активности растворителя a_1 при изменении температуры от T' до T'' , необходимая для пересчетов коэффициентов активности, получится при интегрировании уравнения (I,85a):

$$\ln a_1'' - \ln a_1' = x = -(1/R) \int_{T'}^{T''} (\bar{L}_1 / T^2) dT \quad (I,86)$$

где $\bar{L}_1$ — избыточная парциальная мольная энтальпия растворителя.

Одним из пределов интегрирования будет та температура, при которой раствор замерзает. Это температура $T' = T_0 - \theta$. Температура этого предела не остается постоянной, она изменяется с изменением θ , а температура второго предела интегрирования T'' — величина постоянная. В частном случае T'' равно $25 + 273 = 298$ K.

При подсчетах коэффициентов активности следует от активности растворителя перейти к активности растворенного вещества, пользуясь уравнением (I,61), а вместо мольной доли подставить число молей. Тогда для температуры T' получим выражение

$$d \ln a_2' = -(55,5/m) d \ln a_1'$$

и для температуры T'' соответственно выражение

$$d \ln a_2'' = -(55,5/m) d \ln a_1''$$

Теперь выразим величину $d \ln a_1'$ с помощью ранее выведенного уравнения (I,86):

$$\ln a_1'' = \ln a_1' + x$$

Тогда получим:

$$d \ln a_2'' = -(55,5/m) d \ln a_1' - (55,5/m) dx$$

Как следует из ранее изложенного

$$-(55,5/m) d \ln a_1' = d \ln a_2'$$

Откуда

$$d \ln a_2'' = d \ln a_2' - (55,5/m) dx \quad (I,87)$$

Для решения вычтем из обеих частей равенства $d \ln m$:

$$d \ln \gamma'' = d \ln \gamma' - (55,5/m) dx$$

где в соответствии с уравнением (I,86)

$$x = -(1/R) \int_{T'}^{T''} (\bar{L}_1 / T^2) dT$$

Интегрирование в пределах от 0 до m приводит к выражению:

$$\ln \gamma'' = \ln \gamma' - 55,5 \int_0^m (dx/m) \quad (I,88)$$

так как при $m = 0$ величины $\ln \gamma = 0$ и $x = 0$.

Чтобы решить уравнение (I,88) нужно знать величины x при различных m .

Величина $\bar{L}_1$ зависит от концентрации. Для растворов солей при малой концентрации тепловой эффект разбавления обычно бывает отрицательным, а при высокой концентрации — положительным. Зависимость $\bar{L}_1$ от концентрации довольно сложна. Тепловой эффект разбавления суммирует все эффекты — и электростатического взаимодействия, и ионной ассоциации, и изменения степени гидратации. При подсчетах в простейших случаях принимают, что $\bar{L}_1$ не зависит от температуры. Тогда интегрирование выражения для x не вызовет затруднений:

$$x = -(\bar{L}_1/R) [(T'' - T')/T'T'] \quad (I,89)$$

Однако величина $\bar{L}_1$ изменяется с изменением температуры, как и всякий другой тепловой эффект. Зависимость $(\bar{C}_{p_1} - C_{0_1})$ от температуры определяется по формуле Кирхгофа:

$$\bar{L}_1 = \bar{L}_{0_1} + (\bar{C}_{p_1} - C_{0_1}) (T'' - T') \quad (I,90)$$

В этом уравнении $(\bar{C}_{p_1} - C_{0_1})$ — разность парциально-мольной теплоемкости растворителя и теплоемкости чистого растворителя. Для того чтобы найти x более точно, следует в уравнение (I,89) вместо $\bar{L}_1$ подставить выражения Кирхгофа (I,90). Тогда получим следующее выражение для x :

$$x = -\bar{L}_{0_1} \frac{T'' - T'}{RT''T'} + \frac{(\bar{C}_{p_1} - C_{0_1})}{R} \cdot \frac{(T'' - T')^2}{T'T''} \quad (I,91)$$

Определив значение x при разных m , находят графическим путем значения интеграла $\int_0^m (dx/m)$ в уравнении (I,88), строя график зависимости $1/m$ от x (рис. 7).

Таким образом, чтобы найти коэффициент активности при любой заданной температуре, кроме криоскопических данных необходимо знать теплоты разбавления ($\bar{L}$) растворов при разных концентрациях и теплоемкости растворов при разных концентрациях. Получение дополнительных данных требует значительно большей затраты труда и времени, чем это необходимо для измерения самих криоскопических и эбулиоскопических величин. Это нужно иметь в виду при выборе методов определения коэффициентов активности.

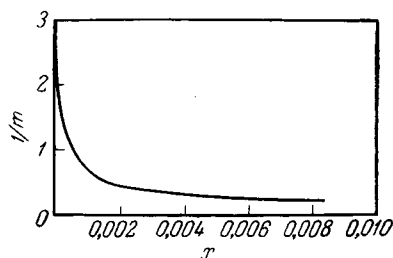


Рис. 7. Графический метод нахождения интеграла $\int_0^m dx/m$.

§ 6. Соотношение между коэффициентами активности γ_M , γ_m и γ_N

Величина химического потенциала вещества не должна зависеть от способа выражения концентрации, т. е.

$$\mu = \mu_{0N} + RT \ln N \gamma_N = \mu_{0m} + RT \ln m \gamma_m = \mu_{0M} + RT \ln M \gamma_M$$

Естественно, что в этих выражениях N , m и M не равны между собой. Следовательно, не равны величины γ_N , γ_m и γ_M и не равны между собой величины μ_0 . Связь между ними устанавливается следующим путем. Для очень разбавленных растворов $\gamma_N = \gamma_M = \gamma_m = 1$. Для этого частного случая можно записать:

$$\mu_{0N} + RT \ln N = \mu_{0m} + RT \ln m = \mu_{0M} + RT \ln M$$

Установим в этом предельном случае зависимость между μ_{0N} , μ_{0m} и μ_{0M} . Для этого вычтем из каждого члена равенства величину $RT \ln N$:

$$\mu_{0N} = \mu_{0m} + RT \ln (m/N) = \mu_{0M} + RT \ln (M/N)$$

Из уравнения следует, что величина μ_{0m} отличается от величины μ_{0N} настолько, насколько m отличается от N . Величина

$$N = m/[m + (1000/MB)] \approx m MB/1000$$

где MB — молекулярная масса.

Так как в разбавленном растворе $m \ll 1000/MB$, то

$$m/N = 1000/MB$$

Подставив это отношение в исходное уравнение, получим искомую связь:

$$\mu_{0N} = \mu_{0m} + RT \ln (1000/MB) \quad (I,92)$$

и для электролитов соответственно

$$\mu_{0N} = \mu_{0m} + \nu RT \ln (1000/MB) \quad (I,92a)$$

Теперь рассмотрим, как связаны между собой $\gamma_{m\pm}$ и $\gamma_{N\pm}$. Для электролитов можно записать:

$$\mu_{0N} + RT \nu \ln \gamma_{N\pm} N_{\pm} = \mu_{0m} + RT \nu \ln m_{\pm} \gamma_{m\pm}$$

Заменяя величину μ_{0m} через μ_{0N} , получим:

$$\mu_{0N} + \nu RT \ln \gamma_{N\pm} N_{\pm} = \mu_{0N} - RT \nu \ln (1000/MB) + RT \nu \ln m_{\pm} \gamma_{m\pm}$$

Величина μ_{0N} сократится, и мы получим нужное выражение для связи величины γ_N с величиной γ_M .

Решим уравнение относительно $\ln \gamma_N$ и сократим на νRT :

$$\ln \gamma_{N\pm} = \ln (MB m_{\pm}/1000 N_{\pm}) + \ln \gamma_{m\pm}$$

Так как рассматривается раствор конечной концентрации, то теперь уже нельзя пренебрегать величиной m по сравнению с величиной N . Заменяем $N_{\pm}$ выражением

$$N_{\pm} = m_{\pm} / [vm + (1000/MB)]$$

Тогда

$$\ln \gamma_{N_{\pm}} = \ln \gamma_{m_{\pm}} + \ln \frac{MB m_{\pm}}{1000m_{\pm} / [vm + (1000/MB)]}$$

или

$$\ln \gamma_{N_{\pm}} = \ln \gamma_{m_{\pm}} + \ln (MB/1000) [vm + (1000/MB)]$$

Отсюда можно записать окончательно:

$$\ln \gamma_{N_{\pm}} = \ln \gamma_{m_{\pm}} + \ln [1 + (vm MB/1000)] \quad (I,93)$$

Для неэлектролитов $v = 1$ и, следовательно

$$\ln \gamma_N = \ln \gamma_m + \ln [1 + (m MB/1000)] \quad (I,93a)$$

Перейдя к десятичным логарифмам, получим:

$$\lg \gamma_N = \lg \gamma_m + \lg [1 + (m MB/1000)] \quad (I,93б)$$

Уравнения (I,93a) и (I,93б) позволяют количественно оценить, как отличаются друг от друга величины γ_N и γ_m при разных концентрациях.

Для одномолярного раствора одно-одновалентного электролита $m_{\pm} = m$; $MB/1000$ для воды равно $18/1000 = 0,018$ и $1 + (2mMB/1000) = 1,036$; $\gamma_N = \gamma_m \cdot 1,036$, т. е. для нормального раствора различие будет порядка 4%. Если же в качестве растворителя использовался бутиловый спирт, для которого $MB = 76$, $MB/1000 = 76/1000$ и множитель $1 + (2mMB/1000) = 1,152$, различие составит 15%. Таким образом, по мере того как молекулярный вес растворителя растет, различия между γ_N и γ_m будут увеличиваться.

Соотношение между γ_N и γ_M , γ_m и γ_M несколько сложнее:

$$\ln \gamma_{N_{\pm}} = \ln \gamma_{M_{\pm}} + \ln \left[\frac{d}{d_0} + \frac{M(vMB - MB_2)}{1000d_0} \right] \quad (I,94)$$

$$\ln \gamma_{m_{\pm}} = \ln \gamma_{M_{\pm}} + \ln \left(\frac{d}{d_0} - \frac{M \cdot MB_2}{1000d_0} \right) \quad (I,95)$$

где d — плотность раствора; d_0 — плотность чистого растворителя; M — молярная концентрация; MB_2 — молекулярная масса растворенного вещества; MB — молекулярная масса растворителя.

Так как молярность — это объемная концентрация, а остальные концентрации — весовые, в уравнении (I,94) и (I,95) входят плотности, являющиеся мерой перехода от объемных концентраций к концентрациям весовым.

§ 7. Связь коэффициентов активности с осмотическими коэффициентами

С помощью коэффициентов активности можно определить степень отклонения свойств вещества в реальном растворе от свойств в идеальном растворе.

Кроме коэффициентов активности применяют и другие приемы для оценки отклонения системы от идеального состояния. Очень часто такая оценка производится с помощью осмотических коэффициентов Φ , величины которых связаны с коэффициентами Вант-Гоффа: $i = \nu\Phi$.

Установим связь между осмотическими коэффициентами и коэффициентами активности.

Химический потенциал вещества, например растворителя, равен $\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln a = \mu_{01} + RT \ln N\gamma_N$.

Рассмотрим физический смысл разности между μ_1 и μ_{01} . μ — это химический потенциал вещества при данной концентрации; μ_{01} — химический потенциал вещества при условии, когда активность равна единице. Следовательно, $(\mu_1 - \mu_{01})$ — разность химических потенциалов одного моля растворенного вещества, находящегося в произвольных условиях и в стандартных условиях. Эта разность представляет работу переноса одного моля вещества из произвольных условий в стандартные — идеальные. Например, для первого компонента смеси, для растворителя

$$\mu_1 - \mu_{01} = A = RT \ln \gamma_{N_1} N_1 = RT \ln a_1 \quad (1.96)$$

Соответственно для второго компонента

$$\mu_2 - \mu_{02} = RT \ln \gamma_{N_2} N_2$$

Эту же работу можно выразить иначе.

Химический потенциал компонента в идеальной системе выразится уравнением

$$\mu = \mu_0 + RT \ln N$$

Известно, что это уравнение для реальных растворов неприменимо. Для реальных систем его следует исправить, введя в качестве множителя к концентрации N коэффициент γ_N . Соотношение между μ и μ_0 для реального раствора можно получить и путем изменения функциональной зависимости между химическим потенциалом и концентрацией $\mu_1 - \mu_0 = gRT \ln N$. В данном случае изменяется не аргумент N (т. е. замена его на a), как раньше а вид функции. Величина работы теперь выразится так:

$$A = \mu_1 - \mu_{01} = gRT \ln N_1 \quad (1.97)$$

В этом выражении g является теоретическим осмотическим коэффициентом.

Таким образом, мы выразили отклонение реальной системы от идеальной с помощью коэффициентов γ_N или g . Между ними имеется определенная связь; зная значение g , можно найти γ_N , и наоборот.

Речь идет о способах выражения этих отклонений, а не о их сущности и их причинах. И тот и другой способ выражения отклонений должен показывать отклонения реальной системы от идеального состояния.

Установим связь между ними. В уравнение (1.97) входит логарифм мольной доли растворителя $\ln N_1$. Мольную долю N_1 можно представить величиной $(1 - N_2)$, где N_2 — мольная доля растворенных веществ.

В разбавленном растворе N_2 мала по сравнению с единицей.

В этом случае, если ограничиться первым членом разложения в ряд, получим:

$$\ln N_1 = \ln (1 - N_2) \approx -N_2$$

Выразим N_2 через моляльность растворенных веществ $\sum m_i$

$$N_2 = \sum m_i = [\sum m_i + (1000/MB)]$$

Если $\sum m_i$ мала в сравнении с $1000/MB$, можно записать, что

$$N_2 = \sum m_i MB/1000$$

Таким образом, для разбавленного раствора

$$\ln N_1 = -\sum m_i MB/1000$$

Пользуясь этим выражением, можно представить работу $A = \mu_1 - \mu_0$ для идеального раствора в следующем виде:

$$A = \mu_1 - \mu_0 = -RT \sum m_i MB/1000 \quad (1.97a)$$

Для реального раствора это уравнение уже недостаточно. Для не слишком концентрированных растворов справедливым будет уравнение

$$\mu_1 - \mu_0 = A = -\Phi RT \sum m_i MB/1000 \quad (1.97b)$$

В этом уравнении Φ — практический осмотический коэффициент, применение которого возможно только к разбавленным растворам, у которых $N_2 \ll 1$.

Этот коэффициент отличается от g — теоретического осмотического коэффициента.

Как мы видели, $\sum m_i MB/1000 = N_2$ для разбавленного раствора. Следовательно

$$A = -\Phi N_2 RT$$

Для идеального раствора $\Phi = 1$, и последнее уравнение запишется $A = -N_2 RT$. Это уравнение подобно уравнению для идеального газа. Действительно, $A = -\pi \Delta V$, где π — осмотическое давление, ΔV — объем одного моля растворителя, перенесенного через полупроницаемую перегородку от концентрированного раствора к разбавленному. Отсюда

$$\pi \Delta V = N_2 RT$$

Так как в разбавленном растворе $N_2 = n/n_p$ (где n — число молей растворенного вещества, а n_p — число молей растворителя), получим:

$$\pi = nRT/n_p \Delta V$$

Произведение $n_p \Delta V$ равно объему раствора в целом, следовательно, $\pi = nRT/V = cRT$, т. е. к разбавленным идеальным растворам применимы газовые законы. Практический осмотический коэффициент является поправкой к газовому закону $\pi = \Phi cRT$.

Этот коэффициент связан с коэффициентом Вант-Гоффа i , который он ввел в уравнение, выражающее осмотическое давление растворов электролитов $\pi = icRT$. Уравнение для осмотического давления электролитов, выраженное через Φ , имеет вид $\pi = \nu \Phi cRT$, откуда

$$i = \nu \Phi \text{ и } \Phi = i/\nu$$

Таким образом, Φ относится к данному виду ионов, а i — ко всем ионам, образующимся из электролита.

Для бинарного электролита Φ стремится к единице, а i стремится к двум.

Нужно, однако, иметь в виду, что это уравнение неприменимо к концентрированным идеальным растворам даже в тех случаях, когда Φ равно единице, так как $A = RT \ln N_1$. И только для идеальных, очень разбавленных, растворов, у которых $\ln N_1 = -N_2$, уравнение приобретает вид газового закона.

Стало быть, все выводы, которые делаются из аналогии Вант-Гоффа между растворами и газами, справедливы только для предельных, очень разбавленных растворов. Это обстоятельство следует особо подчеркнуть потому, что часто отличают растворы реальные от идеальных на основании применимости газового закона.

Соотношение между осмотическим коэффициентом g и практическим коэффициентом Φ определяется получающимся из уравнений (I,97) и (I,976) выражением

$$-\Phi \sum m_i MB/1000 = g \ln N_1$$

откуда

$$\Phi = - \frac{g \ln N_1}{(\sum m_i MB/1000)}$$

Подставив вместо N_1 выражение $1 - (\sum m_i MB/1000)$, разложив логарифм в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получим для сравнительно разбавленных растворов:

$$\Phi = g [1 - 1/2 (\sum m_i MB/1000)]$$

Теперь вернемся к основному вопросу о связи коэффициентов активности и осмотических коэффициентов. Из уравнений (I,96) и (I,976) следует:

$$RT \ln a_1 = -\Phi \sum m_i MB RT/1000$$

откуда

$$\ln a_1 = -\Phi \sum m_i MB/1000$$

Наша задача — найти связь между γ_{m_2} и Φ (γ_{m_2} относится к растворенному веществу).

Для того чтобы перейти от логарифма a_1 к логарифму a_2 , нужно воспользоваться уравнением Дюгема — Маргулеса, которое можно записать, учитывая, что для раствора одного электролита $\sum m_i = \nu m$, так

$$1000/MB_1 d \ln a_1 + \nu m d \ln \gamma_{m \pm} = 0$$

Подставляя

$$d \ln a_1 = -d (\Phi \nu m MB_1/1000)$$

получим:

$$-(1000/MB_1) d (\Phi \nu m MB_1/1000) + \nu m d \ln \gamma_{m \pm} = 0$$

Так как $MB/1000$ — величина постоянная, то

$$-d (\nu m \Phi) + \nu m d \ln \gamma_{m \pm} = 0$$

Отсюда, сокращая на ν , получим:

$$-d(m\Phi) + m d \ln m + m d \ln \gamma_m = -d(m\Phi) + dm + m d \ln \gamma_m = 0$$

Объединив первые два члена, будем иметь:

$$d[m(1-\Phi)] + m d \ln \gamma_m = 0$$

При интегрировании этого выражения получим:

$$-m(1-\Phi) = \int_0^m m d \ln \gamma_m \quad \text{или}$$

$$\Phi = 1 + (1/m) \int_0^m m d \ln \gamma_m \quad (I.98)$$

Для раствора одного электролита это выражение запишется так:

$$\Phi = 1 + (1/m) \int_0^m m d \ln \gamma_{m\pm} \quad (I.98a)$$

в общем виде

$$\Phi = 1 + (1/\sum m_i) \int_0^{\sum m_i} \sum m_i d \ln \gamma_{m_i}$$

Зная численное значение γ_m , можно вычислить величину Φ .

§ 8. Экспериментальные значения коэффициентов активности электролитов

В настоящее время есть много экспериментальных данных о коэффициентах активности и активностях солей, кислот и оснований. Ряд солей изучен с большой тщательностью. Это относится к таким солям, которые обычно принимаются в качестве стандартов, прежде всего к хлористому калию, хлористому натрию и др. (см. Приложение I).

Отношения коэффициентов активности, определенные различными методами, близки между собой (см. Приложение 4).

Для характеристики зависимости коэффициентов активности от концентрации приводим некоторые экспериментальные данные (см. также Приложение 3 и 4).

Зависимость средних коэффициентов активности от концентрации для галогенидов щелочных металлов представлена на рис. 8.

Верхние кривые рис. 8 проходят через минимум. При высоких концентрациях коэффициенты активности значительно больше единицы.

Полное обращение ряда тех же зависимостей $\gamma_{m\pm}$ от $\sqrt{m}$ происходит для щелочей K, Na и Li (рис. 9).

Для двух-одновалентных или одно-двухвалентных солей получается несколько другая картина (рис. 10).

Как правило, не возрастают с концентрацией коэффициенты активности солей, ионы которых не имеют оболочек инертных газов, тогда как коэффициенты активности солей, ионы которых имеют оболочку инертных газов,

Рис. 8. Зависимость средних коэффициентов активности от $\sqrt{m}$ для галогенидов щелочных металлов:

1 — LiI; 2 — LiBr; 3 — LiCl; 4 — NaI;
5 — NaBr; 6 — NaCl; 7 — KI; 8 —
KBr; 9 — KCl; 10 — RbI; 11 — RbBr,
RbCl; 12 — CsI; 13 — CsBr; 14 —
CsCl.

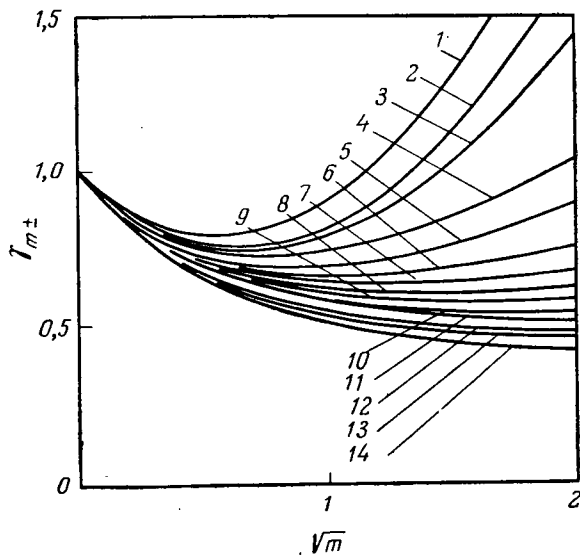


Рис. 9. Зависимость средних коэффициентов активности от $\sqrt{m}$ для гидроксидов щелочных металлов:

1 — CsOH; 2 — KOH; 3 — NaOH; 4 — LiOH.

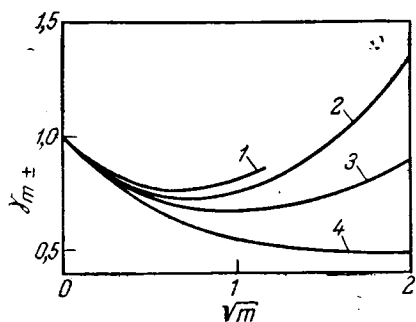
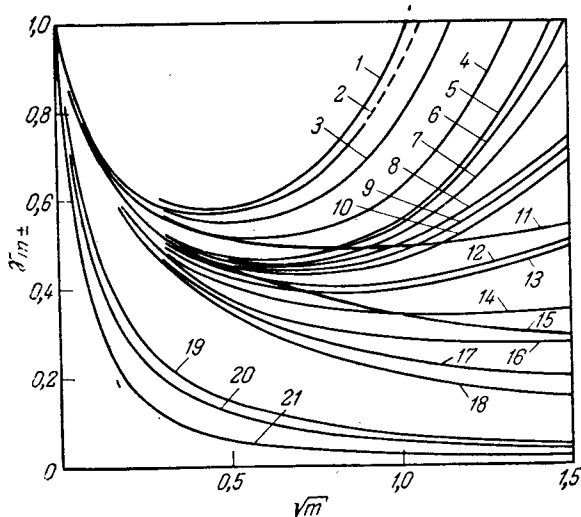


Рис. 10. Зависимость средних коэффициентов активности от $\sqrt{m}$ для двух-одновалентных и одно-двухвалентных электролитов:

1 — MgI_2 ; 2 — ZnI_2 ; 3 — $MgBr_2$; 4 —
 $MgCl_2$; 5 — $NiCl_2$; 6 — $CoCl_2$; 7 —
 $CaCl_2$; 8 — $MnCl_2$; 9 — $BaBr_2$; 10 —
 $SrCl_2$; 11 — $ZnBr_2$; 12 — $CuCl_2$; 13 —
 $BaCl_2$; 14 — $Ca(NO_3)_2$; 15 — $ZnCl_2$;
16 — Li_2SO_4 ; 17 — $Na_2S_2O_4$; 18 —
 Na_2SO_4 ; 19 — K_2SO_4 ; 20 — $CdCl_2$; 21 —
 $CdBr_2$; 22 — CdI_2 .



при некотором значении $\sqrt{m}$ достигают минимума и для концентрированных растворов возрастают. Объясняется это прежде всего свойствами и структурой самих ионов. У ионов, не имеющих оболочки инертных газов, большую роль играет образование ионных пар и более сложных ассоциатов. Ионные пары по свойствам близки к недиссоциированным молекулам. Для этих электролитов характер зависимости коэффициентов активности от концентрации такой же, как и у слабых электролитов.

Ионная сила

Рассмотрим коэффициенты активности одного электролита в присутствии другого электролита. Обратимся к данным о коэффициентах активности хлористого водорода в присутствии различных солей (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициент активности HCl (0,1 м) в присутствии других хлоридов

Общая концентрация ионов, м	γ_m чистая	γ_m в LiCl	γ_m в NaCl	γ_m в KCl
0,1	0,81	0,81	0,81	0,81
0,2	0,78	0,78	0,78	0,78
0,5	0,76	0,78	0,76	0,75
1,0	0,82	0,86	0,80	0,75
2,0	1,02	1,09	0,94	0,84
3,0	1,35	1,47	1,17	0,97
4,0	1,84	2,02	1,47	1,17

Таблица 2. Коэффициент активности хлористого таллия при 25 °С в присутствии других хлоридов

Общая концентрация ионов, м	γ_m в KNO ₃	γ_m в KCl	γ_m в HCl	γ_m в TiNO ₃
0,001	0,970	0,970	0,970	0,970
0,002	0,962	0,962	0,962	0,962
0,005	0,950	0,950	0,950	0,950
0,01	0,909	0,909	0,909	0,909
0,02	0,872	0,871	0,871	0,869
0,05	0,809	0,797	0,798	0,784
0,1	0,742	0,715	0,718	0,686
0,2	0,676	0,613	0,630	0,546

Из данных табл. 1 следует, что коэффициенты активности хлористого водорода зависят прежде всего от общей концентрации ионов. Это интересная особенность термодинамических свойств ионов. Энергия моля ионов зависит не столько от концентрации данного вида ионов, сколько от суммарной концентрации всех заряженных частиц в растворе.

Можно привести пример с хлористым таллием. Коэффициент активности его в присутствии различных электролитов также изменяется в зависимости от общей концентрации ионов (табл. 2).

Экспериментальные данные показывают, что коэффициенты активности ионов зависят от общей концентрации электролитов и валентного типа этих электролитов.

Из графиков зависимости коэффициентов активности хлористого и бромистого водорода от концентрации прибавляемых различных солей следует, что в разбавленных растворах они совпадают между собой, а затем наступают расхождения, зависящие от характера прибавленной соли (рис. 11).

Результатом обобщения экспериментальных данных явилось введение понятия *ионной силы*.

Ионная сила представляет функцию от моляльности. Под ионной силой понимают полусумму произведений из моляльностей всех ионов в растворе на квадрат их валентности:

$$I = 1/2 (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_i z_i^2) = \sum (m_i z_i^2) / 2 \quad (I,99)$$

Аргумент I оказывается универсальным. Коэффициенты активности электролитов одного валентного типа в разбавленных растворах, выраженные через ионную силу, являются близкими между собой.

Рассмотрим связь между моляльностью и ионной силой для электролитов различных типов. Для одно-одновалентных электролитов моляльность равна ионной силе:

$$I = 1/2 (m \cdot 1^2 + m \cdot 1^2) = m$$

Для одно-двухвалентного электролита ионная сила в 3 раза больше, чем моляльность:

$$I = 1/2 (m \cdot 2^2 + m \cdot 2) = 3m$$

Очевидно, то же самое будет для двух-одновалентного электролита.

Для двух-двухвалентного электролита

$$I = 1/2 (m \cdot 2^2 + m \cdot 2^2) = 4m$$

для одно-трехвалентного электролита

$$I = 1/2 (m \cdot 3^2 + m \cdot 3) = 6m$$

С увеличением валентности ионов ионная сила возрастает быстрее, чем моляльность. Это значит, что при одинаковой моляльной концентрации растворы многовалентных электролитов ведут себя как значительно более концентрированные.

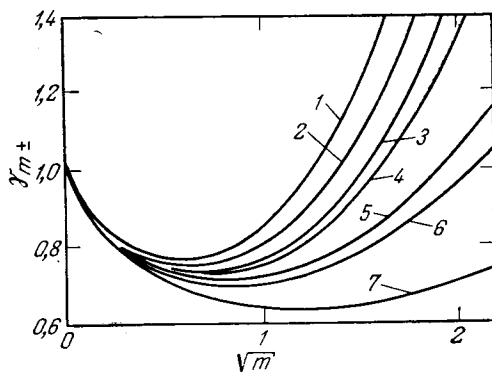


Рис. 11. Зависимость средних коэффициентов активности хлористого водорода и бромистого водорода от $\sqrt{m}$ при 25 °C в растворах щелочных галогенидов:

1 — HBr (LiBr); 2 — HCl (LiCl); 3 — HBr (NaBr);
4 — HCl (NaCl); 5 — HBr (KBr); 6 — HCl (KCl);
7 — HCl (CsCl).

Возможность оценки коэффициентов активности отдельных ионов

Во всех приведенных выше выводах мы оперировали средними коэффициентами активности, т. е. величинами

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu} \gamma_-^{\nu})^{1/\nu}$$

Коэффициенты активности отдельных ионов определить трудно в связи с тем, что сложно разделить эффекты, вызываемые катионом и анионом. Это относится как к прямым, так и к косвенным методам.

При определении коэффициентов активности косвенными методами их оценивают по изменению свойств растворителя, а это не дает возможности различать изменения свойств, вызванных катионом, от изменений свойств, вызванных анионом.

При использовании прямых методов, основанных на распределении растворенного вещества, в газообразную или жидкую фазу переходят не ионы, а целые молекулы; это позволяет определять только среднюю активность ионов.

Даже когда коэффициенты активности определяются на основании электродвижущих сил, цепь состоит из двух электродов — обратимого к катионам и обратимого к анионам, и электродвижущая сила цепи зависит от свойств обоих ионов.

Невозможность определения активности отдельных ионов является частью проблемы установления абсолютного нуля потенциала. Если бы были известны значения потенциалов отдельных электродов, то определение активности отдельных ионов оказалось бы возможным. Теория электродных потенциалов, развиваемая А. Н. Фрумкиным, вероятно, даст в дальнейшем такую возможность.

Однако этим не исчерпываются затруднения при определении активности отдельных ионов. Допустим, мы нашли способ определения коэффициентов активности ионов натрия отдельно, но и это не привело бы к цели, так как активность иона натрия зависит от активности анионов — при той же концентрации активность иона натрия в присутствии ионов хлора будет иной, чем в присутствии ионов SO_4^{2-} .

Таким образом, разделение наталкивается на второе осложнение — на зависимость активности положительных ионов от свойств отрицательных ионов.

Не следует думать, что вопрос об определении активности отдельных ионов является отвлеченным теоретическим вопросом. Наоборот, в определении активности или коэффициентов активности отдельных ионов упирается ряд практически важных проблем и прежде всего проблема стандартизации рН в водных и неводных растворах. Затруднения в определении рН состоят именно в том, что мы не можем оценить коэффициент активности отдельно ионов водорода, независимо от коэффициента активности сопутствующих анионов.

Разделение коэффициентов активности может быть произведено только на основании теоретических соображений, а не на основании экспериментальных данных. Для разделения предложены те же пути, которые используются для разделения энергии сольватации солей на энергию сольватации отдельных ионов. Так, для солей, состоящих из катионов и анионов с подобными физическими свойствами (одинаковые валентные электронные оболочки и близкие радиусы), принимают, что активность катионов равна активности анионов.

До сих пор неясно, какую же соль следует выбрать в качестве стандарта.

Мак-Иннес предлагал считать одинаковой активность аниона и катиона у хлористого калия и принять, что коэффициенты активности калия и хлора равны средней активности. Тогда, зная коэффициент активности калия, по среднему коэффициенту активности иодистого калия можно определить коэффициент активности ионов иода, по средней активности КОН — определить коэффициент активности иона OH^- , по средней активности NaCl — коэффициент активности иона Na^+ и т. д.

Другие исследователи — Бернал и Фаулер — выбирали в качестве энергетически эквивалентных ионы калия и фтора. Они основывались на том, что

радиусы калия и фтора равны. Однако и эта стандартизация стала подвергаться сомнению. К. П. Мищенко предложил выбрать в качестве стандарта соль, состоящую из наименее гидратированных ионов, радиусы которых соответствуют энергетически эквивалентным ионам. Такими ионами являются ионы цезия и иода. Поэтому можно считать, что активности ионов иодистого цезия равны между собой¹.

Однако нет экспериментального пути проверки правильности выбранной стандартизации. При этом следует учесть, что если выбранный стандарт пригоден для водных растворов, то его нельзя переносить на неводные растворы. Здесь выбор стандарта еще сложнее.

§ 9. Определение коэффициентов активности по влиянию на растворимость малорастворимых солей

Произведение активности катионов и анионов в насыщенных растворах при постоянной температуре, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной и носит название «произведение растворимости»:

$$a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} = \text{ПР}$$

Выражение для ПР можно записать так:

$$\text{ПР} = \gamma_{m_+}^{v_+} \cdot \gamma_{m_-}^{v_-} (v_+ \cdot m)^{v_+} \cdot (v_- \cdot m)^{v_-} = \gamma_{m_+}^{v_+} \cdot \gamma_{m_-}^{v_-} \cdot v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \cdot m^v$$

где v_+ и v_- — число ионов, на которые диссоциирует электролит; γ_{m_+} и γ_{m_-} — соответствующие коэффициенты активности; m — моляльность соли.

Из уравнения следует, что произведение моляльности ионов $m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-}$ не является величиной постоянной. При добавлении к насыщенному раствору соли электролита, не имеющего одноименных ионов, изменится общая ионная сила раствора; это приведет к изменению коэффициентов активности, в результате чего изменится моляльность растворяемой соли. Причиной этого является зависимость коэффициентов активности от общей ионной силы раствора.

Упростим выведенное уравнение. Для этого извлечем корень степени v :

$$\text{ПР}^{1/v} = (\gamma_{m_+}^{v_+} \cdot \gamma_{m_-}^{v_-})^{1/v} (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} m$$

Так как выражение $(\gamma_{m_+}^{v_+} \cdot \gamma_{m_-}^{v_-})^{1/v}$ представляет собой средний коэффициент активности $\gamma_{m_{\pm}}$, запишем

$$\text{ПР}^{1/v} = \gamma_{m_{\pm}} (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} m$$

Для данного электролита величина $(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v}$ является постоянной. Введем ее в константу, тогда получим:

$$B = \gamma_{m_{\pm}} \cdot m \quad (\text{I,100})$$

Из уравнения (I,100) следует, что, наблюдая за изменением растворимости малорастворимой соли, можно определить коэффициенты активности

¹ Смотри гл. IV, с 158.

соли в присутствии постороннего электролита, не имеющего одноименных ионов. Для этих целей определяют растворимость малорастворимой соли в присутствии и в отсутствие посторонней соли. Так как в обоих случаях константа остается неизменной, то можно записать:

$$\gamma'_{m\pm} (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} s' = \gamma_{m\pm} \cdot (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} s; \quad \gamma'_{m\pm} = \gamma_{m\pm} s/s' \quad (\text{I,101})$$

где $\gamma'_{m\pm}$ — коэффициент активности в присутствии посторонней соли; s, s' — растворимость малорастворимой соли в отсутствие и в присутствии посторонней соли.

Из уравнения (I,101) следует, что коэффициенты активности соли определяются отношением растворимостей. Если исследовать малорастворимую соль, например хлористое серебро, то можно принять, что величина $\gamma_{m\pm}$ равна единице. Тогда для такой соли коэффициент активности определяется отношением растворимостей:

$$\gamma'_{m\pm} = s/s'$$

В сравнительно разбавленных растворах коэффициент активности зависит от валентного типа солей и в меньшей степени от природы ионов. А так как коэффициенты активности в смеси зависят от общей суммарной концентрации ионов, то коэффициент активности, полученный таким способом, относится как к малорастворимой соли, так и к той соли, которая была добавлена. Конечно, такие соотношения имеют место в тех случаях, когда добавленная соль не образует с малорастворимой солью комплексов и когда твердая фаза в обоих случаях имеет один состав.

Следовательно, этот путь определения коэффициентов активности добавляемой соли ограничивается разбавленными растворами, в которых не проявляются индивидуальные свойства солей.

Несколько более сложным является определение коэффициентов активности соли, растворимость которой не настолько мала, чтобы можно было принять $\gamma_{m\pm} = 1$. В этих случаях для нахождения величины s строят график зависимости величины $1/s'$ от $\sqrt{I}$. По мере того как $\sqrt{I}$ будет стремиться к нулю, $\gamma_{m\pm}$ будет стремиться к единице, а $1/s'$ будет стремиться к $1/s$. Зависимость $1/s'$ от $\sqrt{I}$ имеет вид кривой, которая при малых ионных силах переходит в прямую. Отрезок на оси ординат будет равен $1/s$ (рис. 12). Определив величину s , находят коэффициент активности, как указывалось ранее.

Рассмотрим изменение растворимости малорастворимой соли при добавлении солей, содержащих одноименные ионы. Коэффициенты активности можно определить и в этом случае.

Запишем выражение для произведения растворимости в отсутствие посторонней соли и в ее присутствии:

$$\begin{aligned} \text{ПР} &= \gamma_{m\pm} (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} (s^{v_+} \cdot m^{v_-})^{1/v} \\ \text{ПР}' &= \gamma'_{m\pm} (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} (s'^{v_+} \cdot m'^{v_-})^{1/v} \end{aligned}$$

Константа ПР в обоих случаях является постоянной величиной. Из этого следует, что

$$\lg (\gamma'_{m\pm} / \gamma_{m\pm}) = (v_+/v) \lg (s/s') + (v_-/v) \lg (m/m') \quad (\text{I,102})$$

или после потенцирования

$$\gamma'_{m_{\pm}}/\gamma_{m_{\pm}} = (s/s')^{v_+/v} (m/m')^{v_-/v} \quad (I,102a)$$

В этих уравнениях s и m — растворимость и концентрация катионов и анионов в отсутствие прибавленной соли, s' и m' — то же в присутствии прибавленной соли.

В отсутствие прибавленной соли величина s отличается от m множителем, представляющим соотношение стехиометрических коэффициентов v_+ и v_- .

$$s = mv_+/v_-$$

Рассмотрим пример определения коэффициентов активности $TlCl$ в присутствии KCl .

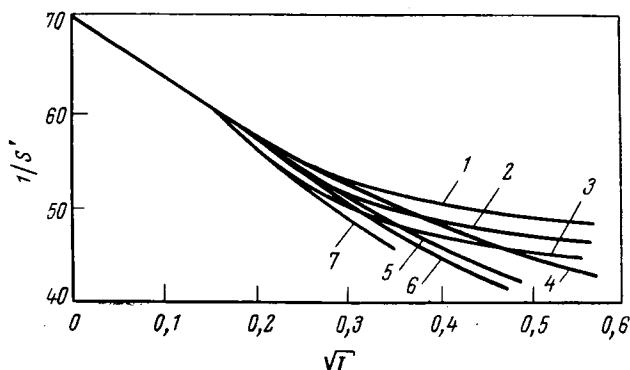


Рис. 12. Зависимость растворимости $TlCl$ от $\sqrt{I}$ в присутствии добавок солей:

1 — $TlNO_3$; 2 — Tl_2SO_4 ; 3 — KCl ; 4 — K_2SO_4 ; 5 — HCl ; 6 — KNO_3 ; 7 — $BaCl_2$.

Экспериментально найдено, что в растворе 0,05 м KCl растворимость $TlCl$ равна 0,0059. Следовательно, $s' = 0,0059$, а $m_- = 0,05 + 0,0059 = 0,0559$ м; $m_{\pm} = (0,0059 \cdot 0,0559)^{1/2} = 0,0181$ м.

Произведя такие же вычисления для других концентраций добавленного KCl , получают величины, которые отложены на рис. 12 (кривая 3). Экстраполируя прямую на $I = 0$, находят значение $1/s = 70,3$; следовательно, для $\sqrt{I} = 0$ $s = 0,0143$.

Уравнение (I,102a) для этого частного случая можно записать в следующем виде:

$$\gamma'_{m_{\pm}} = (sm)^{1/2}/(s'm')^{1/2}$$

так как при $I = 0$ $\gamma_{m_{\pm}} = 1$. Отсюда, подставляя численные значения s и m , получим:

$$\gamma'_{m_{\pm}} = (0,0143 \cdot 0,0143)^{1/2}/(0,0059 \cdot 0,0559)^{1/2} = 0,784$$

§ 10. Коэффициенты активности в неводных растворах¹

Концентрационные коэффициенты активности γ^* в неводных растворах

Все приемы определения коэффициентов активности, рассмотренные для водных растворов, пригодны и для определения их в неводных растворах, если они отнесены к бесконечно разбавленному неводному раствору в качестве стандартного состояния.

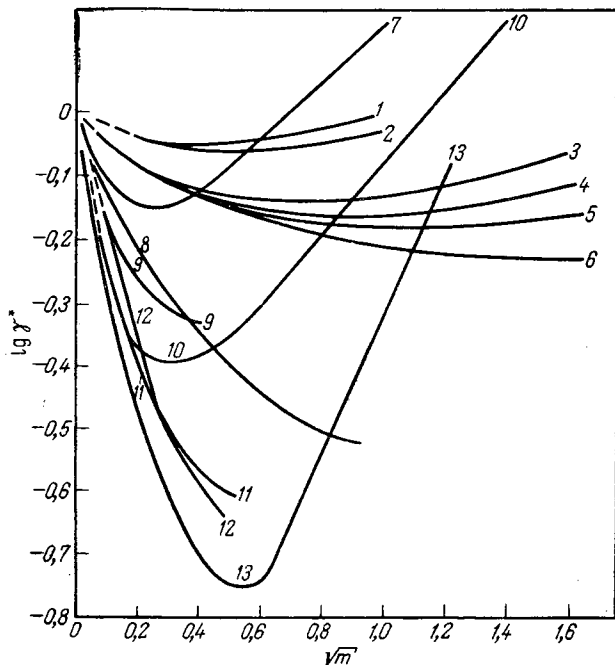


Рис. 13. Зависимость $\lg \gamma^*$ от $\sqrt{m}$ для галогенидов щелочных металлов в различных неводных растворителях:

1 — NaCl в формамиде; 2 — KBr в формамиде; 3 — NaI в воде; 4 — NaBr в воде; 5 — NaCl в воде; 6 — KBr в воде; 7 — NaI в метиловом спирте; 8 — NaBr в метиловом спирте; 9 — KBr в метиловом спирте; 10 — NaI в этиловом спирте; 11 — NaBr в этиловом спирте; 12 — NaCl в метиловом спирте; 13 — NaI в *n*-бутиловом спирте.

Из прямых методов определения коэффициентов активности чаще всего применяют метод измерения электродвижущих сил цепей без переноса. Таким путем определены коэффициенты активности HCl во многих неводных растворителях и в их смесях с водой (см. Приложение 5), коэффициенты активности многих галогенидов щелочных металлов (см. Приложение 6). Коэффициенты активности хлористого лития в амилловом спирте определены, кроме того, на основании коэффициентов распределения. Криоскопический метод широко применялся для определения коэффициентов активности солей в формамиде и в других растворителях, использовался также и эбулиоскопический метод. Затруднения в применении этих методов в неводных растворах, особенно в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, связаны обычно с трудностями в экстраполяции свойств, например электродвижущих сил, к бесконечно разбавленному состоянию. Это объ-

¹ В этом параграфе все γ определены для растворов, концентрация которых выражена в моляльности, т. е. $\gamma \equiv \gamma_m$.

ясняется тем, что даже в разбавленных растворах коэффициенты активности электролитов значительно меньше единицы.

Величины коэффициентов активности сильно зависят от свойств неводного растворителя и прежде всего от его диэлектрической проницаемости. В формамиде, диэлектрическая проницаемость которого примерно равна 120, кривые $\gamma_{\pm}$ галогенидов щелочных металлов проходят через минимум — так же, как и в воде (рис. 13).

В спиртах, как правило, кривые коэффициентов активности этих солей уже не проходят через минимум. Исключение составляет только NaI в метиловом спирте (кривая 7), этиловом спирте (кривая 10) и *n*-бутиловом спирте (кривая 13). Чем ниже диэлектрическая проницаемость растворителя, тем реже встречаются кривые с минимумом, тем менее резко они выражены и тем меньше абсолютные значения коэффициентов активности.

Кривые коэффициентов активности HCl в неводных растворах не проходят через минимум (рис. 14). В средах с низкими значениями диэлектрической проницаемости коэффициенты активности HCl численно очень малы, доходя до $\gamma^* = 0,01$ и даже меньше.

Коэффициенты активности γ_0

Для сравнения активности веществ в двух различных растворителях все косвенные методы, основанные на оценке свойств растворенного вещества по изменению свойств растворителя, отпадают. Остаются только прямые методы, которые почти все пригодны для определения γ_0 .

Определять коэффициенты активности γ_0 по давлению пара можно двумя способами. Во-первых, можно применить изопиестический метод, состоящий в оценке концентрации (активности a^*) растворенного вещества в двух растворителях при одинаковом давлении его пара. Во-вторых, можно сравнить давление пара двух растворов с одинаковой концентрацией — активностью a^* вещества.

Остановимся на первом приеме. Для двух растворов в двух разных растворителях с постоянным парциальным давлением пара растворенного вещества (при $p = \text{const}$) активности равны: $a_1 = a_2$.

Если речь идет о хлористом водороде, то p — это парциальное давление пара хлористого водорода, растворенного, например, в воде и спирте. При $p = \text{const}$ активность хлористого водорода в неводном растворителе равна активности хлористого водорода в воде: $a_{\text{нв}} = a_{\text{в}}$.

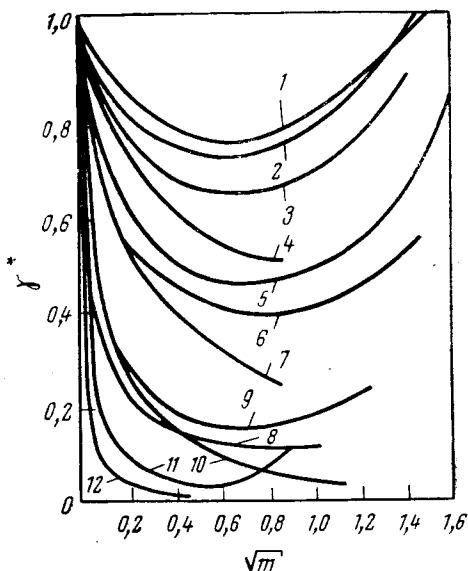


Рис. 14. Зависимость коэффициентов активности γ^* HCl от $\sqrt{m}$ в различных растворителях:

1 — вода; 2 — 5% (об.) глицерина в воде; 3 — 20% (об.) диоксана в воде; 4 — 50% (об.) ацетона в воде; 5 — 45% (об.) диоксана в воде; 6 — 50% (об.) этилового спирта в воде; 7 — метиловый спирт; 8 — этиловый спирт; 9 — 70% (об.) диоксана в воде; 10 — 90% (об.) ацетона в воде; 11 — 82% (об.) диоксана в воде; 12 — уксусная кислота.

В этих уравнениях активности a отнесены к единому стандартному состоянию, например к вакууму.

Заменив активность хлористого водорода произведением единого нулевого коэффициента активности хлористого водорода γ'_0 на активность a^* , отмеченную звездочкой, т. е. на активность, отнесенную к бесконечно разбавленному раствору в данном растворителе, получим:

$$a_{\text{HВ}}^* \gamma'_{0_{\text{HВ}}} = a_{\text{В}}^* \gamma'_{0_{\text{В}}} \quad (\text{I,103})$$

Отсюда вытекает, что γ'_0 в неводном растворителе относится к $\gamma'_{0_{\text{В}}}$ как активность хлористого водорода в воде $a_{\text{В}}^*$ относится к активности хлористого водорода в неводном растворителе $a_{\text{HВ}}^*$.

Если в качестве стандартного принят водный раствор, то $\gamma'_{0_{\text{В}}} = 1$. Тогда

$$\gamma_0 = a_{\text{В}}^* / a_{\text{HВ}}^*$$

Следовательно, для определения γ_0 необходимо знать активности a^* . Мы же знаем только концентрации хлористого водорода в двух фазах.

Величина a^* равна произведению $m\gamma^*$. Тогда

$$\gamma_0 = (m\gamma^*)_{\text{В}} / (m\gamma^*)_{\text{HВ}} = m_{\text{В}} \gamma_{\text{В}}^* / m_{\text{HВ}} \gamma_{\text{HВ}}^* \quad (\text{I,104})$$

где $\gamma_{\text{В}}^*$ и $\gamma_{\text{HВ}}^*$ — концентрационные коэффициенты активности HCl в воде и в неводном растворителе.

Следовательно, для того чтобы найти величину γ_0 , нужно знать концентрационные коэффициенты активности γ^* .

Рассмотрим определение коэффициентов активности γ_0 на основании различия парциальных давлений пара растворенного вещества, например HCl.

Работа переноса моля вещества из одного растворителя в другой через газообразную фазу будет складываться из: 1) работы испарения одного моля хлористого водорода при постоянном давлении из неводного растворителя (эта работа равна RT); 2) максимальной изотермической работы изменения давления от давления HCl над неводным растворителем ($p_{\text{HВ}}$) до давления над вторым растворителем, например водой ($p_{\text{В}}$); 3) работы переноса одного моля вещества в воду при постоянном давлении $p_{\text{В}}$, равной RT . Так как работы первая и третья равны и противоположны по знаку, то суммарная работа определяется работой второго процесса:

$$A_{\text{P}} = RT \ln (p_{\text{HВ}} / p_{\text{В}})$$

Перенос одного моля вещества HCl из неводного растворителя в воду может быть также осуществлен через полупроницаемую перегородку. Работа этого процесса равна разности химических потенциалов вещества в двух средах.

Химический потенциал вещества в неводной среде, отнесенный к единому стандартному состоянию, выразится уравнением

$$\mu_{\text{HВ}} = \mu_0 + RT \ln a_{\text{HВ}}$$

в воде соответственно

$$\mu_{\text{В}} = \mu_0 + RT \ln a_{\text{В}}$$

При такой стандартизации μ_0 равны, и поэтому:

$$A = RT \ln (a_{\text{нв}}/a_{\text{в}})$$

Работа обратимого изотермического процесса не зависит от пути, а только от начального и конечного состояния системы; следовательно, $A = A_{\text{г}}$. Из этого равенства вытекает, что

$$a_{\text{нв}}/a_{\text{в}} = p_{\text{нв}}/p_{\text{в}}$$

Заменяя

$$a_{\text{нв}} = a_{\text{нв}}^* \gamma'_{\text{о нв}}$$

$$a_{\text{в}} = a_{\text{в}}^* \gamma'_{\text{о в}}$$

получим:

$$(a_{\text{нв}}^*/a_{\text{в}}^*) (\gamma'_{\text{о нв}}/\gamma'_{\text{о в}}) = p_{\text{нв}}/p_{\text{в}} \quad (\text{I,105})$$

При определении γ_0 выбираются такие условия, чтобы активность вещества a^* в неводном растворителе была равна активности вещества в воде $a_{\text{в}}^* = a_{\text{нв}}^*$. Если, кроме того, принять водный раствор в качестве стандартного, то коэффициент $\gamma_{\text{о в}}$ равен единице, тогда

$$\gamma_0 = p_{\text{нв}}/p_{\text{в}} \quad (\text{I,106})$$

Определение коэффициентов активности γ_0 из растворимости

В принципе этот метод основан на той же закономерности, что и рассмотренный выше метод определения по давлению пара: активности одного вещества в двух растворах, отнесенные к единому стандартному состоянию, равны между собой, если эти два раствора находятся в равновесии с одной и той же третьей фазой.

Если спиртовой и водный растворы соли находятся в равновесии с твердой солью, то они находятся в равновесии и между собой. Растворенная соль в этих растворах имеет одинаковую активность. Перенос вещества из насыщенного раствора в одном растворителе в насыщенный раствор в другом растворителе не сопровождается работой, если они насыщены по отношению к твердой фазе одного состава. (Если растворы находятся в равновесии с разными кристаллосольватами, то работа переноса уже не равна нулю.) Для насыщенных растворов абсолютная активность растворенного вещества при данной температуре является величиной постоянной: $a = \text{const}$, $a_{\text{в}} = a_{\text{нв}}$. Отсюда следует, что концентрационная активность a^* насыщенного раствора соли в неводном растворителе, умноженная на γ_0 в том же растворителе, равна концентрационной активности в растворителе, выбранном в качестве стандартного, т. е. в воде: $a_{\text{нв}}^* \gamma_0 = a_{\text{в}}^*$, откуда

$$\gamma_0 = a_{\text{в}}^*/a_{\text{нв}} = m_{\text{в}} \gamma_{\text{в}}^*/m_{\text{нв}} \gamma_{\text{нв}}^*$$

где $m_{\text{в}}$ и $m_{\text{нв}}$ — концентрации насыщенных растворов; γ^* — концентрационные коэффициенты активности.

Следовательно, для определения γ_0 нужно знать растворимости и γ^* насыщенных растворов. Необходимо иметь в виду, что в уравнение входят не сами концентрационные коэффициенты активности, а их отношение. Для

малорастворимых солей, таких, как хлористое серебро, концентрационные коэффициенты активности γ^* близки к единице, а их отношения γ_B^*/γ_{HB}^* еще ближе к единице. Поэтому определение коэффициентов активности γ_0 малорастворимых солей упрощается в том смысле, что для определения γ_0 надо знать лишь отношения концентраций насыщенных растворов:

$$\gamma_0 = m_B/m_{HB} = s_B/s_{HB} \quad (I,107)$$

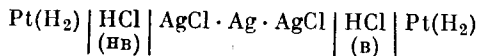
так как γ_B^*/γ_{HB}^* стремится к единице быстрее, чем m стремится к нулю. Если растворимости не так малы, то и тогда можно обойтись без определения концентрационных коэффициентов активности, находя для обоих растворителей растворимость при нулевой ионной силе. Для этого определяют растворимость данной соли в присутствии посторонних солей в различных концентрациях. По полученным данным строят график зависимости растворимости от корня квадратного из ионной силы, точки соединяют плавной кривой, которая отсекает на оси ординат растворимость при нулевой ионной силе, т. е. растворимость (s_0) при условии, когда концентрационные коэффициенты активности γ^* равны единице.

Отношение этих растворимостей уже точно равно коэффициенту активности

$$\gamma_0 = s_{0B}/s_{0HB}$$

Для определения коэффициентов активности γ_0 можно воспользоваться величинами электродвижущих сил цепей без переноса в двух различных растворителях.

Для примера рассмотрим цепь для определения γ_0 хлористого водорода:



Эта цепь состоит из двух цепей без переноса: в неводном растворителе и в воде.

Изменение изобарного потенциала при переходе хлористого водорода от одного растворителя к другому выразится для одно-одновалентного электролита соотношением

$$\Delta G = 2RT \ln (a_{\pm HB}/a_{\pm B})$$

если активности отнесены к одному стандартному состоянию. Так как $\Delta G = -EzF$, то при $z = 1$ имеем:

$$-EF = 2RT \ln (a_{\pm HB}/a_{\pm B})$$

Отсюда, если известны активности a^* и величина электродвижущей силы, можно определить γ_0 .

Обычно не измеряют электродвижущую силу этой двойной цепи, а измеряют отдельно электродвижущие силы цепей без переноса в воде и в неводном растворителе. Разность потенциалов этих цепей равна общему потенциалу двойной цепи

$$E = E_{HB} - E_B$$

Следовательно

$$-(E_{HB} - E_B)F = 2RT \ln (a_{\pm HB}/a_{\pm B}) = 2RT \ln (a_{\pm HB}^* \gamma_{0\text{HONOB}}/a_{\pm B})$$

Для каждой из этих цепей можно найти значения нормальных потенциалов $E_{0_{\text{нв}}}$ и $E_{0_{\text{в}}}$; тогда активности вещества в неводном растворе $a_{\text{нв}}^*$ и в воде $a_{\text{в}}^*$ будут равны единице, отношение $a_{\text{нв}}^*/a_{\text{в}}^*$ также будет равно единице, и уравнение запишется так:

$$-(E_{0_{\text{нв}}} - E_{0_{\text{в}}}) = (2RT/F) \ln \gamma_{0_{\text{ионов}}} \quad (1,108)$$

Подставляя численные значения и переходя к десятичным логарифмам, получим, принимая, что $E_0 = E_{0_{\text{в}}}$:

$$0,1183 \lg \gamma_{0_{\text{ионов}}} = E_0 - E_{0_{\text{нв}}}$$

Отсюда коэффициент активности определится выражением

$$\lg \gamma_{0_{\text{ионов}}} = (E_0 - E_{0_{\text{нв}}})/0,1183$$

Следовательно, чтобы таким путем найти коэффициент активности γ_0 , надо знать нормальные потенциалы одной и той же цепи в неводном растворителе и в воде. Обычно величины E таких цепей находят не только с целью определения величины γ_0 , но также для определения концентрационных коэффициентов активности γ^* . Данные о зависимости потенциала E от концентрации в неводном растворителе позволяют находить концентрационные коэффициенты активности γ^* и единые нулевые коэффициенты активности γ_0 .

Экспериментальные данные о коэффициентах активности

Величины $\gamma_{0_{\text{ионов}}}$ для многих кислот были вычислены Н. А. Измайловым еще в 1947—1948 гг. Это — коэффициенты активности HCl в метиловом спирте и его смесях с водой, этиловом спирте и его смесях с водой, диоксане и его смесях с водой и коэффициент активности H_2SO_4 в ряде растворителей. Величины γ_0 HCl в бутиловом, изопропиловом, изобутиловом, изоамиловом и бензиловом спиртах получены в работе Н. А. Измайлова и В. А. Александрова (см. Приложение 7), а в работе Н. А. Измайлова и Е. Ф. Ивановой найдены величины $\gamma_{\text{ионов}}$ для многих галогенидов щелочных металлов в спиртах (см. Приложение 8).

В некоторых случаях удается сравнивать величины γ_0 , полученные различными методами.

Из данных Приложений 8 и 9 видно хорошее совпадение величин γ_0 , полученных различными методами.

§ 11. Аддитивность коэффициентов активности и применение их для определения термодинамических функций

В отличие от концентрационных коэффициентов активности единые нулевые коэффициенты активности γ_0 — аддитивные величины.

Как было установлено, концентрационные коэффициенты активности отдельных ионов найти нельзя, потому что нет пока возможности правильно разделять средние коэффициенты активности на коэффициенты активности

отдельных ионов и потому что коэффициенты активности ионов одного знака заряда зависят от свойств своих партнеров, т. е. от ионов другого знака заряда.

Когда речь идет о коэффициентах активности γ_0 , которые определяются энергией переноса ионов между двумя бесконечно разбавленными растворами, влияние партнера на активность ионов уже не сказывается. Следовательно, логарифмы коэффициентов активности γ_0 ионов электролита являются величинами аддитивными:

$$2 \lg \gamma_{0 \text{ ионов}} = \lg \gamma_{0+} + \lg \gamma_{0-} \quad (\text{I,109})$$

Это позволяет значительно расширить возможности метода коэффициентов активности, дает возможность оценить коэффициенты активности ионов таких веществ, для которых они не могут быть определены непосредственно. Например, нельзя непосредственно определить γ_0 ионов уксусной кислоты или ионов бензойной кислоты, так как в самых разбавленных растворах уксусная и бензойная кислоты все еще мало диссоциированы, поэтому практически нельзя создать раствор, содержащий только ионы этих кислот. Но это не мешает определению коэффициентов активности γ_0 их ионов, пользуясь аддитивностью $\lg \gamma_0$.

Для определения коэффициентов активности γ_0 ионов уксусной кислоты следует определить γ_0 хлористого водорода, уксуснокислого серебра и хлористого серебра. Исходя из аддитивности γ_0 , можно записать:

$$2 \lg \gamma_{0 \text{ ионов HAc}} = \lg \gamma_{0 \text{ H}^+} + \lg \gamma_{0 \text{ Ac}^-} = 2 \lg \gamma_{0 \text{ HCl}} + 2 \lg \gamma_{0 \text{ AgAc}} - 2 \lg \gamma_{0 \text{ AgCl}} \quad (\text{I,110})$$

Определенная таким путем величина $\lg \gamma_0$ ионов уксусной кислоты равна 1,86.

По правилу аддитивности удалось определить $\lg \gamma_0$ ионов довольно значительного числа органических кислот в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне и в смесях диоксана с водой (см. Приложение 10).

Значение коэффициентов активности не исчерпывается тем, что с их помощью можно установить отличие свойств реальных растворов от идеальных. Данные о коэффициентах активности позволяют вычислить величины изменения изобарного потенциала $\Delta G = RT \ln a$. Данные об изменении коэффициентов активности с температурой позволяют найти изменение активности и изобарного потенциала с температурой, а это дает возможность определить изменение энтропии растворенных электролитов при изменении концентрации:

$$\partial (\Delta G) / \partial T = RT \partial \ln a / \partial T = -\Delta S \quad (\text{I,111})$$

и соответственно изменение энтальпии по уравнению (I,84):

$$\partial (\Delta G / T) / \partial T = -\Delta H / T^2$$

Данные об изменении коэффициентов активности и активности в зависимости от давления дают возможность также определить изменение объема раствора с концентрацией:

$$\partial (\Delta G) / \partial p = RT \partial \ln a / \partial p = V \quad (\text{I,112})$$

Таким образом, знание коэффициентов активности реальных растворов дает ключ к определению любых термодинамических свойств реального раствора.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СПЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 12. Основные предпосылки теории Дебая—Хюккеля

Теория Дебая — Хюккеля исходит из представления о полной диссоциации электролита. Как и в теории Гоша, в теории Дебая — Хюккеля предполагается, что в растворе электролитов существует правильное чередование положительных и отрицательных ионов. Это предположение естественно. Нельзя представить себе раствор, в котором в одном месте сконцентрировались бы положительные ионы, а в другом — отрицательные. Происходит упорядоченное распределение зарядов. Но если в теории Гоша предполагалось, что заряды закреплены в какой-то определенной кристаллической решетке, то в теории Дебая — Хюккеля такое предположение не делается. Предполагается, что правильное чередование положительных и отрицательных ионов — это лишь следствие статистического распределения, т. е. результат свободного кинетического движения ионов и наличия у них зарядов.

Вокруг каждого положительного иона в растворе могут находиться любые ионы — и положительные, и отрицательные. Но вероятность нахождения отрицательных ионов будет больше. Вокруг отрицательных ионов находятся любые ионы — и положительные, и отрицательные, но всегда вблизи отрицательных ионов вероятность нахождения положительных ионов будет больше. В результате в среднем избыточное количество положительного электричества, находящегося вокруг этих отрицательных ионов, равно заряду этих ионов.

Отсюда Дебай и Хюккель перешли к представлению о так называемой ионной атмосфере. Они предположили, что вокруг каждого центрального иона (за центральный ион может быть выбран любой ион) образуется ионное облако, состоящее из положительных и отрицательных зарядов с избытком (отрицательных или положительных) зарядов с тем, однако, условием, что весь раствор остается нейтральным.

Рассмотрим положительный ион в качестве центрального (рис. 15). Вокруг этого иона может быть любое распределение положительных и отрицательных ионов. В отдельный момент времени может быть даже избыток положительных ионов над отрицательными. Но если проследить за системой в течение некоторого, достаточного промежутка времени, то окажется, что в среднем имеется некоторый избыток отрицательных зарядов над положительными. Этот избыток равен положительному заряду центрального иона. При этом отрицательный заряд распределен по всей оболочке, окружающей ион. Можно считать, что ион окружен отрицательно заряженной атмосферой. Таким образом, вокруг положительного иона образуется атмосфера

с отрицательным зарядом, вокруг отрицательного иона — атмосфера с положительным зарядом.

Плотность ионной атмосферы различна. Наибольший избыток отрицательных зарядов находится вблизи иона. По мере удаления от центрального иона плотность избыточного заряда становится все меньшей и меньшей, и на некотором расстоянии от иона количество отрицательных и положительных зарядов становится одинаковым; на этом и заканчивается ионная атмосфера. Следовательно, ионная атмосфера имеет некоторые конечные размеры; она характеризуется определенной длиной и плотностью. Чем разбавленнее раствор, тем ионная атмосфера менее плотна и занимает больший объем. Чем концентрированнее раствор, тем плотность ионной атмосферы становится больше, а размер атмосферы соответственно меньше. С повышением температуры плотность ионной атмосферы уменьшается за счет увеличения кинетической энергии ионов.

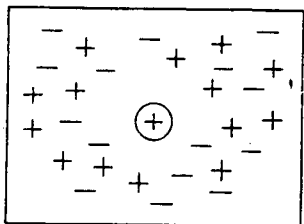


Рис. 15. Ионная атмосфера.

Электростатическое взаимодействие между ионами в жидкой среде зависит от ее диэлектрической проницаемости. Вопрос о величине диэлектрической проницаемости вблизи иона чрезвычайно сложен и до сих пор удовлетворительно не решен. Дебай и Хюккель приняли, что диэлектрическая проницаемость растворителя вблизи иона равна обычной макродиелектрической проницаемости. Вероятно, это неправильно. Растворитель, который находится в непосредственной близости к заряженному иону, обладает несколько другой диэлектрической проницаемостью, чем растворитель в целом. Это естественно, так как диэлектрическая проницаемость растворителя зависит от дипольного момента молекул, который под влиянием поля иона изменяется, а в связи с этим изменяется и диэлектрическая проницаемость. Кроме того, диэлектрическая проницаемость жидкостей, и особенно воды, зависит от ассоциации молекул и структуры жидкости. Под влиянием электролита структура жидкости и степень ассоциации молекул жидкости нарушаются, в связи с чем изменяется их диэлектрическая проницаемость.

В теории Дебая диэлектрическая проницаемость входит в выражение для потенциальной энергии раствора как величина, не зависящая от характера распределения частиц в растворе. Однако она зависит от температуры и давления и, следовательно, связана с распределением молекул растворителя и растворенного вещества. В действительности диэлектрическая проницаемость является одним из термодинамических свойств растворов¹. Ее величина пропорциональна второй производной свободной энергии системы по напряженности электрического поля:

$$\varepsilon = (1/4\pi) (\partial^2 F / \partial H^2) \quad (II,1)$$

Следует отметить, что теория Дебая — Хюккеля объясняет особенности поведения электролитов электростатическим взаимодействием между

¹ В ряде современных работ по электростатической теории растворов делается попытка учесть изменение диэлектрической проницаемости в поле иона. К числу таких работ относится исследование Г. И. Микулина.

ионами и совсем пренебрегает явлениями сольватации ионов и изменением сольватации ионов (изменением числа и энергии сольватации) с изменением концентрации электролита.

Наконец, теория Дебая — Хюккеля пренебрегает индивидуальными свойствами ионов, их строением, поляризуемостью, способностью к сольватации и т. д. Даже размеры ионов учитываются только в уравнениях второго приближения.

Для того чтобы установить, как изменяются термодинамические свойства ионов в связи с изменением концентрации, следует рассмотреть, как изменяется с концентрацией ионная атмосфера. Таким образом, первая задача состоит в том, чтобы объяснить изменение энергии, а вместе с тем и коэффициентов активности с концентрацией с помощью модели распределения зарядов вокруг иона. Вторая задача состоит в том, чтобы с помощью этой же модели объяснить влияние ионного облака на электропроводность. Качественно механизм влияния ионной атмосферы на электропроводность состоит в следующем: центральный ион под влиянием приложенной разности потенциалов движется к противоположно заряженному электроду. Его движение тормозится действием противоположного заряда облака. Если бы облако мгновенно возникало и исчезало, то ион всегда был бы в центре ионного облака и ионное облако не вызвало бы торможения. Но на образование ионной атмосферы и на ее разрушение требуется определенное время — время релаксации. В этом случае, чем быстрее движется ион, тем больше будет асимметрия (рис. 16) в положении центрального иона относительно ионной атмосферы. В результате ион будет находиться под влиянием внутренней разности потенциалов, при движении будет происходить торможение иона, что вызывает снижение подвижности ионов и электропроводности с увеличением концентрации электролита.

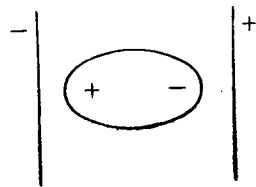


Рис. 16. Асимметрия иона в ионной атмосфере.

§ 13. Теория Дебая—Хюккеля

Вывод основного уравнения

Вывод уравнения Дебая — Хюккеля основан на сравнении иона, окруженного ионной атмосферой, с шаровым конденсатором. Предполагается, что к распределению заряда α вокруг иона приложимо уравнение Пуассона, связывающее плотность заряда с потенциалом:

$$\nabla^2 \psi = -4\pi\rho/\epsilon \quad (11.2)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; ψ — потенциал; ρ — средняя плотность заряда в точке, для которой вычисляется потенциал; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Оператор Лапласа представляет сумму вторых производных потенциала ψ по трем координатным осям x, y, z :

$$\nabla^2 \psi = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2$$

Плотность ρ находится как разность между количеством положительных и отрицательных зарядов в единице объема, находящихся на расстоянии r от центрального иона. Потенциал на этом расстоянии равен ψ .

Недостаток применения уравнения Пуассона заключается в том, что, строго говоря, оно применимо к непрерывному заряду, но в ионной атмосфере заряды ионов дискретны, и непрерывность заряда является лишь результатом статистического усреднения.

Плотность ρ представляет алгебраическую сумму из числа положительных и отрицательных ионов, умноженную на соответствующие заряды, т. е.

$$\rho = \sum z e n \quad (II,3)$$

где z — валентность; e — заряд данного иона; n — число ионов данного знака в единице объема.

Суммирование происходит по всем ионам, находящимся в растворе.

Необходимое для нахождения величины ρ количество положительных n_+ и отрицательных n_- ионов, имеющих потенциал ψ , может быть подсчитано по уравнению Больцмана:

$$n_{\pm} = \bar{n} e^{-U/kT} \quad (II,4)$$

где $\bar{n}$ — среднее число ионов в единице объема раствора; U — их энергия, соответствующая потенциалу ψ .

Энергия ионов U , имеющих потенциал ψ , определяется выражением

$$U = z e \psi$$

Подставляя в уравнение (III,4) значение U , получим:

$$n_{\pm} = \bar{n} e^{(-ze\psi/kT)} \quad (II,4a)$$

Соответственно количество отрицательных ионов будет определяться средним количеством ионов $\bar{n}_-$ умноженным на $e^{ze\psi/kT}$, т. е. $n_- = \bar{n} e^{ze\psi/kT}$. В связи с тем, что заряд этих ионов отрицательный, степень при e имеет положительный знак.

Плотность определяется разностью между числом положительных n_+ и отрицательных n_- ионов в ионной атмосфере и зарядом ионов:

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = ze\bar{n}(e^{-ze\psi/kT} - e^{ze\psi/kT}) \quad (II,5)$$

Упростим это выражение.

Разложив в ряд величины $e^{-ze\psi/kT}$ и $e^{ze\psi/kT}$ и ограничиваясь вследствие малой величины показателя степени первыми членами разложения, получим для равновалентного электролита:

$$e^{-ze\psi/kT} = 1 - (ze\psi/kT); \quad e^{ze\psi/kT} = 1 + (ze\psi/kT) \quad \text{и} \quad e^{-ze\psi/kT} - e^{ze\psi/kT} = -(2ze\psi/kT)$$

Подставляя полученную величину в уравнение (II,5), найдем:

$$\rho = -2ze^2\bar{n}\psi/kT \quad (II,6)$$

Это — уравнение для ρ в простейшем случае раствора, содержащего один электролит с одинаковой валентностью положительного и отрицательного ионов. Множитель два в числителе этого уравнения появился в резуль-

тате суммирования по двум ионам. Если в растворе несколько видов ионов, то следует произвести суммирование по всем видам ионов.

Тогда ρ будет определяться выражением

$$\rho = -(e^2/kT) \sum z_n^2 \bar{n}_n \psi \quad (\text{II.7})$$

Найденное выражение для ρ подставим в уравнение Пуассона (II,2) и получим основное уравнение

$$\nabla^2 \psi = (4\pi e^2/\epsilon kT) \sum z_n^2 \bar{n}_n \psi \quad (\text{II.8})$$

где π , e , k — постоянные; ϵ — диэлектрическая проницаемость; z — валентности ионов; $\bar{n}_n$ — число ионов в единице объема.

Для данного раствора величина z — постоянна; при постоянной температуре единственной переменной величиной будет $\bar{n}_n$, а при постоянной концентрации все члены уравнения, кроме потенциала ψ , будут величинами постоянными.

Следовательно, для одного и того же раствора выражение Пуассона можно записать так:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad (\text{II.9})$$

где

$$\kappa^2 = (4\pi e^2/\epsilon kT) \sum z_n^2 \bar{n}_n \quad (\text{II.10})$$

Для раствора данного электролита величина κ зависит только от $\bar{n}$, так как все остальные величины постоянные.

Зависимость величин κ от концентрации

Заметим, что среднее число ионов $\bar{n}$ в единице объема равно общему числу ионов в растворе, деленному на объем раствора. Если объем раствора равен 1000 мл, то

$$\bar{n} = N_A c / 1000$$

где c — концентрация, моль/л; N_A — число Авогадро.

Подставив это выражение в уравнение (II,10), получим:

$$\kappa^2 = (4\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000) \sum c_n z_n^2 \quad (\text{II.11})$$

Все величины, вынесенные за знак суммы, являются постоянными (для данного растворителя величина ϵ также постоянна), следовательно

$$\kappa^2 = \text{const} \sum c_n z_n^2$$

Величина $\sum c_n z_n^2$ представляет собой ионную концентрацию, обозначим ее $c_{\text{ион}}$. Величина κ является функцией ионной концентрации:

$$\kappa^2 = (4\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000) c_{\text{ион}} \quad (\text{II.12})$$

В предыдущей главе было введено понятие ионной силы $I = \frac{1}{2} \sum m z^2$. Так как для разбавленных растворов $c = m d_0$, то сопоставление $c_{\text{ион}}$ и I показывает, что

$$c_{\text{ион}} = 2I d_0 \quad (\text{II.13})$$

и, следовательно

$$\kappa^2 = (8\pi e^2 N_A d_0 / \epsilon kT \cdot 1000) I \quad (II.14)$$

Для водных растворов оба выражения для κ различаются на $\sqrt{2}$, но они могут значительно различаться в неводных растворах, так как для неводных растворителей $d_0 \neq 1$.

Величина κ имеет размерность, обратную длине. Из уравнения (II,10) следует, что

$$\kappa = \sqrt{4\pi e^2 \sum z_n^2 \bar{n}_n / \epsilon kT}$$

В этом выражении 4π и z — числа, не имеющие размерности. Размерность определяется выражением

$$\sqrt{e^2 \bar{n}_n / \epsilon kT}$$

Как известно, $e^2/\epsilon r$ имеет размерность энергии, а величина e^2/ϵ имеет размерность энергии, умноженной на длину; kT имеет также размерность энергии; $\bar{n}_n$ — число ионов в единице объема, имеет размерность $1/V$. Стало быть размерность

$$\kappa = \sqrt{[\text{энергия} \times \text{длина}] / [\text{энергия} \times \text{длина}^3]}$$

Откуда

$$\kappa = 1/[\text{длина}] = [l^{-1}]$$

Рассмотрим, как изменяется длина ионной атмосферы с концентрацией. Для одно-одновалентного электролита $c_{\text{ион}} = 2c$, и, следовательно

$$\kappa = \sqrt{(8\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000) / Vc}$$

Очевидно, чем больше c , тем больше κ . Однако κ растет не пропорционально c , а пропорционально корню квадратному из c , а так как κ имеет значение, обратное длине ионной атмосферы, то с увеличением концентрации длина ионной атмосферы будет уменьшаться, а с уменьшением концентрации будет увеличиваться. В очень концентрированных растворах вокруг иона образуется ионная атмосфера небольшой длины, но большой плотности. С увеличением концентрации ионное облако вокруг каждого иона сжимается; с уменьшением концентрации ионное облако становится менее плотным, и его размеры становятся очень большими. В очень разбавленном растворе облако становится бесконечно большим, и это понятие теряет свой смысл, так как плотность облака становится ничтожной.

Подставив постоянные величины в уравнение для κ , найдем численную зависимость $1/\kappa$ от концентрации. Для одно-одновалентного электролита

$$1/\kappa = 1,4 \cdot 10^{-10} \sqrt{\epsilon T / c}$$

Переменными здесь являются диэлектрическая проницаемость, температура и концентрация. Подставляя численное значение ϵ для воды (80) при температуре 298 К, получим для одно-одновалентного электролита уравнение

$$1/\kappa = 2 \cdot 10^{-8} / \sqrt{Vc}$$

Из этого уравнения следует, что для раствора 0,01 н. $1/\kappa = 10^{-7}$ см. Так как ионный радиус — величина порядка 10^{-8} см, то длина ионной атмосферы будет в 10 раз больше, чем размер ионного радиуса; если $c = 0,0001$ н., то $1/\kappa = 10^{-6}$ см, т. е. ионная атмосфера в 100 раз больше ионного радиуса. Если раствор однонормальный, то в таком растворе длина ионной атмосферы 10^{-8} см сравнима с ионным радиусом и имеет порядок длины молекулы. В этом случае уже нельзя делать предположение о том, что ион представляет точку по сравнению с ионной атмосферой. Такое предположение справедливо только для растворов, концентрация которых меньше 0,01 н.

При одной и той же концентрации длина ионной атмосферы зависит от заряда ионов. Приведем численные значения $1/\kappa$ для 0,0001 н. растворов электролитов различных валентных типов, рассчитанные по точному уравнению: для одно-одновалентного электролита длина ионной атмосферы будет равна 96,4 Å, т. е. почти в 100 раз больше, чем ионный радиус; для одно-двухвалентного электролита — 55,9 Å (почти в 2 раза меньше, чем в предыдущем случае); для двух-двухвалентного электролита — 48,2 Å; для одно-трехвалентного электролита — 39,5 Å; для одно-четырёхвалентного электролита — 30,0 Å; для двух-четырёхвалентного электролита — 28,8 Å, т. е. длина ионной атмосферы этого электролита почти в 3,5 раза меньше, чем для одно-одновалентного электролита. Это естественно. Чем валентность ионов больше, тем электростатическое взаимодействие между ионами сильнее.

Решение основного уравнения

При решении уравнения (II,9) обычно переходят от декартовых координат к сферическим; так как ионная атмосфера имеет шаровую симметрию, производные по углам σ и θ равны нулю, и единственной координатой, характеризующей положение иона по отношению к ионному облаку, будет координата r . Уравнение для $\nabla^2\psi$ переписется так:

$$\begin{aligned} \nabla^2\psi &= (\partial^2\psi/\partial r^2) + (2/r)(\partial\psi/\partial r) \\ \text{и, следовательно} \quad (\partial^2\psi/\partial r^2) + (2/r)(\partial\psi/\partial r) &= \kappa^2\psi \end{aligned} \quad (\text{II,15})$$

Интегрирование уравнения (II,15) приводит к следующему выражению для ψ :

$$\psi = (Ae^{\kappa r}/r) + (A'e^{-\kappa r}/r) \quad (\text{II,16})$$

Для того чтобы найти зависимость величины ψ от r , следует найти значения постоянных A и A' . Они могут быть найдены, исходя из граничного условия, состоящего в том, что при r , стремящемся к бесконечности, величина ψ должна стремиться к нулю. Посмотрим, как удовлетворяют этому граничному условию члены в уравнении (II,16).

Член $A'e^{-\kappa r}/r$ удовлетворяет этому условию: когда r стремится к бесконечности, выражение $A'e^{-\kappa r}/r$ стремится к нулю. Что же касается выражения $Ae^{\kappa r}/r$, то оно будет удовлетворять этому условию только в том случае, если принять что $A = 0$. Следовательно, мы можем упростить выражение (II,16):

$$\psi = A'e^{-\kappa r}/r \quad (\text{II,17})$$

Значение постоянной величины A' находим из другого граничного условия, состоящего в том, что при r , стремящемся к нулю, величина ψ будет потенциалом точечного заряда. Для точечного заряда можно записать:

$$\psi = ze/er \quad (II, 18)$$

При условии, что r стремится к нулю, выражение $e^{-\kappa r}$ стремится к единице, и мы будем иметь $ze/er = A'/r$.

Отсюда следует, что

$$A' = ze/\varepsilon \quad (II, 19)$$

Такой путь нахождения величины A' пригоден только для очень разбавленных растворов, для которых можно принять, что ион является точкой по сравнению с ионной атмосферой. (В дальнейшем будет уточнен вывод для ионов, имеющих конечные радиусы.) При этом сама численная величина r не имеет значения. Речь идет о соотношениях в системе центральный ион — ионная атмосфера. Играть роль не значение радиуса иона, а соотношение между ионным радиусом и длиной ионной атмосферы. Если ионная атмосфера велика и ионный радиус также велик, но мал по сравнению с ионной атмосферой, то можно сделать предположение, что ион является точкой. Если ионная атмосфера не велика, а ионный радиус имеет конечные размеры, этого предположения делать нельзя.

Принимая $A' = ze/\varepsilon$, получим окончательное выражение для потенциала:

$$\psi = (ze/\varepsilon) e^{-\kappa r} \quad (II, 20)$$

Разложение $e^{-\kappa r}$ в ряд дает:

$$\psi = (ze/\varepsilon) (1 - \kappa r) = (ze/\varepsilon) - (ze/\varepsilon) \kappa = \psi' + \psi'' \quad (II, 21)$$

Первый член ze/ε зависит только от ионного радиуса r . Он имеет размерность энергии и представляет собой собственно потенциал иона ψ' . Его величина не зависит от концентрации, если ионный радиус в растворе остается неизменным. Только в очень концентрированных растворах можно ожидать существенного изменения ионного радиуса. Однако следует иметь в виду, что ψ' изменяется при смене растворителя.

Второй член $(ze/\varepsilon)\kappa$ также имеет размерность энергии, так как величина κ имеет размерность, обратную длине. Эта величина представляет собой потенциал ионной атмосферы ψ'' . В очень разбавленном растворе он равен нулю, так как для этих растворов $\kappa = 0$. Как и величина κ , потенциал ψ'' зависит от концентрации:

$$\psi'' = (-ze/\varepsilon) \kappa \quad (II, 22)$$

Изменение потенциала ψ'' определяет зависимость свойств растворов электролитов (коэффициентов активности, осмотических коэффициентов, коэффициентов электропроводности и др.) от концентрации.

Вывод уравнения для коэффициентов активности

Рассмотрим, как изменяются в разбавленных растворах коэффициенты активности с возрастанием концентрации электролита. При сравнительно невысокой концентрации раствор неэлектролита ведет себя как раствор

идеальный, а свойства растворов заряженных частиц при той же концентрации отклоняются от свойств идеального раствора. Это вызвано наличием заряда на частицах.

Если выразить различие в энергии заряженных и незаряженных частиц, с одной стороны, с помощью коэффициентов активности, а с другой стороны, на основании теории Дебая — Хюккеля, можно найти выражение для коэффициентов активности.

Химический потенциал растворенного вещества в растворе запишется так:

$$\mu' = \mu_0 + RT \ln N + RT \ln \gamma_N$$

Можно принять, что термодинамические свойства растворов незаряженных частиц описываются уравнениями идеальных растворов — μ , а заряженных частиц — уравнениями для реальных растворов — μ' . Следовательно, разность между μ' и μ

$$\mu' - \mu = RT \ln \gamma_N$$

представляет собой различие в энергии заряженных и незаряженных частиц, т. е. работу зарядения частиц до данного потенциала.

Эта энергия зависит от потенциала ψ'' и определяется интегралом

$$U_{эл} = \int_0^{\psi''} Nze d\psi'' \quad (II.23)$$

Если бы раствор был бесконечно разбавлен, то в таком растворе $\psi'' = 0$, и интеграл был бы равен нулю. Таким образом, изменение энергии зарядения связано с наличием ионных атмосфер вокруг ионов и с величиной потенциала ψ'' .

Вот почему мы должны учитывать изменение не всего потенциала иона, а изменение той его части, которая обусловлена возникновением ионной атмосферы, т. е. потенциала ψ'' .

В отличие от этого при рассмотрении энергии переноса ионов из одного растворителя в другой нужно учесть не только изменение потенциала иона в связи с изменением ионной атмосферы, но и изменение потенциала самого иона в связи с изменением диэлектрической проницаемости растворителя.

Интегрирование производится на основании представления о непрерывном повышении заряда иона от нуля до ze .

Средний заряд вокруг иона является непрерывной функцией от потенциала ψ'' . В связи с этим при интегрировании заменим $ze = a\psi''$, т. е. примем, что заряд прямо пропорционален ψ'' . Тогда энергия зарядения одного иона выразится так:

$$U_{эл} = \int_0^{\psi''} a\psi'' d\psi''$$

Интегрирование дает $U_{эл} = a\psi''^2/2$. Подставляя значения $a = ze/\psi''$ получим: $U_{эл} = (ze/2)\psi''$. В расчете на один эквивалент ионов

$$U_{эл} = (ze\psi''/2) N_A \quad (II.24)$$

Раньше было установлено, что $\psi'' = -(ze/\epsilon) \kappa$, откуда

$$U_{эл} = -(ze/2) (ze/\epsilon) \kappa N_A = -(z^2 e^2 N_A / 2\epsilon) \kappa \quad (II,25)$$

Эта энергия представляет разность энергий заряжения частиц при данной и при нулевой концентрации.

Сравнение энергии дает:

$$RT \ln \gamma = -(z^2 e^2 / 2\epsilon) N_A \kappa$$

и, следовательно

$$\ln \gamma = -(z^2 e^2 / 2\epsilon kT) \kappa \quad (II,26)$$

Это и есть выражение для коэффициента активности отдельного иона. В этом выражении величины e и k постоянные. Для данного электролита величина z остается неизменной; для данного раствора ϵ — также постоянная величина. Переменной будет только величина κ , следовательно, $\ln \gamma$ является функцией κ .

Если подставить в это выражение значения величины κ (см. с. 74), получим следующее выражение:

$$\ln \gamma = (z^2 e^2 / 2\epsilon kT) \sqrt{(4\pi e^2 / \epsilon kT) (N_A / 1000)} \cdot \sqrt{c_{ион}} \quad (II,27)$$

В выражении (II,27) все величины, кроме $c_{ион}$, для данного раствора являются постоянными. В связи с этим выражению (II,27) можно придать такой вид:

$$\lg \gamma = -A \sqrt{c_{ион}} \quad (II,28)$$

В уравнении (II,28)

$$A = (z^2 e^2 / 2,3 \cdot 2\epsilon kT) \sqrt{4\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000} \quad (II,29)$$

Выражая концентрацию в уравнении (II,28) через I ($c_{ион} = 2Id_0$), получим:

$$\ln \gamma = -(e^2 z^2 / 2\epsilon kT) \sqrt{(4\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000)} \cdot \sqrt{2Id_0}$$

или

$$\lg \gamma = -A' \sqrt{I} \quad (II,30)$$

Постоянная A' отличается от A на величину $\sqrt{2d_0}$:

$$A' = (z^2 e^2 / 2,3 \cdot 2\epsilon kT) \sqrt{(8\pi e^2 / \epsilon kT) (N_A d_0 / 1000)} \quad (II,31)$$

Из уравнения (II,30) вытекает, что для разбавленных растворов зависимость между $\lg \gamma$ и $\sqrt{I}$ линейна. Когда $I = 0$, $\lg \gamma = 0$ и $\gamma = 1$.

Для воды при температуре 25 °C в растворе одно-одновалентного электролита $A' = 0,507$; следовательно, например, для 0,01 н. раствора $\sqrt{c_{ион}} = 0,1$, откуда $\lg \gamma = -0,05 = 1,95$ и $\gamma = 0,9$.

Из выражения (II,29) следует, что величина A является функцией $(\epsilon T)^{3/2}$; все остальные величины, входящие в выражение для A , не зависят от свойств растворителя. Чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем больше будет величина A . При постоянной температуре A для данного электролита в неводном растворе будет относиться к A для того же электролита в воде, как диэлектрическая проницаемость воды относится к диэлек-

трической проницаемости этого растворителя в степени $3/2$. Для A' , кроме того, это соотношение зависит от плотностей:

$$A'_{\text{HB}}/A'_B = (\epsilon_B/\epsilon_{\text{HB}})^{3/2} (d_{0\text{HB}}/d_{0B})^{1/2} \quad (11,32)$$

Рассмотрим эти соотношения для ацетона, у которого диэлектрическая проницаемость равна примерно 20.

$$A'_{\text{ац}}/A'_B = (80/20)^{3/2} (d_{0\text{HB}}/d_{0B})^{1/2}$$

Из соотношения следует, что постоянная A'_B будет равна 4,4; следовательно, при данной концентрации $\lg \gamma$ почти в 10 раз меньше в ацетоне, чем в воде.

Соответственно для 0,01 н. раствора в ацетоне величина $\lg \gamma = -4,4\sqrt{0,01} = 0,44$ или $\ln \gamma = 1,56$; $\gamma \approx 0,35$.

Коэффициенты активности находятся в зависимости от диэлектрической проницаемости среды. Чем ниже диэлектрическая проницаемость, тем ниже коэффициент активности при одной и той же концентрации.

Мы вывели уравнение для величины рационального коэффициента активности $\gamma_N = a_{\pm}/N_{\pm}$. Во многих случаях необходимо пользоваться практическими коэффициентами активности $\gamma_{m\pm} = a_{\pm}/m_{\pm}$. Соотношение между величинами $\gamma_{N\pm}$ и $\gamma_{m\pm}$ определяется уравнением (I,93), откуда

$$\lg \gamma_m = -A' \sqrt{I} - \lg [1 + (vm \cdot MB/1000)] \quad (11,33)$$

Пользуясь уравнением (I,94), можно найти выражение для $\gamma_M = a/M$.

Так как $\gamma_N = (\gamma_{N+}^{v+} \gamma_{N-}^{v-})^{1/v}$, то средний коэффициент активности электролита выразится уравнением

$$\ln \gamma_{N\pm} = -(1/v) \sum v_i z_i^2 (e^2/2\epsilon kT) \kappa \quad (11,34)$$

или

$$\ln \gamma_{N\pm} = -(1/v) \sum v_i z_i^2 \sqrt{[\pi e^6 N_A / (\epsilon kT)^3 1000]} \sqrt{c_{\text{ион}}}$$

Вывод уравнения Дебая второго приближения

На границе самого иона и ионной атмосферы не только потенциал $\psi = \psi'$, но и сила поля, создаваемая всей системой в целом (в точке, находящейся на границе между ионом и ионной атмосферой), равна силе поля, создаваемой самим центральным ионом.

Сила поля определяется производной из потенциала по расстоянию. Следовательно

$$(\partial\psi/\partial r)_{r=a} = (\partial\psi'/\partial r)_{r=a} \quad (11,35)$$

где a — граница между ионом и ионной атмосферой.

При дифференцировании выражения $\psi = \psi' + \psi''$ [см. уравнение (II,21)] получим:

$$\partial\psi/\partial r = \partial\psi'/\partial r + \partial\psi''/\partial r$$

но так как при $r = a$ $\partial\psi/\partial r - \partial\psi'/\partial r = 0$, то величина $(\partial\psi''/\partial r) = 0$. Следовательно, поле, которое создается на границе между ионом и его атмосферой, определяется полем самого иона.

Это равенство позволяет вычислить величину постоянной A' , не прибегая к предположению, что радиус иона мал по сравнению с ионной атмосферой.

Для всего иона в целом энергия ψ определяется уравнением (II,17)

$$\psi = A' e^{-\kappa r}/r$$

а потенциал самого иона уравнением (II,18):

$$\psi' = ze/\epsilon r$$

Для определения величины A' найдем производную от выражения для потенциала ψ' по r :

$$\frac{\partial\psi'}{\partial r} = \frac{\partial(ze/\epsilon r)}{\partial r} = -\frac{ze}{\epsilon r^2}$$

и производную потенциала ψ по r :

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = \frac{\partial(A' e^{-\kappa r}/r)}{\partial r} = -\frac{A'}{r} e^{-\kappa r} \cdot \kappa - \frac{A'}{r^2} e^{-\kappa r} = -\frac{A'}{r^2} e^{-\kappa r} (1 + \kappa r)$$

При $r = a$ разность между этими двумя производными равна нулю:

$$-\frac{A'}{r^2} e^{-\kappa r} (1 + \kappa r) + \frac{ze}{\epsilon r^2} = 0$$

Это выражение дает возможность определить, чему равно A' .

$$A' = \frac{ze}{\epsilon r^2} \left/ \frac{e^{-\kappa r} (1 + \kappa r)}{r^2} \right.$$

Произведя сокращения, получим:

$$A' = ze \cdot e^{\kappa r} / \epsilon (1 + \kappa r) \quad (\text{II,36})$$

Наша конечная задача состоит в нахождении ψ'' . Для того чтобы найти ψ'' , следует исходить из выражения

$$\psi'' = \psi - \psi'$$

или

$$\psi'' = \frac{A' e^{-\kappa r}}{r} - \frac{ze}{\epsilon r}$$

Подставляя найденное значение постоянной A' , получим:

$$\begin{aligned} \psi'' &= \frac{ze}{\epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa r}}{1 + \kappa r} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{ze}{\epsilon r} = \frac{ze}{\epsilon r} \left(\frac{1}{1 + \kappa r} - 1 \right) = \\ &= \frac{ze}{\epsilon r} \left(\frac{1 - 1 - \kappa r}{1 + \kappa r} \right) = -\frac{ze}{\epsilon} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa r} \end{aligned}$$

при условии, что $r = a$

$$\psi'' = -\frac{ze}{\epsilon} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (\text{II,37})$$

Предположив, что величина a значительно меньше длины ионной атмосферы $1/\kappa$, ранее получили выражение (II,22):

$$\varphi'' = -(ze/\epsilon)\kappa$$

От полученного теперь выражения оно отличается на величину $1/(1 + \kappa a)$. Знаменатель этого выражения зависит от величины κ . Если κ будет малой величиной, κa будет также мало, и $1 + \kappa a \approx 1$. Тогда придем к выражению (II,22). Легко представить, что это будет в том случае, если длина ионной атмосферы $1/\kappa$ будет много больше величины a .

По мере того как концентрация увеличивается, величина κ возрастает, и для определения ψ'' необходимо пользоваться выражением (II,22).

На основании уравнения (II,22) выведем уравнение для коэффициентов активности.

Ранее для энергии заряжения одного эквивалента ионов было получено уравнение (II,24).

Подставив в это выражение новое значение потенциала ψ'' , получим:

$$U_{эл} = -\frac{z^2 e^2}{2\epsilon} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a} N_A$$

Соответственно уравнение Дебая для логарифма коэффициентов активности примет вид:

$$\ln \gamma = -\frac{z^2 e^2}{2\epsilon k T} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (\text{II,38})$$

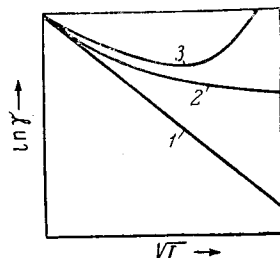


Рис. 17. Простейшая зависимость $\ln \gamma$ от $\sqrt{I}$ (по Дебаю и Хюккелю), более сложная (2) и экспериментальная кривая (3).

Если подставить в это выражение значение величины κ и произвести все необходимые преобразования, получится выражение

$$\ln \gamma = -A \sqrt{c_{\text{ион}}} / (1 + Ba \sqrt{c_{\text{ион}}})$$

где A — то же, что и раньше; a — радиус иона, точнее расстояние наибольшего сближения ионов; B — постоянная.

$$B = \sqrt{4\pi e^2 N_A / \epsilon k T \cdot 1000}$$

Иначе уравнение Дебая второго приближения запишется

$$\ln \gamma = -A' \sqrt{I} / (1 + B'a \sqrt{I}) \quad (\text{II,39})$$

Величины A' и B' отличаются от величин A и B на множитель $\sqrt{2d_0}$. Из выведенного уравнения следует, что если значение I мало, то величина $B'a\sqrt{I}$ тоже мала по сравнению с единицей, и выражение (II,39) перейдет в ранее выведенное (II,30).

В разбавленных растворах $\ln \gamma$ линейно зависит от $\sqrt{I}$ (рис. 17, кривая 1), при увеличении концентрации кривая отклоняется от прямой тем больше, чем больше I , так как член $B'a\sqrt{I}$ становится сравнимым с единицей.

Легко представить, что в пределе член $B'a\sqrt{I}$ станет больше единицы, и единицей в выражении $1 + B'a\sqrt{I}$ можно будет пренебречь. Тогда величины $\sqrt{I}$ сократятся, и γ будет некоторой постоянной величиной (рис. 17, кривая 2).

Величина $B' = 0,330 \cdot 10^8$ (при 25 °C), а среднее расстояние a составляет около $3 \cdot 10^{-8}$ см, следовательно, произведение $Ba \approx 1$. Поэтому в первом приближении можно пользоваться формулой

$$\lg \gamma_{\pm} = -A' z_+ z_- \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

Ограниченность применения уравнения Дебая

Уравнение (II,39) удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями только для довольно ограниченной области концентраций. При возрастании концентрации, как правило, в водных растворах наблюдается возрастание коэффициентов активности (см. рис. 17, кривая 2). В ряде случаев идет непрерывное падение коэффициентов активности, но никогда выведенное уравнение не передает точно экспериментально наблюдаемую зависимость. Если простейшее уравнение приложимо для водных растворов с концентрацией не выше 0,01—0,03 н., то более полное уравнение Дебая пригодно для водных растворов с концентрацией не выше 0,05 н.

Начало отклонения от линейной зависимости $\lg \gamma$ от $\sqrt{I}$ обуславливается также расстоянием наибольшего сближения между ионами. Постоянная a в уравнении Дебая находится из экспериментальных значений $\lg \gamma$ и сильно отличается от величины соответствующих кристаллографических радиусов.

На рис. 18 в качестве примера приведены графики, показывающие совпадение теоретически подсчитанных коэффициентов активности солей различных валентных типов с полученными экспериментально.

Применимость уравнения Дебая, особенно предельного уравнения, еще сильнее ограничена в неводных растворах. На основании молекулярной статистики Кремерс нашел, что при достаточно низких концентрациях, независимо от радиусов, избыточная энергия ионов приближается к некоторому пределу, совпадающему с величиной, определяемой по теории Дебая — Хюккеля.

Согласно Кремерсу, граница применимости уравнения Дебая наблюдается при условии:

$$x^3/n = \text{const} \approx 1,46\pi$$

Для одно-одновалентных электролитов в различных растворителях граничное условие запишется:

$$c/e^3 = \text{const}$$

Соответственно предельное уравнение Дебая применимо к воде до 0,03 н., к метиловому спирту до 0,0015 н., к этиловому спирту до 0,0001 н., к бутиловому спирту до 0,00003 н.

Для иллюстрации приводим данные о коэффициентах активности в смесях диоксана с водой (рис. 19). Как следует из графиков, по мере уменьшения диэлектрической проницаемости отклонения от предельного уравне-

ния Дебая наступают при все более низких концентрациях. Такой же характер имеют отклонения экспериментальных данных от предельного закона для растворов солей в неводных растворах.

Ограниченная применимость теории Дебая — Хюккеля являлась и является в настоящее время предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, в которых делаются попытки найти более точную функциональную зависимость $\lg \gamma$ от $\sqrt{I}$ более концентрированных растворов.

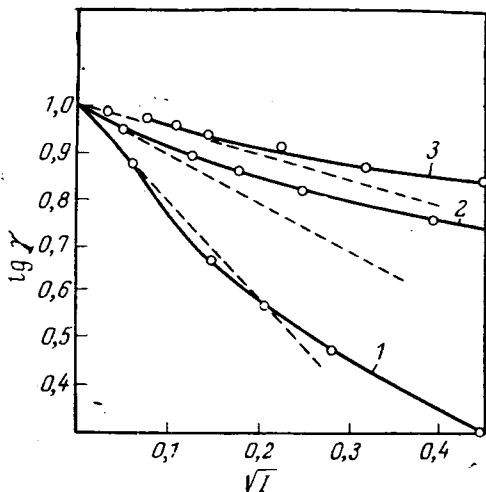


Рис. 18. Зависимость $\lg \gamma$ от $\sqrt{I}$ в водных растворах;

1 — ZnSO_4 ; 2 — CaCl_2 ; 3 — KCl . (Пунктирные прямые получены расчетным путем из предельного уравнения Дебая.)

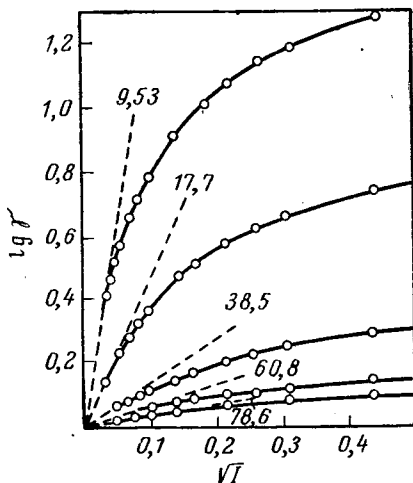


Рис. 19. Зависимость $\lg \gamma \text{HCl}$ от $\sqrt{I}$ для смесей диоксана с водой. (Пунктирные прямые получены расчетным путем из предельного уравнения Дебая. Цифры указывают на значение диэлектрических проницаемостей раствора диоксана в воде.)

Вывод основного уравнения Дебая — Хюккеля неточен, так как неточна физическая картина явления и недостаточно точны математические приемы.

Неточность физических представлений заключалась в том, что пренебрегали дискретной структурой зарядов, образующих заряд ионного облака, и не учитывали изменения диэлектрической проницаемости вблизи иона. Вообще же основной недостаток теории Дебая — Хюккеля заключается в том, что электролит рассматривался с молекулярной точки зрения, а растворитель — с макроскопической, в качестве некоторой непрерывной среды, в которой распределены ионы.

При математическом выводе был допущен ряд неточностей. Например, при подсчете числа ионов, имеющих потенциал ψ , по уравнению Больцмана и при обработке выражения для потенциала отдельные выражения представляли в виде ряда, но использовали только первые члены его.

Более полные уравнения электростатической теории

Впоследствии делались попытки обойти эти неточности, но все они, как и раньше, основывались на представлениях о том, что вокруг иона образуется ионная атмосфера.

Математические неточности в вычислениях были преодолены Гронвеллом, Ламером и Сандвелом. Этими учеными было выведено более полное уравнение, которое носит название уравнения Гронвелла — Ламера — Сандвела. Для электролита с одинаково заряженными ионами оно имеет вид:

$$\ln \gamma = - \frac{e^2 z^2}{2 \epsilon k T a} \cdot \frac{x}{1+x} + \left(\frac{e^2 z^2}{\epsilon k T a} \right)^3 \left(\frac{\bar{X}_3}{2} + 2\bar{Y}_3 \right) \left(\frac{e^2 z^2}{\epsilon k T a} \right)^5 \left(\frac{\bar{X}_5}{2} + 4\bar{Y}_5 \right) \quad (\text{II},40)$$

В уравнении (II,40) первый член ничем не отличается от уравнения Дебая, так как величина x в этом уравнении представляет произведение κa . Легко видеть, что все последующие члены являются поправочными к этому основному члену уравнения. Величины $\bar{X}_3$, $\bar{X}_5$, $\bar{Y}_3$, $\bar{Y}_5$ являются функциями x .

Авторы этой теории показали аналитическую и графическую (рис. 20) зависимость этих функций от параметра $x = \kappa a$.

Уравнение Гронвелла — Ламера — Сандвела описывает экспериментальные данные значительно лучше, чем уравнение Дебая. Однако и оно не применимо для области высоких концентраций. Удалось только несколько повысить предел концентрации, например, для одно-одновалентного электролита до 0,1 н. раствора. Принципиального улучшения приложимости электростатической теории таким способом не удалось получить. Кроме того, исследования показали, что точные решения уравнения Пуассона — Больцмана приводят к несогласующимся результатам.

Были сделаны и другие попытки вывода более точного уравнения, однако они не очень строги, и авторам не удалось преодолеть математических трудностей. Уравнения эти мало чем отличаются от только что рассмотренного.

Очень простое, хорошо приложимое полуэмпирическое уравнение Дебая — Хюккеля для одно-одновалентного электролита имеет следующий вид:

$$\ln \gamma = - [A \sqrt{c} / (1 + Ba \sqrt{c})] + B'c \quad (\text{II},41)$$

где B' — постоянная величина; c — концентрация.

Член $B'c$ Дебай и Хюккель получили, исходя из предположения о том, что диэлектрическая проницаемость изменяется с расстоянием от иона. Он учитывает эти изменения диэлектрических свойств растворителя под влиянием электрического поля иона.

Уравнение (II,41) дает совпадение для одно-одновалентных электролитов до 0,1—0,3 н. растворов. Однако это уравнение, как, впрочем, и предыдущие, не может объяснить дальнейшего возрастания коэффициентов активности с ростом концентрации. Это явление находит свое объяснение во все возрастающем с концентрацией влиянии гидратации ионов и будет нами рассмотрено в гл. IV.

Применение молекулярной статистики к растворам электролитов

Позднее были сделаны попытки вывести уравнение Дебая на основании молекулярно-статистических представлений. Кремерсом был дан последовательный вывод этого уравнения на основании общих принципов статистической механики.

Строгий вывод уравнения теории разбавленных растворов сильных электролитов принадлежит Н. Н. Боголюбову и основан на разработанном им методе расчета свойств взаимодействующих частиц.

Метод включает в себя разложение в ряд функций распределения частиц по степеням малого параметра и вычисление членов этого ряда.

В теории Боголюбова этот малый параметр $\epsilon = v/r_\alpha^3$ (где $v = V/N_A$ — объем, приходящийся на один ион; r_α — дебаевский радиус — длина ионной атмосферы).

Энергия взаимодействующих частиц a и b определяется из закона Кулона:

$$U_{ab} = e_a e_b / \epsilon r$$

Исходя из этих предположений, Боголюбов вывел уравнение Дебая

$$U_{эл} = - \left(\sum N_A e^2 / 3\epsilon \right) \kappa$$

В неявном виде в теории Боголюбова предполагается наличие короткодействующих сил, т. е. сил, действующих на малом расстоянии, препятствующих сближению ионов и обуславливающих их конечный радиус непроницаемости.

В работе А. Е. Глаубермана и И. Р. Юхновского метод Боголюбова был применен к концентрированным растворам электролитов.

Глауберман и Юхновский учли, что на малых расстояниях действуют отталкивающие силы. Они использовали следующую формулу:

$$U_{ab} = (e_a e_b / \epsilon r) (1 - e^{-\alpha r})$$

Величина α в этом уравнении много больше единицы ($\alpha \gg 1$), поэтому при достаточно большом r выражение в скобках стремится к единице. Вычислив функцию распределения Боголюбова, авторы пришли к уравнению

$$U_{эл} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum N_A e_a^2}{\epsilon} \left\{ \frac{\kappa}{1 + \beta \kappa} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\kappa}{1 + \beta \kappa} \right)^2 + \dots \right\}$$

в котором $\beta = 1/\alpha$. Если в фигурных скобках сохранить только первый член, получим уравнение Дебая второго приближения.

В основу теории ионных растворов Дж. Маера положен метод, разработанный им для реальных газов. Взаимная энергия ионов передается выражением

$$U_{ab} = (z_a z_b e^3 / \epsilon R S) + N^* R S$$

где N^* — функция, описывающая короткодействующие силы.

Этим путем Маер вывел уравнение, аналогичное уравнению Дебая первого приближения.

В теории, развитой И. А. Мирцхулава, учтено многократное взаимодействие ионов путем обобщения метода Дебая — Фалькенгагена.

Недавно В. В. Толмачев и С. В. Тябликов применили метод Боголюбова к еще более концентрированным растворам и вывели уравнение ассоциации ионов Бьеррума.

Таким образом, метод Боголюбова позволяет получить для разных областей концентрации разные уравнения электростатической теории электролитов: уравнение Дебая первого приближения, второго приближения и, наконец, уравнение Бьеррума.

В работах Фалькенгагена и Кельбга рассмотрены уравнения Боголюбова — Борна — Грина для унарных функций распределения. В этих уравнениях кулоновское взаимодействие учтено с помощью внешнего самосогласованного потенциала Φ . Короткодействующие силы учтены явно при рассмотрении приближения твердых шаров. Для двухкомпонентной системы было получено уравнение

$$n_a = n_a^0 e^{-\Phi_a / kT} \frac{1 + n_a^0 v_{aa} + n_b^0 v_{ab} + n_b^0 (v_{bb} - v_{ab}) e^{-\Phi_b / kT}}{1 + n_a^0 v_{aa} e^{-\Phi_a / kT} + n_b^0 v_{bb} e^{-\Phi_b / kT}}$$

где n_a^0 и n_b^0 — концентрация при нулевом потенциальном уровне.

Объемы ионов соответственно равны:

$$v_{aa} = (4\pi/3) a^3; \quad v_{bb} = (4\pi/3) b^3; \quad v_{ab} = (\pi/6) (a+b)^3$$

где a и b — радиусы ионов.

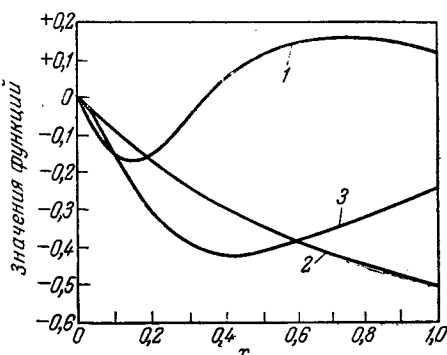


Рис. 20. Зависимость функций Гронвелла — Ламера — Сандвелла от $x = \alpha \kappa$:

$$1 - [(\bar{X}_3/2) + 2\bar{Y}_3] \cdot 10^3; \quad 2 - x/(1+x); \quad 3 - [(\bar{X}_3/2) + 4\bar{Y}_3] \cdot 10^3.$$

При этом предполагается, что $n\nu \ll 1$. Если объемы одинаковы, то получается уравнение Эйгена и Викке, которое будет рассматриваться в гл. IV.

Полученное Фалькенгагеном и Кельбгом уравнение хорошо описывает поведение сильных электролитов до концентраций значительно более высоких, чем уравнение Дебая.

Работы Фалькенгагена и Кельбга, так же как и работы Датта и Бахчи, Эйгена и Вика, которые будут рассмотрены в гл. V, отличаются от теории Дебая — Хюккеля более последовательным учетом короткодействующих сил. А. Е. Глауберман подчеркнул, что эти теории также страдают недостатками, как и теория Дебая — Хюккеля. В работах Бахчи и Датта, Эйгена и Вика учитываются силы отталкивания между одноименными ионами, в то время как короткодействующие силы отталкивания особенно важны для случая взаимодействия разноименных ионов. Наиболее совершенной, по-видимому, является теория Фалькенгагена и Кельбга, однако и она не является строго последовательной.

В своих работах по электрической теории растворов Г. И. Микулин учел изменение диэлектрической проницаемости вблизи иона. В основу теории положено уравнение, вытекающее из уравнения Максвелла и формулы Больцмана:

$$(1/r^2) (d/dr) (\epsilon d\psi/dr) = - 8\pi n z e^2 \psi / kT$$

Величина диэлектрической проницаемости рассматривается как переменная функция напряженности электрического поля согласно теориям Дебая — Хюккеля, Онзагера и др. Микулин считает, что сопоставление теоретических термодинамических функций с экспериментальными величинами допустимо лишь для водных растворов таких электролитов, ионы которых не образуют жидких гидратов определенного состава. В качестве такого электролита Микулин выбрал AgNO_3 и получил для этой соли в соответствии с развитой им теорией линейную зависимость изобарного потенциала от концентрации (c). Пример, выбранный Микулиным для подтверждения теории, не совсем удачный, так как AgNO_3 является слабой солью, диссоциация которой подчиняется закону действия масс, чем и объясняется линейная зависимость между термодинамическими функциями и $\sqrt{c}$. В дальнейших работах Микулин учитывает влияние гидратации ионов на зависимость термодинамических функций от концентраций.

Численные расчеты коэффициентов активности ¹

Подсчеты коэффициентов активности по уравнениям теории Дебая — Хюккеля сложны. Они значительно упрощаются наличием таблиц, в которых приводятся значения констант, входящих в уравнения, при различных температурах. Приводим табл. 3 для значений постоянных в уравнении Дебая.

Приведенные в таблице числа соответствуют значениям величин A , A^* , B и B^* для одно-одновалентных электролитов. Для получения числовых значений величин A , A^* , B и B^* для электролитов другого валентного типа числа следует умножить на факторы валентности: величину A на фактор $\omega = (1/\nu) \sum \nu_i z_i^2$; величину A^* на $\omega' = (1/\nu\sqrt{2})(\sum \nu_i z_i^2)^{3/2}$ (коэффициент $\sqrt{2}$ введен для того, чтобы для одно-одновалентного электролита ω' превращался в единицу); величину B^* на фактор $\omega'' = (1/2 \sum \nu_i z_i^2)^{1/2} = \omega'/\omega$. Для равновалентных электролитов $\omega' = z$.

Для получения констант A и A^* неводных растворов приведенные в таблицах постоянные следует умножить на соотношение диэлектрических

¹ Для нахождения коэффициентов активности очень удобно пользоваться номограммами, особенно номограммами Г. В. Виноградова и А. М. Красильщикова, дающими возможность найти величины γ , κ , θ , Φ и др. по известной концентрации, температуре и валентному типу электролита.

Таблица 3. Постоянные в уравнении Дебая и Хюккеля для водных растворов (a — радиус ионов в ангстремах)

$t, ^\circ\text{C}$	$A = -\frac{\lg \gamma_{\pm}}{V c_{\text{ион}}}$	$A^* = -\frac{\lg \gamma_{\pm}}{V c}$	$\frac{B}{a} = \frac{\kappa \cdot 10^{-8}}{V c_{\text{ион}}}$	$\frac{B^*}{a} = \frac{\kappa \cdot 10^{-8}}{V c}$
0	0,3446 ω	0,4870 ω'	0,2294	0,3244 ω''
5	0,3466 ω	0,4902 ω'	0,2299	0,3251 ω''
10	0,3492 ω	0,4938 ω'	0,2305	0,3260 ω''
15	0,3519 ω	0,4977 ω'	0,2311	0,3268 ω''
18	0,3538 ω	0,5002 ω'	0,2315	0,3274 ω''
20	0,3549 ω	0,5019 ω'	0,2318	0,3278 ω''
25	0,3582 ω	0,5065 ω'	0,2325	0,3288 ω''
30	0,3616 ω	0,5114 ω'	0,2332	0,3298 ω''
35	0,3653 ω	0,5166 ω'	0,2340	0,3309 ω''
40	0,3692 ω	0,5221 ω'	0,2348	0,3321 ω''
45	0,3733 ω	0,5280 ω'	0,2357	0,333 ω''
50	0,3777 ω	0,5341 ω'	0,2366	0,3346 ω''
55	0,3823 ω	0,5406 ω'	0,2376	0,3360 ω''
60	0,3871 ω	0,5474 ω'	0,2386	0,3374 ω''
70	0,3973 ω	0,5619 ω'	0,2407	0,3403 ω''
80	0,4083 ω	0,5774 ω'	0,2429	0,3434 ω''
90	0,4200 ω	0,5940 ω'	0,2452	0,3467 ω''
100	0,4325 ω	0,6116 ω'	0,2476	0,3501 ω''

проницаемостей в степени $3/2$, соответственно для получения констант B и B^* их следует умножить на соотношение d в степени $1/2$. Для водных растворов при комнатных температурах $d_0 \approx 1$ и $A' \approx A^*$.

§ 14. Электростатическая интерпретация осмотического коэффициента

Теория Дебая — Хюккеля является не теорией коэффициентов активности, а теорией разбавленных растворов сильных электролитов.

Электростатические представления, которые положены в основу теории Дебая — Хюккеля, объясняют не только зависимость коэффициентов активности от концентрации, но и зависимость от концентрации любых свойств растворов (осмотического коэффициента, свободной энергии, тепло-содержания, электропроводности, вязкости и т. д.).

Не будем останавливаться на приложении этой теории к определению зависимости всех перечисленных величин от концентрации. Эти вопросы подробно освещены в монографиях В. К. Семенченко «Физическая теория растворов» и Г. Харнеда и Б. Оуена «Физическая химия растворов электролитов». В качестве примера рассмотрим на основании теории Дебая — Хюккеля, как зависит осмотический коэффициент сильного электролита от концентрации.

Ранее была установлена связь между осмотическим коэффициентом Φ и коэффициентом активности (I,98a):

$$\Phi = 1 + \left(1/\sum c_i\right) \int_0^c \sum c_i d \ln \gamma_i$$

Для того чтобы перейти от коэффициентов активности к Φ , нужно найти, чему равен дифференциал $\ln \gamma$ и подставить его в уравнение для Φ .

Для одно-одновалентного электролита

$$\ln \gamma = -2,3A \sqrt{c} \text{ и } d \ln \gamma = -2,3d(Ac^{1/2})$$

Подставляя $d \ln \gamma$ в выражение для интеграла, получим:

$$\begin{aligned} -(1/c) \int_0^c cd(2,3Ac^{1/2}) &= -(2,3A/c) \int_0^c c^{1/2} c^{-1/2} dc = \\ &= -(2,3A/c) \int_0^c 1/2 c^{1/2} dc = -(2,3A/c) (1/2 \cdot c^{3/2}/^{3/2}) = \\ &= -(2,3A/3) (c^{3/2}/c) = -(2,3A/3) c^{1/2} \end{aligned}$$

Следовательно, величина Φ будет определяться выражением

$$\Phi = 1 - [\pi N_A e^6 / (\epsilon kT)^3 \cdot 1000]^{1/2} (\sqrt{c}/3) \quad (\text{II}, 42)$$

В общем случае для раствора одного электролита

$$\Phi = 1 - (1/v \sum v_i z_i^2) [\pi e^6 N_A / (\epsilon kT)^3 \cdot 1000]^{1/2} (\sqrt{c_{\text{ион}}}/3) \quad (\text{II}, 42a)$$

Интересно заметить, что это выражение просто связано с коэффициентами активности. Второй член представляет собой $1/3$ от величины логарифма коэффициентов активности. Отсюда можно прийти к простому выражению:

$$\Phi = 1 - 1/3 \ln \gamma_{\pm}$$

Таблица 4. Осмотические коэффициенты водных растворов электролитов при 0° (из криоскопических измерений)

KCl			KNO ₃		
Концентрация соли, моль/л	(1-g) _{теор}	(1-g) _{эксп}	Концентрация соли, моль/л	(1-g) _{теор}	(1-g) _{эксп}
0,001	0,983	0,981	0,002	0,983	0,983
0,005	0,974	0,978	0,005	0,974	0,979
0,01	0,963	0,967	0,01	0,963	0,968
0,05	0,916	0,944	0,02	0,948	0,954
0,1	0,882	0,930	0,05	0,916	0,924

MgSO ₄			La ₂ (SO ₄) ₃		
Концентрация соли, моль/л	(1-g) _{теор}	(1-g) _{эксп}	Концентрация соли, моль/л	(1-g) _{теор}	(1-g) _{эксп}
0,001	0,906	0,906	0,001	0,725	0,768
0,0032	0,831	0,846	0,0035	0,484	0,618
0,005	0,788	0,818	0,005	0,385	0,558
0,0072	0,746	0,791	—	—	—
0,01	0,701	0,772	—	—	—

В табл. 4 сопоставлены рассчитанные и экспериментальные величины ($1 - g$) растворов ряда солей.

Многие исследователи теоретически рассчитали и другие термодинамические свойства растворов, исходя из электростатической теории Дебая — Хюккеля. Обычно расчетные и экспериментальные величины совпадают в тех областях концентраций, в которых имеется совпадение между подсчитанными и найденными коэффициентами активности, т. е. до 0,1 н. раствора в качестве верхней границы. В этих пределах все термодинамические функции могут быть вычислены на основании выражения для $\ln \gamma$.

§ 15. Электропроводность растворов

Основные сведения об электропроводности

Рассмотрим элементарные представления о явлении электропроводности. Электрические заряды в растворах переносятся ионами. При прочих равных обстоятельствах количество перенесенного электричества зависит от заряда, переносимого ионами, и от скорости, с которой они движутся.

При постоянном напряжении электрического поля скорость ионов остается постоянной. Постоянство скорости обуславливается тем, что в установившемся режиме силы, вызывающие движения ионов, равны силам торможения ионов.

Сила, вызывающая движение ионов, определяется произведением заряда иона ze на напряженность электрического поля H :

$$F_d = zeH$$

где H — напряженность электрического поля, В/см.

Сила торможения определяется произведением скорости, с которой движется ион, на коэффициент ρ :

$$F_T = \rho v$$

Коэффициент сопротивления Стокса $\rho = 6\pi r\eta$ (где r — радиус движущихся частиц, η — вязкость раствора). Приравняв силы, получим уравнение

$$6\pi r\eta v = zeH$$

Для характеристики скорости движения ионов в растворе введено понятие «подвижность ионов», представляющее частное от деления скорости v на напряженность поля H :

$$u = v/H$$

Подвижность представляет собой скорость движения иона при условии падения потенциала на 1 В на расстоянии 1 см.

Исходя из приведенного уравнения, получаем

$$u = v/H = ze/\rho = ze/6\pi r\eta \quad (II, 43)$$

Подвижность ионов изменяется с концентрацией. Это является следствием изменения вязкости растворов, электростатического взаимодействия между ионами и, наконец, в очень концентрированных растворах, радиусов ионов.

Только в пределе — в бесконечно разбавленных растворах — можно ожидать, что подвижность будет постоянной величиной u_0 . В этом случае вязкость в выражении (II,43) будет вязкостью чистого растворителя, а r — будет тот предельный радиус, который наблюдается у частиц, когда в растворе этих частиц очень мало и они не влияют друг на друга.

Произведение подвижности ионов на количество переносимого ионами электричества представляет величину электропроводности отдельного вида ионов.

Произведение подвижности ионов при бесконечном разбавлении u_0 на число Фарадея F равно электропроводности отдельного вида ионов при бесконечном разбавлении:

$$u_0 F = \lambda_0$$

На основании сказанного ранее λ_0 определяется выражением

$$\lambda_0 = (ze/\rho_0) F = zeF/6\pi r\eta_0$$

Из выражения (II,43) следует, что если радиус иона одинаков в различных растворителях, то величина подвижности u_0 , умноженная на вязкость η_0 растворителя, является величиной постоянной:

$$u_0\eta_0 = zeF/6\pi r = \text{const} \quad (\text{II,44})$$

Этот же вывод можно сделать и по отношению к электропроводности растворов. Эквивалентная электропроводность электролита λ представляет собой сумму электропроводностей отдельных ионов $\lambda = \lambda_k + \lambda_a$ и в общем случае $\lambda = \sum \lambda_n$.

Электропроводность при бесконечном разбавлении представляет собой сумму $\sum \lambda_{0n} = \sum F u_{0n}$.

Так как $zeF/6\pi r = \text{const}$, то и

$$\lambda_0\eta_0 = \text{const} \quad (\text{II,45})$$

Это правило постоянства произведения электропроводности при бесконечном разбавлении на вязкость растворителя носит название *правила Вальдена — Писаржевского*. Оно было установлено ими сначала эмпирически, а затем обосновано Вальденом теоретически.

Зависимость электропроводности от концентрации

Величина λ_0 значительно больше, чем λ , и является величиной постоянной, в то время как λ является функцией концентрации.

Теория Аррениуса предполагала, что существует равновесие между ионной и молекулярной формой вещества и что электрические заряды переносит только ионная форма вещества. Из этого следует, что для того чтобы перейти от λ_0 к λ , λ_0 нужно умножить на степень диссоциации α :

$$\lambda = \lambda_0 \alpha \quad (\text{II,46})$$

Зависимость между λ и концентрацией может быть установлена с помощью закона разбавления Оствальда. Например, для равновалентных электролитов:

$$K = \alpha^2 c / (1 - \alpha) \quad (\text{II,47})$$

Для очень слабых электролитов можно пренебречь величиной α по сравнению с единицей и записать:

$$K = \alpha^2 c$$

Подставляя α из этого выражения в уравнение (II,46), получим зависимость λ от концентрации:

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{K/c}$$

В логарифмической форме эта зависимость имеет вид:

$$\ln \lambda = \ln \lambda_0 + 1/2 \ln K - 1/2 \ln c \quad (\text{II,48})$$

Величины K и λ_0 являются постоянными; следовательно, $\ln \lambda$ — линейная функция $\ln c$.

В этом уравнении различие между λ и λ_0 рассматривается как результат неполной диссоциации. Можно найти соответствующую зависимость λ от c , не прибегая к представлению, что α мала. Тогда уравнение будет несколько сложнее. Подставляя уравнение (II,46) в (II,47), получим:

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0^2 [1 - (\lambda/\lambda_0)]}$$

откуда

$$1 - (\lambda/\lambda_0) = \lambda^2 c / \lambda_0^2 K$$

Можно преобразовать это выражение, разделив все на λ , тогда

$$1/\lambda - 1/\lambda_0 = \lambda c / \lambda_0^2 K \quad (\text{II,49})$$

В этом уравнении $K\lambda_0^2$ и $1/\lambda_0$ — величины постоянные. Следовательно, в координатах $1/\lambda - f(\lambda c)$ эта зависимость будет уравнением прямой. Угловый коэффициент будет равен $1/\lambda_0^2 K$.

Экспериментальные исследования показали, что для электролитов с константами диссоциации 10^{-5} и меньше зависимость между λ и c хорошо выражается уравнением

$$\lg \lambda = \text{const} - 1/2 \lg c$$

Для электролитов более сильных, таких, как муравьиная или монохлоруксусная кислота, для которых величина константы имеет порядок $10^{-2} - 10^{-3}$, хорошо приложимо уравнение (II,49).

Для сильных электролитов, которые хорошо диссоциированы в растворах, ни то, ни другое уравнение в разбавленных растворах неприменимо. Экспериментальные данные показывают, что для них зависимость λ от c подчинена уравнению Кольрауша, согласно которому λ является функцией $\sqrt{c}$:

$$\lambda = \lambda_0 - B \sqrt{c}$$

или в общем случае

$$\lambda = \lambda_0 - B \sqrt{I}$$

Различия между λ и λ_0 (во всяком случае, в разбавленных растворах) у сильных электролитов в водных растворах не могут быть объяснены с помощью представлений о неполной диссоциации.

Было сделано предположение, что количество ионов в растворе остается тем же самым, а электропроводность падает в связи с падением подвижности ионов в растворах. В действительности по отношению к концентрированным растворам сильных электролитов это предположение также не является достаточным. В этих случаях электропроводность зависит и от изменения подвижности ионов, и от изменения степени ассоциации. Но в разбавленных водных растворах сильных электролитов, в которых можно считать, что электролит полностью диссоциирован, электропроводность изменяется с концентрацией только вследствие изменения подвижности ионов.

Снижение подвижности ионов при увеличении концентрации объясняется наличием вокруг ионов ионной атмосферы, плотность которой зависит от концентрации.

§ 16. Теория электропроводности Дебая—Онзагера

Катафоретический эффект

Под влиянием приложенной разности потенциалов положительный ион движется к отрицательному электроду, а некоторый объем жидкости, окружающий ион и заряженный отрицательно, движется к положительному электроду. Следовательно, ионы движутся в среде, перемещающейся в противоположном направлении. Это движение жидкости, которая непосредственно прилегает к иону, подобно движению жидкости в электрофоретических процессах. Известно, что жидкость в тонких капиллярах под влиянием приложенной разности потенциалов движется потому, что несет на себе электрический заряд. Коллоидные частицы движутся под влиянием разности потенциалов потому, что на границе между частицами и раствором возникает электрокинетический потенциал. Здесь наблюдается подобное же явление. При стационарном движении иона $v_r = zeH$. При более строгом рассмотрении следует учесть, что жидкость, окружающая ион, движется в противоположном направлении со скоростью Δv . Так как заряд ионной атмосферы равен заряду иона, исправленное выражение может быть записано так:

$$(v - \Delta v) \rho = zeH \quad (11,50)$$

Скорость движения ионного облака можно подсчитать по уравнению $\Delta v_r = -zeH$ (где ze — заряд ионного облака, противоположный по знаку, но равный заряду иона; H — напряженность электрического поля).

Отсюда $\Delta v = zeH/\rho$, где $\rho = 6\pi\eta r$. По отношению к ионной атмосфере r представляет собой длину ионной атмосферы, т. е. $r = 1/\kappa$. Отсюда находим:

$$\Delta v = (zeH/6\pi\eta) \kappa$$

Для того чтобы перейти от скорости движения ионной атмосферы к подвижности, разделим скорость на напряженность поля, тогда получим:

$$\Delta v/H = (ze/6\pi\eta) \kappa$$

Найденное таким образом изменение в подвижности ионов оказалось меньше, чем экспериментально наблюдаемое снижение электропроводности или подвижности ионов с увеличением концентрации. Следовательно, дви-

жение ионного облака в противоположном по отношению к иону направлении — не единственная причина, вызывающая торможение ионов в растворах.

Релаксационный эффект

Ионное облако является следствием некоторого избытка отрицательных ионов над положительными вокруг центрального положительного иона. Если положительный ион изъять из раствора, ионная атмосфера будет разрушаться. Наоборот, она появляется, если ион внести в раствор. То же относится и к отрицательному иону.

Представим себе, что ион из одной точки раствора перенесен в другую. Тогда в той точке, из которой ион вынесен, ионная атмосфера исчезнет и возникнет в той точке, куда он внесен. Возникновение и исчезновение ионного облака происходит не мгновенно, а требует определенного времени, которое носит название *времени релаксации*.

Если ион движется в растворе, то впереди иона будет появляться новое ионное облако, а за ионом ионное облако будет постепенно исчезать.

Если бы исчезновение и образование ионной атмосферы было очень быстрым, то ион все время был бы симметрично окружен ионной атмосферой. Но скорости образования и исчезновения ионной атмосферы сравнимы со скоростью движения самого иона, и, следовательно, во время движения ион расположен асимметрично по отношению к ионной атмосфере. Схематически это можно представить, как показано на рис. 16 (см. с. 71).

В результате смещения иона относительно центра ионной атмосферы «центр тяжести» отрицательных зарядов ионной атмосферы не совпадает с положительным зарядом иона. Можно представить, что за положительным ионом возникает отрицательный заряд, вызывающий торможение иона. Аналогичные явления возникают при движении отрицательного иона.

Время релаксации

Для подсчетов времени релаксации можно воспользоваться законом диффузии Фика. Время исчезновения ионной атмосферы определяется скоростью, с которой ионы диффундируют из ионной атмосферы в раствор. Количество продиффундированных ионов равно произведению их концентрации на скорость диффузии v . С другой стороны, по закону Фика количество продиффундировавших ионов определяется коэффициентом диффузии D и градиентом концентрации dc/dx , т. е.

$$vc = D (dc/dx) \quad (II,51)$$

Коэффициент диффузии определяется выражением

$$D = kT/\rho = kT/6\pi\eta \quad (II,52)$$

где kT — кинетическая энергия частицы; $6\pi\eta$ — коэффициент Стокса.

Подставляя в уравнение (II,51) значение скорости, т. е. производную расстояния по времени $v = dx/dt$, получим:

$$(dx/dt) c = (kT/\rho) (dc/dx) \quad (II,53)$$

Для того чтобы найти время, за которое исчезает ионная атмосфера, запишем уравнение (II,53) так:

$$dc/c = [(dx)^2/dt] (\rho/kT)$$

Выразим выведенное уравнение в конечных разностях:

$$\Delta c/c = [(\Delta x)^2/\Delta t] (\rho/kT)$$

Величину $\Delta c/c$ можно представить как $\Delta \ln c$. В свою очередь, $\Delta \ln c = \ln c_0 - \ln c = \ln (c_0/c)$, где c_0 — исходная и c — конечная концентрации. Тогда уравнение примет следующий вид:

$$\ln (c_0/c) = [(\Delta x)^2/\Delta t] (\rho/kT)$$

Тогда

$$\frac{c_0}{c} = \exp \left[\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \cdot \frac{\rho}{kT} \right]$$

Под временем релаксации принимают несколько условную величину — время, в течение которого концентрация вещества изменяется в e раз, где e — основание натуральных логарифмов.

Соотношение в концентрациях c_0 и c , равное e , будет наблюдаться при условии, когда степень при e будет равна единице, т. е.

$$[(\Delta x)^2/\Delta t] (\rho/kT) = 1 \quad (\text{II,54})$$

$\Delta t = \theta$ — время, в течение которого концентрация падает в e раз при диффузии ионов на расстояние Δx , равное длине ионной атмосферы. Заменяя в уравнении (II,54) величину Δx на величину $1/\kappa$, а величину Δt — временем релаксации θ , получим выражение

$$[(1/\kappa)^2/\theta] (\rho/kT) = 1$$

откуда время релаксации равно

$$\theta = \rho/\kappa^2 kT \quad (\text{II,55})$$

Принимая во внимание, что

$$\kappa^2 = (4\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000) \sum c_i z_i^2 \text{ и } \rho = 6\pi\eta$$

получим:

$$\theta = 6\pi\eta \cdot \epsilon \cdot 1000 / 4e^2 N_A \sum c_i z_i^2 \quad (\text{II,56})$$

Величина θ для данного растворителя и электролита зависит только от концентрации, так как все остальные величины постоянные. Подставляя численное значение постоянных, получим для водного раствора одновалентного электролита $\theta \approx 10^{-10}/c$. Если концентрация 0,001 н., то время релаксации будет 10^{-7} с, для 0,0001 н. — 10^{-6} с и т. д. По мере того как концентрация будет возрастать, время релаксации будет уменьшаться.

В этом выводе был принят ряд упрощений. Основное упрощение состояло в том, что все ионы были приняты одинаково заряженными. На самом деле ионы могут быть по-разному заряжены. Более полное уравнение для водных растворов имеет следующий вид:

$$\theta = [|z_1 z_2| / (|z_1| \lambda_1 + |z_2| \lambda_2)] (15,74 \cdot 10^{-8} / kTq) (1/\kappa^2) \quad (\text{II,57})$$

При этом

$$q = [|z_1 z_2| / (|z_1 + z_2|)] [(\lambda_{01} + \lambda_{02}) / (|z_2| \lambda_{01} + |z_1| \lambda_{02})] \quad (\text{II}, 58)$$

где λ_{01} и λ_{02} — эквивалентные электропроводности отдельных ионов при бесконечном разбавлении; $|z_1|$ и $|z_2|$ — валентности ионов.

Если заряды одинаковы, то получится ранее выведенное уравнение (II, 55).

Из уравнения (II, 57) следует, что чем больше валентность ионов электролита, тем время релаксации будет меньше, т. е. ионная атмосфера будет образовываться скорее.

Зависимость подвижности ионов от концентрации

Зная время релаксации, можно найти расстояние, которое проходит ион за это время, т. е. расстояние $v\theta$.

Из уравнений (II, 43) и (II, 55) можно получить:

$$v\theta = (zeH/\rho) (\rho/\kappa^2 kT) = (zeH/\kappa^2 kT)$$

Асимметрию иона в ионной атмосфере характеризует отношение пути иона за время релаксации к длине ионной атмосферы, т. е.

$$\frac{v\theta}{1/\kappa} = v\theta\kappa \quad (\text{II}, 59)$$

В первом приближении $v\theta\kappa$ и есть величина смещения Δy .

Таким образом

$$\Delta y = v\theta\kappa = zeH/kT\kappa \quad (\text{II}, 60)$$

Силу взаимодействия иона с ионной атмосферой F_c можно определить по закону Кулона; эта сила будет равна:

$$F_c = z^2 e^2 / \epsilon (1/\kappa)^2 \quad (\text{II}, 61)$$

Если ион находится в центре ионной атмосферы, то сила F_c сама по себе не вызывает торможения. Торможение появляется вследствие возникновения асимметрии.

Изменение этой силы определяется произведением F_c на Δy :

$$\Delta F_c = F_c \Delta y = [z^2 e^2 / \epsilon (1/\kappa)^2] (zeH/kT\kappa) = (z^2 e^2 / kT\epsilon) ze\kappa H \quad (\text{II}, 62)$$

Это выражение не учитывает различия в зарядах положительных и отрицательных ионов, а также того обстоятельства, что в действительности время исчезновения ионной атмосферы отличается от времени релаксации и равно $4q\theta$. Для одно-одновалентного электролита $q = 0,5$ и время исчезновения ионной атмосферы равно 2θ .

Более полный вывод, который мы не излагаем, приводит к следующему уравнению¹:

$$\Delta F_c = (|z_1 z_2| e^2 / 3\epsilon kT) [z_{иe} q / (1 + \sqrt{q})] \kappa H \quad (\text{II}, 63)$$

Рассмотрим баланс сил. Для движения иона без помех записан следующий баланс сил: $v\rho = zeH$. Более подробное рассмотрение вопроса

¹ $|z_1|$ и $|z_2|$ — абсолютные значения валентности ионов.

показало, что силе, вызывающей движение иона, противодействуют две новые силы: сила, обусловленная катафоретическим движением ионного облака, и сила торможения, обусловленная конечным временем релаксации. Эти две силы и нужно вычесть из силы, вызывающей движение иона.

Ранее было выведено уравнение для скорости движения ионного облака Δv . Но в уравнение для баланса сил следует подставить не выражение для скорости, а величину тормозящей силы. Для этого Δv следует умножить на коэффициент Стокса ρ , т. е.

$$\Delta v \rho = (z_n e / 6\pi\eta) \kappa H \rho \quad (II, 64)$$

Тогда баланс сил запишется:

$$\rho_n v_n = z_n e H - (z_n e \rho / 6\pi\eta) \kappa H - (e^2 |z_1 z_2| / 3\epsilon k T) [z_n e q / (1 + \sqrt{q})] \kappa H$$

Разделив все выражение на ρ и H , получим уравнение для подвижности иона:

$$u_n = v_n / H = (z_n e / \rho) - (z_n e / 6\pi\eta) \kappa - (e^2 |z_1 z_2| / 3\epsilon k T \rho) [z_n e q / (1 + \sqrt{q})] \kappa \quad (II, 65)$$

В этом выражении $z_n e / \rho$ представляет собой подвижность иона, которую мы вывели без учета катафоретического и релаксационного эффектов, характеризующих два последних члена. Оба они являются функцией κ . Если κ будет очень мало, то оба члена будут равны нулю.

Величина κ равна нулю, когда концентрация равна нулю. Следовательно, подвижность при условии, когда $\kappa = 0$, это подвижность при бесконечном разбавлении u_0 .

Вынеся единственную переменную κ за скобки, получим:

$$u = u_0 - \{ (z_n e / 6\pi\eta) + (|z_1 z_2| e^2 / 3\epsilon k T \rho) [q / (1 + \sqrt{q})] z_n e \} \kappa \quad (II, 66)$$

Величины, стоящие в скобках, для данного растворенного вещества и растворителя являются постоянными. Вероятно, только величина ϵ изменяется с концентрацией, но в первом приближении можно принять ее неизменной.

Подставляя в уравнение (II, 66) выражение для κ , получим:

$$u = u_0 - \{ (z_n e / 6\pi\eta) + (e^2 |z_1 z_2| / 3\epsilon k T \rho) [q / (1 + \sqrt{q})] z_n e \} \times \sqrt{4\pi e^2 N_A / \epsilon k T \cdot 1000} \cdot \sqrt{c_{\text{ион}}} \quad (II, 67)$$

Следует обратить внимание на то, что в этом выражении для данного раствора все величины постоянные, кроме ионной концентрации, или, в случае одно-одновалентного электролита, его концентрации. Кратко уравнение зависимости подвижности иона от ионной концентрации запишется

$$u = u_0 - \beta \sqrt{c_{\text{ион}}} \quad (II, 68)$$

Для одно-одновалентного электролита оно будет иметь вид:

$$u = u_0 - \beta \sqrt{2c} \quad (II, 69)$$

Коэффициент β определится выражением:

$$\beta = \{ (z_n e / 6\pi\eta) + (|z_1 z_2| e^2 / 3\epsilon k T \rho) [z_n e q / (1 + \sqrt{q})] \} \sqrt{4\pi e^2 N_A / \epsilon k T \cdot 1000} \quad (II, 70)$$

Зависимость электропроводности от концентрации

Просуммируем произведения подвижности ионов на количество переносимого электричества $eN_A = Q$:

$$\lambda = N_A e \sum u$$

или

$$\lambda = N_A e \sum u_{0и} - N_A e \sum \beta_{и} \sqrt{c_{ион}} \quad (II,71)$$

Чтобы получить выражение для мольной электропроводности, уравнение (II,68) следует умножить на $zeN_A = zQ$ и просуммировать по всем членам:

$$\lambda_M = N_A e \sum z_{и} u_{и} = N_A e \sum z_{и} u_{0и} - N_A e \sum z_{и} \beta_{и} \sqrt{c_{ион}} \quad (II,72)$$

Первый член уравнения (II,71) представляет собой электропроводность при бесконечном разбавлении. Величина β , умноженная на постоянные величины e и N_A , также является величиной постоянной. Следовательно, можно написать:

$$\lambda = \lambda_0 - B \sqrt{c_{ион}} \quad (II,73)$$

В этом выражении величина

$$B = N_A e \sum \beta_{и} = \left\{ N_A e^2 \left(\sum z_{и}/6\pi\eta \right) + (|z_1 z_2| e^2 / 3\epsilon kT) \times \right. \\ \left. \times [q / (1 + \sqrt{q})] N_A e^2 \sum (z_{и}/\rho) \right\} \sqrt{4\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000} \quad (II,74)$$

где q определяется выражением (II,58).

Так как $N_A e = Q$, а $N_A e^2 \sum (z_{и}/\rho) = \lambda_0$, то выражение для B можно записать в такой форме:

$$B = \left\{ (Qe/6\pi\eta) \sum z_{и} + (|z_1 z_2| e^2 / 3\epsilon kT) [q / (1 + \sqrt{q})] \lambda_0 \right\} \sqrt{4\pi e^2 N_A / \epsilon kT \cdot 1000}$$

Следовательно, первый член в выражении для B зависит от вязкости раствора, второй — от электропроводности при бесконечном разбавлении. Величина B зависит от природы растворителя и растворенного электролита.

После введения численных значений постоянных в уравнении для B получим следующее выражение:

$$B = [1,97 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}] [q / (1 + \sqrt{q})] |z_1 z_2| \lambda_0 + [28,98 |z_1 + z_2| / \eta (\epsilon T)^{1/2}] \quad (II,75)$$

Соответствующее выражение для равновалентного электролита будет иметь вид:

$$B = [5,77 \cdot 10^5 / (\epsilon T)^{3/2}] z^2 \lambda_0 + [57,967 z_{и} / \eta (\epsilon T)^{1/2}] \quad (II,76)$$

Подсчеты электропроводности по уравнению Дебая — Онзагера

Для удобства подсчета по уравнению Дебая — Онзагера все постоянные величины для разных температур приводятся в виде коэффициентов в таблицах (табл. 5). В частности, наиболее широко распространен прием вычисления зависимости электропроводности от концентрации с помощью таблиц, в которых постоянная величина B выражена так:

$$B = \alpha * \lambda_0 + \beta * \quad (II,77)$$

где α^* и β^* — коэффициенты, зависящие от свойства растворителя и температуры:

$$\alpha^* = [1,97 \cdot 10^6 \cdot 0,2929 \cdot \sqrt{2} / (\epsilon T)^{3/2}] \omega' W \quad (\text{II},78)$$

$$\beta^* = [28,98 \cdot 2 \sqrt{2} / \eta (\epsilon T)^{3/2}] \omega^* \quad (\text{II},79)$$

Таблица 5. Значения постоянных, входящих в выражение (II,77) для водных растворов

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\alpha^*}{\epsilon' W}$	$\frac{\beta^*}{\omega^*}$	$10^3 \eta$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\alpha^*}{\epsilon' W}$	$\frac{\beta^*}{\omega^*}$	$10^3 \eta$
0	0,2198	29,47	17,938	30	0,2299	67,15	8,004
5	0,2205	34,87	15,188	35	0,2322	74,81	7,208
10	0,2220	40,56	13,097	40	0,2348	82,79	6,536
15	0,2237	46,53	11,447	45	0,2374	90,99	5,970
18	0,2249	50,31	10,603	50	0,2401	99,28	5,492
20	0,2257	52,95	10,087	55	0,2431	107,93	5,072
25	0,2277	59,86	8,949	60	0,2461	116,98	4,699

В уравнениях (II,78) и (II,79)

$$W = q/0,2929 (1 + \sqrt{q}) \quad (\text{II},80)$$

$$\omega^* = (|z_1 + z_2|/2) (v|z_1 z_2|/2)^{1/2} \quad (\text{II},81)$$

$$\omega' = |z_1 z_2| (v|z_1 z_2|/2)^{1/2} \quad (\text{II},82)$$

Величина α^* зависит от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры, ω и W зависят от свойства растворенного вещества (W представляет собой функцию только валентности и электропроводности отдельных ионов; ω' и ω^* — функции только валентного типа электролита).

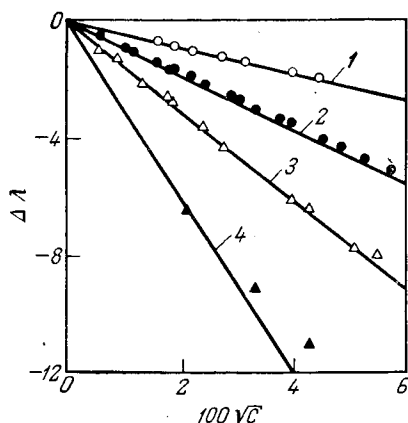


Рис. 21. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации водных растворов электролитов:

1 — KBr при 0 °C; 2 — KCl при 25 °C; 3 — HCl при 25 °C; 4 — NaCl при 100 °C. (Точки — экспериментальные данные. Прямые линии получены расчетным путем из уравнения Онзагера.)

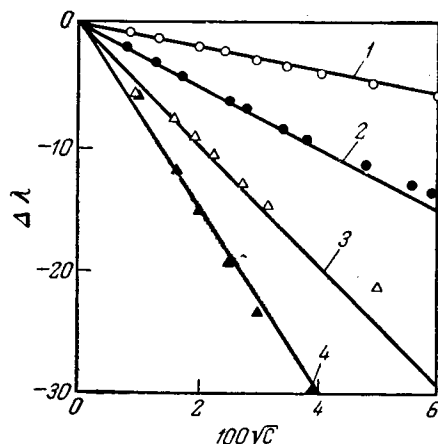


Рис. 22. Зависимость эквивалентной электропроводности (при 25 °C) от концентрации водных растворов электролитов:

1 — KNO₃; 2 — BaCl₂; 3 — LaCl₃; 4 — ZnSO₄. (Точки — экспериментальные данные. Прямые линии получены по расчетным данным.)

В уравнениях (II,58), (II,82) $|z_1|$ и $|z_2|$ представляют численные значения валентности ионов.

Чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем коэффициенты α^* и β^* при прочих равных условиях больше, а это значит, что и коэффициент B в целом будет становиться больше.

Отклонения λ от λ_0 будут тем больше, чем ниже диэлектрическая проницаемость, чем меньше вязкость и чем больше ω и W .

Величины ω и W увеличиваются с увеличением валентности ионов.

Пользуясь величинами, приведенными в таблицах, находят соответствующие значения α^* , β^* и, наконец, определяют величину B .

В табл. 5 приведены значения α^*/ω' и β^*/ω' для разных температур, заимствованные из книги Харнеда и Оуена.

Кроме того, для вычисления значения λ при различных концентрациях построены номограммы, которые еще в большей степени облегчают подсчеты зависимости электропроводности от концентрации. Многие номограммы для вычисления электропроводности имеются в атласе номограмм Виноградова и Красильщикова.

Произведены многочисленные сопоставления рассчитанных значений электропроводности с экспериментально найденными.

На рис. 21 показано совпадение λ рассчитанной и λ экспериментальной для одновалентных электролитов в воде при разных температурах.

Для многовалентных электролитов, как следует из графиков (рис. 22), совпадение теоретических и экспериментальных величин наблюдается вплоть до 0,002 н.

В неводных растворах при снижении диэлектрической проницаемости совпадение экспериментальных и теоретических величин ограничивается более разбавленными растворами (рис. 23).

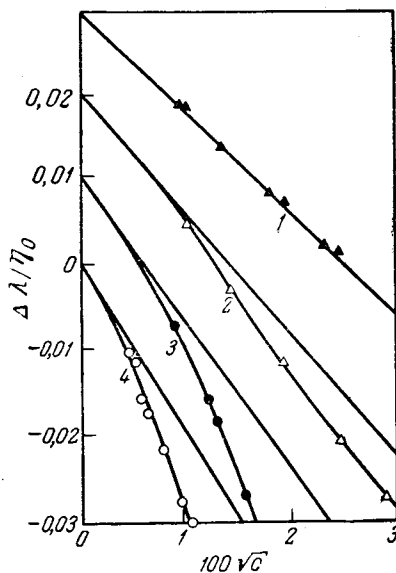


Рис. 23. Зависимость электропроводности пикрата тетраэтиламмония от концентрации при разной диэлектрической проницаемости растворителя (при 25 °C):

1 — в нитрометане, $\epsilon = 37$, $\eta = 0,00067$; 2 — в метиловом спирте, $\epsilon = 31,3$, $\eta = 0,00454$; 3 — в этиловом спирте, $\epsilon = 25$, $\eta = 0,01078$; 4 — в ацетоне, $\epsilon = 21$, $\eta = 0,0031$. Кривые сдвинуты на 0,01 по ординате.

§ 17. Эффект Вина. Высокочастотный эффект Дебая — Фалькенгагена

Эффект Вина

При увеличении напряженности поля до десятков и сотен тысяч вольт на сантиметр λ возрастает и в пределе становится равной λ_0 (рис. 24).

Возрастание электропроводности при увеличении напряженности поля до десятков и сотен тысяч вольт на сантиметр известно под названием *эффекта Вина*.

Первое предположение, которое было сделано для объяснения этого эффекта, заключалось в том, что в растворе выделяется значительное количество тепла, повышается температура и вслед за этим повышается электропроводность. Однако расчеты показали, что количество выделенного тепла недостаточно для того, чтобы так значительно повысить электропроводность.

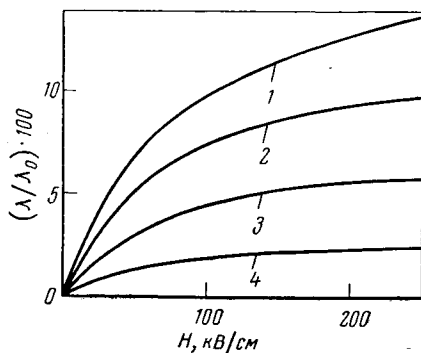


Рис. 24. Эффект Вина для сильных электролитов:

1 — $\text{Ba}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; 2 — $\text{Ba}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; 3 — MgSO_4 ; 4 — $\text{Li}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В дальнейшем была разработана методика импульсного измерения электропроводности, позволяющая делать измерения за чрезвычайно короткое время — порядка 10^{-6} с. Ее принцип состоит в том, что при включении тока в течение 10^{-6} с подбирают сопротивление, равное сопротивлению раствора. При таком коротком времени количество выделенного тепла ничтожно, и наблюдаемое изменение электропроводности не может быть объяснено повышением температуры.

Это изменение объясняется тем, что при большой напряженности поля ион движется во много раз быстрее, чем образуется ионная атмосфера.

В таких условиях ион уходит из своей ионной атмосферы; ионная атмосфера вокруг иона не будет успевать образовываться. Естественно, что при этом не будут проявляться торможение, зависящее от времени релаксации, и торможение, зависящее от катафоретического эффекта. Наблюдается та подвижность, которая свойственна иону в отсутствие ионного облака, т. е. $\lambda = \lambda_0$.

Граница возникновения эффекта Вина

Найдем граничную напряженность поля, при которой эффект ионной атмосферы отсутствует. Для этого сопоставим скорость движения иона и скорость образования ионной атмосферы.

Скорость движения иона определяется выражением

$$v = (ze/\rho) H \quad (\text{II}, 83)$$

Путь S , который пройдет ион за время образования ионной атмосферы при скорости движения иона v , равен: $S = 2\theta v$.

Этот путь S следует сопоставить с длиной ионной атмосферы $1/\kappa$. Если отношение $S/(1/\kappa)$ будет меньше единицы, то путь, который проходит ион за данный промежуток времени, будет меньше, чем длина ионной атмосферы. В этих условиях ионная атмосфера вокруг иона будет сохраняться. Если $S/(1/\kappa)$ больше единицы, то путь, который проходит ион, будет больше, чем длина ионной атмосферы, и ион будет выходить за ее пределы.

Пограничным условием будет:

$$\kappa S = 1, \quad 2\theta (ze/\rho) H \kappa = 1 \quad (\text{II}, 84)$$

Подсчитаем порядок величины H , необходимой для возникновения эффекта Вина. Из уравнения (III, 84) следует, что

$$H = \rho / 2\theta ze \kappa \quad (\text{II}, 85)$$

Для того чтобы перейти к абсолютным величинам, надо подставить в это выражение значение величины θ из уравнения (II, 55):

$$H = (kT / 2ze) \kappa \quad (\text{II}, 86)$$

При данной температуре величина kT является постоянной. Подставляя значение величины κ , найдем, что в конечном счете H будет зависеть от некоторой постоянной величины, умноженной на $\sqrt{c_{\text{ион}}}$ или $\sqrt{2I}$.

Подставим численные значения постоянных для одно-одновалентного электролита в воде и получим уравнение

$$H = 4 \cdot 10^5 \sqrt{c_{\text{ион}}} \quad (\text{II}, 87)$$

Для 0,01 н. раствора электролита $\sqrt{c_{\text{ион}}} = \sqrt{0,01} = 10^{-1}$, а $H = 4 \times 10^4$ в/см; для 1,0 н. раствора $H = 4 \cdot 10^5$ в/см.

Исследования показали, что многочисленные экспериментальные данные подчиняются эмпирически найденному уравнению:

$$\Delta\lambda = (\lambda_0 - \lambda) / \lambda = AH^2 (1 + BH^2) \quad (\text{II}, 88)$$

где H — напряженность электрического поля.

Блюменстритом на основании теории Дебая — Онзагера были выведены уравнения для коэффициентов A и B . После объединения всех коэффициентов и подстановки числовых значений величины A и B выражаются так:

$$A = [6,6 \cdot 10^{-5} |z_1 z_2| (|z_1 + z_2|)^{1,5} q^{2,5} / T^{2,5} \sqrt{c\epsilon} \lambda (1 - q)^3] K_1 + \\ + 6,3 \cdot 10^{-11} [|z_1 z_2| (|z_1 + z_2|)^{0,5} q^{1,5} / T^{1,5} \sqrt{c} (1 + \sqrt{q}) \lambda \eta]$$

$$B = 1,09 \cdot 10^{-11} \epsilon (|z_1 + z_2|) q K_2 / T \epsilon (1 - q)^2 K_1$$

где

$$q = (|z_1 z_2| / |z_1 + z_2|) [(\lambda_{01} + \lambda_{02}) / (|z_1| \lambda_{02} + |z_2| \lambda_{01})]$$

$$K_1 = -0,2 \sqrt{q} + 0,075 + 0,15q - 0,025q^2$$

$$K_2 = -0,00552 - 0,06696q + 0,1426q^{1,5} + 0,10045q^2 - 0,022329q^3 + 0,00335q^4$$

Эффект Вина в растворах слабых электролитов

Изменение электропроводности с увеличением напряженности электрического поля наблюдается не только в растворах сильных электролитов, но и в растворах слабых электролитов. В растворах слабых электролитов

эффект Вина проявляется не только не слабее, но даже сильнее, чем в растворах сильных электролитов (рис. 25). Объяснение зависимости электропроводности слабых электролитов от напряженности электрического поля

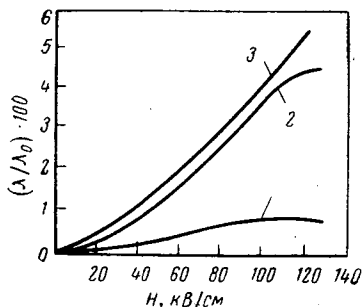


Рис. 25. Эффект Вина для слабых кислот:

1 — уксусная и пропионовая; 2 — винная; 3 — сернистая. (В ячейке для сравнения находилась соляная кислота.)

основано на следующих соображениях. Предполагают, что равновесие между ионами и молекулами нарушается, так как при движении с большой скоростью ионы труднее вступают во взаимодействие между собой с образованием молекул, вследствие чего равновесие в сильном электрическом поле смещается в сторону образования ионов.

Отношение константы диссоциации K_H при напряженности H к константе K в отсутствие электрического поля может быть представлено уравнением

$$K_H/K = 1 + b + (b^2/2)$$

где b представляет собой следующую величину:

$$b = 9,6H / (\epsilon T)^2$$

Различия в величинах эффекта Вина для сильных и слабых электролитов представляют большой интерес, так как они позволяют отличить слабый электролит от сильного.

Эффект Дебая—Фалькенгагена

Эффект Дебая — Фалькенгагена заключается в том, что в поле очень высокой частоты электропроводность растворов электролитов повышается. В поле высокой частоты ион не уходит далеко от центра ионной атмосферы, а все время испытывает некоторые колебательные движения около него. Поэтому эффект асимметрии не возникает. Так как в этом случае катафоретический эффект сохраняется, электропроводность возрастает значительно меньше, чем при высокой напряженности поля. Возрастание электропроводности является функцией частоты электрического поля.

Эквивалентную электропроводность можно представить алгебраической суммой трех членов:

$$\lambda = \lambda_0 - \lambda_p - \lambda_k$$

где λ_p и λ_k — изменения электропроводности, обусловленные релаксацией и электрокатафоретической силой соответственно.

В поле высокой частоты исчезает только эффект, связанный с релаксацией λ_p , а катафоретический эффект не исчезает.

Согласно Дебаю и Фалькенгагену

$$\lambda_1 = (e^2 z_1 z_2 / 3 \epsilon k T) \kappa \lambda_0 f(x) \quad (II, 89)$$

$$f(x) = \frac{\sqrt{q}}{(1 - 1/q)^2 + \omega^2 \theta^2} \left[(1 - 1/q) \left(R - \frac{1}{\sqrt{q}} \right) + \omega \theta Q \right]$$

где ω — частота переменного тока; $R = (1/\sqrt{2}) \sqrt{1 + \omega^2 \theta^2 + 1}$; $Q = (1/\sqrt{2}) \sqrt{1 + \omega^2 \theta^2} - 1$; остальные величины имеют прежние значения.

Эффект Дебая — Фалькенгагена был предсказан авторами на основании теории Дебая. Дальнейшие эксперименты полностью подтвердили их теоретические предположения.

Теория электростатического взаимодействия ионов была приложена ко многим явлениям. С ее помощью была объяснена зависимость коэффициентов активности и осмотических коэффициентов от концентрации; с помощью этой теории было объяснено изменение теплот растворения, изменение энтропии и теплоемкости, изменение плотности растворов с концентрацией и т. д. На основании теории Дебая было объяснено изменение электропроводности электролита с концентрацией, объяснены эффекты Вина и Дебая — Фалькенгагена. Однако электростатическая теория дает удовлетворительное согласие с опытными данными только для разбавленных растворов. В более концентрированных растворах наступают заметные отклонения свойств растворов от свойств, предсказанных на основе этой теории. Эти несовпадения относятся и к осмотическим коэффициентам и ко всем другим термодинамическим свойствам электролитов.

Представлений об электростатическом взаимодействии между ионами оказывается недостаточно для объяснения зависимости электропроводности от концентрации.

В неводных растворах отступления от электростатической теории наступают еще при более низких концентрациях, чем в водных растворах. Было показано, что электропроводность в общем виде имеет очень сложную зависимость от концентрации. Это несовпадение теории с экспериментальными данными объясняется рядом явлений, которые наблюдаются в более концентрированных растворах и которые теория Дебая не учитывает. К ним относятся явления ассоциации ионов и влияние изменения сольватации ионов.

Рассмотрению этих явлений будут посвящены две следующие главы.

АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

§ 18. Аномальная электропроводность

Электропроводность любых электролитов, слабых и сильных, в сравнительно разбавленных растворах возрастает с разбавлением. Это является следствием либо увеличения степени диссоциации, либо увеличения подвижности ионов, либо того и другого. Однако при исследовании растворов хлористого водорода в амиловом спирте в 1890 г. И. А. Каблуков нашел так называемую *аномальную электропроводность*. Он установил, что при значительном увеличении концентрации (при уменьшении разбавления) электропроводность хлористого водорода в амиловом спирте не уменьшалась, а наоборот, возрастала (рис. 26). Это возрастание электропроводности не могло быть объяснено на основании теории Аррениуса, не может быть объяснено и на основании теории Дебая — Онзагера.

Через год В. П. Пашков (Харьковский университет) обнаружил также аномалию электропроводности иодистого кадмия и сулемы в растворах этилового спирта. Он впервые правильно объяснил эту аномальную электропроводность иодистого кадмия образованием комплексных соединений в растворах.

В дальнейшем явление аномальной электропроводности и наличие минимума на кривой зависимости эквивалентной электропроводности от разбавления были установлены во многих растворителях с диэлектрической проницаемостью ниже 35. П. И. Вальден на основании экспериментальных данных нашел, что минимум лежит при определенном значении разбавления и связан с диэлектрической проницаемостью растворителя соотношением:

$$\varepsilon \sqrt[3]{V} \approx \text{const} \approx 30 \quad (\text{III}, 1)$$

Из этого соотношения следует, что при малых диэлектрических проницаемостях разбавление V , при котором наблюдается минимум электропроводности, будет сравнительно большим, например, в растворителе, диэлектрическая проницаемость которого равна двум:

$$\sqrt[3]{V} = 30/2$$

$$V = (15)^3 = 3365 \text{ л/моль}$$

Соответственно в растворителе с диэлектрической проницаемостью, равной 20, минимум можно ожидать при разбавлении в 3 л/моль, а при диэлектрической проницаемости, равной 80, как у воды, это разбавление будет примерно 100 мл/моль. Поэтому в водных растворах аномальная проводи-

мость наблюдается очень редко вследствие того, что имеется очень мало солей, растворимость которых такова, что 1 моль соли растворяется в 100 мл водного раствора. Однако есть и такие, хорошо растворимые соли (например, азотнокислое серебро растворяется в количестве 900 г в 100 мл воды, при 100 °C), для которых также наблюдается аномальная электропроводность.

Экспериментально установленное соотношение между диэлектрической проницаемостью ϵ и разбавлением V может быть выведено из рассмотрения термодинамических свойств растворов электролитов. Избыточный изобарный потенциал одного моля электролита в растворе с данной концентрацией для равновалентного электролита равен:

$$\Delta G = RT \ln \gamma = -RT z_{\text{и}}^2 \sqrt{\left[\pi e^6 N_A / 1000 (\epsilon kT)^3 \right]} \times \\ \times \sqrt{c_{\text{ион}}} = B \sqrt{c/\epsilon^3} \quad (\text{III.2})$$

Сделаем предположение, что избыточный изобарный потенциал ионов в растворах с минимальной электропроводностью для одного и того же электролита в разных растворителях — величина постоянная, т. е. что $\Delta G = \text{const}$; тогда

$$\sqrt{c_1/\epsilon_1^3} = \sqrt{c_2/\epsilon_2^3} = \text{const}$$

или

$$c_1/\epsilon_1^3 = c_2/\epsilon_2^3 = \text{const}$$

откуда

$$\epsilon_1^3 V_1 = \epsilon_2^3 V_2 = \text{const}$$

и, наконец

$$\epsilon_1 \sqrt[3]{V_1} = \epsilon_2 \sqrt[3]{V_2} = \text{const}$$

Таким образом, это правило может быть в первом приближении объяснено на основании теории Дебая. В действительности аномальная электропроводность является следствием более глубокого взаимодействия между ионами (см. гл. II).

Электропроводность неводных растворов

Зависимость электропроводности от свойств растворителей, прежде всего от их диэлектрических проницаемостей, систематически исследовал А. Н. Саханов. Для этого он подобрал ряд растворителей, у которых диэлектрическая проницаемость изменялась от 6,8 до 81,7. Эти растворители приведены в табл. 6.

Таблица 6. Шкала растворителей Саханова

№	Растворитель	ϵ	№	Растворитель	ϵ
1	Анилин	6,85	6	Метаклоранялин	13,35
2	Анилин + пиридин (смесь I)	8,00	7	Пиридин + ацетонитрил	19,7
3	Хинолин	8,9	8	Ацетонитрил	31,1
4	Анилин + пиридин (смесь II)	9,7	9	Ацетонитрил + вода	39,7
5	Пиридин	12,5	10	Вода	81,7

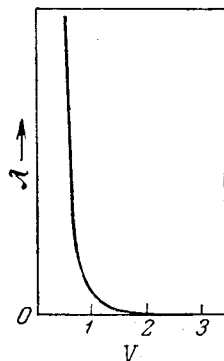


Рис. 26. Кривая аномальной электропроводности.

Саханов изучал проводимость азотнокислого серебра в этих растворителях и показал, что во многих растворителях наблюдается аномальная электропроводность. Она наступает при тем более низких концентрациях, чем ниже диэлектрическая проницаемость растворителя. Он также показал, что в общем случае зависимость между λ и V еще сложнее, чем это установил Каблуков. С увеличением концентрации электропроводность падает, проходит через минимум, повышается, проходит через максимум, а затем опять понижается (рис. 27, кривые 1, 3). В ряде растворителей, особенно с высокой диэлектрической проницаемостью, максимума и минимума не наблюдается (кривая 2).

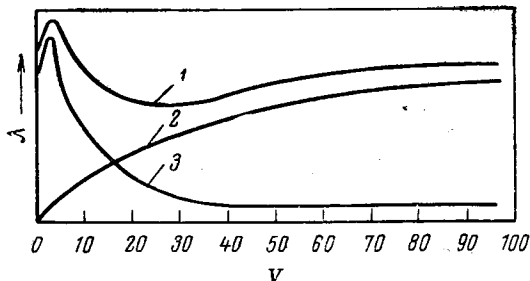


Рис. 27. Зависимость электропроводности от разбавления:

1, 3 — растворители с низкой диэлектрической проницаемостью; 2 — с высокой (диэлектрической проницаемостью).

проводность, и поэтому электропроводность не возрастает. В связи с этим Саханов ввел понятие «корректированной» электропроводности λ_k , которая представляет собой наблюдаемую величину λ , умноженную на отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя

$$\lambda_k = \lambda (\eta/\eta_0) \quad (\text{III}, 3)$$

Так как отношение η/η_0 больше единицы, то скорректированная, т. е. исправленная электропроводность, выше измеренной электропроводности. Оказывается, что во многих случаях, когда кривая $\lambda = f(V)$ не имеет экстремумов, кривая зависимости скорректированной электропроводности от разбавления проходит через максимум и минимум.

Во многих случаях, когда зависимость скорректированной электропроводности от разбавления не давала ясно выраженных максимумов и минимумов, зависимость первой производной уже имела минимум и максимум или один минимум. Еще резче экстремумы проявляются на кривой зависимости второй производной электропроводности от разбавления. Этими приемами Саханову удалось показать, что в самом общем случае электропроводность для всех электролитов проходит через минимум и максимум, но в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью трудно получить кривую с максимумом и минимумом вследствие недостаточной растворимости веществ точно так же, как для растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью в ряде случаев трудно обнаружить ветвь кривой, соответствующую разбавленным растворам.

Электропроводность и ассоциация ионов

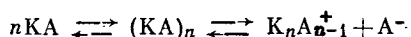
Для объяснения явления аномальной электропроводности Вальден сопоставил факторы Вант-Гоффа (i), полученные из термодинамических свойств и из электропроводности.

Величина i может быть определена по осмотическому давлению, по повышению температуры кипения, по понижению температуры замерзания и по давлению пара. Величина i может быть определена и по данным электропроводности, так как, согласно теории Аррениуса, для бинарного электролита

$$1 + \alpha = i$$

При диссоциации электролитов на простые катионы и анионы по реакции $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ величины i , вычисленные по электропроводности и по осмотическим свойствам, должны быть равны. Опыты показали, что для растворов электролитов в формамиде ($\epsilon = 120$), синильной кислоте ($\epsilon = 96$), воде ($\epsilon = 80$), муравьиной кислоте ($\epsilon = 57$), для которых не наблюдается аномальной электропроводности, как правило, величины i , вычисленные по осмотическим данным, равны величинам i , вычисленным по электропроводности.

Для растворителей с диэлектрической проницаемостью, меньшей 25, для которых наблюдается аномальная электропроводность, величины i , вычисленные по осмотическим данным, меньше, чем величины i , вычисленные по электропроводности. Это говорит о том, что в растворе помимо процесса диссоциации идут процессы ассоциации. Можно представить себе, что сначала происходит ассоциация молекул и эти ассоциированные молекулы диссоциируют дальше на сложные комплексные ионы:



Саханов называл эти ионы *проводящими ток комплексами*.

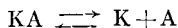
Процессы ассоциации зависят не только от свойств растворенных молекул, анионов и катионов, но и от свойств той среды, в которой эти молекулы, анионы и катионы находятся, т. е. от взаимодействия между растворителем, молекулами растворенного вещества, сложными ионами, простыми ионами и агрегатами молекул. Каждый из трех процессов (диссоциация, ассоциация и комплексная диссоциация) зависит от физических и химических свойств растворителя, от его диэлектрической проницаемости, химической природы и т. д. При этом чем ниже диэлектрическая проницаемость, тем больше эти процессы сдвинуты в сторону агрегации всех частиц, находящихся в растворе.

На основании многочисленных экспериментальных данных Вальденом было установлено, что между диэлектрической проницаемостью растворителей, степенью ассоциации x растворенного вещества и разбавлением раствора существует соотношение

$$xe^{\frac{3}{\sqrt{V}}} = 38 \quad (\text{III}, 4)$$

Отсюда следует, что произведению $\epsilon^3 \sqrt{V} \approx 30$ в точке минимума соответствует степень ассоциации электролита, примерно равная единице.

Наконец, в ряде случаев оказалось, что $i_{\text{осм}} > i_{\text{электр}}$. При этом в растворе протекают процессы диссоциации, не связанные с образованием ионов:



Например



Исследования влияния диэлектрической проницаемости на электропроводность, начатые Каблуковым, были обобщены Нернстом и Томсоном. Они показали, что величина диссоциирующей силы растворителя пропорциональна его диэлектрической проницаемости. Эта зависимость носит название *правила Каблукова — Нернста — Томсона*. Однако от этого правила можно найти немало количеств отступлений для сильных, и особенно для слабых, электролитов.

§ 19. Дифференцирующее действие растворителей на силу электролитов

Дальнейшие исследования, проведенные Вальденом, показали, что величина коэффициента электропроводности ¹

$$\lambda/\lambda_0 = \alpha$$

измеренная в одинаковых условиях, как правило, будет тем меньше, чем ниже диэлектрическая проницаемость растворителя. Однако можно найти растворители с одинаковой диэлектрической проницаемостью, в которых величины α для одного и того же растворенного вещества очень резко отличаются. Это говорит о том, что не только диэлектрическая проницаемость, но и химическая природа растворителя играет существенную роль.

Из табл. 7, составленной по данным Вальдена, следует, что в растворителях с близкими диэлектрическими проницаемостями коэффициенты электропроводности одних и тех же солей сильно отличаются.

Вальден установил, что в ряде гидроксилсодержащих растворителей, даже со значительно отличающимися диэлектрическими проницаемостями, большинство солей имеет значительный коэффициент электропроводности. В этих растворителях, как и в воде, в не очень концентрированных растворах коэффициенты α для большинства солей близок к единице и растворенные электролиты полностью диссоциированы.

Коэффициент α раствора почти всех солей в метиловом спирте близок к единице; в этиловом спирте то же самое, хотя α несколько уменьшается, но имеет значения близкие к единице (см. табл. 7); в спиртах, у которых диэлектрическая проницаемость еще ниже, как, например, в бутиловом спирте, величины α еще меньше, но для многих солей примерно одинаковы.

Таким образом, в пределах этой группы растворителей α уменьшается с падением диэлектрической проницаемости растворителей, но в них большинство солей одинаково хорошо диссоциированы.

¹ С помощью коэффициентов электропроводности можно характеризовать как сильные, так и слабые электролиты. Для слабых электролитов этот коэффициент равен степени диссоциации.

В растворителях, не имеющих гидроксильной группы, как с большими, так и с малыми диэлектрическими проницаемостями, наблюдается другая картина. Так, величины α заметно различаются для растворов разных солей в нитрометане ($\epsilon = 37$), диэлектрическая проницаемость которого выше, чем у метанола ($\epsilon = 31,5$).

Таблица 7. Значения $\alpha = \lambda/\lambda_0$ при $c = 0,0005$
[α раствора $(C_2H_5)_4N\text{Pi}$ * принят за 100%]

Растворители	ϵ	$\alpha (C_2H_5)_2NH_2\text{Pi}$	$\alpha (C_2H_5)_2NH_2\text{Cl}$	αLiPi	αKPi	αAgPi	αKI
Вода	81	99	94	100	101	—	101
Нитрометан	37	79	25	34	—	—	101
Ацетонитрил	37	95	33	76	97	101	100
Нитробензол	34,5	45	3	3	74	20	—
Метиловый спирт	31,5	—	98	—	—	—	101
Этиловый спирт	25	—	99	—	—	—	102
Ацетон	19	86	11	82	—	—	100
Метилэтилкетон	18	61	6	56	85	65	94
Пиридин	12,5	72	5	63	58	112	—
Фенол	11	41	27	4	20	—	34
Этилен хлористый	10	1	0	—	—	—	—
Анилин	7	5	2	—	—	38	—

* Pi — пикрат.

Подобные соотношения имеются для таких растворителей, как нитробензол ($\epsilon = 34,5$), ацетон ($\epsilon = 19$), пиридин ($\epsilon = 12,5$). В этой группе растворителей со сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью многие соли хорошо диссоциированы, но многие становятся мало диссоциированными. В ряде спиртов и в воде различные по своей природе соли ведут себя примерно одинаково, а в растворителях, не содержащих гидроксильную группу (в нитрометане, нитробензоле, пиридине и т. д.), различно. На основании этого Вальден классифицировал растворители на нивелирующие, в которых соли хорошо и примерно одинаково диссоциированы, и дифференцирующие, в которых соли резко различаются своими коэффициентами электропроводности. В дальнейшем оказалось, что на такие же группы можно разбить растворители не только по влиянию их на свойства солей, но и по влиянию на свойства кислот и оснований.

Вообще по отношению к кислотам и основаниям главной причиной, определяющей диссоциирующую способность растворителя, является не столько их диэлектрическая проницаемость, сколько их химическая природа. Однако в ряду спиртов или карбоновых кислот диссоциация кислот, оснований и солей зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Таким образом, правило Каблукова — Нернста — Томсона применимо только в пределах одной группы растворителей.

Классификация солей

Одновременно с классификацией растворителей Вальден провел классификацию солей. Он подразделил все соли на три группы: соли сильные, средние и слабые. Сильными солями Вальден назвал такие соли, которые в большинстве растворителей имеют высокий коэффициент электропроводности. Это их главный признак. Другой признак сильных солей заключается в том, что для них во многих растворителях остается справедливым уравнение Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - B \sqrt{c}$$

причем B может быть подсчитано по уравнению Онзагера.

К слабым солям Вальден отнес такие соли, которые изменяют свой коэффициент электропроводности от растворителя к растворителю и не сохраняют высокого значения α . Вальденом было показано, что к слабым солям приложим закон действия масс и можно подсчитать константу диссоциации этих солей. Другой признак слабых солей заключается в том, что они не подчиняются уравнению Кольрауша.

Соли, занимающие промежуточное положение между слабыми и сильными солями, Вальден назвал средними солями. У средних солей α зависит от свойств растворителей, но изменяется в меньшей степени, чем у слабых солей. Эти электролиты подчиняются уравнению Кольрауша с той особенностью, что в отличие от сильных солей, коэффициенты B , подсчитанные по Онзагеру, отличаются от экспериментально полученных.

Для типичного сильного в воде электролита KI в спирте теоретический коэффициент Онзагера равен 248, а экспериментальный — 260; в ацетоне соответственно 370 и 430; еще хуже совпадение α в нитрометане.

Установить общие признаки, которые определяют, к какой группе относится данная соль — к сильным, к средним или к слабым — довольно трудно. Можно только высказать некоторые общие правила. К сильным солям относятся соли с большими катионами и анионами, например соли четвертичных аммониевых оснований, содержащие в качестве анионов большие анионы органических кислот. Эти соли почти во всех растворителях хорошо диссоциированы. Далее, к сильным солям относятся галоидные соли щелочных металлов, за исключением солей лития. К слабым солям относятся, как правило, соли не полностью замещенных аммониевых оснований, уже упомянутые соли лития и галоидов фтора и хлора. К слабым солям относятся соли, содержащие катионы, не имеющие электронной оболочки инертных газов: например, ионы серебра, кадмия, ртути, цинка и др. У этих ионов электронные оболочки могут быть деформированы, поэтому они легко вступают во взаимодействие с другими ионами и растворителем.

Промежуточное место занимают соли четвертичных аммониевых оснований с малыми анионами, соли третичных аммониевых оснований с малыми анионами и соли третичных аммониевых оснований с большими анионами.

Общая причина различного поведения солей обусловлена различным взаимодействием ионов с растворителями.

О значительной роли сольватации ионов в процессе ассоциации или диссоциации свидетельствуют опыты по влиянию небольших добавок воды на электропроводность неводных растворов, произведенные Улихом. Так,

добавка 0,1% воды к 0,0001 н. раствору слабой соли LiCNS в нитрометане увеличивает электропроводность на 60%. Об этом же свидетельствуют данные Геманта, который наблюдал резкие различия в константах диссоциации соли Bu_4NCl в смесях ксилола со спиртом ($K = 90 \cdot 10^{-11}$) и в смесях диоксана с водой ($K = 2 \cdot 10^{-11}$) с одинаковой $\epsilon = 3,2$. Кроме того, на способности солей к ассоциации сильно сказывается возможность образования водородной связи между ионами; как правило, соли частично замещенных аммониевых оснований относятся к слабым солям, так как катионы этих солей способны к образованию водородных связей.

Таким образом, если взаимодействие между ионами ограничивается только электростатическим, то эти соли относятся к сильным солям. Если же во взаимодействии принимают участие в той или иной степени химические силы, образуется ковалентная или водородная связь, то такие соли относятся к классу слабых или средних солей.

Несмотря на богатый экспериментальный материал о нивелирующем и дифференцирующем действии растворителей на силу солей, Вальден и его школа не дали объяснения особенностям влияния растворителя на силу солей различных групп и не создали количественной теории.

Различие в химических свойствах электролита и растворителя, выдвинутое Вальденом в качестве причины нивелирующего и дифференцирующего действия, скорее объясняет влияние растворителя на силу псевдоэлектролитов, кислот и оснований, чем на силу истинных электролитов — солей¹.

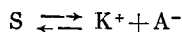
По отношению к сильным электролитам, согласно Улиху, причиной нивелирующего действия растворителя является сольватация. Сольватные оболочки уменьшают стремление ионов к ассоциации. Если сольватные оболочки отсутствуют, взаимодействие между ионами усиливается.

Различие в сольватации является, безусловно, главной причиной поведения солей в различных растворителях. Но взгляды Вальдена и Улиха были высказаны в слишком общей форме и не привели к разработке количественной теории влияния растворителей на силу электролитов.

Скудный теоретический итог многочисленных исследований Вальдена и его школы является прежде всего результатом недостаточной количественной обработки экспериментальных данных. Коэффициент электропроводности α , использованный Вальденом для количественной характеристики влияния растворителя, зависит от многих факторов: степени диссоциации, изменяющейся с разбавлением, релаксационного и катафоретического эффектов. Поэтому очень трудно установить общие закономерности с помощью α .

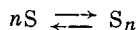
§ 20. Теория Саханова

Впервые общую теорию зависимости электропроводности от концентрации дал А. Н. Саханов. Он исходил из представлений о том, что в растворе происходит ряд взаимодействий. Простые молекулы диссоциируют на обычные простые катионы и анионы по уравнению

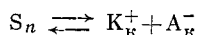


¹ Истинными, по Вальдену, называют электролиты, образующие в твердом состоянии ионную кристаллическую решетку, псевдоэлектролитами — вещества, образующие молекулярную кристаллическую решетку.

и это равновесие объясняет обычную проводимость. Молекулы электролита ассоциируют и образуют комплексные молекулы по уравнению



В свою очередь, сложные молекулы диссоциируют с образованием комплексных катионов и анионов по реакции



Таким образом, в растворе имеется несколько сопряженных равновесий: равновесие между простыми ионами и молекулами, равновесие между простыми и сложными молекулами и, наконец, равновесие между этими сложными молекулами и комплексными ионами. Одновременный учет изменения положения этих равновесий с разбавлением привел Саханова к уравнению, выражающему сложный ход зависимости λ от V . Диссоциация молекул S на простые ионы подчиняется закону разбавления Оствальда: $K = \alpha^2/(1 - \alpha) V$.

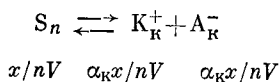
Рассмотрим процесс ассоциации молекул. Если степень ассоциации вещества S равна x , то концентрация оставшихся неассоциированных молекул будет равна $(1 - x)/V$, где V — разбавление.

Если молекулы S ассоциируют в молекулы S_n , то x молекул S дает x/n сложных молекул и остается $(1 - x)$ простых молекул. Концентрация этих двух сортов молекул будет соответственно x/nV и $(1 - x)/V$. Константа равновесия для процесса полимеризации будет иметь вид:

$$K = \frac{[(1-x)/V]^n}{x/nV} = \frac{n(1-x)^n}{xV^{n-1}} \quad (\text{III},5)$$

Рассмотрим диссоциацию на комплексные ионы.

Если степень диссоциации комплексных молекул равна α_K , тогда концентрации веществ, участвующих в равновесии, определяются величинами по реакции



Так как степень диссоциации комплексных молекул невелика, то ею пренебрегают и считают, что исходное количество молекул остается неизменным.

Напишем константу этого равновесия:

$$K_2 = [K_R^+][A_R^-]/[S_n]$$

Подставляя соответствующие выражения для концентраций, получим:

$$K_2 = \frac{\alpha_K^2 x^2 / (nV)^2}{x/nV} = \frac{\alpha_K^2 x}{nV} \quad (\text{III},6)$$

Комплексные ионы при бесконечном разбавлении имеют свою определенную электропроводность. Электропроводность при данном разбавлении

определяется произведением λ_{0K} на соответствующую степень диссоциации α_K . Для простой диссоциации λ возрастает с разбавлением. Процесс комплексной диссоциации усложняется тем, что количество ионов зависит не только от степени диссоциации, но и от степени ассоциации. Для нахождения зависимости этой электропроводности от концентрации нужно учесть изменение степени ассоциации и диссоциации с концентрацией.

Величина λ_{0K} является постоянной; переменными величинами будут α_K и x . Они зависят от разбавления V . Таким образом

$$\lambda_K = (\alpha_K x / n) \lambda_{0K} \quad (\text{III}, 7)$$

Величина $\alpha_K x / n$ определяет количество ионов в растворе.

Рассмотрим участок кривой, на котором происходит сначала возрастание электропроводности с увеличением концентрации, а затем падение. Этот участок кривой зависит от проводимости комплексных ионов. Для того чтобы установить характер этой зависимости, Саханов нашел производную $d\lambda/dV$:

$$\frac{d\lambda}{dV} = \frac{\lambda_{0K}}{n} \cdot \frac{d(x\alpha_K)}{dV}$$

В этом выражении λ_{0K} и n — величины постоянные; переменной величиной, зависящей от V , здесь будет произведение $\alpha_K x$.

Следовательно

$$d\lambda/dV = (\lambda_{0K}/n) [\alpha_K (dx/dV) + x (d\alpha_K/dV)] \quad (\text{III}, 8)$$

Для того чтобы решить это уравнение, нужно найти производные dx/dV и $d\alpha_K/dV$.

Производную dx/dV Саханов нашел из уравнения (III,5), а производную $d\alpha_K/dV$ — из уравнения (III,6). В результате подстановок выражений для производных в основное уравнение и всех преобразований Саханов получил следующее уравнение:

$$d\lambda/dV = (\lambda_{0K}/2\alpha_K) [(2nx + 2 - 2x - n)/(nx + 1 - x)] \quad (\text{III}, 9)$$

Знаменатель в этом уравнении всегда положителен, так как n всегда больше единицы и, следовательно, nx всегда больше x . Таким образом, знак производной определяется только числителем.

Если числитель равен нулю

$$x(2n - 2) - (n - 2) = 0$$

то

$$x = (n - 2)/(2n - 2)$$

Следовательно, при $x = (n - 2)/(2n - 2)$, $d\lambda/dV = 0$. Когда x больше этой величины, $d\lambda/dV$ будет больше нуля, и электропроводность будет возрастать. Когда x меньше этой величины производная $d\lambda/dV$ будет меньше нуля, и электропроводность будет падать. На графике зависимости λ от V в

соответствии со знаком производной электропроводность будет возрастать, а затем падать. Вторая возрастающая ветвь кривой (рис. 28) объясняется обычной проводимостью, а не комплексной. Эту ветвь кривой следует рассматривать на основании закона разбавления Оствальда.

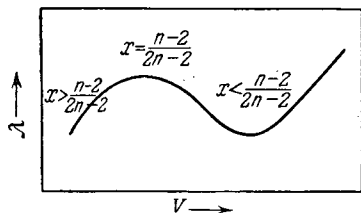


Рис. 28. Зависимость электропроводности от разбавления (по Саханову).

Таким образом, Саханову удалось объяснить зависимость λ от V , исходя из представления о наличии в растворе молекул, которые, с одной стороны, диссоциируют на простые ионы, с другой стороны, образуют сложные молекулы, которые, в свою очередь, диссоциируют на комплексные ионы.

В дальнейшем, по такой же схеме было дано объяснение сложной зависимости электропроводности от концентрации сильных электролитов.

§ 21. Теория Семенченко

Если Саханов исходил из молекулярного состояния как первичного состояния вещества, то современные исследователи исходят из представления о том, что первичными являются ионы, которые ассоциируют в ионные молекулы, состоящие из катионов и анионов, образующие затем более сложные агрегаты — комплексные ионы и комплексные молекулы. Такие представления в 30-х годах этого столетия развил В. К. Семенченко, затем Бьеррум и в дальнейшем Фуосс и Краус.

В своих работах Саханов не рассматривал причин, вызывающих образование комплексов. Впервые этот вопрос поставил В. К. Семенченко. Он объяснил явление ассоциации кулоновским взаимодействием между ионами. Согласно Семенченко, если электростатическое взаимодействие между ионами достигает величины большей кинетической энергии ионов, то два иона связываются между собой и уже не способны к самостоятельному движению. Они образуют частицы из двух ионов, которые ведут себя как отдельные кинетические особи. Семенченко при этом исходил из средней кинетической энергии ионов, равной $\frac{3}{2} RT$ в расчете на 1 г-ион или $\frac{3}{2} kT$ в расчете на ион. Величина электростатического взаимодействия по закону Кулона определяется выражением $z^2 e^2 / \epsilon r$.

Если величина $\frac{3}{2} kT$ больше величины $z^2 e^2 / \epsilon r$, то кинетически ионы сохраняют свою самостоятельность. Если величина $z^2 e^2 / \epsilon r$ больше кинетической энергии ионов, то образуются ионные пары, как говорят теперь, или квазимолекулы, как назвал их Семенченко. Граничным условием возникновения ассоциации является равенство кинетической энергии и энергии электростатического взаимодействия:

$$\frac{3}{2} kT = z^2 e^2 / \epsilon r \quad (\text{III}, 10)$$

Для данного растворителя при постоянной температуре граница будет определяться величиной расстояния между ионами r . Если r велико, то $z^2 e^2 / \epsilon r$ меньше кинетической энергии, а если мало, то эта величина больше, и тогда происходит взаимодействие между ионами. Очевидно, главным обстоя-

тельством, от которого зависит ассоциация, является расстояние между ионами, определяемое концентрацией раствора. Совершенно естественно, что чем концентрированнее раствор, тем больше вероятность ассоциации ионов. Точно так же — чем ниже диэлектрическая проницаемость, тем больше величина кулоновского взаимодействия и тем при меньшей концентрации происходит ассоциация ионов. Эти качественные рассуждения находятся в полном согласии с опытными данными.

Семенченко дал примерный расчет степени ассоциации ионов. Этот расчет является приближенным, так как он основан на средней кинетической энергии ионов, хотя на самом деле ионы имеют большую и меньшую энергию.

Из равенства (III,10) рассчитывают расстояние между ионами r :

$$r = 2/3 (z^2 e^2 / \epsilon k T)$$

По расстоянию r рассчитывают объем ω , в котором происходит образование молекул — объем «молизации» (по Семенченко). Этот объем

$$\omega = 4/3 \pi r^3 \text{ или } \omega = 4/3 \pi (2/3 \cdot z^2 e^2 / \epsilon k T)^3 \quad (\text{III,11})$$

Всякий ион, попадая в этот объем, будет образовывать квазимолекулу. Величина объема молизации построена для ионов, имеющих одинаковые скорости, и зависит главным образом от диэлектрической проницаемости растворителя. Поэтому можно считать, что вероятность попадания иона в одну из областей молизации пропорциональна числу свободных ионов противоположного знака, умноженных на объем молизации ω . Вероятность того, что ион не попадет ни в одну из областей молизации и останется свободным, пропорциональна объему раствора V без объема молизации. Полагая число свободных ионов n и связанных в квазимолекулы $(N - n)$ пропорциональными этим величинам, Семенченко приходит к выражению

$$n/(N - n) = (V - n\omega)/n\omega \approx V/n\omega \quad (\text{III,12})$$

так как $V \gg n\omega$.

От этих соотношений можно перейти к определению константы ассоциации.

Можно выразить обычную константу диссоциации через число свободных и связанных ионов:

$$K = \alpha^2 / (1 - \alpha) V = n^2 / (N - n) V \quad (\text{III,13})$$

В этом выражении отношение $n/(N - n)$ заменим через отношение объемов $V/n\omega$. Тогда

$$K = (n/V) (V/n\omega) = 1/\omega \quad (\text{III,14})$$

Так как величина ω известна, то можно определить константу K :

$$K = (27/32\pi) (\epsilon k T / |z_1 z_2| e^2)^3 \quad (\text{III,15})$$

Конечно, этот расчет очень приближенный, но он указывает на то, что при больших концентрациях, следовательно, при малых расстояниях между ионами, можно ожидать более глубокого взаимодействия, чем взаимодействие, учитываемое в теории Дебая.

Полученные таким путем константы очень приближенные, и их трудно сопоставить с экспериментальными данными. К сожалению, Семенченко не пошел дальше набросков теории, считая более совершенной появившуюся в то время теорию ассоциации Бьеррума.

§ 22. Теория Бьеррума

Более полно и точно ассоциация ионов была рассмотрена Бьеррумом, который исходил из тех же положений, что и Семенченко, но принял во внимание распределение ионов по их энергиям (уравнение Больцмана).

Рассмотрим вывод уравнения Бьеррума. Объем, в котором может происходить ассоциация ионов, — это объем, заключенный между сферами с радиусами $r + dr$ и r :

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (\text{III},16)$$

Число ионов, имеющих энергию, необходимую для того, чтобы произошла ассоциация ионов, определяется по уравнению Больцмана

$$n = \bar{n} e^{-U/kT}$$

где $\bar{n}$ — среднее число ионов в единице объема раствора; U — потенциальная энергия.

Величина U определяется электростатическим взаимодействием кулоновского типа ¹ и может быть записана в виде:

$$U = z_1 z_2 e^2 / \epsilon r$$

Отсюда уравнение Больцмана можно написать следующим образом:

$$n = \bar{n} \exp(-z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T r) \quad (\text{III},17)$$

Число ассоциированных ионов в элементе объема dV определится произведением ndV :

$$ndV = 4\pi \bar{n} \exp(-z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T r) r^2 dr \quad (\text{III},18)$$

Из уравнения (III,18) следует, что величина ndV определяется потенциальной энергией ионов и расстоянием между ними.

Зависимость производной $dn/dr = \rho(x)$, характеризующая плотность распределения противоположно заряженных ионов, проходит через минимум. Минимум соответствует областям наименьшей вероятности ассоциации ионов (рис. 29).

Найдем значение производной $\rho(x)$ по r

$$\begin{aligned} (d/dr) \rho(x) &= 4\pi \bar{n} [\exp(-z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T r) \cdot 2r + r^2 \exp(-z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T r) (z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T r^2)] = \\ &= 4\pi \bar{n} \exp(-z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T r) [2r + (z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T)] \end{aligned} \quad (\text{III},19)$$

Для того чтобы выражение (I,19) было равно нулю, достаточно, чтобы выражение, взятое в скобки, было равно нулю, так как все величины за скобками имеют конечное значение, т. е.

$$2r + (z_1 z_2 e^2 / \epsilon k T) = 0$$

¹ В этом и в следующих уравнениях следует учитывать не только величину, но и знак заряда; $|z|$ — обозначает абсолютное значение валентности иона.

Отсюда можно найти, чему равна величина $r_{\min}$

$$r_{\min} = -z_1 z_2 e^2 / 2\epsilon kT = |z_1 z_2| e^2 / 2\epsilon kT = q \quad (\text{III}, 20)$$

Величина q представляет собой расстояние, на котором энергия электростатического взаимодействия ионов равна $2kT$; при $r < q$ вероятность ассоциации возрастает быстро, а при $r > q$ медленно. Это происходит за счет того, что сфера вокруг иона, к которой может подойти противоположно заряженный ион, увеличивается.

Следует заметить, что по Семенченко

$$3/2kT = |z_1 z_2| e^2 / \epsilon r$$

Таким образом, условия ассоциации по Бьерруму и по Семенченко различаются между собой так же, как различаются выражения для среднеквадратичной ($^{3/2} kT$) и наиболее вероятной ($2 kT$) энергий ионов.

Конечной целью вывода является установление количества ассоциированных ионов и их степени ассоциации α , или — по старой терминологии — степени диссоциации электролита. Количество ассоциированных ионов равно интегралу от найденного раньше выражения (III, 18).

Рассмотрим, в каких пределах следует произвести интегрирование. Нижним пределом интегрирования будет наименьшее возможное расстояние между ионами. Обозначим его буквой a . Верхним пределом интегрирования будет расстояние, соответствующее наиболее вероятному расстоянию $q = r_{\min}$.

Тогда количество ассоциированных ионов ($1 - \alpha$) будет определяться выражением

$$1 - \alpha = 4\pi \int_a^q \exp(-z_1 z_2 e^2 / \epsilon kTr) r^2 dr \quad (\text{III}, 21)$$

Для решения уравнения (III, 21) вводят новую переменную

$$y = |z_1 z_2| e^2 / \epsilon kTr$$

Выразим r через эту новую переменную:

$$r = |z_1 z_2| e^2 / \epsilon kTy$$

тогда

$$dr = -(|z_1 z_2| e^2 / \epsilon kTy^2) dy$$

Поставим это выражение вместо величины dr в уравнение (III, 21). Теперь найдем новые пределы интегрирования в соответствии с новой переменной y . Установим, чему будет равен y , если $r = q$. В выражение для y подставим вместо величины r выражение

$$q = |z_1 z_2| e^2 / 2\epsilon kT$$

Подстановка дает, что при $r = q$ $y = 2$.

Вторая граница $r = a$. Если $r = a$, то

$$y = |z_1 z_2| e^2 / \epsilon kTa = b$$

где b — постоянная величина.

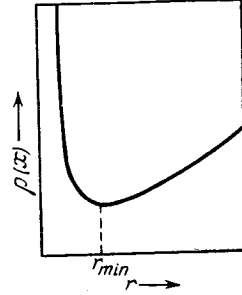


Рис. 29. Распределение плотности $\rho(x)$ противоположно заряженных ионов вокруг центрального иона.

Таким образом, верхний предел интегрирования — 2, нижний — b . При этом следует переменить пределы интегрирования, так как y величина, обратная r .

Подставив в уравнение (III,21), получим:

$$1 - \alpha = 4\pi\bar{n} \int_2^b e^y \left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T y} \right)^2 \left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T y^2} \right) dy \quad (\text{III},22)$$

Произведя упрощения, получим:

$$1 - \alpha = 4\pi\bar{n} \int_2^b \left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T} \right)^3 e^y y^{-4} dy$$

Вынеся за знак интеграла постоянные величины, будем иметь:

$$1 - \alpha = 4\pi\bar{n} \left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T} \right)^3 \int_2^b e^y y^{-4} dy \quad (\text{III},23)$$

При этом следует помнить, что ассоциация происходит только при взаимодействии разноименных ионов, которым соответствуют положительные значения интеграла.

На основании уравнения (III,23) можно найти константу ассоциации, выразив ее, как обычно $K = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$. Предположим, что $\alpha \approx 1$. Это допущение справедливо для тех случаев, когда ассоциация мала, а степень диссоциации велика. Тогда можно принять, что

$$K \approx c / (1 - \alpha)$$

Эта константа характеризует диссоциацию и является величиной обратной константе ассоциации.

$$K_{\text{дис}} = 1 / K_{\text{асс}} = K_{\text{асс}}^{-1}$$

Для того чтобы найти K , нужно величину концентрации c разделить на выражение (III,23):

$$K_{\text{дис}} = \frac{c}{\left[4\pi\bar{n} \left(|z_1 z_2| e^2 / \epsilon k T \right)^3 \int_2^b e^y y^{-4} dy \right]} \quad (\text{III},24)$$

Выразим среднее число ионов $\bar{n}$, находящихся в 1 мл раствора, через концентрацию

$$\bar{n} = c N_A / 1000$$

где c — концентрация, моль/л; N_A — число Авогадро.

Подставив это выражение вместо $\bar{n}$ в уравнение (IV,24), получим

$$K_{\text{дис}} = (1000 / 4\pi N_A) (\epsilon k T / |z_1 z_2| e^2)^3 Q_y^{-1} \quad (\text{III},25)$$

где

$$Q_y = \int_2^b e^y y^{-4} dy$$

Для константы ассоциации выражение будет обратным:

$$K_{\text{асс}} = (4\pi N_A / 1000) (|z_1 z_2| e^2 / \epsilon k T)^3 Q_y \quad (\text{III}, 25a)$$

Из уравнения (III, 25) следует, что константа диссоциации будет тем меньше, чем меньше величина диэлектрической проницаемости. Так как ϵ входит в уравнение в третьей степени, то величина константы сильно зависит от диэлектрической проницаемости. Например, если для воды $\epsilon = 79$, а для другого растворителя $\epsilon = 10$, то отношение диэлектрических проницаемостей будет равно 8, а $8^3 = 512$, т. е. константа диссоциации $K_{\text{дис}}$ в этом растворителе будет по сравнению с $K_{\text{дис}}$ в воде во много раз меньше; если в воде константа имеет величину порядка 10, то в растворителе с $\epsilon = 10$ она будет порядка 10^{-2} .

Экспериментально определено, что для сильных электролитов в неводных растворителях константа диссоциации имеет порядок $10^{-4} - 10^{-6}$. Но при такой $K_{\text{дис}} \propto \alpha$ не близка к единице, а наоборот, $(1 - \alpha)$ близка к единице. Поэтому вывод уравнения для ассоциации Бьеррумом является очень приближенным. Следует, однако, оговорить, что Бьеррум создал теорию для водных растворов, для которых его соображения совершенно справедливы.

Другим параметром, определяющим ассоциацию, является собственный радиус иона a , вернее расстояние наибольшего сближения ионов. Очевидно, чем меньше собственные радиусы ионов, тем больше разница между a и q и тем сильнее ассоциация. Чем больше размеры ионов, тем меньше разница между пределами интегрирования, тем ассоциация меньше.

С точки зрения электростатической теории ионный двойник сильно отличается от молекулы. Однако теория Бьеррума проверялась такими приемами (главным образом на основании данных об электропроводности), которые ничего не говорят о причинах образования ассоциатов.

Если рассматривать зависимость величины потенциальной энергии ионов от расстояния, то, согласно выведенной только что теории, чем меньше расстояние, тем больше потеря энергии (уменьшение изобарного потенциала) при образовании ионных двойников и тем сильнее связь между ионами.

На очень близком расстоянии энергия будет вновь возрастать за счет увеличения сил отталкивания. Зависимость энергии ионов от расстояния выразится кривой a (рис. 30).

Сравним это изменение энергии с изменением энергии при диссоциации молекул на ионы. Для того чтобы молекула перешла в состояние ионов, необходимо, в отличие от диссоциации ионного двойника, преодолеть потенциальный барьер (рис. 30, кривая b). Величина этого барьера определяется энергией активации. Эти различия в характере зависимостей потенциальной

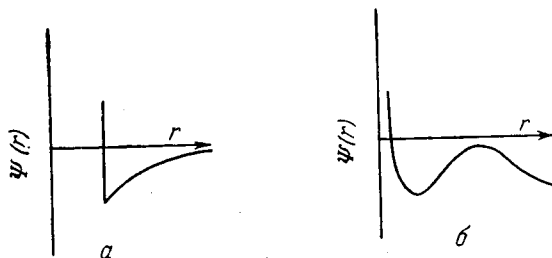


Рис. 30. Кривые зависимости потенциальной энергии от расстояния:

a — при ассоциации ионов; b — при образовании молекул.

энергии от расстояния определяют различный характер поведения ионных двойников и молекул.

В первом случае имеет место чисто электростатическое взаимодействие и нет потенциального барьера, во втором случае есть потенциальный барьер между молекулярным и ионным состоянием.

Фуосс более подробно рассмотрел вопрос об образовании ионных пар в растворе. Он рассчитал вероятность образования ионных пар в зависимости от расстояния между ионами, учитывая каждый ион только один раз.

Полученная кривая вероятности распределения ионов в зависимости от расстояния оказалась более сложной, чем у Бьеррума. На кривой распределения есть не только минимум, как у Бьеррума, но и максимум, которого нет на кривой распределения Бьеррума. Такую форму кривой распределения Фуосс объясняет тем, что в растворе есть не только ионные пары на близких расстояниях друг к другу — «короткие пары», но и ионные пары на больших расстояниях между ионами — «длинные пары», а часть ионов находится на промежуточных расстояниях.

В растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями преимущественно имеются только две конфигурации: «длинные» и «короткие» пары. Поле, создаваемое «короткими» парами, отличается от поля, создаваемого «длинными» парами. Поле «коротких» пар можно рассматривать как дипольное, поле «длинных» пар — как ионное поле в духе теории Дебая. В этих растворителях получается такая картина, будто бы «короткие» пары «диссоциируют» на «длинные» пары, и, следовательно, согласно Фуоссу, в этих растворах можно по аналогии с химическими системами рассматривать равновесие между длинными и короткими парами, как равновесие между ионами и молекулами.

§ 23. Теория образования ионных тройников по Фуоссу и Краусу

Ассоциация ионов возможна не только в ионные двойники, но и в более сложные агрегаты, в частности в ионные тройники. Ионные двойники (K^+A^-) присоединяют ионы (K^+) или (A^-), образуя ионные тройники состава ($K^+A^-K^+$) или ($A^-K^+A^-$).

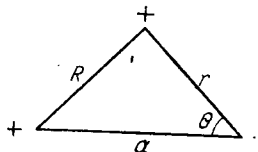


Рис. 31. Схема образования ионного тройника.

Чтобы подсчитать энергию образования ионного тройника, следует рассмотреть картину присоединения иона к ионному двойнику, т. е. к агрегату, состоящему из положительного и отрицательного ионов. Представим, что имеется ионный двойник, в котором положительный и отрицательный ионы находятся на расстоянии a (рис. 31).

При приближении к ионному двойнику положительного иона происходит притяжение между положительным и отрицательным ионами, находящимися на расстоянии r , и отталкивание между двумя положительными ионами, находящимися на расстоянии R . Расстояние R определяется расстояниями a и r и углом θ :

$$R = \sqrt{a^2 + r^2 + 2ar \cos \theta} \quad (\text{III}, 26)$$

Для этих расстояний энергия взаимодействия одновалентного иона с ионным двойником определится выражением

$$U = -(e^2/\epsilon) (1/r - 1/\sqrt{r_2^2 + a^2 + 2ar \cos \theta}) \quad (\text{III}, 27)$$

Учитывая силу притяжения между положительными и отрицательными ионами и силу отталкивания между двумя положительными ионами, легко представить, что наиболее вероятно образование ионного тройника при $\cos \theta = 1$ и $\theta = 180^\circ$, т. е. когда ионы расположены на одной прямой. Тогда

$$R = a + r \quad (\text{III}, 28)$$

В наиболее вероятном случае силе притяжения $-e^2/\epsilon r^2$ соответствует наименьшая сила отталкивания, отвечающая наибольшему расстоянию между одноименными ионами. Энергия будет равна

$$U_0 = -(e^2/\epsilon) [1/r - 1/(r + a)] \quad (\text{III}, 29)$$

Приведя к общему знаменателю, получим:

$$U_0 = -e^2 a / \epsilon r (r + a)$$

Если a мало по сравнению с r , то

$$U_0 \approx -e^2 a / \epsilon r^2 = -e \cdot ea / \epsilon r^2 \quad (\text{III}, 30)$$

Произведение заряда иона e на расстояние ($\mu = ea$) характеризует свойства этих ионных молекул и называется дипольным моментом. Таким образом

$$U_0 = -e\mu / \epsilon r^2 \quad (\text{III}, 31)$$

Отсюда видно, что энергия взаимодействия между ионами и образовавшимися ионными двойниками зависит от дипольного момента ионного двойника¹ и расстояния между ионом и «центром тяжести» противоположных зарядов молекулы. Этот путь учета энергии пригоден и к рассмотрению взаимодействия между любыми молекулами и ионами; при гидратации ионов молекулами воды взаимодействие будет определяться зарядом иона и дипольным моментом молекулы воды, так как выведенное уравнение применимо для любого взаимодействия между ионом и дипольными молекулами.

Перейдем к рассмотрению вероятности образования ионных тройников.

Обозначим энергию, соответствующую наиболее вероятному взаимодействию, через U_0 в отличие от энергии U , зависящей от угла θ . Вероятность ассоциации иона с диполем будет определяться числом ионов, имеющих энергию U и объемом, в котором может происходить взаимодействие.

При выводе уравнения Бьеррума определялась вероятность образования ионных пар в зависимости от расстояния между ионами и распределения ионов по энергиям.

При образовании ионных тройников имеет значение не только расстояние между ионами и «молекулами», но и положение иона относительно оси молекулы, которое определяется углом θ .

Вероятность ρ нахождения положительного иона в dv_1 на некотором расстоянии от отрицательного иона ионной пары, находящейся в dv_2 , определится выражением

$$\rho = \bar{n} \exp(-U/kT) dv_1 dv_2 \quad (\text{III}, 32)$$

¹ Измерение дипольных моментов солей четвертичных аммониевых оснований в растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями дало значения $\mu = (10 \div 17) \text{ D}$.

Введем в это уравнение U_0 :

$$\rho = \bar{n} \exp [(U_0 - U)/kT] \exp (-U_0/kT) dv_1 dv_2 \quad (\text{III}, 33)$$

Теперь рассмотрим параметры dv_1 и dv_2 . Из сказанного ясно, что один параметр dv_1 определяется объемом сферы вокруг иона между радиусами $(r + dr)$ и r , а второй dv_2 — объемом вокруг молекул; этот параметр определяется углом между ионом и осью диполя в молекуле. Учтя все это, получим следующее выражение:

$$\rho = \bar{n} \exp (-U_0/kT) \exp [(U_0 - U)/kT] 2\pi r^2 dr \sin \theta d\theta \cdot dv \quad (\text{III}, 34)$$

где $2\pi r^2 dr$ — функция расстояния; $\sin \theta d\theta$ — функция угла.

Из сказанного ранее следует, что наиболее вероятным будет случай взаимодействия, при котором $U = U_0$, т. е. когда $\cos \theta = 1$. Тогда член $\exp [(U_0 - U)/kT]$ будет равен единице. Для этого взаимодействия следует рассмотреть величину $\exp (-U_0/kT)$.

Поступим так, как при выводе уравнения Бьеррума. Найдем производную от вероятности, приравняем ее нулю и найдем наиболее вероятное расстояние, при котором происходит образование ионного тройника.

Таким образом, наиболее вероятные условия присоединения определяются прежде всего углом, равным 180° ($\cos \theta = 1$), а во-вторых, определенным расстоянием r . Найдем это расстояние.

Для этого найдем производную от $\exp (-U_0/kT) r^2$ по r :

$$\frac{d [\exp (-U_0/kT) r^2]}{dr} = \frac{d \{ \exp [(e^2/\epsilon kT) (1/r - 1/(r+a))] r^2 \}}{dr}$$

Дифференцируя, получим:

$$\frac{d \exp (-U_0/kT) r^2}{dr} = \exp (-U_0/kT) \left\{ 2r - \frac{e^2}{\epsilon kT} \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+a)^2} \right] r^2 \right\} \quad (\text{III}, 35)$$

Эта производная равна нулю при условии, когда равно нулю выражение, взятое в скобки. Поэтому для нахождения наиболее вероятного расстояния рассмотрим величину:

$$2r - \frac{e^2}{\epsilon kT} \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+a)^2} \right] r^2 = 0 \quad (\text{III}, 36)$$

Преобразовывая, получим:

$$2\epsilon kT/e^2 = (1/r) - [r/(r+a)^2]$$

или

$$[(2\epsilon kT/e^2) + [r/(r+a)^2]] = 1/r \quad (\text{III}, 37)$$

Анализ уравнения (III, 37) показывает, что ассоциация ионов возможна при $r < R$ и $\theta = 0$.

Произведя такие же преобразования, как и при выводе уравнения Бьеррума, получим уравнение для константы образования ионных тройников:

$$K_3^{-1} = (2\pi N_A/1000) \int_{a_3}^{R'} \exp (-U_0/kT) r^2 dr \int_0^\pi \exp [-(U_0 - U)/kT] \sin \theta d\theta \quad (\text{III}, 38)$$

Первый интеграл берется от расстояния наибольшего сближения между центром тяжести противоположного заряда диполя и ионом a_3 до наиболее вероятного расстояния (R'), которое является корнем уравнения (III, 37). Этот интеграл дает величину энергии, зависящую от изменения расстояния между ионом и диполем; он почти в точности подобен тому интегралу, который мы имели при подсчете вероятности образования ионных пар.

Второй интеграл дает значение энергии, зависящее от изменения угла, под которым ион приближается к диполю. Этот интеграл берется от 0 до π .

Сила взаимодействия между ионом и ионным двойником по сравнению с силой взаимодействия двух ионов ослабляется отталкиванием между одноименными ионами, поэтому ассоциация в ионные тройники происходит

труднее, чем ассоциация в двойники. Образование тройников происходит только в очень концентрированных растворах или в растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями.

Согласно теории Онзагера при переходе от разбавленных растворов к концентрированным эквивалентная электропроводность падает. При дальнейшем увеличении концентрации образуются ионные двойники. Так как при этом количество ионов будет уменьшаться, электропроводность будет еще сильнее падать. Но при некоторой еще большей концентрации в растворе начинают возникать ионные тройники, появляются новые заряженные частицы, переносящие электрический ток, и электропроводность раствора вновь возрастает.

Следовательно, образование ионных тройников из ионных двойников — $3(K^+A^-) \rightarrow [K^+A^-K^+]^+ + [A^-K^+A^-]^-$ приводит к увеличению электропроводности. Почему же при дальнейшем возрастании концентрации, как следует из данных Саханова, электропроводность вновь падает? Объясняется это тем, что ионные тройники так же, как и двойники, образуют еще более сложные ассоциаты. Два ионных тройника образуют агрегат из трех молекул, не несущих на себе электрического заряда. Естественно, что при этом электропроводность вновь падает.

Эта картина подтверждается не только данными по электропроводности. Криоскопические измерения показывают, что истинная концентрация частиц в растворе в 4—6, а иногда и в 10 раз меньше, чем аналитическая концентрация. Это говорит об очень высокой степени ассоциации ионов.

Об образовании ионных тройников свидетельствуют также получающиеся в этих случаях отрицательные величины подвижности ионов и прямые данные о переносе катионов к аноду, полученные путем применения меченых атомов.

Наконец, в растворителях с еще более низкой диэлектрической проницаемостью наблюдается образование коллоидных частиц и степень ассоциации достигает нескольких сот или даже тысяч ионов в частице. Так, при получении хлористого натрия в бензоле из хлористого этила и этилата натрия хлористый натрий не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор хлористого натрия. С рассмотренной точки зрения это является результатом дальнейшей агрегации ионов с образованием коллоидных частиц, т. е. с образованием элементов твердой кристаллической решетки, несущих заряд на поверхности. Таким образом, постепенная ассоциация ионов в растворах в сложные агрегаты объясняется электростатическим кулоновским взаимодействием.

Однако следует иметь в виду, что если бы ассоциация ионов в двойники и тройники была бы обязана только силам Кулона, то мы не имели бы такого многообразия во влиянии растворителя на свойства электролитов.

§ 24. Определение констант диссоциации (ассоциации) на основании данных об электропроводности

Константы диссоциации электролитов в растворе определяются на основании данных об электропроводности, измерения электродвижущих сил и определения оптических свойств. Первые два метода пригодны и для определения констант ассоциации ионов.

Рассмотрим методы определения констант ассоциации по данным об электропроводности. Остальные методы определения констант диссоциации будут рассмотрены ниже.

По характеру зависимости электропроводности и коэффициентов активности от концентрации, а также по величинам констант диссоциации все растворители можно разделить на три группы: растворители с высокими диэлектрическими проницаемостями — выше 25, со средними — от 25 до 10 и низкими — ниже 10.

В растворителях с высокими диэлектрическими проницаемостями образование ионных ассоциатов у сильных электролитов практически не происходит. В этих растворителях коэффициент активности электролитов определяется выражением

$$\lg \gamma = -A' \sqrt{I}$$

или

$$\lg \gamma = -A' \sqrt{I} / (1 + aB' \sqrt{I})$$

а электропроводность подчиняется уравнению Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - B' \sqrt{I} \quad (\text{III},39)$$

Конечно, и в этих растворителях слабые электролиты не подчиняются приведенным зависимостям. Не подчиняется им и поведение сильных электролитов в концентрированных растворах.

При более высоких концентрациях и в средах с более низкими диэлектрическими проницаемостями возникает ассоциация ионов. Ассоциация ионов или неполная диссоциация будет одинаково сказываться на свойствах электролитов. В обоих случаях необходимо учесть равновесие между ионами и молекулами с помощью константы, которая, например, для бинарного электролита, запишется:

$$K = \alpha^2 \gamma^2 c / (1 - \alpha) \quad (\text{III},40)$$

Уравнение (III,40), в отличие от обычного закона разбавления Оствальда, учитывает не только степень диссоциации, но и коэффициенты активности ионов.

Если электролит сильный, константа равновесия велика и ассоциация мала, то для сравнительно разбавленных растворов можно принять, что $\gamma \approx 1$ и $\alpha \approx 1$, можно прийти к той форме закона действующих масс, которая была принята и при выводе уравнения Бьеррума:

$$K = c / (1 - \alpha)$$

и отсюда

$$1 - \alpha = c / K$$

В этом случае электропроводность той части электролита, которая находится в виде ионов, будет определяться уравнением (III,39). Но некоторая часть электролита не находится в виде ионов, что уменьшает электропроводность. Это уменьшение будет равно:

$$\lambda_0 (1 - \alpha) = \lambda_0 c / K$$

В результате зависимость электропроводности от концентрации будет более сложной:

$$\lambda = \lambda_0 - B \sqrt{c} - \lambda_0 (c / K) \quad (\text{III},41)$$

В разбавленных растворах сильного электролита λ является линейной функцией $\sqrt{c}$; в более концентрированных растворах, согласно уравнению (III,41), λ является функцией $\sqrt{c}$ и c .

Коэффициенты активности в этих случаях передаются уравнением Дебая, но лучше уравнением Дебая — Хюккеля:

$$\lg \gamma = -[A \sqrt{c}/(1 + Ba \sqrt{c})] + B'c$$

Другой группой электролитов в средах с высокой диэлектрической проницаемостью, например в воде, являются слабые электролиты. В этих случаях коэффициенты активности ионов близки к единице, и ими в первом приближении можно пренебречь. Действительно, для электролита с константой порядка 10^{-5} степень диссоциации $\alpha \approx \sqrt{K/c}$, например, в 0,1 н. растворе составляет величину 10^{-2} , а концентрация ионов 10^{-3} ; при такой концентрации ионов их коэффициенты активности очень близки к единице. В этих случаях в первом приближении константы диссоциации могут быть подсчитаны по уравнению Оствальда

$$K = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$$

Величины α подсчитывают из соотношения $\alpha = \lambda/\lambda_0$. Для этого необходимо найти величину λ_0 . Очень часто величину λ_0 подсчитывают на основании закона Кольрауша о независимости подвижности ионов:

$$\lambda_0 = l_k + l_a$$

исходя из подвижности ионов сильных электролитов. Но такой путь возможен только при условии, если известны данные о λ_0 сильных электролитов. При их отсутствии λ_0 находят, основываясь на экспериментально измеренной электропроводности исследуемого электролита по уравнению (II,49). Величины λ_0 и K находят графически (см. гл. II).

Полученные на основании измерений величины λ или α при разных концентрациях константы K несколько изменяются. Непостоянство констант является результатом того, что уравнение Оствальда не учитывает коэффициентов активности, а ими можно пренебречь только для очень разбавленных растворов. Кроме того, истинное значение величины α определяется отношением экспериментально наблюдаемой электропроводности к электропроводности полностью диссоциированного электролита при той концентрации, при которой измерена электропроводность. Для того чтобы определить величину α , нужно найти величину $\lambda_{\text{ионов}}$ при данной концентрации по уравнению Кольрауша; $\lambda_{\text{ионов}} = \lambda_0 - B' \sqrt{I}$. Эта поправка возникает в связи с изменением подвижности ионов при изменении ионной силы.

Таким образом, при определении констант возникают ошибки, связанные с изменением электропроводности ионов и коэффициентов активности с концентрацией. Обе эти ошибки стремятся к нулю по мере уменьшения концентрации раствора. Если построить график $\lg K - \sqrt{I}$, то получится

кривая, переходящая, как правило, с разбавлением в прямую. Экстраполяцией этой кривой на нулевую концентрацию получают величину константы K_0 при нулевой ионной силе, т. е. величину термодинамической константы диссоциации. Необходимость экстраполяции объясняется тем, что в разбавленных растворах велики экспериментальные ошибки.

§ 25. Метод расчета констант ассоциации из данных об электропроводности по Фуоссу и Краусу

Значительно сложнее определять константы диссоциации для электролитов средней силы в водных, и особенно, в неводных растворах. В этих случаях свойства электролитов зависят как от неполной диссоциации, так и от значительного отличия коэффициентов активности ионов от единицы. Для электролитов средней силы нельзя пренебречь коэффициентом активности, и описанный выше прием экстраполяции на нулевую ионную силу уже невозможен. Тем не менее и для них можно определить константу диссоциации. Трудность заключается в том, что для правильной оценки α и γ при определении константы диссоциации нужно знать концентрацию ионов. Если пользоваться только данными по электропроводности, то для определения величины α нужно знать также значение константы диссоциации. Получается замкнутый круг

Действительно

$$\alpha = \lambda / (\lambda_0 - B \sqrt{\alpha c}) \quad (\text{III}, 42)$$

т. е. для того чтобы определить α , нужно знать величины α и λ_0 .

Преобразуем это выражение:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0 [1 - (B \sqrt{\alpha c} / \lambda_0)]} \quad (\text{III}, 43)$$

Заменив α под корнем выражением $\alpha = \lambda / \lambda_0$, получим:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0 [1 - (B \sqrt{\lambda} / \lambda_0^{3/2})]} \quad (\text{III}, 44)$$

Это выражение не точно, так как α равно не λ / λ_0 , а выражению (II, 43), т. е. при замене α под корнем в уравнении (III, 43) следовало бы учесть и выражение, стоящее в знаменателе в скобках, которое в свою очередь является функцией α .

Фуосс и Краус преобразовали это выражение, заменив $B \sqrt{\alpha c} / \lambda_0$ буквой Z . Тогда $1 - (B \sqrt{\alpha c} / \lambda_0) = F(Z)$ — функция Z . Уравнение (III, 43) запишется так:

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 F(Z) \quad (\text{III}, 45)$$

Для вычисления $F(Z)$ они разложили эту функцию в ряд по степеням Z :

$$F(Z) = 1 - Z \{1 - Z [1 - Z (\dots)^{-1/2}]^{-1/2}\}^{-1/2} \quad (\text{III}, 46)$$

Фуосс и Краус составили таблицу этой функции для разных значений Z , чрезвычайно облегчившую расчеты констант по данным об электропроводности.

Константа ассоциации K может быть вычислена при помощи уравнения (III,40).

Подставив в это уравнение значение α из (III,45), после несложных преобразований будем иметь:

$$1 - [\lambda/\lambda_0 F(Z)] = \lambda\gamma_{\pm}^2 c / K\lambda_0^2 [F(Z)]^2 \quad (\text{III,47})$$

Разделив все на $\lambda/F(Z)$, получим уравнение Фуосса — Крауса:

$$[F(Z)/\lambda] - (1/\lambda_0) = \lambda\gamma_{\pm}^2 c / K\lambda_0^2 F(Z) \quad (\text{III,48})$$

Сравнение этого уравнения с ранее выведенным уравнением (II,49) показывает, что оно отличается от (II,49) только величиной функции $F(Z)$ и γ^2 , а Z является функцией величины λ_0 . Следовательно, для того чтобы найти Z , нужно знать величину λ_0 .

При решении этого уравнения поступают так: сначала строят график зависимости $1/\lambda$ от $c\lambda$ и находят приближенное значение величины λ_0 . По найденному в первом приближении значению λ_0 рассчитывают величину Z и по таблице находят значение $F(Z)$. Величину B вычисляют по уравнению Онзагера.

Зная величину $F(Z)$, находят приближенное значение α , что дает возможность вычислить коэффициент активности γ . Затем строят график в координатах $[F(Z)/\lambda] - [\lambda\gamma_{\pm}^2 c / F(Z)]$ (рис. 32). По этому графику находят значение λ_0 . Если предварительное значение λ_0 совпадает с найденным, то расчет прекращают. Если расчетное значение λ_0 отличается от предварительно найденного, то расчет повторяют снова, принимая полученное значение λ_0 за исходное.

Последовательные приближения повторяют до тех пор, пока на графике не получат прямую линию. В этом случае отрезок на оси ординат дает значение $1/\lambda_0$, а угловой коэффициент — значение $1/\lambda_0^2 K$ и, следовательно, значение K — термодинамической константы. В настоящее время этим методом очень широко пользуются, хотя есть другие методы.

Шидловский получил уравнение

$$[1/\lambda F'(Z)] - (1/\lambda_0) = c\lambda\gamma_{\pm} F'(Z)/K\lambda_0^2 \quad (\text{III,49})$$

где

$$F'(Z) = 1 + Z + Z^2/2 + Z^3/3 + \dots \quad (\text{III,50})$$

При расчетах обычно ограничиваются тремя первыми членами ряда (III,50).

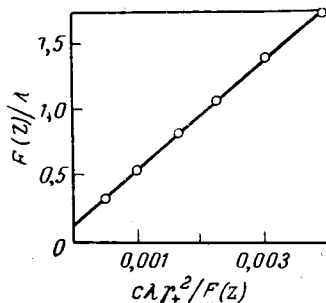


Рис. 32. Определение K и λ_0 по методу Фуосса и Крауса (гваяколат натрия в растворах гваякола при 25 °C).

Уравнение (III, 49) позволяет, как и уравнение Фуосса и Крауса (III, 48), методом последовательных приближений рассчитывать константы $K = K_{\text{асс}}^{-1}$ и величины λ_0 . Расчеты по обоим уравнениям обычно дают хорошо совпадающие результаты.

Экспериментальные данные о константах ассоциации

Константы диссоциации солей, кислот и оснований исследованы для 20—30 растворителей.

Впервые подробное исследование зависимости констант ассоциации сильного электролита нитрата тетраизоамиламмония от диэлектрической проницаемости растворителя (в смесях диоксана с водой) было произведено Фуоссом и Краусом. Графически эта зависимость представлена на рис. 33. Из графика следует, что величины констант сильно возрастают с увеличением диэлектрической проницаемости, особенно в растворителях с диэлектрической проницаемостью выше 40. В этих средах, во всяком случае в смесях диоксана с водой, константа больше единицы.

Согласно теории Бьеррума, Фуосса и Крауса ассоциация ионов определяется только двумя переменными: диэлектрической проницаемостью, которая характеризует свойства

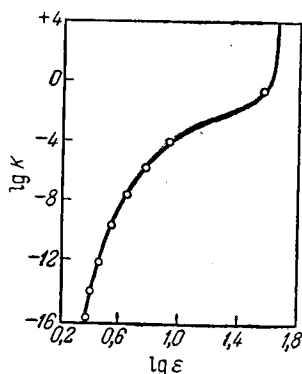


Рис. 33. Зависимость константы ассоциации нитрата тетраизоамиламмония от диэлектрической проницаемости растворителя в смесях диоксана с водой при 25 °С.

растворителя, и расстоянием наибольшего сближения ионов a . Величина a для одного и того же электролита в различных растворителях изменяется не сильно, и можно ожидать, что степень ассоциации ионов в ионные двойники или тройники в растворителях с одной и той же диэлектрической проницаемостью будет одинакова. Однако наблюдается очень резкое различие между степенями диссоциации (ассоциации) электролитов в растворителях, имеющих одинаковые диэлектрические проницаемости. Это говорит о том, что при ассоциации ионов в ионные двойники, тройники и более сложные образования играет большую роль химическая природа реагирующих ионов и растворителей, и, следовательно, ионные двойники образуются не только за счет чисто кулоновского взаимодействия. Об этом говорят и сами авторы теории, особенно Фуосс. Эти авторы исследовали ассоциацию ионов полностью и не полностью замещенных аммониевых оснований и пришли к выводу, что ионы солей не полностью замещенных аммониевых оснований ассоциируют лучше, чем ионы четвертичных аммониевых оснований. Они объясняют это обстоятельство возникновением водородных связей между реагирующими ионами¹. Кулоновское взаимодействие дополняется некулоновским, и свойства такого ассоциата из ионов мало отличаются от свойства обычной молекулы.

Нами были рассчитаны константы ассоциации в ряду нивелирующих растворителей (метиловом, этиловом и других спиртах) и в ряду дифференцирующих растворителей (нитрометане, нитробензоле, ацетоне и др.). Расчеты были произведены по методу Фуосса и Крауса по данным Вальдена, Хартли и др. (табл. 8).

Из данных табл. 8 следует, что величина константы $K_{\text{асс}}^{-1}$ является сложной функцией диэлектрической проницаемости и химических свойств растворителя. Это особенно резко проявляется у растворителей различной природы, например у спиртов и растворителей, не содержащих гидроксильной группы.

¹ На роль некулоновских сил при межмолекулярном взаимодействии впервые в 1936 г. указал А. И. Штенштейн при обсуждении своих опытов по кислотному катализу реакции аммонолиза в жидком аммиаке. Ж. физ. хим., 9, 33 (1936).

Таблица 8. Величины рК солей в различных растворителях при 25 °С

Соли	рК = -lg K _{дис} в различных растворителях						
	в метаноле, ε = 31,5	в этаноле, ε = 24,5	в нитрометане, ε = 31,8	в ацетонитриле, ε = 36,7	в ацетоне, ε = 19,1	в метилэтилкетоне, ε = 17,8	в пиридине, ε = 12,3
Тетраизоалдиаммонийпикрат	—	—	—	—	—	2,2	2,86
Тетраизопропиламмонийпикрат	—	—	—	1,19	—	2,26	2,87
Тетраэтиламмонийпикрат	1,34	—	—	—	2,1 (1,77)	2,36	2,9
Тетраметиламмонийпикрат	—	—	—	—	2,16	2,42	3,02
Тетраизоалдиаммонийхлорат	—	—	—	—	—	2,57	2,25
Тетраизопропиламмонийхлорат	—	—	—	—	—	2,6	3,43
Тетраэтиламмонийхлорат	1,73	—	—	1,39	2,2	2,62	3,16
Тетраэтиламмониййодид	1,46	—	—	1,47	2,44	2,63	3,24
Тетраэтиламмонийбромид	1,38	—	—	1,74	—	2,90	3,41
Тетраэтиламмонийхлорид	1,00	—	—	1,71	2,59	3,02	3,51
Триэтиламмонийпикрат	—	—	2,66	2,21	—	3,56	—
Диизоалдиламмонийхлорид	—	—	—	4,28	—	5,42	—
Диэтиламмонийпикрат	—	—	2,75	2,31	2,9	3,61	3,57
Диэтиламмониййодид	—	—	2,83	2,35	—	4,22	—
Изобутиламмонийпикрат	—	—	2,90	—	2,87	3,42	—
Этиламмонийпикрат	—	—	2,86	2,45	—	3,52	3,42
Ацетиламмонийпикрат	—	—	—	4,43	—	3,95	—
Этиламмониййодид	—	—	2,56	2,08	—	4,02	—
Этиламмонийбромид	—	—	3,62	3,04	—	4,62	—
LiPi	—	—	2,35	2,87	2,99	3,71	3,72
NaPi	0,02	—	—	2,19	—	3,47	4,24
KPi	—	—	—	1,82	2,46	3,04	3,90
NaI	—	—	1,54	—	2,10	3,44	2,86
LiI	—	1,01	2,33	—	—	—	—
KI	—	—	1,44	1,19	2,1	2,72	—
KBr	0,49	1,74	—	—	—	—	—
NaCl	0,66	1,74	—	—	—	—	—
KCNS	1,11	1,68	—	—	2,42	—	—
AgNO ₃	1,77	—	—	2,84	—	—	2,95

Расчет констант ассоциации в средах с высокими диэлектрическими проницаемостями

Приведенные выше уравнения Фуосса и Крауса (III,48) и Шидловского (III,49) дают возможность определить константы диссоциации (ассоциации) из данных об электропроводности с хорошим приближением, когда степень диссоциации ионных пар меньше 0,01.

Однако когда часть растворенного электролита, находящаяся в виде ионных пар, мала, что имеет место для растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, константы, подсчитанные по этим уравнениям, не точны. Это является следствием эффектов, которые не учитываются уравнениями, но оказывают влияние того же порядка, которое вызывает ассоциация. Вследствие влияния таких эффектов, а также ассоциации ионов

обычное уравнение Онзагера для электропроводности не передает истинной картины зависимости электропроводности от концентрации. Фуосс и Онзагер более подробно рассмотрели зависимость электропроводности от концентрации для неассоциированных электролитов, а Фуосс использовал результаты этого исследования для рассмотрения электропроводности слабоассоциированных электролитов.

Уравнение Онзагера $\lambda = \lambda_0 - (\alpha^* \lambda_0 + \beta^*) c^{1/2}$ было выведено на основании представлений об ионах как о точечных зарядах. Если рассматривать ионы конечных радиусов, то зависимость электропроводности от концентрации будет значительно сложнее. Полное уравнение Фуосса — Онзагера для неассоциированных электролитов примет следующий вид:

$$\lambda = \lambda_0 - (\alpha^* \lambda_0 + \beta^*) c^{1/2} + E c \lg c + (j_1 c - j_2 c^{3/2}) (1 - \alpha^* c^{1/2}) \quad (\text{III}, 51)$$

в котором

$$0,4343E = (\kappa^2 a^2 b^2 / 24c) \lambda_0 - \kappa a b \beta^* / 16 c^{1/2} \quad (\text{III}, 52)$$

$$b = e^2 / a \epsilon k T \quad (\text{III}, 53)$$

$$j_1 = \theta_1 \lambda_0 + \theta_1$$

$$\theta_1 = (\kappa^2 a^2 b^2 / 12c) [g(b) + \lg(\kappa a / c^{1/2}) + 0,9047]$$

$$g(b) = (1 + 2b) / b^2$$

$$\theta_1 = \alpha^* \beta^* + (8\beta^* \kappa a / 9c^{1/2}) - \theta_2$$

$$\theta_2 = (\beta^* \kappa a b / 8c^{1/2}) [\ln(\kappa a / c^{1/2}) + 0,8504]$$

$$j_2 = \theta_3 \lambda_0 + (8\beta^* \kappa^2 a^2 / 9c)$$

$$\theta_3 = (a b \kappa / c^{1/2}) (2^{1/2} / 24b) [g(b) - 1,0704]$$

Коэффициент E при $c \lg c$ не зависит от ионного радиуса и концентрации, поскольку величины a и c сокращаются в выражении для E . Величины θ зависят от a , но не зависят от концентрации, поскольку отношение $\kappa^3 / c = \pi e N_A / 125 \epsilon k T$ не является функцией концентрации.

Для ассоциированных электролитов следует принять во внимание концентрацию свободных ионов равную не c , а $(c\alpha)$. Тогда

$$\lambda = \lambda_i \alpha \quad (\text{III}, 54)$$

Из уравнения (III,40) величина $\alpha = 1 - c\alpha^2 \gamma^2 K_{\text{acc}}$.

Подставляя это выражение в уравнение (III,54) и имея в виду, что $\lambda_i \alpha = \lambda$, получим:

$$\lambda = \lambda_i - c\alpha \lambda \gamma^2 K_{\text{acc}} \quad (\text{III}, 55)$$

В случае ассоциированных электролитов уравнение (III,51) можно представить в виде следующей зависимости:

$$\text{где} \quad Y = j_1 - K_{\text{acc}} X - j_2 c^{1/2} \alpha^{1/2} \quad (\text{III}, 56)$$

$$Y = \Delta \lambda / c \alpha (1 - \alpha^* c^{1/2} \alpha^{1/2}) \quad (\text{III}, 57)$$

$$\Delta \lambda = \lambda + B c^{1/2} \alpha^{1/2} - E c \alpha \lg c \alpha - \lambda_0 \quad (\text{III}, 58)$$

$$X = \lambda \gamma^2 / (1 - \alpha^* c^{1/2} \alpha^{1/2}) \quad (\text{III}, 59)$$

При малых концентрациях j_2 очень мало; пренебрегая последним членом, уравнение (III,56) можно представить так:

$$Y = j_1 - K_{acc} X$$

Для подсчета по приведенным выше уравнениям необходимы исходные данные о λ_0 и α . Величины λ_0 первоначально находят по методу Шидловского. Исходные значения α_0 по уравнению

$$\alpha_0 = \lambda / [\lambda_0 - Bc^{1/2} (\lambda / \lambda_0)^{1/2}]$$

В первом приближении пренебрегают членами j_1 и E , так как они имеют противоположные знаки и взаимно компенсируются.

На основании величин λ_0 , α_0 и значения a рассчитывают все коэффициенты в уравнении (III,51) и находят следующее приближение для α :

$$\alpha = \lambda / (\lambda_0 - Bc^{1/2} \alpha_0^{1/2} + Ec \alpha_0 \lg c \alpha_0 + j_1 c \alpha_0 - j_2 c^{3/2} \alpha_0^{3/2})$$

Затем рассчитывают второе приближение для $Y = Y' - j_2 c^{1/2} \alpha^{1/2}$. Полученные значения для Y' откладывают в зависимости от X' , рассчитанного по уравнению (III,59). Для $K_{acc} \approx 15$ величины a , K_{acc} и λ_0 , полученные из зависимости Y от X , мало отличаются от величин, полученных из зависимости Y от X . Если величина K_{acc} мала, например около единицы, то характер зависимости Y от X установить трудно. В этом случае необходимы дополнительные данные о проводимости исследуемой соли в растворителях с меньшими диэлектрическими проницаемостями. Такие данные позволяют найти a и, следовательно, j_1 и j_2 , если принять, что a не зависит от состава растворителя. В этом случае откладывают λ''' как функцию параметра $c \lambda \gamma_{\pm}^2 / (1 - \alpha^* c^{1/2})$. Наклон прямой дает K_{acc} . Величина λ''' определяется уравнением

$$\lambda''' = \lambda'' + j_1 c + j_2 c^{3/2}$$

где

$$\lambda'' = (\lambda + \beta^* c^{1/2} - Ec \lg c) / (1 - \alpha^* c^{1/2})$$

и, следовательно

$$\lambda''' = \lambda_0 - K_{acc} [c \lambda \gamma_{\pm}^2 / (1 - \alpha^* c^{1/2})] = \lambda_0 - K_{acc} (z)$$

Для больших ионов, таких, как ионы четвертичных аммониевых оснований или ионы пикратов, уравнение для электропроводности усложняется в связи с тем, что большие ионы сильно повышают вязкость растворов. Увеличение вязкости может быть учтено по уравнению Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + 5/2 \phi)$$

в котором ϕ — объемная доля растворенного вещества.

$$\phi = (4\pi R_F^3 / 3) (N_A c / 1000) = \sigma c$$

где R_F — гидродинамический радиус.

Величина λ обратно пропорциональна вязкости. Следовательно

$$\lambda_{\eta} = \frac{\lambda}{(1 + 5\sigma c / 2)} \approx \lambda (1 - 5\sigma c / 2) \quad (\text{III,60})$$

Подставляя эту поправку в уравнение для Y , получим:

$$Y = j_1 - 5\lambda_0 (\sigma/2) - K_{\text{асс}} X$$

Если Y является линейной функцией от X , угол наклона прямой равен $K_{\text{асс}}$. Величина Y_0 при $c = 0$ определяется выражением

$$Y_0 = i_1 - 5\lambda_0 (\sigma/2) - K_{\text{асс}} \lambda_0 \quad (\text{III},64)$$

откуда находят λ_0 и j_1 .

Пользуясь приведенными выше уравнениями, Фуосс и Краус рассчитали константы ассоциации $K_{\text{асс}}$, величины предельной электропроводности λ_0 и расстояние a ряда солей в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью в смесях диоксана с водой при малом содержании диоксана и даже в чистой воде (см., например, табл. 9).

Таблица 9. Значения a и $K_{\text{асс}}$ солей в воде и смесях диоксана с водой

Содержание диоксана в смеси, % (об.)	ϵ	NaBrO ₃		Bu ₄ NI		изо-Am ₄ NNO ₃		Bu ₄ NBr	
		a	$K_{\text{асс}}$	a	$K_{\text{асс}}$	a	$K_{\text{асс}}$	a	$K_{\text{асс}}$
0	78,5	4,00	0,5	7,3	2,73	7,3	1,20	—	0,62
10	70,83	4,0	0,68	—	—	7,4	1,38	—	0,76
15	66,10	—	—	7,3	3,65	—	—	—	—
20	61,86	4,0	0,90	—	—	7,7	1,67	—	1,0
30	53,28	4,0	1,33	8,0	5,1	7,6	2,14	—	1,38
35	48,91	3,96	2,10	—	—	—	—	—	1,78
40	44,34	3,94	2,73	—	—	—	—	—	2,24
45	40,2	—	—	8,3	9,5	—	—	—	3,16
50	35,85	4,03	6,87	—	—	8,4	5,2	5,22	4,6
55	31,50	4,17	11,8	8,5	13,0	—	—	5,42	7,8

Эти исследования Фуосса и Крауса показали, что ассоциация ионов происходит в средах с любыми диэлектрическими проницаемостями, в том числе и с высокими. Ранее найденная ими зависимость между $\lg K_{\text{асс}}$ и $\lg \epsilon$, согласно которой в средах с диэлектрической проницаемостью выше 40 отсутствует ассоциация ионов, является следствием применения недостаточно точной зависимости λ от c и $K_{\text{асс}}$ в средах с высокой диэлектрической проницаемостью при малых степенях ассоциации.

В действительности при любой диэлектрической проницаемости $\lg K_{\text{асс}}$ является линейной функцией от $1/\epsilon$ в ряду растворителей одной природы. Результаты этих исследований Фуосса и Крауса, как и наши исследования ассоциации в неводных растворителях различной природы, показывают также недостаточность теории ассоциации ионов по Бьерруму, которая учитывает только физические свойства растворителей — их диэлектрическую проницаемость и размеры ионов.

Более подробно вопрос о влиянии растворителей на ассоциацию ионов будет рассмотрен в гл. VII в связи с изучением влияния растворителей на силу электролитов вообще.

§ 26. Расчет констант ассоциации в ионные тройники по данным электропроводности

При ассоциации ионов в ионные тройники наряду с равновесием



имеют место следующие равновесия:



Константа первого равновесия имеет вид:

$$K_{\text{асс}}^{-1} = K_1 = [K^+][A^-]/[KA]$$

Равновесия образования ионных тройников, если ионы имеют сферическую форму и близкие радиусы, характеризуются одной константой K_3 :

$$K_3 = [KA][A^-]/[A^-K^+A^-] = [KA][K^+]/[K^+A^-K^+]$$

При образовании ионных тройников в растворах одновременно находятся ионные тройники, ионные пары и простые ионы. Для того чтобы охарактеризовать эти равновесия в растворах, следует установить число всех видов ионов.

В растворе с аналитической концентрацией c концентрация мономерных ионов равна $\alpha_1 c$, где α_1 — степень диссоциации вещества на мономерные ионы; концентрация ионных тройников соответственно равна $\alpha_3 c$, где α_3 — степень диссоциации на ионные тройники; концентрация недиссоциированных молекул — ионных пар — соответственно равна $c(1 - \alpha_1 - 3\alpha_3)$. Концентрация димеров уменьшается за счет образования простых ионов и ионных тройников. Степень диссоциации α_3 умножена на три, так как на образование двух ионных тройников тратится три ионные пары.

Константа диссоциации на простые ионы в рассматриваемом примере запишется так:

$$K_1 = [K^+][A^-]/[K^+A^-] = \alpha_1^2 c / (1 - \alpha_1 - 3\alpha_3) \quad (III, 62)$$

Обычно в этих случаях диссоциация как на простые ионы, так и на тройные мала, и можно пренебречь степенью диссоциации α_1 и α_3 по сравнению с единицей. Тогда $K_1 = \alpha_1^2 c$, откуда $\alpha_1 = \sqrt{K_1/c}$.

Константа диссоциации ионных тройников запишется так:

$$K_3 = [K^+][K^+A^-]/[K^+A^-K^+] \quad (III, 63)$$

Из сказанного выше следует, что число мономеров $\alpha_1 c = \sqrt{K_1 c}$. Число димеров $c(1 - \alpha_1 - 3\alpha_3)$. Откуда

$$K_3 = \alpha_1 c (1 - \alpha_1 - 3\alpha_3) / \alpha_3 \quad (III, 64)$$

Сокращая, получим:

$$K_3 = \alpha_1 (1 - \alpha_1 - 3\alpha_3) / \alpha_3$$

Пренебрегая α_1 и α_3 по сравнению с единицей, получим:

$$K_3 = \alpha_1 / \alpha_3 \quad (III, 65)$$

Подставив в уравнение (III,65) полученное ранее выражение для α_1 , получим:

$$K_3 = \sqrt{K_1 c} / \alpha_3 \quad (\text{III,66})$$

Откуда найдем:

$$\alpha_3 = \sqrt{K_1 c} / K_3$$

Рассмотрим способы нахождения величин α_1 , α_3 и K_1 , K_3 из данных электропроводности. Для этого рассмотрим зависимость электропроводности от концентрации. Общая электропроводность раствора λ зависит от электропроводности при бесконечном разбавлении мономерных ионов и ионных тройников и степени диссоциации вещества на эти ионы, т. е. $\lambda = \lambda_{01}\alpha_1 + \lambda_{03}\alpha_3$.

Подставив значения величин α_1 и α_3 , получим:

$$\lambda = \lambda_{01} \sqrt{K_1} c^{-1/2} + \lambda_{03} (\sqrt{K_1} / K_3) c^{1/2} \quad (\text{III,67})$$

Так как все множители при c в уравнении (III,67) — величины постоянные, уравнению можно придать вид:

$$\lambda = K_1 c^{-1/2} + K_{II} c^{1/2} \quad (\text{III,68})$$

Величина $K_{II} \sqrt{c}$ будет с повышением концентрации все время расти, величина $K_1 c^{-1/2}$ — все время падать, а суммарная электропроводность будет проходить через минимум. Таким образом, минимум электропроводности наблюдается потому, что характер зависимости электропроводности мономерных и комплексных ионов от концентрации различен. Это обстоятельство было установлено еще Сахановым.

Определим концентрацию, при которой электропроводность минимальна.

Найдем производную $d\lambda/dc$, приравняем ее нулю. Для этого упростим выражение (III,67):

$$\lambda = \sqrt{K_1} [\lambda_{01} c^{-1/2} + (\lambda_{03}/K_3) c^{1/2}] \quad (\text{III,69})$$

Имея в виду, что λ_{01} , λ_{03} и K_3 — величины постоянные, при дифференцировании получим следующее выражение:

$$d\lambda/dc = \sqrt{K_1} [-\lambda_{01} \cdot 1/2 c^{-3/2} + (\lambda_{03}/K_3) 1/2 c^{-1/2}] \quad (\text{III,70})$$

В точке минимума

$$1/2 \sqrt{K_1} [(\lambda_{03}/K_3) c_{\min}^{-1/2} - \lambda_{01} c_{\min}^{-3/2}] = 0 \quad (\text{III,71})$$

Это справедливо, если

$$(\lambda_{03}/K_3) c_{\min}^{-1/2} - \lambda_{01} c_{\min}^{-3/2} = 0$$

откуда

$$K_3 = (\lambda_{03}/\lambda_{01}) c_{\min} \quad (\text{III,72})$$

Из уравнения (III,72) следует: для того чтобы найти K_3 , нужно знать λ_{01} , λ_{03} и $c_{\min}$.

Обычно считают, что соотношение между λ_{01} и λ_{03} можно оценить, исходя из закона Стокса, считая, что λ_0 — обратно пропорциональна размерам иона. Принимая, что радиус тройника в 3 раза больше мономерного иона, имеем:

$$\lambda_{03}/\lambda_{01} \approx 1/3$$

Следовательно, K_3 будет равно:

$$K_3 \approx 1/3c_{\min}$$

Так можно грубо оценить константу образования ионных тройников по концентрации в точке минимума.

Подставляя найденное выражение для K_3 в уравнение для λ , можно найти значение K_1 . В точке минимума:

$$\lambda = \sqrt{K_1} [\lambda_{01} c_{\min}^{-1/2} + (\lambda_{03}/\lambda_{01}) (c_{\min}^{1/2}/c_{\min}) \lambda_{01}] = \sqrt{K_1} (\lambda_{01} c_{\min}^{-1/2} + \lambda_{01} c_{\min}^{-1/2}) = \sqrt{K_1} \cdot 2\lambda_{01} c_{\min}^{-1/2} \quad (\text{III}, 73)$$

Откуда

$$K_1 = (\lambda/\lambda_{01})^2 (c_{\min}/4)$$

Если уравнение (III, 69) умножить на $\sqrt{c}$, то оно примет вид:

$$\lambda \sqrt{c} = \lambda_{01} \sqrt{K_1} + (\lambda_{03} \sqrt{K_1}/K_3) c$$

График зависимости $\lambda \sqrt{c}$ от c в случае образования ионных тройников должен давать прямую линию, что действительно имеет место, например, для пикрата тетрабутиламмония в анизоле, по данным Фуосса и Крауса (рис. 34). Из этого графика можно найти константы K_1 и K_3 .

Как правило, константы образования тройников на несколько порядков больше, чем константы образования ионных двойников. Это говорит о том, что ассоциация в ионные тройники происходит значительно труднее (табл. 10).

Для количественной характеристики ассоциации ионов А. М. Сухотин предложил уравнение

$$K_{\text{асс}}^{-1} = (1000\epsilon/N_A) [(n-1)/3\pi^2 r_0^2 \epsilon kT]^{1/2} \exp(-e^2/r_0 \epsilon kT)$$

где r_0 — межионное расстояние в ионной паре; n — константа, характеризующая отталкивающие силы ($n-1 \approx 10$).

Исходя из опытных данных, Сухотин постулирует применимость к процессу ассоциации закона действия масс и выводит уравнение на основании закона Кулона и статистической теории абсолютных скоростей химических реакций.

Отклонение кривых $\lambda - c$ в области минимума от положения, следющего из закона действия масс (из уравнения ассоциации), Сухотин объясняет изменением коэффициентов активности, величину которых он подсчитывает по выведенному им уравнению для сред с низкими диэлектрическими проницаемостями.

Возрастание электропроводности при высоких концентрациях он объясняет, не прибегая к представлениям об образовании ионных тройников. В концентрированных растворах возрастает диэлектрическая проницаемость, а это приводит к увеличению константы диссоциации ионных пар, в результате чего возрастает электропроводность. Сухотин считает, что этим путем легко объяснить малое изменение чисел переноса в области аномальной проводимости и что эти представления не противоречат данным о высокой степени ассоциации ионов, полученным на основании криоскопических исследований в средах с низкими диэлектрическими проницаемостями.

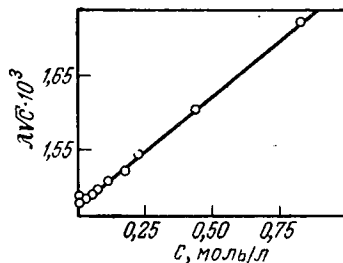


Рис. 34. Зависимость $\lambda \sqrt{c}$ от c при образовании ионных тройников.

Таблица 10. Значения констант образования ионных тройников для растворов азотнокислого тетраизоамиламмония в смесях диоксан — вода при 25 °С

Содержание воды в смеси с диоксаном, % (масс.)	ϵ	$-\lg c_{\min}$	Величина $-\lg K_3$	
			опытная	вычисленная
0,60	2,38	4,10	4,68	4,34
1,24	2,56	3,60	4,12	4,03
2,35	2,90	3,15	3,50	3,56
4,01	3,48	2,60	3,00	3,02
6,37	4,42	2,30	2,5	2,50
9,50	5,84	2,05	2,0	2,06
14,95	8,50	1,60	—	1,56

В связи с работами Сухотина следует напомнить, что образование сложных комплексных ионов, получающихся в результате присоединения ионов к недиссоциированным молекулам (ионным парам) электролитов, в том числе и ионных тройников типа AgCl_2^- , LiCl_2^- и т. д., даже в водных растворах, является твердо установленным фактом. Это говорит о том, что предположение Сухотина не является общим.

Ряд исследователей высказывают мнение, что для очень концентрированных растворов, являющихся, по существу, смесями двух веществ, понятие эквивалентной электропроводности себя изживает. В этих условиях следует пользоваться удельной электропроводностью и для выяснения зависимости электропроводности от состава лучше пользоваться обычными методами физико-химического анализа, т. е. строить диаграммы удельной проводимости как функции от состава.

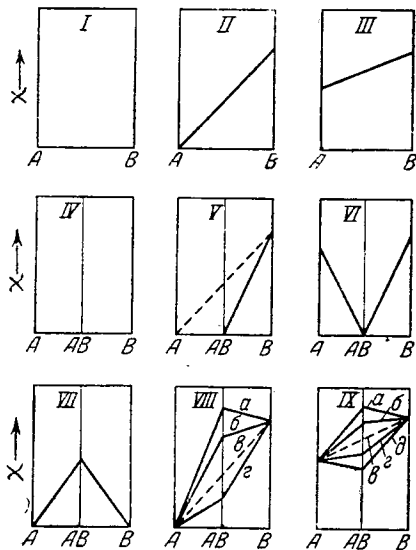
Рассматривая возможные случаи взаимодействия между различными компонентами, была дана классификация диаграмм электропроводности — состав (рис. 35).

Рис. 35. Диаграммы зависимости удельной электропроводности от состава.

Первые три диаграммы характеризуют электропроводность смеси не взаимодействующих компонентов: *I* — оба компонента не проводники тока, *II* — один компонент является проводником, *III* — оба компонента проводят ток.

Диаграммы *IV*—*VI* соответствуют образованию непроводящих соединений АВ. Диаграммы *VII*—*IX* соответствуют образованию проводящих соединений.

Многие из этих диаграмм были получены экспериментально.



СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ

§ 27. Явление сольватации ионов

Образование ионной атмосферы и ассоциация ионов в ионные двойники и тройники не исчерпывают всех обстоятельств, от которых зависит поведение электролитов в растворах. Поведение ионов в растворах в значительной степени зависит от их сольватации в неводных растворах и гидратации в водных растворах.

Явление сольватации заключается в том, что ионы в растворе движутся вместе с некоторой частью растворителя, вступившего с ним во взаимодействие, и нарушают структуру растворителя. К. П. Мищенко дает более широкое определение явления сольватации, он считает, что в бесконечно разбавленном растворе «под сольватацией следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе».

Бокрис различает первичную и вторичную сольватацию. Первичная сольватация состоит в прочном связывании ионов молекул растворителя. Эти связанные молекулы совершают броуновское движение вместе с ионом, как целое. Вторичная сольватация представляет электростатическое взаимодействие молекул растворителя с первично сольватированным ионом. Самойлов ввел термины «ближняя» и «дальняя» гидратация, смысл которых близок к терминам «первичная» и «вторичная» сольватация.

Явление сольватации обязано тому, что заряженная частица (ион), появившаяся среди молекул растворителя, изменяет свойства и порядок распределения последних в растворе. Если молекулы растворителя имеют дипольный момент, то они взаимодействуют с ионами, образуя сольватные оболочки. При этом электростатическое взаимодействие не является единственной причиной сольватации ионов. Сольватация может возникать и за счет некулоновских — химических сил. Многие соли образуют гидраты и сольваты не только в растворах, но и в твердом состоянии. К такому комплексообразованию склонны почти все соли. Например, образование гидратов солей меди является типичным процессом комплексообразования. В таких соединениях связь между ионами и молекулами воды чисто химическая, она обусловлена обычной координационной валентностью, типичной для комплексных соединений.

Как мы видели (см. гл. II), подвижность ионов зависит от вязкости среды и радиуса ионов и определяется уравнением (II,43), выведенным на основании закона Стокса.

В связи с изучением сольватации ионов интересно сопоставить величины подвижности и величины кристаллографических радиусов ионов с положением элементов в периодической системе.

Согласно уравнению (II,43), можно ожидать, что максимальному радиусу иона соответствует минимальная подвижность.

В действительности между кристаллографическими ионными радиусами и радиусами, полученными из подвижностей ионов по уравнению Стокса, нет никакого соответствия. Это несоответствие является результатом того, что в растворе находятся сольватированные ионы, состоящие из собственно иона и его оболочки, образованной молекулами растворителя, движущейся вместе с ним.

Сопоставление «стоксовских» радиусов сольватированных ионов щелочных металлов показывает, что наибольший ионный радиус в растворе у ионов лития и наименьший — у ионов цезия¹. Наоборот, кристаллографический радиус наименьший у лития и наибольший у цезия.

При этом следует отметить, что кристаллографические ионные радиусы различаются значительно больше, чем подвижности ионов данного валентного типа. Если исключить ионы H^+ и OH^- , то подвижности остальных ионов различаются не больше чем на 20—30%.

Такие соотношения можно объяснить тем, что ионам с меньшими радиусами соответствует при одном и том же заряде большая напряженность электрического поля вокруг иона. В результате этого ионы малых радиусов закрепляют молекулы растворителя в сольватной оболочке с большей прочностью и в большей степени укрепляют структуру жидкости, окружающей ион, что и приводит к меньшей подвижности малых ионов по сравнению с большими. Соответственно ионы с меньшими радиусами характеризуются большей энергией сольватации.

§ 28. Экспериментальное определение чисел сольватации

Имеется ряд методов, с помощью которых устанавливают, сколько именно молекул растворителя связано с ионами. Как правило, методы, применяющиеся для определения чисел сольватации, дают возможность определить либо сумму чисел сольватации ионов, образующих соль, либо разность. Только очень немногие методы позволяют непосредственно определить числа сольватации отдельных ионов. При расчетах число сольватации одного из ионов находят на основании теоретических расчетов либо принимают равным нулю, например, считают, что анионы галогенов не сольватированы вовсе и все число сольватации относят к катиону.

Определение чисел сольватации по подвижности ионов

Одним из классических способов определения числа молекул, присоединенных к иону, является расчет на основании данных по числам переноса. Число переноса катиона — это отношение подвижности катиона к сумме подвижностей катиона и аниона:

$$h_+ = u_+ / (u_+ + u_-) \quad (IV,1)$$

¹ В ряде случаев «стоксовские» радиусы даже меньше кристаллографических.

Соответственно число переноса аниона — это отношение подвижности аниона к сумме подвижностей аниона и катиона:

$$h_- = u_- / (u_+ + u_-) \quad (IV,2)$$

Число переноса катиона и число переноса аниона в сумме равны единице:

$$h_+ + h_- = 1 \quad (IV,3)$$

Числа переноса катиона и аниона на основании схемы Гитторфа определяют по изменению концентрации в анодном и катодном пространстве:

$$h_+ = \Delta c_a / (\Delta c_a + \Delta c_k) \quad (IV,4)$$

и

$$h_- = \Delta c_k / (\Delta c_a + \Delta c_k) \quad (IV,5)$$

Подсчитанные таким путем числа переноса будут, безусловно, правильными, если изменение концентрации в катодном или анодном пространстве является результатом только перемещения и разрядки ионов. Однако если катионы (и анионы), двигаясь к катоду (или аноду), не только уходят сами из анодного (катодного) пространства, но и уносят некоторое количество растворителя, то изменение концентрации в катодном (и анодном) пространстве будет так же следствием переноса растворителя ионами.

Введем понятие истинной подвижности $u_{ис}$, в отличие от обычно определяемой подвижности u , которую принято называть кажущейся подвижностью. Соответственно введем истинные ω и кажущиеся h числа переноса. Установим соотношение между ними. При прохождении одного фарадея электричества анионы переносят в сторону анода $(1 - \omega_k)n_a$ молей воды, катионы в сторону катода $\omega_k n_k$ молей воды. Всего из анодного в катодное пространство будет перенесено B молей воды:

$$B = (1 - \omega_k) n_a - \omega_k n_k \quad (IV,6)$$

Число переноса h равно кажущемуся числу эквивалентов электролита, а ω — истинному числу эквивалентов, перенесенных из анодного (или катодного) пространства. Разность этих двух величин определяется числом эквивалентов электролита, которое было бы растворено в B молях воды, т. е. $B (N_a/N_p)$ (где N_a и N_p — мольная доля соответственно электролита и растворителя). Следовательно

$$h_+ - \omega_+ = (N_a/N_p) B = cB \quad (IV,7)$$

где $c = N_a/N_p$ — концентрация, выраженная отношением чисел молей.

Для анионов

$$h_- - \omega_- = - (N_a/N_p) B \quad (IV,8)$$

Величину B можно определить по характеру изменения зависимости между h и c . Действительно, дифференцирование уравнения $h_+ - \omega_+ = cB$ дает

$$dh_+/dc = B \quad (IV,9)$$

Этот способ определения чисел сольватации недостаточно точен, так как с увеличением концентрации числа переноса изменяются не только в связи с изменением количества растворителя, перенесенного ионами, но и в связи с изменением подвижности в результате межйонного взаимо-

действия. Кроме того, этим путем можно определить только разность в числах сольватации ионов.

Один из распространенных методов определения чисел сольватации состоит в том, что к раствору электролита добавляют неэлектролит, т. е. вещество, которое не переносится током (чаще всего сахар). В первом приближении можно считать, что сахар не вступает в сольватную оболочку. Тогда, если одновременно с наблюдением за изменением концентрации электролита проследить за изменением концентрации сахара, можно установить количество воды, переносимое ионами. Концентрация сахара либо будет уменьшаться, если количество принесенной воды будет превышать количество унесенной, либо увеличиваться, если будет обратное соотношение.

При исследовании подвижности по изменению концентрации сахара или какого-либо другого инертного вещества затруднения возникают из-за того, что трудно подобрать такое инертное вещество, которое бы само не вступало в сольватную оболочку иона и не переносилось бы с ним. Так, Изгарышев показал, что и сахар образует продукты присоединения с ионами цинка и кадмия.

Изменение концентрации неэлектролитов, которое наблюдается в катодном или анодном пространстве, является результатом сольватации обоих ионов, и, следовательно, этим путем можно определить только разницу между числами сольватации обоих ионов. Однако если число сольватации одного иона принять за стандарт, тогда можно сравнить числа сольватации между собой.

Методы, основанные на законе Стокса и скорости диффузии

Один из методов определения чисел сольватации основан на определении радиуса иона непосредственно из закона Стокса, т. е. исходя из уравнения:

$$\kappa e = 6\pi\eta r$$

По этому уравнению, из подвижности и вязкости среды, определяют величину r , а на основании r — объем иона $\frac{4}{3}\pi r^3$. Полученный объем сольватированного иона сравнивают с объемом несольватированного иона, основываясь на кристаллографическом радиусе иона $\frac{4}{3}\pi r_{\text{кр}}^3$. Разность между этими объемами является объемом сольватной оболочки:

$$\Delta v = \frac{4}{3}\pi r_{\text{сол}}^3 - \frac{4}{3}\pi r_{\text{кр}}^3 \quad (\text{IV}, 10)$$

Если этот объем разделить на объем молекулы растворителя, то найдем число сольватации иона.

На основании таких данных показано, что водная оболочка вокруг иона состоит из нескольких слоев молекул воды.

Близким по идее к рассмотренному выше методу является метод диффузии. По этому методу, исходя из скоростей диффузии, определяют коэффициент диффузии D :

$$D = (RT/N_{\text{A}}) (1/6\pi\eta r) \quad (\text{IV}, 11)$$

Исходя из коэффициента диффузии, определяют радиус r и объем сольватированного иона v . Вычитая из полученного объема v собственный объем иона, находят объем сольватной оболочки и определяют числа сольватации.

Метод, основанный на определении скорости прохождения ионов через мембраны, в принципе не отличается от способа, основанного на скорости диффузии.

Определение чисел сольватации по влиянию электролитов на свойства растворов неэлектролитов

Кроме рассмотренных выше существует ряд методов, в которых определяется сольватация всей соли, т. е. обоих ионов. Обычно эти способы основаны на влиянии электролитов на различные свойства растворов неэлектролитов.

Один из наиболее распространенных методов основан на изучении влияния солей на растворимость неэлектролитов. Впервые вопрос о влиянии солей на растворимость неэлектролитов, преимущественно газов, изучался Сеченовым, который установил, что растворимость газа в присутствии электролита равна его растворимости в отсутствие электролита, умноженной на величину e^{-kc} :

$$s = s_0 e^{-kc} \quad (IV,12)$$

где s_0 — растворимость газа в отсутствие электролита; k — константа; c — концентрация электролита.

При добавлении солей понижается растворимость не только газов, но и жидкостей. Это явление носит название «высаливание». Одной из причин высаливания является сольватация солей молекулами растворителя, в результате чего свободных молекул растворителя в растворе становится меньше и растворимость неэлектролита падает. Если предположить, что для растворения данного количества неэлектролита требуется определенное количество молекул растворителя, то по уменьшению растворимости можно определить, какое количество воды соединилось с электролитом. Например, 55,5 моль воды в отсутствие соли растворяют 3 моль фенола, а в однонормальном растворе NaCl те же 55,5 моль растворяют 2 моль фенола. Если 3 моль фенола соответствует 55,5 моль воды, то 2 моль фенола соответствует только 37 моль; 18,5 моль воды не участвует в растворении. Эта часть воды соединена с солью.

Подобный же расчет для 3 н. раствора NaCl показывает, что на одну молекулу соли приходится уже только восемь молекул воды.

Кроме этого способа определения чисел сольватации существуют другие методы, в основе которых лежит та же идея. Это — исследование сольватации по влиянию солей на изменение поверхностного натяжения и на изменение адсорбции. Оба способа аналогичны. В них устанавливается зависимость адсорбции или поверхностного натяжения от концентрации, например, анилина или фенола в присутствии соли и в отсутствие соли. Поверхностное натяжение снижается, а величина адсорбции повышается по мере добавления соли.

Расчет делается из того предположения, что концентрация фенола, рассчитанная на свободное количество молей воды, одна и та же в тех

Таблица 11. Числа гидратации солей

Метод	Неэлектролит	Числа гидратации				
		NaCl 1 н.	NaBr 1н.	KCl 1 н.	KBr 1 н.	LiCl 1 н.
Растворимость	H ₂	11,0	—	10,0	—	8,0
	O ₂	15,0	—	10,0	8,6	—
	N ₂ O	12,0	11,0	8,7	7,6	10,0
	C ₆ H ₅ NH ₂	16,5	—	—	—	13,0
	(C ₂ H ₅) ₂ O	23,5	—	—	—	18,5
	CH ₃ COOC ₂ H ₅	18,0	14,0	17,0	12,5	—
Коэффициент распределения	CH ₃ COOC ₂ H ₅	16,0	—	14,0	—	—
Адсорбция	C ₆ H ₅ OH	20,0	—	—	—	12,5
	C ₆ H ₅ OH	20,0 ¹	17,5	16,0	9,0	19,0 ²

¹ При 3 н. NaCl число гидратации 13,0.² При 3 н. LiCl число гидратации 12,0.

случаях, когда наблюдается одинаковая величина адсорбции или поверхностного натяжения.

Концентрация фенола в чистой воде c_0 больше, чем в растворе соли c_1 . Однако действительные концентрации при одном поверхностном натяжении в растворе соли и в воде равны. Концентрация в растворе соли увеличилась в результате того, что часть воды связана с солью. Отсюда рассчитывается, какое количество воды связано с солью.

Можно определить сольватацию по влиянию солей на распределение неэлектролитов между несмешивающимися фазами, например на распределение фенола между водой и бензолом, в котором соль нерастворима. Прибавление соли смещает распределение фенола в сторону увеличения концентрации бензольного раствора. Исходя из изменения константы распределения, определяют числа гидратации. Эти числа приведены в табл. 11 вместе с другими данными о сольватации, полученными по исследованиям влияния солей на свойства неэлектролитов.

По мере увеличения концентрации числа гидратации солей постепенно падают. Числа сольватации обычно меньше чисел гидратации.

Термохимический метод

О. Я. Самойловым предложен термохимический метод определения чисел гидратации ионов. Метод основан на представлениях о том, что протон в растворе не закреплен за определенной молекулой воды и известное время пребывает у каждой молекулы. Благодаря этому можно считать, что протон сообщает всем молекулам воды определенный заряд и что каждая молекула воды выступает как положительный ион с зарядом, в n раз меньшим заряда протона, если n — число молекул воды, приходящихся на один протон.

Известно, что теплота растворения соли зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Так, теплота растворения LiCl и NaCl в растворах

НСI зависит от ее концентрации. Самойлов объясняет это обстоятельство тем, что, благодаря наличию положительного заряда, на молекулах воды происходит их некоторое дополнительное отталкивание от положительных ионов и притяжение к отрицательным; так как размеры анионов больше, заряды в основном сказываются на взаимодействии воды с катионами. Дополнительное отталкивание уменьшает положительные тепловые эффекты

Таблица 12. Числа гидратации ионов по данным различных авторов

Автор	Метод	Числа гидратации ¹					
		H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Rb ⁺
Реми	Подвижность ионов	0	120	66	1	16	14
Уошборн	Коэффициент диффузии	1	14	8,4	—	5,4	—
Розенфельд	То же	0	158	71	—	22	—
Смит	»	1	—	16,9	10,7	9,6	6,4
Бринтцингер	Скорость диффузии через мембрану	—	{ 5 10	{ 3 5	—	{ 0 4	{ — —
Робинсон и Стокс	Зависимость коэффициентов активности от концентрации	8,0	7,0	3,5	—	1,9	1,2
Бернал и Фаулер	Структура кристаллогидратов	2	6	8	—	—	—
Мищенко	Соотношение радиусов ионов и молекулы воды	—	4	6	—	8	8

Продолжение табл. 12

Автор	Метод	Числа гидратации ¹					
		Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺
Реми	Подвижность ионов	13	—	—	—	—	—
Уошборн	Коэффициент диффузии	—	—	—	—	—	—
Розенфельд	То же	—	—	—	—	—	—
Смит	»	4,7	—	—	—	—	—
Бринтцингер	Скорость диффузии через мембрану	—	6	6	—	0	18
Робинсон и Стокс	Зависимость коэффициентов активности от концентрации	—	15 13,2	16 12,0	— 10,7	14 7,7	39 —
Бернал и Фаулер	Структура кристаллогидратов	—	6	6	6	6	6
Мищенко	Соотношение радиусов ионов и молекулы воды	8	—	—	—	—	—

¹ Выражено числом молекул H₂O в гидратированном ионе.

и увеличивает отрицательные. Основываясь на этом, Самойлов разработал термохимический метод определения чисел гидратации. Эти числа для катионов щелочных металлов оказались равными примерно 4, а для анионов — от 4 до 5. Автор считает, что гидратационное число 4 соответствует наименьшему нарушению структуры воды при образовании раствора ионов.

Нужно, однако, сказать, что изменение теплового эффекта при растворении 0,03—0,06 моль соли в сравнительно концентрированных растворах кислот (до 3 н.) может быть следствием ассоциации ионов и даже комплексообразования.

Сравнение чисел гидратации, полученных различными методами

Числа гидратации, полученные принципиально различными методами, значительно отличаются друг от друга. В табл. 12 приведены данные о гидратации ионов хлоридов, Числа, полученные при исследовании бромидов и йодидов, несколько больше.

Числа гидратации, полученные различными методами для ионов с большим атомным весом, сходятся лучше, чем для ионов с малым атомным весом. Эти различия в числах гидратации являются не результатом экспериментальных ошибок, а следствием того, что одними методами учитываются только молекулы воды, прочно связанные с ионами, другими — и менее прочно связанные молекулы.

Для сравнения в таблице приведены числа гидратации, рассчитанные Берналом и Фаулером по структуре кристаллогидратов, и числа, рассчитанные Мищенко по соотношению радиусов сольватированного иона и радиуса молекулы воды (Мищенко принимает радиус воды равным 0,193 нм). Для анионов Cl^- , Br^- и I^- он получил числа гидратации, равные 8, а для иона фтора — 6. Числа гидратации, найденные Мищенко, считаются теперь наиболее вероятными.

§ 29. Структура жидкостей и явление сольватации

Современные представления о строении жидкостей

Структура жидкостей характеризуется следующими особенностями: наличием ближнего порядка в распределении молекул, флуктуацией плотности, ориентацией молекул, их ассоциацией и сольватацией.

Структура жидкости существенно зависит от теплового движения составляющих ее частиц. Для выяснения этой зависимости большой интерес представляют одноатомные жидкости, имеющие наиболее простое строение. Применительно к одноатомным жидкостям разработана теория, позволяющая на основании данных о рассеянии рентгеновских лучей устанавливать их структуру. Для определения ближней упорядоченности используются кривые радиального распределения атомов, вычисленные на основании кривых интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей. Они строятся следующим путем: на оси абсцисс откладывается расстояние от произвольно выбранного атома, а по оси ординат — величина $4\pi r^2 \rho(r)$, где $\rho(r)$ — такая функция радиального распределения, при которой элемент площади под полученной кривой $4\pi r^2 \rho(r) dr$ дает среднее число атомов,

находящихся на расстоянии от r до $(r + dr)$ от выбранного атома. Такая кривая для жидкого свинца вблизи температуры плавления представлена на рис. 36. При беспорядочном распределении кривая (1) имела бы вид параболы $4\pi r^2 \rho_0$, где ρ_0 представляет среднюю атомную плотность жидкости. Но, как следует из приведенного примера, реальная кривая (2) имеет вид отличный от параболы и только с ростом расстояния приближается к ней. Существование максимумов указывает на наличие в жидкостях предпочтительных расстояний, т. е. указывает на определенную структуру жидкости. Как правило, кривые радиального распределения вещества в жидком состоянии подобны кривым распределения вещества в твердом состоянии. На рис. 36 радиальное распределение в твердом теле представлено в виде отрезков, длина которых указывает на число атомов в координационной сфере, а абсцисса — на межатомное расстояние. Кривая радиального распределения в жидкости как бы представляет размытую кривую радиального распределения в твердом теле.

Имеющийся экспериментальный материал говорит о том, что последовательность в координационных сферах в жидкости при температурах, не слишком удаленных от температуры плавления, сходна с последовательностью в координационных сферах в соответствующих твердых телах. Первый максимум определяет число атомов в области непосредственного окружения атома. Это число атомов может быть названо координационным числом в жидкости. Сопоставление координационных чисел в жидкости и в твердом теле указывает на значительное снижение координационного числа при плавлении. Так как последовательность координации твердого тела и жидкости подобна, то уменьшение координационного числа можно связать только с появлением при плавлении тела большого числа локальных разрежений, которые принято называть «дырками». Общий объем локальных разрежений в жидкости можно принять примерно равным увеличению объема при плавлении. Это увеличение составляет для различных металлов от 1 до 10% общего объема. Подсчеты показывают, что линейные размеры «дырок» близки к атомным размерам.

В современной теории жидкого состояния представления о «дырках», или «трещинах», играют очень важную роль: ими определяется тепловое движение атомов или молекул в жидкостях. На основании работ Я. И. Френкеля в настоящее время твердо установлено, что это движение состоит из колебаний атомов около некоторых временных положений равновесия и скачкообразных перемещений их из одного положения равновесия в соседнее.

Среднее число скачков J , совершаемых каждым атомом или молекулой в секунду, составляет:

$$J = J_0 e^{-E/RT} \quad (\text{IV.13})$$

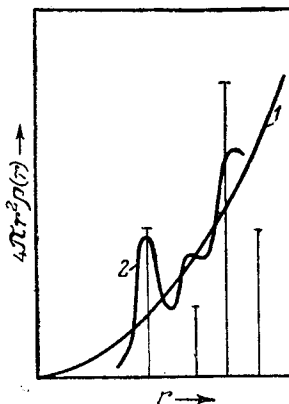


Рис. 36. Кривая радиального распределения для жидкого свинца вблизи температуры плавления: 1 — беспорядочное распределение; 2 — реальное распределение.

где E — величина потенциального барьера, разделяющего временные положения равновесия (энергия активации трансляционного движения).

Величина $J_0 = 2K\nu$ (K — стерический фактор; ν — средняя частота колебательного движения атома; атом подходит к потенциальному барьеру 2ν раз в секунду). Величина $1/J = \tau$ представляет среднее время, которое каждая частица находится около положения равновесия.

Среднее время пребывания атома около одного положения равновесия выражается уравнением

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (IV,14)$$

С ростом температуры уменьшается τ , увеличивается число свободных мест и уменьшается координационное число атомов в жидкости. Когда атомы в твердом теле расположены не плотно, когда в структуре твердого тела имеются большие пустоты, при плавлении благодаря трансляционному движению атомы попадают в эти пустоты. В этих случаях плотность при плавлении увеличивается. Такое заполнение пустот, например, происходит при плавлении льда.

Величина энергии трансляционного движения определяет интенсивность термодиффузии в жидкостях. Расчеты показывают, что коэффициент самодиффузии определяется уравнением

$$D = 1/6 J [\bar{l}]^2 \quad (IV,15)$$

или, используя уравнение (IV,13)

$$D = A e^{-E/RT}$$

при

$$A = 1/6 J_0 [\bar{l}]^2$$

где $\bar{l}$ — среднее расстояние между соседними равновесными положениями.

Однако описанный характер трансляционного движения неполный. За время τ пребывания частицы около одного положения равновесия в одной ячейке сама ячейка под влиянием броуновского движения может переместиться как целое. Поэтому коэффициент самодиффузии следует представить так:

$$D = 1/6 J_1 [\bar{l}_1]^2 + 1/6 J_2 [\bar{l}_2]^2 \quad (IV,16)$$

или

$$D = A_1 e^{-E_1/RT} + A_2 e^{-E_2/RT}$$

где A_1 и E_1 — описывают ранее рассмотренное движение, обусловленное скачками частиц; A_2 и E_2 — описывают перемещение ячеек; J_1 , J_2 — среднее число скачков частиц и ячеек в единицу времени.

Соответственно

$$A_2 = 1/6 J_{02} [\bar{J}_2]^2$$

где J_{02} — предэкспоненциальный множитель при движении ячеек; J_2 — среднее расстояние между ячейками.

Особенности свойств жидкой воды прежде всего определяются строением ее молекул. Молекула воды имеет четыре полюса зарядов, расположенных в вершинах тетраэдра (рис. 37). Расстояние от положительных зарядов до центра атома кислорода составляет 0,099 нм.

Структура льда и воды в значительной степени определяется водородными связями.

Рентгеновские исследования льда показали, что в нем молекулы расположены так, что они соприкасаются разными полюсами (рис. 38). При этом каждая молекула окружена четырьмя другими. Ядра кислорода расположены так же, как в структуре тридимита. Расстояние между ближайшими

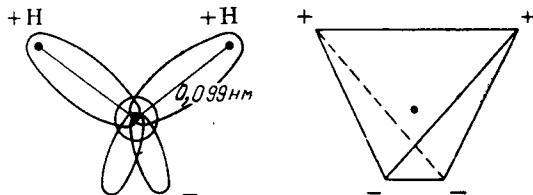


Рис. 37. Структура молекулы воды.

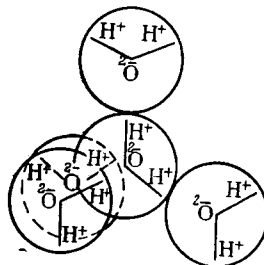


Рис. 38. Структура льда.

молекулами составляет 0,276 нм. Структура льда очень ажурна, в ней имеются пустоты. Расстояние от центра пустоты до ближайшей молекулы 0,294 нм, т. е. размеры пустот больше размера молекулы воды. Бернал и Фаулер показали, что структура воды далека от плотнейшей и что согласование экспериментальных данных с теоретическими расчетами получается только при предположении тетраэдрического расположения молекул воды в структуру льда типа тридимита или кварца. Считая, что нарушение структуры льда при плавлении не может согласоваться с уменьшением объема при плавлении, они пришли к заключению, что вода обладает структурой типа кварца (рис. 39).

Дальнейшие подробные исследования рассеяния рентгеновских лучей жидкой водой подтвердили четверную координацию, принятую Берналом и Фаулером, однако не подтвердили переход структуры льда тридимита в структуру льда — кварца при плавлении. Исследования показали, что второй максимум соответствует расстоянию 0,45 нм, как у тридимита, а не 0,42 нм, как у кварца. Увеличение плотности воды при плавлении льда следует объяснить тем, что при плавлении льда молекулы попадают в пустоты, благодаря чему в единице объема оказывается большее число молекул.

Ажурность структуры льда и воды объясняется в значительной степени образованием водородных связей между ее молекулами. При переходе от льда к воде водородные связи сохраняются. Даже при температуре 80 °C разрушается только 20% водородных связей. Образование водородных связей в значительной степени объясняет аномальные свойства воды: ее высокую диэлектрическую проницаемость, высокую теплоемкость, большую теплоту испарения и т. д.

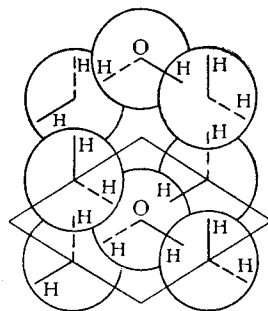


Рис. 39. Кварцевая структура воды.

Ажурность структуры воды определяет особенности диффузии ее молекул, состоящие в том, что в такой структуре активированный переход отдельных молекул и ячеек в целом не требует образования «дырок», они имеются в самой структуре воды. В связи с этим энергия активации самодиффузии в расчете на 1 моль как в первом, так и во втором случае трансляционного движения равна. Поэтому уравнение (IV,16) для коэффициента самодиффузии трансляционного движения можно представить так:

$$D = A e^{-E/RT} \quad (\text{IV},17)$$

Изменение структуры воды под влиянием гидратации ионов

Исследования самодиффузии молекул воды и ионов в растворах солей показали, что находящиеся в растворе ионы не только гидратируются, но и изменяют структуру окружающих их молекул воды. Оказалось, что коэффициент самодиффузии воды в растворах солей выше, чем в чистой воде. Это является следствием того, что ион, образуя гидратную оболочку, разрушает структуру ближайших слоев воды. Происходит, с одной стороны, как бы «замораживание» молекул воды в гидратной оболочке, а с другой стороны, как бы плавление близлежащих слоев воды. Исследования показали, что у ионов с малыми радиусами, например у ионов Li^+ , структура воды в гидратной оболочке более упорядочена, чем в свободной воде, и они в меньшей степени изменяют структуру близлежащих слоев воды; наоборот, большие ионы, как ион Cs^+ , в меньшей степени изменяют структуру воды в гидратной оболочке, но зато в сильной степени изменяют структуру воды в прилегающих к гидратированному иону слоях. Благодаря нарушению структуры, «плавлению» воды вокруг иона ее вязкость падает, в результате чего подвижность иона Cs^+ становится больше подвижности иона Li^+ , и самодиффузия воды в растворах солей цезия больше, чем в растворах солей лития.

На такое двойственное влияние ионов в растворах указывает также антибатность в зависимости теплопроводности и скорости прохождения звука в растворах с увеличением концентрации. Теплопроводность возрастает, а скорость звука падает, хотя, как правило, теплопроводность жидкостей пропорциональна скорости звука. На это же указывает большая энтропия растворов, чем та, которую можно было бы ожидать на основании одного только эффекта образования гидратной оболочки. На разрушение структуры воды в растворах указывают и оптические исследования солевых растворов.

К. П. Мищенко с сотрудниками систематически исследовал относительные парциальные молярные энтропии воды $(\bar{S}_1 - \bar{S}_0)_{\text{неид}}$ в солевых растворах в широком интервале концентраций и температур ($\bar{S}_1$ — энтропия воды в растворе, $\bar{S}_0$ — энтропия чистой воды); исследовались растворы NH_4Cl , CaCl_2 , MgCl_2 и NaCl концентрацией от 0 до 7,0 м в интервале температур от 6,0 до 50,0 °C.

Оказалось, что для всех солей, состоящих из энергично сольватирующихся ионов сферической конфигурации, при высоких температурах $(\bar{S}_1 - \bar{S}_0)_{\text{неид}} = f(m)$ имеет отрицательное значение; это значит, что $\bar{S}_1 <$

$< \bar{S}_0$, т. е. структура воды в растворах более упорядоченная, чем воды в чистом состоянии при той же температуре. Иными словами, при сольватации иона в воде при высоких температурах структура воды упорядочивается. При низких температурах, напротив, вторжение ионов так нарушает близкую к ледяной структуру воды, что даже такой сильно сольватированный ион, как Co^{2+} , не может скомпенсировать этот эффект, и изотерма $(\bar{S}_1 - \bar{S}_0)_{\text{неид}} = f(m)$ частично или целиком лежит в области положительных значений, т. е. энтропия воды в растворах при низких температурах больше, чем воды в чистом состоянии.

Влияние ионов на структуру воды различно и зависит не только от концентрации, но и от их размеров и способности к сольватации. В зависимости от размеров ионов образуются растворы внедрения или замещения. Если образуется раствор замещения, то структура воды мало изменяется; наоборот, структура сильно изменяется в растворах внедрения.

К. П. Мищенко и А. М. Сухотин ввели понятие *границы полной сольватации*, т. е. такой концентрации, при которой число молей воды, приходящихся на один моль соли, равно сумме координационных чисел сольватации ионов. Эта граница является как бы рубежом между зоной более разбавленных растворов, приближающихся по своей структуре к структуре воды, нарушенной присутствием и действием ионов, и зоной концентрированных растворов с нарастающим дефицитом воды, где строение системы все более приближается к структуре твердых кристаллогидратов. Некоторые термодинамические свойства растворов претерпевают заметные изменения в области границы полной сольватации.

Представления Самойлова о гидратации ионов

Изложенные выше сведения о структуре жидкостей, и в частности воды, положены О. Я. Самойловым в основу развитых им представлений о гидратации ионов. Самойлов рассматривает гидратацию не как связывание ионами того или другого числа молекул воды, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. Оказалось, что некоторые ионы уменьшают подвижность ближайших молекул воды, а около других ионов подвижность воды становится большей. Последнее явление названо Самойловым *отрицательной гидратацией*. Такой подход представляет прежде всего интерес при рассмотрении гидратации ионов, не слишком сильно связывающих молекулы воды, но он имеет и более общее значение, так как прочное связывание воды можно представить как предельный случай уменьшения ее подвижности.

Самойлов считает, что, хотя полная энергия взаимодействия иона с молекулами воды очень велика и заметно больше энергии взаимодействия между молекулами воды, процесс обмена с ближайшими молекулами воды никак не связан с энергией удаления молекул воды из сольватной оболочки.

На основании изложенного ранее следует предположить, что частота обмена (коэффициент диффузии) определяется потенциальным барьером, отделяющим молекулы воды в гидратной оболочке от молекул воды, не связанных с ионом. Обмен зависит не от полной энергии взаимодействия, а от изменения энергии на очень малых расстояниях вблизи иона. В связи

с этим можно ожидать любой характер влияния ионов на трансляционные движения молекул воды. Самойлов считает, что представления о связывании воды в гидратную оболочку не являются общими. Общий подход следует основывать на рассмотрении влияния ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул. Если обмен ослаблен, то гидратация иона значительна. По мере того как частота обмена возрастает, гидратация ослабляется.

Рассмотрим с этой точки зрения первичную и вторичную сольватацию. По Самойлову, первичная сольватация определяется только кинетическими факторами, т. е. обменом, в то время как вторичная сольватация определяется влиянием поля иона. Эта дальняя сольватация и определяет в основном величину энергии сольватации.

Оценка подвижности молекул воды вблизи иона производится Самойловым из следующих соображений. Как уже говорилось, молекулы жидкостей, в том числе и молекулы воды, находясь в окружении себе подобных, пребывают в стационарном состоянии в течение среднего времени τ . Этому времени соответствует величина потенциального барьера E . Среднее время пребывания молекул около иона характеризуется временем τ' . Время $\tau \neq \tau'$. Времени τ' соответствует энергия активации $E + \Delta E$. Величина ΔE показывает изменение потенциального барьера под влиянием иона. Следовательно, характер гидратации иона в растворе определяется отношением τ'/τ и величиной ΔE . Если ион прочно связывает молекулы воды, то τ'/τ и ΔE велики. Из уравнения (IV,14) следует, что

$$\tau' = \tau_0 \exp [(E + \Delta E)/RT]$$

следовательно

$$\tau'/\tau = \exp (\Delta E/RT) \quad (IV,18)$$

Таким образом, характер гидратации определяется величиной ΔE . Расчет величины ΔE может быть сделан, исходя из влияния температуры на подвижность ионов (u_n) и вязкость растворов (η_n). На основании представлений о строении жидкостей Самойлов вывел уравнение Писаржевского — Вальдена

$$u_n \eta_n = \text{const}$$

из которого следует, что

$$(1/u_n) (du_n/dt) = - (1/\eta_n) (d\eta_n/dt) \quad (IV,19)$$

Как известно, вязкость жидкости зависит от энергии активации переноса E . В рассматриваемом нами случае

$$\eta_n = B_n T \exp [(E + \Delta E)/RT]$$

Соответственно зависимость вязкости чистой воды от температуры

$$\eta = BT \exp (E/RT)$$

В обоих уравнениях коэффициент B не зависит от температуры. Дифференцируя оба уравнения и сравнивая дифференциалы, получим:

$$(1/\eta_n) (d\eta_n/dt) = (1/\eta) (d\eta/dt) - (\Delta E/RT^2) \quad (IV,20)$$

Подставляя выражение (IV,20) в уравнение (IV,19), получим:

$$(1/u_n) (du_n/dt) = - (1/\eta) (d\eta/dt) + (\Delta E/RT^2) \quad (IV,21)$$

Таким образом, из сравнения величин температурных коэффициентов подвижности и вязкости можно найти знак и величину ΔE . Ниже приведены температурные коэффициенты подвижности и величины энергии ΔE (при $+21,5^\circ\text{C}$):

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺
$(1/u_{\text{и}}) (du_{\text{и}}/dt) \cdot 100$	2,65	2,44	2,17	2,12	2,16	2,15	2,13	2,54	2,54
η	0,78	0,98	1,33	1,65	1,81	1,96	2,20	0,78	1,06
ΔE Дж/моль $\cdot 10^3$	3,03	1,03	-1,03	-1,37	-1,12	-1,20	-1,33	10,88	1,86
ккал/моль	0,73	0,25	-0,25	-0,33	-0,27	-0,29	-0,32	2,61	0,45

Сравнение этих величин с коэффициентом вязкости $(1/\eta) (d\eta/dt) = 0,024$ говорит о том, что для ионов Mg, Ca, Li, Na $\Delta E > 0$, а для ионов с большими радиусами K, Cs, Cl, Br, I $\Delta E < 0$. Таким образом, имеют место два случая: 1) $\Delta E > 0$ и соответственно $\tau'/\tau > 1$; 2) $\Delta E < 0$ и $\tau'/\tau < 1$.

Первый случай соответствует связыванию близлежащих молекул воды; во втором случае молекулы воды вокруг иона становятся более подвижными. Последнее явление и названо Самойловым отрицательной гидратацией. Он считает, что представления об обмене в гидратной оболочке не противоречат тому факту, что гидратация ионов всегда сопровождается выделением большого количества энергии. По его мнению, большой эффект соответствует дальнейшей гидратации иона, хотя, как будет показано ниже, почти 70% энергии выделяется при гидратации за счет ион-дипольного взаимодействия. Самойлов считает, что установление отрицательной гидратации приводит к необходимости отказаться от представлений о связывании молекул воды ионами. Он подчеркивает, что обмен молекул воды зависит не от полной гидратации, составляющей десятки килокалорий на моль воды, и полной энергии взаимодействия молекул воды ω , также имеющей порядок $(10 \text{ ккал/моль}) 4186 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, а изменения энергии на малых расстояниях Δh и $\Delta \omega$, имеющих порядок $(1 \text{ ккал/моль}) 418 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$. За счет более быстрого падения энергии взаимодействия молекул при $H \gg \omega$ может иметь место соотношение $\Delta h \ll \Delta \omega$. Основываясь на развитых представлениях, Самойлов объясняет увеличение активности воды в растворах солей, ионы которых имеют отрицательную гидратацию, и рассматривает связь подвижности ионов с коэффициентами самодиффузии.

Поток ионов в растворе, возникающий под влиянием приложенного поля, обусловлен тем, что среднее число активированных скачков ионов в направлении поля больше, чем в обратном направлении. Избыток числа скачков ионов в направлении поля:

$$\Delta j = j' - j$$

определяется выражением

$$\Delta j = 1/6 (f/kT) j \bar{l} \quad (\text{IV}, 22)$$

где j — число скачков в отсутствие поля; f — сила, действующая на ион при условии $H = 1$ (эта сила определяется зарядом иона ze); $\bar{l}$ — среднее расстояние между ближайшими равновесными положениями.

Число скачков передается выражением

$$j = j_0 e^{-E/kT}$$

Средняя скорость движения иона при $u = 1$, т. е. подвижность иона, зависит от расстояния $\bar{l}$ и избытка активированных скачков:

$$u_n = \Delta j \bar{l} = (f/6kT) j [\bar{l}]^2 \quad (IV,23)$$

Кроме перемещения ионов за счет активированных скачков, следует учесть и число скачков ионов вместе с гидратной оболочкой. Таким образом, подвижность ионов описывается уравнением

$$u_n = \Delta j_1 \bar{l}_1 + \Delta j_2 \bar{l}_2 \quad (IV,24)$$

откуда

$$u_n = (f/6kT) (j_1 [\bar{l}_1]^2 + j_2 [\bar{l}_2]^2) \quad (IV,24a)$$

Согласно уравнению (IV,16)

$$u_n = (f/kT) D_n$$

Из этого уравнения можно прийти к уравнению для подвижности, выведенному на основании уравнения Стокса. Для этого заменим f на ze и подставим уравнение для коэффициента диффузии $D = kT/6\pi r\eta$. Тогда получим: $u_n = ze/6\pi r\eta$.

В заключение следует заметить, что сопоставление температурных коэффициентов подвижности и вязкости является косвенным доказательством увеличения и уменьшения подвижности молекул воды вблизи иона по сравнению с подвижностью молекул воды в отсутствие ионов.

Различие в температурных коэффициентах подвижности может быть следствием и ряда других причин (например, изменение координационного числа с температурой). Однако различное влияние ионов на трансляционное движение, по-видимому, является фактом, установленным не только на основании сопоставления температурных коэффициентов, но и на основании прямых опытов по влиянию ионов на диффузию молекул воды различного изотопного состава на основании наблюдений над особенностями изменения энтропии гидратации. Эти явления были объяснены на основании представлений о влиянии ионов на структуру воды вблизи сольватной оболочки.

Конечно, обмен молекул между гидратными оболочками ионов и соседними агрегатами молекул воды, безусловно, существует. Использование метода меченых атомов показало, что изотопный обмен происходит со многими, даже самыми прочными соединениями. Об этом говорит и Самойлов, ссылаясь на опыты А. А. Гринберга. Систематические исследования А. И. Бродского скорости изотопного обмена кислорода и других атомов, а также работы А. И. Шатенштейна по скорости изотопного обмена водорода показали, что скорость обмена зависит не от прочности образованных соединений, а от подвижности атомов в соединении, которая определяется не устойчивостью соединения, а характером связи атомов в соединении. Чем более полярна связь, чем она менее ковалентна, тем больше скорость обмена. Вполне возможно, что и скорость обмена молекул воды зависит от различия в связях молекул воды с ионами больших и малых радиусов.

В связи со сказанным нам кажется преждевременным отказываться от сложившихся представлений о том, что ион в растворе окружен облаком из молекул растворителя, движущихся вместе с ним. Однако механизм сольватации ионов, как будет показано дальше, далеко не ясен. Самым важным

в связи с этим в работах Самойлова, нам кажется, является привлечение к рассмотрению свойств ионов в растворах (гидратация, подвижность) современных представлений о структуре жидкости. Большой интерес представляет обобщение Самойловым взглядов В. И. Данилова, М. И. Шахпаронова и других на изменение структуры растворов с концентрацией. Рентгеноструктурными исследованиями было показано, что концентрированные растворы электролитов, особенно при низких температурах, характеризуются структурами, близкими к структурам соответствующих кристаллогидратов, и координационные числа ионов соответствуют их координационным числам в кристаллогидратах. Таким образом, с ростом концентрации происходит переход от структуры чистой воды к структуре кристаллогидрата. Самойлов считает, что в некоторой области концентраций, особенно при низких температурах, в растворах может существовать одновременно две структуры: структура воды и структура кристаллогидрата. Такие растворы Даниловым были названы «квазиэвтектическими». В. И. Данилов и др. показали, что в расплаве Bi—Pb одновременно существуют структурные элементы Bi и Pb. Это же установлено для смеси вода — ацетон. С ростом температуры область квазиэвтектической концентрации непрерывно сокращается. Данилов связывает структурную неоднородность растворов, состоящих из частиц А и В, с тем, что комбинации АА и ВВ более выгодны, чем комбинации АВ.

М. И. Шахпаронов произвел обширные исследования флуктуации плотности, ориентации и концентрации в растворах и показал значительную неоднородность растворов. С флуктуациями он связывает отклонение растворов от идеальных. В. К. Семенченко связывает наличие флуктуации с фазовыми переходами второго рода. Представления о переходе одной структуры раствора в другую совпадают с введенным К. П. Мищенко и А. М. Сухотиным представлением о границе полной сольватации.

§ 30. Экспериментальное определение энергии гидратации и сольватации

Определением чисел сольватации и выяснением структуры растворов не исчерпывается вопрос о сольватации. Следует не только установить, какое число молекул воды присоединяется к иону и какие изменения происходят в структуре растворителя, но и установить, каковы энергетические изменения при взаимодействии между ионом и молекулами растворителя. Чтобы произошло растворение соли, нужно преодолеть взаимодействие между ионами, т. е. преодолеть энергию кристаллической решетки. Энергия, выделяющаяся при растворении соли, равна разности между суммой энергии гидратации ионов и энергией кристаллической решетки:

$$U_{\text{раст}} = \sum U_{\text{гидр}} - U_{\text{кр}} \quad (IV, 25)$$

Если величина разности этих энергий положительна, т. е. $\sum U_{\text{гидр}}$ превосходит энергию кристаллической решетки, то будет происходить растворение соли. Если величина $\sum U_{\text{гидр}}$ меньше величины энергии кристаллической решетки, то растворения не происходит.

Так как различие между энтальпией и изобарным потенциалом для конденсированных систем невелико, то по теплоте растворения и энергии кристаллической решетки можно определить теплоту гидратации или сольватации ионов¹.

Энергия кристаллической решетки

Приближенно энергия кристаллической решетки может быть подсчитана из электростатических представлений. При сближении двух заряженных частиц от бесконечности на некоторое конечное расстояние $r = a$ (наибольшего сближения) выделяется энергия, которая определяется по закону Кулона:

$$\int_{\infty}^a (e^2/r_2) dr = -e^2/a$$

Точное вычисление энергии кристаллической решетки несколько сложнее. Осложнения вызываются тем, что каждый ион в кристаллической решетке взаимодействует со множеством положительных и отрицательных ионов.

Например, в хлористом натрии положительный ион взаимодействует с шестью отрицательными ионами, которыми он окружен. Следовательно, полученный интеграл следует умножить на 6. Далее, ион окружен двенадцатью положительными ионами. Эти положительные ионы находятся на расстоянии $r\sqrt{2}$, следовательно, из него нужно вычесть $(e^2/r\sqrt{2}) 12$. Затем положительный ион в хлористом натрии окружен восемью отрицательными ионами, находящимися на расстоянии $r\sqrt{3}$; следовательно, нужно прибавить

¹ В дальнейшем будем пользоваться обозначениями: U_p — реальная энергия сольватации, т. е. полное изменение изобарно-изотермического потенциала при переносе иона из вакуума в растворитель. Величина U_p включает работу, затрачиваемую на преодоление ионом потенциала границы раздела. U_c — химическая энергия сольватации, т. е. изменение изобарного потенциала при взаимодействии иона с растворителем без учета энергии, затрачиваемой на преодоление границы раздела. Между U_p и U_c существует следующее соотношение:

$$U_p = U_c + ze_0\Phi_L N_A$$

Между величинами U_p и U_c и изменением изобарно-изотермического потенциала имеют место следующие соотношения:

$$U_p = -\Delta G_p \text{ и } U_c = -\Delta G_c$$

Химическую теплоту сольватации, равную изменению энтальпии при взаимодействии иона с растворителем без учета энергии переноса иона через границу раствора, будем обозначать ΔH_c . Наконец, будем различать свободную энергию кристаллической решетки $U_{кр}$, равную изменению изобарно-изотермического потенциала при образовании кристаллической решетки:

$$U_{кр} = -\Delta G_{кр}$$

и энергию кристаллической решетки U — величину, равную изменению энтальпии при ее образовании:

$$U = -\Delta H_{кр}$$

Под $U_{раст}$ мы понимаем изменение изобарного потенциала при растворении твердой соли $U_{раст} = -\Delta G_{раст}$, под $L_{раст}$ — изменение энтальпии при растворении твердой соли $L_{раст} = -\Delta H_{раст}$.

вить величину $(e^2/r\sqrt{3})$ 8 и т. д. В результате энергия взаимодействия иона хлора и иона натрия будет равна:

$$U_0 = -e^2/r (6/\sqrt{1} - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/\sqrt{4} \dots) = -(e^2/r) A$$

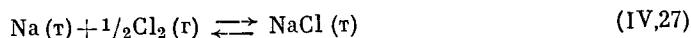
Коэффициент при e^2/r зависит от типа кристаллической решетки и называется *числом Маделунга*. Для рассмотренного нами примера решетки типа хлористого натрия с координационным числом 6 число Маделунга равно 1,748, для решетки типа хлористого цезия с координационным числом 8 $A = 1,763$, для решетки типа вюрцита с координационным числом 4 $A = 1,741$. На близком расстоянии кроме сил притяжения возникают еще и силы отталкивания. Свободная энергия кристаллической решетки $U_{кр}$ определяется уравнением

$$U_{кр} = [(n-1)/n] A (e^2/r) N_A \quad (IV,26)$$

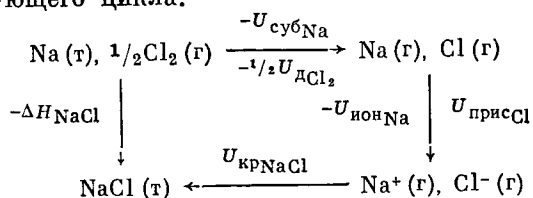
где n приблизительно равно 9.

Конечно, и это далеко не полное выражение, так как энергия зависит от ряда других сил: поляризуемости ионов, соотношения в радиусах и т. д. Поляризация ионов при расчете энергии кристаллической решетки была учтена Фаянсом. Энергию кристаллической решетки $U_{кр}$ можно определить и из экспериментальных данных с помощью цикла Габера — Борна.

Представим взаимодействие между металлическим натрием, находящимся в твердом состоянии, и газообразным хлором:



с помощью следующего цикла:



1) металлический натрий сублимируется, в результате получают газообразные атомы натрия; при этом тратится энергия сублимации $U_{\text{субNa}}$;

2) молекулы хлора Cl_2 диссоциируют на атомы хлора; при этом тратится энергия диссоциации $1/2 U_{\text{дCl}_2}$;

3) газообразные атомы натрия ионизируются; при этом тратится энергия ионизации $U_{\text{ионNa}}$;

4) атомы хлора, присоединяя электроны, образуют ионы хлора; при этом выделяется энергия присоединения электрона $U_{\text{присCl}}$;

5) газообразные ионы натрия, соединяясь с газообразными ионами хлора, образуют кристаллический хлористый натрий; энергия этого процесса является энергией кристаллической решетки NaCl .

Сумма тепловых эффектов всех этих процессов равна теплоте образования NaCl , т. е.

$$-\Delta H_{\text{NaCl}} = -U_{\text{субNa}} - 1/2 U_{\text{дCl}_2} - U_{\text{ионNa}} + U_{\text{присCl}} + U_{\text{крNaCl}} \quad (IV,28)$$

Таким образом, зная величины ΔH_{NaCl} ; $U_{\text{субNa}}$; $U_{\text{ионNa}}$; $U_{\text{присCl}}$; $U_{\text{дCl}_2}$, можно определить энергию кристаллической решетки, исходя из экспериментальных данных.

Как определяются эти величины? Тепловой эффект — ΔH взаимодействия твердого натрия с газообразными молекулами хлора измеряется экспериментально калориметрическим способом.

Теплота сублимации натрия измеряется калориметрически или подсчитывается по зависимости давления пара натрия от температуры.

Энергия диссоциации хлора подсчитывается по константе равновесия между атомами хлора и молекулами хлора.

Энергия ионизации натрия подсчитывается по спектральным данным.

Несколько труднее определить энергию присоединения электрона к атому хлора. До последнего времени эта энергия определяется косвенным путем. Теперь и эта величина определена экспериментально Дукельским и Ионовым.

Для определения энергии кристаллической решетки весь цикл следует проводить при температуре абсолютного нуля, так как в этих условиях изменение энтальпии равно изменению изобарного потенциала. Однако для конденсированных систем, о которых идет речь, различие между энтальпией и изобарным потенциалом невелико и при комнатных температурах. Для точного определения энергии кристаллической решетки необходимы данные об изменении энтропии.

При определении теплоты сольватации следует пользоваться энергией кристаллической решетки, определяемой изменением энтальпии. При определении энергии сольватации следует пользоваться свободной энергией кристаллической решетки, определяемой изменением изобарного потенциала.

В настоящее время энергии кристаллических решеток хорошо изучены и определены с достаточной точностью для многих веществ.

Вернемся к вопросу определения энергии гидратации.

Экспериментально сумма теплот гидратации $\sum H_{\text{гидр}}$ определяется просто и достаточно точно. Для ее определения следует найти теплоту растворения соли $L_{\text{раст}}$ при бесконечном разбавлении и энергию кристаллической решетки $U_{\text{кр}}$:

$$\sum H_{\text{гидр}} = L_{\text{раст}} + U_{\text{кр}}$$

Если нужно найти энергию сольватации, то определяют энергию растворения. Для этого надо знать энтропию растворения соли или произвести расчет по уравнению (IV, 25), воспользовавшись величиной $U_{\text{кр}}$.

Величина энтропии растворения может быть найдена по данным о зависимости теплоемкости раствора и твердой соли от температуры.

В настоящее время теплоты растворения многих веществ известны с точностью до $\pm 0,1\%$.

Методы разделения суммарной теплоты гидратации на теплоты гидратации отдельных ионов

Основной вопрос, который возникает при определении теплот (и энергий) сольватации ионов, заключается в том, как разделить полученный суммарный эффект на теплоты (и энергии) сольватации аниона и катиона.

Все методы разделения, которые были предложены до сих пор, имеют свои недостатки, и к ним нужно относиться критически. В свое время было предложено делить теплоту гидратации KCl поровну. Это предложение основывалось на том, что ионы калия и хлора имеют изоэлектронные оболочки. Если от калия отделить один электрон и присоединить его к хлору, то у каждого иона будет по 18 электронов. В дальнейшем этот прием был подвергнут критике на том основании, что, хотя оболочки этих ионов изоэлектронны, радиус иона калия меньше радиуса иона хлора.

Бернал и Фаулер положили в основу разделения равенство теплот гидратации ионов калия и фтора, учитывая, что их радиусы близки, а внешние электронные оболочки изоэлектронны. Для разделения Латимер, Питцер и Сланский откладывали разности теплот гидратации таких пар ионов, как I^- и Br^- , I^- и Cl^- , I^- и F^- , а также Cs^+ и Rb^+ , Cs^+ и K^+ , Cs^+ и Na^+ , Cs^+ и Li^+ в зависимости от величины $1/r$, где r — кристаллографический радиус ионов. Разности этих теплот могут быть получены из данных о теплотах гидратации солей. Было найдено, что линейная зависимость этих разностей от $1/r$ получается, если кристаллографический радиус анионов увеличить на 0,01 нм, а катионов на 0,085 нм. Затем суммарная теплота гидратации CsI была разделена таким образом, чтобы обе зависимости совпадали между собой. Эти значения теплот гидратации Cs^+ и I^- и положены в основу разделения.

Метод разделения Фервея в основном сходен с рассмотренным методом. Разности теплот гидратации LiF и остальных галогенидов лития и разности между LiF и остальными фторидами щелочных металлов откладывались как функции $1/r$, а полученные значения экстраполировались на $1/r = 0$. Такая экстраполяция означает, что $\Delta H = k(1/r)$. Отрезки, отсекаемые на оси при $1/r = 0$, равны (120 ккал/моль) $501 \cdot 10^3$ Дж/моль для катионов и (118 ккал/моль) $493 \cdot 10^3$ Дж/моль для анионов. Таким образом, теплоты гидратации F^- и Li^+ примерно равны. Однако в дальнейшем Фервей принял без обоснования теплоту гидратации (120 ккал/моль) $501 \cdot 10^3$ Дж/моль для Li^+ и 132 ккал/моль для F^- .

В. Н. Кондратьев и Н. Д. Соколов считают, что при расчетах лучше всего пользоваться обычным приемом стандартизации, при котором формально принимают, что теплота гидратации ионов водорода равна нулю. Однако для физических расчетов необходимы данные о действительном значении теплот гидратации ионов. Для перехода к ним Кондратьев и Соколов предлагают делить теплоту гидратации соли приемом, близким к приему Латимера, Питцера и Сланского. Зависимость величины $H_{\text{гидр}}$ от радиуса r передается уравнением

$$H_{\text{гидр}} = C/(r + \Delta) + \beta \quad (15.20)$$

где C , Δ и β — константы, причем постоянная C — величина одинаковая как для катионов, так и для анионов.

Для нахождения теплот гидратации отдельных ионов подбирают постоянные так, чтобы значения величин $H_{\text{гидр}}$ как функции от обратной величины эффективных ионных радиусов $(r_i + \Delta)$ укладывались на одну прямую, т. е. предполагают, что $\beta_+ = \beta_-$. При этом условии

$$\beta' = (\beta_+ + \beta_-)/2 = (75,4 - 139,6)/2 = -64,2/2 = -32,1$$

Соответственно в этой шкале

$$H_+ = 262/(r + 1,10) - 32,1$$

$$H_- = 262/(r + 0,35) - 32,1$$

Для перехода от величины $H_{\text{гидр}}$, выраженных в шкале $H_{\text{гидр Н}} = 0$, к реальным значениям следует от них отнять для анионов ($107,5$ ккал/моль) $447 \cdot 10^3$ Дж/моль и прибавить ту же величину для катионов. Величина ($107,5$ ккал/моль) $447 \cdot 10^3$ Дж/моль представляет разность постоянных β в двух системах уравнений. В соответствии с этой постоянной теплота образования 1 моль водорода ($0 + 107,5 = 107,5$ ккал/моль) $0 - 447 \cdot 10^3$ Дж/моль, а теплота гидратации 1 Дж/моль водорода ($367,1 - 107,5 = 259,6$ ккал/моль) $1534 \cdot 10^3 - 447 \cdot 10^3 = 1076 \cdot 10^3$ Дж/моль в отличие от (265 ккал/моль) $1107 \cdot 10^3$ Дж/моль по Мищенко.

Величины теплот гидратации, полученные таким путем, близки к величинам, полученным Латимером, Питцером и Сланским, и величинам, полученным Фервеем, но отличаются от теплот, определенных по шкале Мищенко и Бернала и Фаулера.

В 1952 г. К. П. Мищенко подробно рассмотрел предложенные пути разделения суммарной теплоты гидратации отдельных ионов. Он считает нереальной экстраполяцию, основанную на зависимости $H_{\text{гидр}}$ от $r_{\text{кр}} \pm \Delta$ ионов, так как сама величина Δ является функцией $r_{\text{кр}}$. Мищенко подробно обосновал выбор в качестве основы для разделения равенство теплот гидратации ионов Cs^+ и I^- . По Мищенко, изоэнергетичность этих ионов обуславливается тем, что различие в кристаллографических радиусах ионов компенсируется добавлением для катионов и вычитанием для анионов величины асимметрии в положении диполя молекулы воды, равной $0,025$ нм. Тогда

$$r_{\text{Cs}^+} + 0,25 \approx r_{\text{I}^-} - 0,25$$

Подтверждением правильности его предположения является полученное в результате расчетов равенство теплот гидратации ионов K^+ и Cl^- и ионов NH_4^+ и Cl^- , имеющих одинаковые кажущиеся ионные объемы. В дальнейшем этот же прием разделения, но на других основаниях был принят А. Ф. Капустинским и С. И. Дракиным.

Экспериментальные данные о теплотах и энергиях гидратации ионов

Имеется множество экспериментальных данных о теплотах гидратации солей, которые совпадают между собой в пределах десятых долей процента. В то же время имеющиеся данные для отдельных ионов сильно различаются между собой, что не является результатом экспериментальных ошибок, а следствием разных методов стандартизации. Вероятно, наиболее надежными являются данные о теплотах, энтропиях и энергиях сольватации, полученные в результате совместного использования школы Мищенко, школы Капустинского и школы Яцимирского. Эти данные приведены в Приложении 11.

Энергии гидратации ионов рассчитывались по уравнению

$$\Delta G_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{гидр}} - T \Delta S_{\text{гидр}} = -U_{\text{гидр}}$$

Как следует из данных Приложения 11, теплоты и энергии гидратации ионов близки между собой.

§ 31. Метод Капустинского и Яцимирского

Пользуясь методом термодинамических циклов, используя теоретически и экспериментально установленные зависимости между энергией кристаллической решетки и свойствами ионов в качестве основы расчетов, а также энергетические характеристики атомов и ионов, А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский разработали единый прием энергетической характеристики ряда процессов образования комплексных ионов, и в частности таких важных величин, как энергий образования комплексных ионов в вакууме, протонного сродства, энергии гидратации ионов и т. д.

Энергия кристаллической решетки и энергия образования ионов

По Яцимирскому, энергия решетки комплексной соли есть изменение энтальпии при переходе твердой соли к ионному газу, состоящему из тех же ионов, что и кристалл. Из этого определения следует, что

$$U_{\text{КА}} = -\Delta H_{\text{КА}}^{\circ} + \Delta H_{\text{К}^{+}}^{\circ} + \Delta H_{\text{А}^{-}}^{\circ} \quad (\text{IV},30)$$

где $-\Delta H_{\text{КА}}^{\circ}$, $-\Delta H_{\text{К}^{+}}^{\circ}$ и $-\Delta H_{\text{А}^{-}}^{\circ}$ — теплоты образования кристаллической соли, газообразного катиона и газообразного аниона соответственно.

Энергию кристаллической решетки, подсчитанную по уравнению (IV,30), Яцимирский называет *экспериментальной*, так как при этом используются экспериментальные данные о ΔH .

В большинстве случаев изменение энтальпии газообразных ионов, особенно комплексных, неизвестно, поэтому уравнение (IV,30) используется чаще всего для определения теплоты образования газообразных ионов.

Необходимые для расчетов величины энергии кристаллической решетки подсчитываются по уравнению Капустинского

$$U_{\text{КА}} = 287,2 [v z_{\text{К}} z_{\text{А}} / (r_{\text{К}} + r_{\text{А}})] \{1 - [0,345 / (r_{\text{К}} + r_{\text{А}})] + 0,0087 (r_{\text{К}} + r_{\text{А}})\} \quad (\text{IV},31)$$

где v — число ионов, образующих молекулу данной соли; $z_{\text{К}}$ и $z_{\text{А}}$ — заряды ионов; $r_{\text{К}}$ и $r_{\text{А}}$ — радиусы ионов.

Яцимирский считает, что погрешности при подсчетах для галогенидов щелочных металлов по уравнению Капустинского не превышают 1%.

Энергия кристаллической решетки может быть подсчитана также при помощи уравнения Фаянса

$$U_{\text{КА}} = H_{\text{К}^{+}} + H_{\text{А}^{-}} - L_{\text{раст}}$$

где $H_{\text{К}^{+}}$ и $H_{\text{А}^{-}}$ — теплоты гидратации ионов, составляющих решетку соли; $L_{\text{раст}}$ — теплота растворения соли при нулевой ионной силе.

Для вычисления энергии кристаллической решетки солей по уравнению Капустинского необходимо иметь данные о радиусах ионов. Яцимирский и Капустинский пользовались для этого радиусами, найденными из структурных данных, а если они неизвестны, то — введенной Капустинским величиной термохимических радиусов ионов. По определению Яцимирского, «термохимический радиус есть радиус гипотетического сферического

иона, энергетически замещающего данный ион в кристаллической решетке соли». Для сферического иона нет различия между термохимическими и кристаллохимическими радиусами ионов.

Капустинский вычисляет термохимические радиусы ионов, исходя из известных величин энергий кристаллической решетки и данных о радиусах одного из ионов. Яцимирский пользуется для этого методом разностей, основанном на данных о разности энергий кристаллических решеток двух солей с одним ионом, радиус которого неизвестен, а радиусы двух других ионов известны. Вычисленные этим и другими методами термохимические радиусы ионов приведены в *Приложении 12*. По экспериментальным величинам термохимических радиусов ионов можно вычислить энергию кристаллической решетки солей, для которых она неизвестна из эксперимента.

По данным о теплотах образования химических соединений и данным об энергии кристаллических решеток можно оценить очень важные для химии величины энергии образования ионов в вакууме и величины протонного сродства, которые трудно непосредственно определить экспериментально.

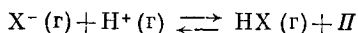
Изменение энтальпии при образовании катиона металла определяется как сумма изменения энтальпии при сублимации металла и при его ионизации

$$\Delta H_{K+} = \Delta H_{\text{суб}} + \Delta H_{\text{ион}}$$

Эти величины в ряде случаев могут быть легко определены экспериментально.

Протонное сродство

Сведения о теплотах образования водородных соединений (кислот) вместе с данными о теплотах образования анионов и протона в вакууме позволяют оценить величину протонного сродства, т. е. изменение теплосодержания реакций:



где $X^{-}(\text{г})$ — газообразный анион; $H^{+}(\text{г})$ — газообразный протон; $HX(\text{г})$ — газообразная кислота; P — протонное сродство.

Величина протонного сродства P может быть определена по уравнению

$$P = -\Delta H_{\text{HX}} + \Delta H_{\text{X}^{-}} + \Delta H_{\text{H}^{+}} \quad (\text{IV}, 32)$$

где ΔH_{HX} — изменение энтальпии при образовании газообразной кислоты из элементов; $\Delta H_{\text{X}^{-}}$ — при образовании аниона; $\Delta H_{\text{H}^{+}}$ — при образовании протона.

Величина P представляет изменение энтальпии реакции присоединения протона к аниону с образованием недиссоциированной молекулы или, наоборот, энергию диссоциации молекулы на протон и анион. Эта величина может быть названа «протонным сродством» или «сродством протона в вакууме» только условно, так как она характеризует изменение энтальпии, а не изменение изобарного потенциала данной реакции.

Для определения величины P следует знать теплоту образования вещества из элементов ($-\Delta H_{\text{HX}}$), теплоту образования аниона ($-\Delta H_{\text{X}^{-}}$) и протона ($-\Delta H_{\text{H}^{+}}$). Первая величина получается непосредственно из

экспериментальных данных; Яцимирский принимает величину $-\Delta H_{H^+} = 1528 \cdot 10^3$ Дж/моль (365 ккал/моль); $-\Delta H_{H^+}$ — это теплота реакции



в вакууме. Кондратьев, пользуясь более новыми данными, принимает ее равной $1536,5 \cdot 10^3$ Дж/моль (376,1 ккал/моль). Эта величина определена из спектральных данных. Теплота образования анионов получена Яцимирским, как это было указано выше.

Все это дает возможность подсчитать изменение энтальпии при выделении протона из данной молекулы или обратную ей величину, изменение энтальпии при присоединении протона к аниону. Полученные величины протонного «сродства» *II* приведены в табл. 13.

Таблица 13. Величины протонного сродства по Яцимирскому и другим авторам*

Анион	Протонное сродство, 10 ³ Дж/моль (ккал/моль)		Анион	Протонное сродство, 10 ³ Дж/моль (ккал/моль)	
	по данным Яцимирского	по данным других исследователей		по данным Яцимирского	по данным других исследователей
NH ₂ ⁻	1750 (419)	1587 (380)	HS ⁻	1432 (343)	1466 (351)
F ⁻	1516 (363)	1507 (361)	Br ⁻	1315 (315)	1344 (322)
OH ⁻	1641 (383)	1637 (392)	HSO ₄ ⁻	1236 (296)	—
HCO ₂ ⁻	1449 (347)	1595 (382)	I ⁻	1282 (307)	1315 (315)
CH ₃ COO ⁻	1432 (343)	1595 (382)	ClO ₄ ⁻	1190 (285)	—
C ₂ H ₅ COO ⁻	1470 (352)	—	O ₃ ²⁻	2568 (615)	2556 (612)
C ₆ H ₅ COO ⁻	1440 (345)	—	S ²⁻	2259 (541)	2226 (533)
Cl ⁻	1357 (325)	1365 (327)	CO ₃ ²⁻	2080 (498)	—
CN ⁻	1453 (348)	1441 (338)	SO ₄ ²⁻	1808 (433)	—
NO ₂ ⁻	1333 (320)	—			

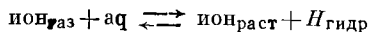
* Для двухзарядных анионов проводятся значения теплот присоединения одного протона.

Из данных табл. 13 следует, что диссоциация кислот на ионы в вакууме может идти лишь при затрате большой энергии (320—350 ккал/моль). Поэтому кислоты не диссоциируют в вакууме, а диссоциируют в растворе, так как при взаимодействии протона с растворителем выделяется энергия, необходимая для отрыва протона. Это — энергия присоединения протона к молекулам воды и энергия присоединения аниона к молекулам воды, т. е. энергия их гидратации.

Таким образом, этот метод приводит к чрезвычайно интересным результатам и может принести большую пользу для характеристики процессов диссоциации на ионы, но он требует уточнения данных и более строгой характеристики величины сродства на основании изменения изобарного потенциала, а не энтальпии.

Теплоты гидратации ионов

Пользуясь данными о теплотах образования газообразных ионов, Яцимирский высчитал теплоты гидратации ионов, т. е. теплоту реакции:



где $\text{ион}_{\text{газ}}$ — газообразный ион; $\text{ион}_{\text{гидр}}$ — гидратированный ион.

Теплота этого процесса определяется уравнением:

$$H_{\text{гидр}} = -\Delta H_{\text{ион}_{\text{раст}}} + \Delta H_{\text{ион}_{\text{газ}}} \quad (IV,33)$$

где $\Delta H_{\text{ион}_{\text{раст}}}$ и $\Delta H_{\text{ион}_{\text{газ}}}$ — энтальпии ионов в растворе и в вакууме соответственно.

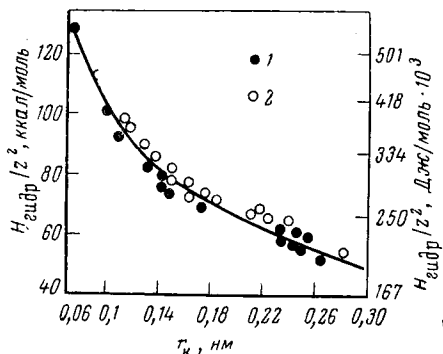


Рис. 40. Зависимость теплот гидратации катионов различного заряда от кристаллографических ионных радиусов:

1 — однозарядные катионы; 2 — двухзарядные катионы.

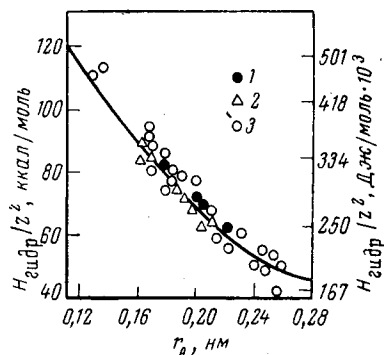


Рис. 41. Зависимость теплот гидратации анионов различного заряда от кристаллографических ионных радиусов:

1 — одноатомные анионы Cl^- , Br^- , I^- ; 2 — протонсодержащие анионы HS^- , HCO_3^- и т. д.; 3 — анионы кислородных кислот.

Величины $\Delta H_{\text{ион}_{\text{раст}}}$ взяты Яцимирским из справочника Биховского и Россини, в котором теплота образования иона водорода в водном растворе при бесконечном разбавлении принята равной нулю.

Теплоту гидратации ионов рассчитывали, принимая, в соответствии с данными Мищенко, что теплота гидратации ионов калия равна 334×10^3 Дж/моль (80 ккал/моль). В соответствии с этим теплота гидратации протона оказывается равной $1102 \cdot 10^3$ Дж/моль (264 ккал/моль). Теплота образования протона в водном растворе равна сумме теплоты гидратации протона $1102 \cdot 10^3$ Дж/моль (264 ккал/моль) и теплоты его образования в вакууме — $1524 \cdot 10^3$ Дж/моль (—365 ккал/моль), следовательно, равна $-421 \cdot 10^3$ Дж/моль (—101 ккал/моль).

В соответствии с этой величиной теплота гидратации ионов H_x , рассчитанная по справочнику Биховского и Россини, равна

$$H_{\text{гидр}} = -\Delta H'_{\text{ион}_{\text{раст}}} + \Delta H'_{\text{ион}_{\text{газ}}} - z \cdot 101$$

где $\Delta H'_{\text{ион}_{\text{раст}}}$ — энтальпия ионов в растворе, принимая, что $\Delta H_{\text{ион}_{\text{раст}}} = 0$; z — заряд иона.

На основании экспериментальных данных Капустинский и Яцимирский нашли, что величина $H_{\text{гидр}}/z^2$ является однократно функцией $r_{\text{иона}}$ как для

катионов, так и для анионов. На рис. 40 и 41 приведена зависимость $H_{\text{гидр}}/z^2$ от r . В первом приближении эта зависимость передается уравнением

$$H_{\text{гидр}} = 165 \cdot 5z^2/(z + \Delta) \quad (\text{IV},34)$$

где Δ — постоянная, равная 0,4 для анионов и 0,8 для катионов.

Последняя величина представляет изменение энтальпии при гидратации ионов. Для того чтобы перейти к энергии гидратации — к изменению изобарного потенциала, необходимы данные об энтропии этого процесса.

Энтропия гидратации ионов

Известно, что энтропия ионов при переходе их из кристаллического состояния в газообразное передается эмпирическим уравнением

$$\Delta S_{\text{и,губ}} = 25,7 + 1,5 (z^2/r) \quad (\text{IV},35)$$

где z и r — заряд и радиус иона.

Энтропия газообразных одноатомных ионов, по Заккуру, в стандартных условиях

$$S_{\text{и,газ}} = 3/2R \ln AB + 25,7 \quad (\text{IV},36)$$

где $S_{\text{и,газ}}$ — энтропия газообразного иона; AB — атомная масса иона.

Вычитая из уравнения (IV,36) уравнение (IV,35), получим для энтропии ионов в кристаллической решетке:

$$S_{\text{и,кр}} = 3/2R \ln AB - 1,5 (z^2/r) \quad (\text{IV},37)$$

Под энтропией растворения следует понимать разность между энтропией ионов в растворе и в кристаллической решетке:

$$\Delta S_{\text{и,Л}} = S_{\text{и,раст}} - S_{\text{и,кр}}$$

Капустинский и Яцимирский разработали метод подсчетов величины энтропии растворения, исходя из данных о растворимости. Они приняли, что $\Delta G = -\nu RT \ln a$ (где ν — число ионов, которое образует электролит; a — активность соли в насыщенном растворе) и что $\Delta H = L_{\text{раст}}$, где $L_{\text{раст}}$ — теплота растворения. Подставив эти величины в уравнение $G_{\text{и,Л}} = \Delta H_{\text{и,Л}} - T\Delta S_{\text{и,Л}}$, они получают:

$$\nu RT \ln a = L_{\text{раст}} + T\nu \Delta S_{\text{и,Л}} \quad (\text{IV},38)$$

Капустинский и Яцимирский установили, что энтропия растворения иона $\Delta S_{\text{и,Л}}$ линейно зависит от величины, обратной радиусу иона:

$$\Delta S_{\text{и,Л}} = A - (B/r)$$

Зависимость энтропии растворения от радиусов ионов с численными коэффициентами можно представить уравнениями:

для одновалентных катионов

$$\Delta S_{\text{и,Л}} = 34,3 - (26,8/r)$$

для двухвалентных катионов

$$\Delta S_{иД} = 29,2 - (49,6/r)$$

для одновалентных анионов

$$\Delta S_{иД} = 40,8 - (66,0/r)$$

Из данных об энтропии растворения можно найти энтропию гидратации, равную разности между энтропией иона в растворе и энтропией газообразного иона:

$$\Delta S_{и\text{гидр}} = S_{и\text{раст}} - S_{и\text{газ}} \quad (\text{IV}, 39)$$

Величина $S_{и\text{раст}}$ может быть вычислена из данных об энтропии растворения и энтропии ионов в кристаллической решетке:

$$S_{и\text{раст}} = \Delta S_{иЛ} + S_{и\text{кр}}$$

Яцимирским рассчитаны энтропии гидратации многоатомных ионов. Энтропия гидратации не равна простой разности энтропий иона в газообразном состоянии и в растворе, так как стандартные состояния для газа (1 моль на 22,4 л) и для раствора (1 моль на 1 л) отличаются. Соответствующая поправка составляет 25,8 Дж/моль (6,2 ккал/моль). Энтропии гидратации $\Delta S_{и\text{гидр}}$ многоатомных ионов, как и простых, линейно зависят от $1/r$, но при одном и том же радиусе энтропия многоатомных ионов всегда выше. Яцимирский считает, что причиной этого является частичная потеря свободы вращения при переносе иона из газовой фазы в раствор.

§ 32. Химические энергии сольватации и гидратации ионов

Обычно данные об электродвижущих силах используются для подсчетов реальных свободных энергий гидратации ионов, отличающихся от химических энергий сольватации на величину работы, производимой при переносе ионов через поверхность раствора, потенциал которой φ : $U_n = U_{\text{гидр}} + \varphi zF$.

Расчет химических энергий сольватации по электродвижущим силам

Ниже приводятся примеры расчета химических энергий (изменения изобарного потенциала) гидратации и сольватации ионов в ряде неводных растворителей исходя из э. д. с. цепей с переносом и без переноса.

Плесков показал, что величина э. д. с. химического элемента непосредственно связана с величинами свободных химических энергий гидратации ионов и, следовательно, может служить основанием для подсчетов этих величин.

Как будет показано в гл. X, величина нормального потенциала цепи



если пренебречь диффузионным потенциалом, определяется уравнением

$$E = [(U_{\text{суб}1} + U_{\text{ион}1}) - (U_{\text{суб}2} + U_{\text{ион}2}) + (U_{\text{гидр}1} - U_{\text{гидр}2})] / zF \quad (\text{IV},40)$$

где $U_{\text{суб}1}$ и $U_{\text{суб}2}$ — свободные энергии сублимации металлов; $U_{\text{ион}1}$ и $U_{\text{ион}2}$ — энергии их ионизации; $U_{\text{гидр}1}$ и $U_{\text{гидр}2}$ — свободные химические энергии сольватации ионов металла 1 и металла 2.

Соответственно нормальный потенциал цепи



определяется уравнением

$$E [(1/2U_{\text{дисH}_2} + U_{\text{ионH}}) - (U_{\text{субMe}} + U_{\text{ионMe}})] / F + (U_{\text{гидрH}} - U_{\text{гидрMe}}) / F \quad (\text{IV},40a)$$

в котором индекс Н относится к водороду, а индекс Ме к металлу; $U_{\text{дисH}_2}$ — энергия диссоциации молекул водорода.

Из уравнений (IV,40) и (IV,40a) следует, что на их основании могут быть найдены разности химических энергий гидратации или сольватации ионов металла или соответственно ионов водорода и ионов металла. Например, можно высчитать разность химических энергий сольватации иона H^+ и иона Me^+ по уравнению

$$U_{\text{гидрH}} - U_{\text{гидрMe}} = EF - (1/2U_{\text{дисH}_2} - U_{\text{ионMe}}) + (U_{\text{субMe}} + U_{\text{ионMe}}) \quad (\text{IV},41)$$

Легко показать, что из величины э. д. с. цепей, обратимых к катионам и анионам, можно высчитать сумму свободных химических энергий сольватации ионов.

Для цепи без переноса, содержащей электрод второго рода, например галогено-серебряный электрод



уравнение (IV,41) запишется так:

$$U_{\text{гидрH}} - U_{\text{гидрAg}^+} = FE - (1/2U_{\text{дисH}_2} - U_{\text{ионH}}) + (U_{\text{субAg}} + U_{\text{ионAg}}) \quad (\text{IV},41a)$$

Так как энергия растворения в насыщенном растворе равна нулю ($\Delta G = 0$), можно записать:

$$U_{\text{гидрAg}^+} = U_{\text{гидр}\Gamma^-} = U_{\text{крAg}\Gamma}$$

где $U_{\text{крAg}\Gamma}$ — энергия образования кристаллической решетки (изменение изобарного потенциала).

Из уравнения (IV,41a) получим:

$$\sum U_{\text{гидр}} = U_{\text{гидрH}} + U_{\text{гидр}\Gamma^-} = FE - (1/2U_{\text{дисH}_2} + U_{\text{ионH}}) + (U_{\text{субAg}} + U_{\text{ионAg}}) + U_{\text{крAg}\Gamma} \quad (\text{IV},41b)$$

Таким образом, из цепи (III) можно найти суммарную свободную энергию сольватации (гидратации) ионов.

Суммарную химическую энергию сольватации ионов можно подсчитать и исходя из цепи, содержащей газовый галогенный электрод, например:

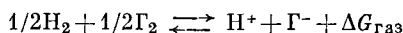


по уравнению

$$\sum U_{\text{гидр}} = U_{\text{гидрН}^+} + U_{\text{гидрГ}^-} = FE - (1/2U_{\text{дисН}_2} + U_{\text{ионН}}) - (1/2U_{\text{дисГ}_2} + U_{\text{присГ}}) \quad (\text{IV}, 41\text{в})$$

Соответственно, исходя из э. д. с. цепей $\text{Me} | \text{Me}^+ \text{Г}^- | \text{AgГ}$, Ag и $\text{Me} | \text{Me}^+ \text{Г}^- | (\text{Г}_2)\text{Pt}$, легко подсчитать суммарную свободную химическую энергию сольватации ионов по уравнениям, отличающимся от уравнений (IV, 41б) и (IV, 41в) тем, что вместо члена $(1/2U_{\text{дисН}} + U_{\text{ионН}})$ будет входить член $(U_{\text{субМе}} + U_{\text{ионМе}})$.

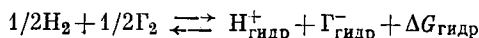
Собственно, все приведенные выше уравнения могут быть получены чисто термодинамическим путем, если сравнить свободную энергию образования ионов в вакууме и в данной среде. Например, изменение изобарного потенциала реакции образования ионов H^+ и Г^- в вакууме



равно

$$-\Delta G_{\text{газ}} = (1/2U_{\text{дисН}_2} + U_{\text{ионН}}) + (1/2U_{\text{дисГ}_2} + U_{\text{присГ}})$$

и отличается от изменения изобарного потенциала образования сольватированных ионов $\text{H}_{\text{гидр}}^+$ и $\text{Г}_{\text{гидр}}^-$:

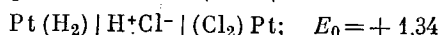


на величину суммы химических энергий сольватации ионов. Исходя из этого, получим что $-\Delta G_{\text{гидр}} = EF$ определяется уравнением (IV, 40а).

Таким образом, на основании величин э. д. с. цепей без переноса открыается возможность определить суммарную свободную энергию сольватации ионов, а на основании цепей с переносом — разность этих энергий.

При расчетах мы воспользовались данными об изменении изобарных потенциалов сублимации, диссоциации, ионизации и электронного сродства, собранными Мищенко и Квят, и величинами э. д. с., собранными в работе Бокриса и Герингшоу.

Приводим примеры расчетов. Потенциал цепи



Соответственно $EF = 129,4 \cdot 10^3$ Дж/моль (31,32 ккал/моль); $1/2U_{\text{дисН}_2} = -201 \times 10^3$ (-48,35); $U_{\text{ионН}} = -1311 \cdot 10^3$ (-314,2); $1/2U_{\text{дисCl}_2} = -104 \cdot 10^3$ (-25,0); $U_{\text{присCl}} = +367 \cdot 10^3$ (+88,2). Следовательно, $U_{\text{гидрН}} + U_{\text{гидрCl}} = 31,32 - (-48,35 - 314,2) - (-25,0 + 88,2) = 330,67$ ккал/моль $= 129 \cdot 10^3 - (-201 \cdot 10^3 - 1311 \cdot 10^3) - (104 \cdot 10^3 + 367 \cdot 10^3) = 1378 \cdot 10^3$ Дж/моль.

При подсчетах суммарной химической энергии сольватации ионов, исходя из э. д. с. цепей без переноса, мы воспользовались величинами э. д. с., приведенными в табл. 14. Эта таблица составлена преимущественно по нашим данным.

Для подсчетов мы пользовались следующими рассчитанными нами энергиями образования кристаллических решеток:

$$U_{\text{крAgCl}} = 198,1; \quad U_{\text{крAgBr}} = 197,8 \text{ и } U_{\text{крAgI}} = 192,25$$

Как правило, суммы химических энергий гидратации ионов, подсчитанные из цепи $\text{H}_2 | \text{HГ} | \text{Г}_2$ и цепи $\text{H}_2 | \text{HГ} | \text{AgГ}$, Ag , хорошо совпадают

	$\text{H}_2 \text{HГ} \text{Г}_2$	$\text{H}_2 \text{HГ} \text{AgГ}, \text{Ag}$
$\sum U_{\text{гидрНCl}}$	330,7	331,6
$\sum U_{\text{гидрНBr}}$	324,2	327,8
$\sum U_{\text{гидрHI}}$	317,0	317,1

Таблица 14. Э. д. с. цепей без переноса в различных растворителях *

Цепь	Е ₀ , В		
	Н ₂ О	СН ₃ ОН	С ₂ Н ₅ ОН
(Pt)H ₂ HBr AgBr, Ag	0,071(6)	—0,1451	—
(Pt)H ₂ HI AgI, Ag	—0,152(6)	—	—
Na NaCl AgCl, Ag	2,935	2,716	—
Na NaBr AgBr, Ag	2,784	2,586	2,459
K KBr AgBr, Ag	2,991	2,774	2,631
Na NaI AgI, Ag	2,561	2,441	2,295
Cs CsI AgI, Ag	3,072	2,915	—

* Потенциалы цепи (В) PtH₂ | HCl | AgCl, Ag в различных растворителях: вода—(+0,2225), метиловый спирт—(—0,0101), этиловый—(0,0740), изо-пропиловый—(—0,109), н-бутиловый—(—0,132), изо-бутиловый—(—0,134), изо-амиловый—(—0,134), бензиловый спирт—(—0,163), муравьиная кислота—(—0,1302), уксусная кислота—(—0,6208).

Из высчитанных таким образом величин ($U_{\text{гидрН}^+} - U_{\text{гидрМе}}$) и величин ($U_{\text{гидрН}^+} + U_{\text{гидрГ}^-}$) мы рассчитали величины ($U_{\text{гидрМе}} + U_{\text{гидрГ}^-}$). Некоторые из полученных нами данных приведены в табл. 15 (графа 2). Из таблицы следует, что полученные нами непосредственно из электрохимических данных химические энергии гидратации ионов солей обычно в пределах одного процента совпадают с данными Мищенко. Наши данные чаще всего несколько выше данных Мищенко, опубликованных им в 1954 г., и несколько ниже данных, приведенных в *Приложении 9*.

Таблица 15. Суммарные свободные энергии сольватации ионов электролитов в разных растворителях, подсчитанные по э. д. с. [в Дж/моль · 10³ (в ккал/моль)]

Соль	в Н ₂ О	в NH ₃	в СН ₃ ОН	в С ₂ Н ₅ ОН	в НСООН
HCl	1382 (331,1)	1445 (346,15)	1357 (325,1)	1353 (324,3)	1349 (323,55)
HBr	1361 (326,0)	1432 (343,75)	1332 (319,8)	1328 (318,5)	— —
HI	1324 (317,0)	1411 (338,1)	1303 (312,9)	1294 (310,25)	— —
LiCl	797 (191,7)	785 (188,94)	781 (186,7)	789 (184,8)	810 (194,3)
LiBr	776 (186,1)	776 (186,54)	760 (182,3)	739 (179,7)	— —
LiI	739 (177,6)	751 (180,90)	730 (175,4)	714 (171,5)	— —
NaCl	705 (169,1)	684 (164,2)	684 (164,2)	668 (160,6)	739 (177,83)
NaBr	684 (164,0)	672 (161,8)	664 (159,8)	651 (156,8)	— —
NaI	647 (155,0)	651 (156,2)	634 (152,3)	618 (148,1)	— —
KI	572 (137,4)	568 (136,8)	563 (135,2)	547 (131,5)	— —
RbI	559 (134,0)	542 (130,55)	— —	— —	— —
CsCr	576 (138,1)	542 (130,85)	547 (131,4)	— —	597 (143,6)
CsBr	555 (133,0)	534 (128,45)	530 (127,4)	— —	— —
CsI	517 (124,0)	509 (122,8)	501 (120,0)	— —	— —
AgCl	776 (186,3)	831 (199,65)	743 (178,9)	743 (178,6)	831 (199,1)
AgBr	747 (179,2)	818 (196,25)	722 (173,6)	722 (173,6)	— —
AgI	714 (171,2)	793 (190,6)	693 (166,7)	784 (164,6)	— —
CaCl ₂	2180 (522,9)	2059 (493,6)	— —	— —	1942 (465,9)
ZnCl ₂	2677 (641,6)	2781 (666,0)	2602 (624,6)	2577 (617,5)	2689 (644,9)
CdCl ₂	2422 (580,2)	2827 (677,0)	2339 (560,4)	2330 (558,4)	2368 (567,0)

Энергия сольватации ионов в неводных растворах

Таким же путем, пользуясь данными для величин свободных энергий диссоциации, сублимации, ионизации, электронного сродства и энергии кристаллической решетки, рассчитывают величины сумм и разность свободных химических энергий сольватации ионов в неводных растворах.

Как правило, величины суммарной энергии сольватации, высчитанные по разности из нормальных потенциалов и из цепей, содержащих электроды второго рода, хорошо совпадают.

Для метилового и этилового спиртов они очень близки к суммарным энергиям гидратации. Максимальное расхождение для галоидоводородов составило $25,06 \cdot 10^3$ Дж/моль (6 ккал/моль) для метилового и $29,23 \cdot 10^3$ Дж/моль (7 ккал/моль) для этилового спирта, но и оно не превышает 2—3% от общей величины суммарной энергии сольватации ионов.

Для одновалентных солей различия составляют $8,35 \cdot 10^3 \div 12,53 \cdot 10^3$ Дж/моль (2—3 ккал/моль), или 1—2%. Несколько больше по абсолютной величине для солей серебра $20,88 \cdot 10^3$ Дж/моль (5 ккал/моль) и солей кадмия и цинка $83,5 \cdot 10^3 \div 125,3 \cdot 10^3$ Дж/моль (20—30 ккал/моль), но и эти изменения составляют только 2—3%.

Расчеты для муравьиной кислоты могли быть произведены только для хлоридов, так как известен только потенциал цепи $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ (см. табл. 15).

Суммарная энергия сольватации ионов в муравьиной кислоте выше, чем в воде, на 1—5% и только для HCl несколько меньше. Следует оговорить, что если воспользоваться величиной потенциала каломельного электрода $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$, измеренного Дреvesким, $E_0 = -0,189\text{В}$, то все величины окажутся на 2,4 ккал ниже, например, для HCl ΣU_c будет составлять 321,4 ккал/моль. Однако эта поправка не изменяет соотношений в энергиях сольватации ионов солей и HCl. Увеличение энергии сольватации солей в муравьиной кислоте, вероятно, обязано большему дипольному моменту муравьиной кислоты, чем воды и спиртов, а падение энергии для HCl — малой основностью.

Суммарные энергии сольватации в аммиаке (см. табл. 15) рассчитывались по данным Плесскова. Величина суммы $(U_{\text{сн}^+} + U_{\text{сг}^-})$ рассчитывалась по величине потенциалов $\text{Pt}(\text{Г}_2) | \text{Г}^-$, вычисленных Плессковым из растворимости, величина $(U_{\text{сн}^+} - U_{\text{сг}^+})$ — из нормальных потенциалов металлов, полученных экспериментально. Суммарные энергии сольватации ионов солей в аммиаке несколько меньше, чем в муравьиной кислоте, а ионов кислот значительно, на $62,6 \cdot 10^3 \div 83,5 \cdot 10^3$ Дж/моль (15—20 ккал/моль), больше (3—7%). Это объясняется большей основностью аммиака и его более низкой диэлектрической проницаемостью.

На основании данных об э. д. с. цепей $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ рассчитаны также энергии сольватации ионов HCl в ряде неводных растворителей:

$\Sigma U_{\text{сн}^+}$ Дж/моль $\cdot 10^3$ (ккал/моль)

Аммиак	1432 (346,0)
Вода	1382 (331,1)
Метиловый спирт	1357 (325,4)

Этиловый спирт	1353 (324,1)
n-Пропиловый спирт	1349 (323,5)
n-Бутиловый спирт	1344 (322,9)

$\Sigma U_{\text{сг}^-}$ Дж/моль $\cdot 10^3$ (ккал/моль)

изо-Бутиловый спирт	1344 (322,8)

изо-Амиловый спирт	1344 (322,8)

Бензиловый спирт	1344 (322,2)

Ацетон	1328 (318,75)

Муравьиная кислота	1349 (323,5)

Уксусная кислота	1294 (310,3)

Из этих данных следует, что величины располагаются в той же последовательности, что и основность растворителей. Низкие значения энергии сольватации в уксусной кислоте объясняются ее низкой диэлектрической проницаемостью и малой основностью.

Разделение суммарной энергии сольватации на основании экстраполяции сумм и разностей энергий сольватации ионов электролита

Так как нет надежных доказательств, что соотношения между энергиями сольватации катионов и анионов в неводных растворах остаются такими же, как в воде, примененный выше метод для неводных растворов недостаточно надежен.

Предположения, положенные в основу рассмотрения водных растворов, не могут быть использованы для неводных растворов, так как относительно их структуры известно очень мало. В связи с этим необходим способ, единый и не зависящий от представлений о структуре растворителя и о строении сольватов.

Таким способом, по нашему мнению, может явиться экстраполяция сумм и разностей химических энергий сольватации одного и того же иона с рядом ионов со все возрастающими радиусами. При $r \rightarrow \infty$ величина U_c этих ионов стремится к нулю. Например, можно построить графики зависимости величины $(U_{\text{CH}^+} + U_{\text{CT}^-})$ от $1/r$ соответствующих галогенов и величины $(U_{\text{CH}^+} - U_{\text{CMe}^+})$ от $1/r$ соответствующих металлов. Обе эти величины с возрастанием r будут стремиться к одной величине U_{CH^+} , так как U_{CMe^+} и U_{CT^-} — с возрастанием r будут стремиться к нулю. Этот путь расчета особенно удобен при использовании электрохимических данных, так как непосредственно по э. д. с. цепей без переноса получают суммы свободных химических энергий сольватации, а из цепей с переносом — разности этих энергий.

В работе совместно с Ю. А. Кругляком нами был предложен новый метод нахождения энергии и теплоты сольватации отдельных ионов. Этот метод основан на представлении о сольватации ионов как о процессе комплексообразования. Согласно этим представлениям, связь между молекулами растворителей и ионами осуществляется вследствие образования молекулярных орбит. При этом центральные атомы молекул растворителей (кислород, азот) являются донорами неподеленных пар электронов, а ионы — их акцепторами, представляющими им свои вакантные орбиты. Число сольватации определяется координационным числом, т. е. числом ближайших к заполненным вакантных орбит с близкими энергетическими уровнями. Первичная энергия сольватации представляет, следовательно, энергию комплексообразования, а вторичная — энергию электростатического взаимодействия комплекса с молекулами растворителей.

В соответствии с развитыми представлениями экспериментальные данные свидетельствуют, что энергии сольватации изоэлектронных ионов близки между собой не только в одном растворителе, но и в разных, если молекулы растворителей содержат атомы, являющиеся донорами электронов, находящиеся на одинаковых электронных уровнях.

Небольшие отличия в теплотах ($-\Delta H$) сольватации зависят от различия «вторичной» энергии и обусловлены разными дипольными моментами и диэлектрическими проницаемостями растворителей. Различия в энергиях ($-\Delta G$) сольватации связаны, кроме того, с отличиями в энтропиях сольватации и обусловлены преимущественно различием в структуре растворителей.

Из экспериментальных данных следует, что величины энергии сольватации катионов и анионов дают одну, близкую к линейной зависимость от n^2 вакантных орбит, где n — главное квантовое число. С уменьшением n величины энергии для катионов и анионов падают и сближаются.

Эта зависимость использована нами для разработки нового метода нахождения энергии сольватации отдельных ионов. Метод основан на том, что разность величин энергии сольватации изоэлектронных ионов галогенов и щелочных металлов ($U_{\text{CT}^-} - U_{\text{CMe}^+}$) с падением $1/n^2$ стремится к нулю.

Нахождение энергии сольватации отдельного иона, например иона водорода, основано на экстраполяции к $1/n^2 = 0$ зависимости величин

$$U_{\text{ион}} + [(U_{\text{сГ-}} - U_{\text{сМе+}})/2]_{n=3,4,5,6}$$

от величины $1/n^2$, найденных для различных значений n . Экстраполируемую величину находят как полусумму из сумм энергий сольватации иона водорода

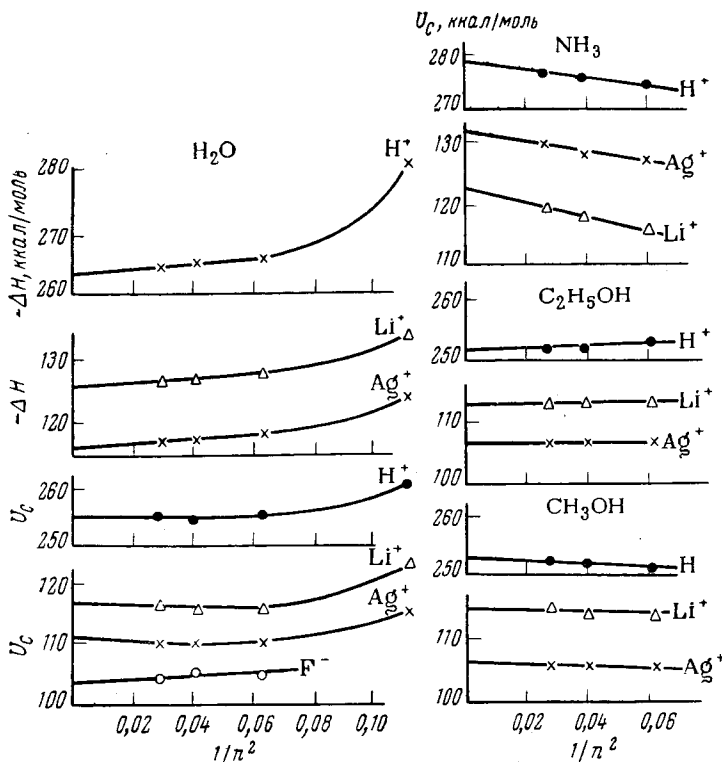


Рис. 42. Экстраполяция к $1/n^2=0$ величин $U_{\text{ион}} + [(U_{\text{сМе+}} + U_{\text{сГ-}})/2]_{n=3,4,5,6}$ для воды, аммиака, этилового и метилового спирта и величины $H_{\text{сН+}} + [(H_{\text{сМе+}} - H_{\text{сГ-}})/2]_{n=3,4,5,6}$ для воды ($H_{\text{с}} = -\Delta H_{\text{с}}$; $U_{\text{с}} = -\Delta G_{\text{с}}$).

и ионов галогенов и из разностей энергий сольватации иона водорода и ионов щелочных металлов. Суммы и разности энергий находят из э. д. с. цепей без переноса и с переносом.

Как правило, величины $U_{\text{сН+}} + [(U_{\text{сГ-}} - U_{\text{сМе+}})/2]_{n=\text{const}}$ линейно зависят от $1/n^2$ и для $n > 3$ отличаются между собой и от предельного значения на $4,18 \cdot 10^3 \div 8,36 \cdot 10^3$ Дж/моль (1–2 ккал/моль), еще меньше различия у соответствующих величин теплот сольватации ($H_{\text{с}}$) (рис. 42).

§ 33. Первые попытки теоретического подсчета энергии гидратации

Рассмотрим возможность теоретического подсчета величины энергии гидратации или в общем случае энергии сольватации ионов.

Первая попытка вычисления принадлежит Борну. Изолированный ион имеет электрическое поле, которому соответствует определенное количество энергии, равное энергии, необходимой для создания этого поля.

Для получения поля силы F в элементе объема dV необходима энергия $(F^2/8\pi)dV$; сила поля в элементе объема dV на расстоянии r от иона равна ze/r^2 .

В качестве элемента объема рассматривается сферическая оболочка радиусом r и толщиной dr , т. е. $dV = 4\pi r^2 dr$.

Общая энергия поля равна:

$$(1/8\pi) \int_V F^2 dV = (1/8\pi) \int_V (z^2 e^2 / r^4) dV = 1/2 \int_r^\infty (r^2 e^2 / r^2) dr = z^2 e^2 / 2r$$

Выведенное выражение представляет собой энергию иона в вакууме. В среде с диэлектрической проницаемостью ϵ энергия иона соответственно будет равна $z^2 e^2 / 2\epsilon r$.

При переносе иона из вакуума в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ выделяется энергия сольватации U_c , равная разности энергии иона в вакууме и в данной среде:

$$U_c = (z^2 e^2 / 2r) - (z^2 e^2 / 2\epsilon r) = (z^2 e^2 / 2r) (1 - 1/\epsilon) \quad (IV,42)$$

Расчеты, произведенные по этому методу, с использованием кристаллохимических радиусов ионов, однако, давали значительные расхождения между вычисленными и экспериментально определенными величинами. Так, для хлористого натрия расчеты дают следующие величины: $U_{cNa^+} = 371 \times 10^3$ Дж/моль (89 ккал/моль), $A_{cCl^-} = 689,1 \cdot 10^3$ Дж/моль (165 ккал/моль), в сумме $1060 \cdot 10^3$ Дж/моль (254 ккал/моль), а эксперимент дает только $751 \cdot 10^3$ Дж/моль (180 ккал/моль). Неправильное разделение теплот гидратации между катионом и анионом здесь не играет роли, так как речь идет о суммарной теплоте гидратации.

В дальнейшем было сделано много попыток уточнить методы расчета теплот и энергий гидратации. Первое уточнение принадлежит Уэббу, который пытался учесть дополнительные обстоятельства, не учтенные Борном. Он представил, что диэлектрическая проницаемость вокруг иона не остается величиной постоянной, что она изменяется в поле иона и в связи с этим величина U_c имеет другое значение.

Изменение величины диэлектрической проницаемости Уэбб пытался установить на основании данных об электрострикции. Это явление заключается в том, что при растворении солей во многих растворителях, и в частности в воде, происходит значительное уменьшение суммарного объема. Объем раствора, как правило, меньше, чем суммарный объем исходной соли

и растворителя, при растворении происходит значительное сжатие. Изменение объема определяется по разности:

$$\Delta V = V_p - [N_A^{4/3\pi} (r_{K+}^3 + r_{A-}^3) + V_B]$$

Объемы подсчитывают делением масс растворенной соли, растворителя и раствора на соответствующие плотности. Таким образом можно подсчитать величину ΔV . По Уэббу

$$\Delta V = \frac{4}{3\pi} r_{A-}^3 + \frac{4}{3\pi} r_{K+}^3 - f(r_{A-}) - f(r_{K+})$$

ΔV — равно разности между суммой рассчитанных объемов катионов и анионов и суммой действительных объемов анионов и катионов, которые они имеют в растворе. Принимается, что величина ΔV , т. е. изменение объема раствора, является следствием изменения плотности воды непосредственно вокруг иона. Это заключение в первом приближении правильно, так как вода вдали от иона испытывает меньше изменений и, следовательно, незначительное изменение плотности. На основании этого изменения объема и были вычислены измененные радиусы. Уэбб предложил исправить величину энергии гидратации, подсчитываемой по Борну, учетом изменения радиуса и изменения диэлектрической проницаемости с радиусом ионов. Для этого следует найти производную ϵ по r , т. е. изменение диэлектрической проницаемости с радиусом иона.

Свои расчеты Уэбб не довел до непосредственных подсчетов теплоты (энергии) гидратации отдельных ионов, а рассмотрел с этой точки зрения различие между теплотами гидратации двух солей с одинаковыми катионами и разными анионами. Он установил, что разница в теплотах гидратации двух солей a и b определяется выражением

$$U_a - U_b = N_A [(e^2/2r_a)(1 - 1/\epsilon r_a) - (e^2/2r_b)(1 - 1/\epsilon r_b)] \quad (IV,43)$$

Оказалось, что различие в теплотах гидратации двух ионов действительно зависит от их радиусов, как это следует из уравнения Уэбба.

§ 34. Расчет энергии гидратации по Берналу и Фаулеру

Первая обстоятельная попытка подсчета величины энергии гидратации ионов принадлежит Берналу и Фаулеру. Они исходили из кристаллической модели воды, считая на основании рентгеновского анализа, что при низких температурах вода имеет кристаллическую решетку типа кварца, а структура воды, деформированная под влиянием ионов солей, имеет тетраэдрическую структуру (см. рис. 38 и 39, с. 147).

Расчеты основывались на трехпольной модели молекулы воды (рис. 43). При этом предполагалось, что угол между направлениями связи равен 121° , расстояние между атомами водорода $0,075$ нм ($0,75 \text{ \AA}$), а высота $0,043$ нм ($0,43 \text{ \AA}$). Радиус молекулы воды они приняли равным $0,138$ нм ($1,38 \text{ \AA}$) (сейчас большинство исследователей принимают другие данные для молекулы

воды). При внесении иона в раствор происходит деформация кристаллической решетки воды. В центре тетраэдра становится ион. В этом случае координационное число иона равно 4. Бернал и Фаулер проделали значительную работу по подсчету координационных чисел, т. е. чисел гидратации, о которых говорилось выше. Произведя теоретические подсчеты, Бернал и Фаулер нашли три типа чисел гидратации: 4, 6 и 8, но преимущественно 4. Следует обратить внимание, что эти же числа находят для координационных чисел комплексных соединений.

Бернал и Фаулер считали, что прежде всего вокруг иона образуется оболочка из молекул воды. Этот процесс вызывает основное изменение энергии. Авторы подсчитали энергию присоединения одной молекулы воды, а затем энергию присоединения n молекул воды. Эта величина равна

$$n [\mu ez / (r + r_B)^2] \quad (IV,44)$$

где n — число присоединенных молекул воды; μ — дипольный момент молекулы воды; r_B — радиус молекулы воды; $r + r_B$ — радиус сольватированного иона.

Кроме этой энергии выделяется энергия поляризации воды вблизи иона, окруженного первичной сольватной оболочкой. Происходит дальнейшее взаимодействие сольватированного иона с растворителем. Ион оказывает поляризующее действие на остальные молекулы воды. Изменение энергии иона при переносе из вакуума в среду с данной диэлектрической проницаемостью подсчитывается по Борну, но при этом принимается во внимание суммарный радиус гидратированного иона $(r + r_B) = r_H$. Этот второй основной член в уравнении Бернала и Фаулера определяется выражением Борна

$$[ze^2/2(r + r_B)] (1 - 1/\epsilon) \quad (IV,45)$$

Первый член показывает взаимодействие между ионом и диполем воды, второй показывает изменение энергии иона в связи с переходом его из вакуума в среду с определенной диэлектрической проницаемостью. Третий член в уравнении Бернала и Фаулера определяется энергией дезориентации молекул воды в связи с появлением в растворе ионов, т. е. энергией перестройки структуры воды из решетки типа кварца в тетраэдрическую решетку. Эта величина обозначается U_B . Таким образом, величина энергии гидратации в первом приближении определяется тремя величинами: энергией взаимодействия между молекулами воды и ионом, энергией переноса иона (эта величина всегда имеет положительный знак, так как $1/\epsilon$ меньше единицы) и энергией дезориентации молекул воды U_B . В результате выражение Бернала и Фаулера существенно отличается от выражения Борна наличием членов, учитывающих взаимодействие между диполем и ионом. Все дальнейшие исследователи считали эти величины главными в выражении для сольватации.

При выводе более полного выражения следует учесть, что взаимодействие иона с диполем сопровождается не только выделением энергии непосредственного взаимодействия между ионом и диполем, но и рядом других

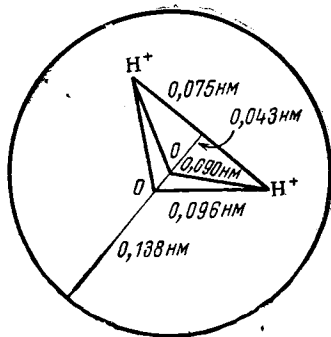


Рис. 43. Модель молекулы воды.

эффектов. Их несколько, они как бы являются дополнительными членами в уравнении Бернала и Фаулера. Величину $ze\mu/(r+r_b)^2$ Бернал и Фаулер обозначают буквой P .

Полное уравнение Бернала и Фаулера записывается коротко таким образом:

$$U_c = (z^2 e^2 / 2r_i) (1 - 1/\epsilon) + nP_{эф}(r) - U_b \quad (IV,46)$$

$P_{эф}(r)$ — в этом уравнении является величиной, равной:

$$P_{эф}(r) = P \{1 - F(r+r_b) + [C/(r+r_b)^4] + [Kez/(r+r_b)^2] - [\Phi\mu/(r+r_b)ez]\} \quad (IV,47)$$

где

$$P = ez\mu/(r+r_b)^2$$

Если этими дополнительными членами пренебречь, то, очевидно, $P_{эф}$ будет равно P , и мы получим выражение, которое было записано раньше. При выводе полного выражения учитываются и дополнительные эффекты. Влияние сил отталкивания между ионом и молекулой воды учитывается выражением $(r+r_b)F$.

Следующим членом $C/(r+r_b)^4$ учитывается притяжение силами Ван-дер-Ваальса. Этот член мал по сравнению с другими членами. Если открыть скобки в уравнении (IV,47), то получим, что первый член является функцией некоторой величины, деленной на r_n^2 ($r_n = r+r_b$ — эффективный ионный радиус), а этот третий член равен некоторой величине, деленной на r_n^6 , четвертый член является функцией $1/r_n^4$ и учитывает изменение дипольного момента в поле иона $K = d\mu/dF$.

Член $\Phi\mu/(r+r_b)ez$ учитывает взаимодействие между молекулами в координационной сфере иона (Φ — геометрический фактор). Это взаимодействие и является функцией $1/r_n^3$.

Если сравнить эти дополнительные выражения, то окажется, что только второй член играет значительную роль, поскольку эффективный радиус r_n является множителем, но величина F много меньше единицы. Что касается остальных членов, то они значительно меньше первых членов и частично компенсируют друг друга (в различной степени при различных значениях r_n .)

В результате отношение $P_{эф}(r)/P = p_z$ не отличается заметно от единицы и будет приблизительно постоянным для одного и того же значения z . Величина этого коэффициента может быть получена экспериментально, исходя из выражения:

$$U_c = (e^2 z^2 / 2r_n) (1 - 1/\epsilon) + nP(r) p_z - U_b \quad (IV,48)$$

Выражению для энергии гидратации можно придать вид:

$$U_c = a + bP(r) \quad (IV,49)$$

где a и b являются функциями только z , так как μ и ϵ величины постоянные. Переменной является только величина $P(r)$, которая в свою очередь зависит от радиуса иона, поскольку радиус молекулы воды r_b является величиной постоянной.

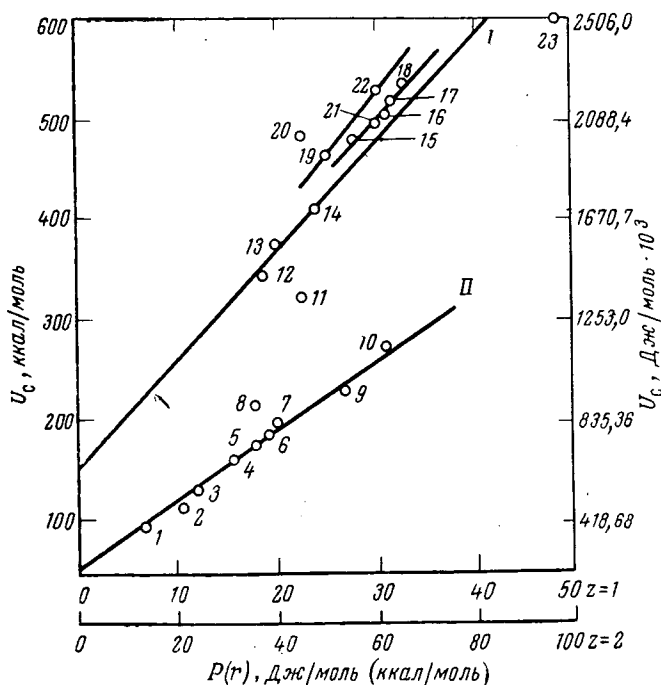
Бернал и Фаулер построили график зависимости энергии гидратации U_c от параметра P (рис. 44). Прямая II включает одновалентные анионы галогенов и катионы щелочных металлов. Кривая I представляет ряд двухвалентных ионов. Другие две кривые соответствуют ионам, не имеющим

оболочки инертного газа. Полученная линейная зависимость между U_c и P подтверждает уравнение, выведенное Берналом и Фаулера. Совпадение точек для K^+ и F^- указывает на правильность выбора при расчетах равенства радиусов ионов K^+ и F^- .

Метод Бернала и Фаулера был развит затем Эли и Эвансом. Их расчет также основан на трехпольной модели молекул воды, координационном числе 4 для всех одновалентных ионов и $r_h = 0,138$ нм (1,38 Å). Расчет производился на основании только закона Кулона. В их цикле учтено большинство эффектов, сопровождающих гидратацию ионов,

Рис. 44. Зависимость энергии гидратации U_c от параметра $P(r)$ по Берналу и Фаулера:

1 — $z = 2$, $n = 6$, $P_1 = 0,92$;
11 — $z = 1$, $n = 4$, $P_2 = 0,85$;
для 1 — I^- ; 2 — Br^- ; 3 — Cl^- ;
4 — Cs^+ ; 5 — Rb^+ ; 6 — K^+ ;
7 — F^- ; 8 — Tl^+ ; 9 — Na^+ ;
10 — Li^+ ; 11 — Ag^+ ; 12 — Ba^{2+} ;
13 — Sr^{2+} ; 14 — Ca^{2+} ; 15 — Mn^{2+} ;
16 — Co^{2+} ; 17 — Ni^{2+} ;
18 — Cu^{2+} ; 19 — Cd^{2+} ; 20 — Hg^{2+} ;
21 — Fe^{2+} ; 22 — Zn^{2+} ;
23 — Be^{2+} .



но не учтены эффекты отталкивания в гидратной оболочке и дисперсионные эффекты. Весь метод построен на представлениях о том, что молекулы воды образуют тетраэдры, и поэтому проводить их цикл невозможно при других координационных числах.

Работа Фервея была посвящена доказательству того, что энергия гидратации катионов и анионов одного радиуса не одинакова. Фервей в своих расчетах исходит для всех одновалентных ионов из координационного числа 6. Он также не учел всех эффектов, которыми сопровождаются явления гидратации, хотя он впервые учел эффект взаимного отталкивания между ионами и молекулами воды при гидратации вследствие проникновения электронных оболочек.

§ 35. Вычисление энергии гидратации по Мищенко и Сухотину

Расчет К. П. Мищенко и А. М. Сухотина, в отличие от Бернала и Фаулера, не связан непосредственно с представлениями о квазикристаллической структуре воды. Действительно, кристаллическая структура воды или любого другого растворителя может существовать лишь вблизи температуры

его кристаллизации. Если же рассматривать растворитель в более широком интервале температур, то трудно говорить об его определенной структуре. Поэтому преимущество метода Мищенко и Сухотина состоит в том, что расчет энергии гидратации не зависит от представлений о структуре воды. При подсчете энергетических эффектов отдельных стадий, из которых состоит процесс гидратации, Мищенко и Сухотин, в отличие от Бернала, Фаулера и других исследователей, исходят из дипольной, а не трехпольной модели молекул воды. Они представили следующую схему процесса гидратации. Молекулы воды испаряются в вакуум. В вакууме происходит гидратация иона молекулами воды. Затем ион вместе со своей гидратной оболочкой из вакуума переносится в раствор. Это вызывает ряд дополнительных процессов, которые учитываются при расчете.

При подсчете энергии гидратации учитывается теплота переноса воды из жидкости в вакуум. Испарение воды сопровождается затратой теплоты испарения $L_{\text{исп}}$. Затем пары воды расширяются при постоянном давлении. При этом производится работа, равная RT . В вакууме происходит образование сольватированного иона. По Мищенко, энергия U взаимодействия жестких ионов и диполя равна:

$$U = - N_A n z e \mu / (r + r_B \pm \beta)^3$$

В этом уравнении обозначения те же, что и раньше.

В связи с принятием дипольной модели Мищенко и Сухотин вводят поправку $\beta = 0,025$ нм ($\beta = 0,25$ Å), связанную с асимметрией положения дипольного момента в молекуле воды. Дипольный момент молекулы воды расположен несимметрично. Из-за асимметрии расстояние между центром иона и центром противоположного заряда диполя различно для катиона и аниона. Для катиона оно больше на величину β , а для аниона меньше. Величину радиуса молекулы воды Мищенко и Сухотин, в отличие от Бернала и Фаулера, принимают равной 0,193 нм (1,93 Å), а не 0,138 нм (1,38 Å). Величина 0,193 нм (1,93 Å) получена расчетом, исходя из плотности воды при 25 °C.

Мищенко и Сухотин учитывают также наличие теплового движения молекул воды в сольватной оболочке, вводя в связи с этим эффективный дипольный момент $\bar{\mu}$. Его величина определяется выражением

$$\bar{\mu} = \mu [(e^a + e^{-a}) / (e^a - e^{-a}) - 1/a]$$

где

$$a = z e \mu / (r + r_B \pm \beta)^2 k T$$

Ориентация диполей воды вокруг иона сопровождается дальнейшим изменением энергии. Экзотермический эффект является только главным эффектом; кроме него происходят и другие эффекты. Одним из эффектов является поляризация молекулы воды вокруг иона; под влиянием электрического заряда изменяется дипольный момент воды. Чем больше заряд иона, тем больше это изменение.

Подсчет энергии поляризации $U_{\text{пол}}$ производится по уравнению

$$U_{\text{пол}} = - [\alpha_B e^2 / 2 (r + r_B \pm \beta)^4] N_A n$$

где α_B — коэффициент поляризации, характеризующий способность воды к поляризации $(r + r_B \pm \beta)$ — эффективный радиус иона; n — координационное число.

Остальные обозначения те же.

Следующий член $U_{\text{дисп}}$ зависит от действия дисперсионных сил, по Лондону, между ионом и молекулами воды. Он определяется выражением:

$$U_{\text{дисп}} = -3/4 [n\alpha_n\alpha_v / (r + r_v)^6] [J_n J_v / (J_n + J_v)]$$

из которого следует, что $U_{\text{дисп}}$ определяется поляризационной способностью молекул воды α_v и иона α_n потенциалами ионизации иона и молекулы воды J_n и J_v . Этот экзoeffект эквивалентен в выражении Бернала и Фаулера члену, учитывающему ван-дер-ваальсово взаимодействие внутри сольвата.

Эндотермический эффект $U_{\text{эн}}$, характеризующий взаимное отталкивание диполей, выражается так:

$$U_{\text{эн}} = N_A \mu^2 S / (r + r_v \pm \beta)^3$$

Множитель S зависит от координационного числа. Для $n = 4$ он равен 2,29, для $n = 6$ он равен 7,13, а для $n = 8$ он равен 14,74.

Эндотермический эффект отталкивания между ионами и диполем определяется выражением

$$U_{\text{отт}} = K / r_n^m$$

где $r_n = r + r_v$.

Величину $U_{\text{отт}}$ можно выразить также уравнением

$$U_{\text{отт}} = (2U + 4U_{\text{пол}} + 6U_{\text{дисп}}) / m$$

Расчеты Мищенко и Сухотина приводят к значению величины $m = 9 \div \div 13$.

Кратко можно записать, что величина $U_{\text{вз}}$ — энергия взаимодействия иона в вакууме с молекулами воды — определяется суммой следующих величин:

$$U_{\text{вз}} = U + U_{\text{пол}} + U_{\text{дисп}} + U_{\text{отт}} + U_{\text{эн}} \quad (\text{IV}, 50)$$

Кроме изменений энергий, сопровождающих образование сольватов в вакууме, следует учесть изменение энергии, связанное с переходом сольвата в жидкий растворитель.

Прежде всего наблюдается эффект поляризации растворителя вокруг иона. Этот эффект $U_{\text{п}}$ может быть учтен с помощью уравнения Борна

$$U_{\text{п}} = - [N_A z^2 e^2 / 2(r + 2r_v)] (1 - 1/\epsilon)$$

где $r + 2r_v$ — радиус сольватного комплекса.

Кроме того, имеет место еще один эффект $U_{\text{доп}}$ — изменение энергии при взаимодействии между молекулами воды слоя сольватного комплекса и окружающей водой. Это — сложный эффект, состоящий из трех слагаемых: электростатического взаимодействия диполей, взаимной поляризации диполей и дисперсионного взаимодействия между ними. Приближенно он определяется выражением

$$U_{\text{доп}} = -0,2 \cdot 2n$$

где n — координационное число.

Таким образом, Мищенко и Сухотин произвели детальное рассмотрение всех энергетических эффектов, связанных с образованием гидратной оболочки у ионов. Главным эффектом является эффект U .

Полное изменение химической энергии гидратации ионов определяется суммой всех эффектов:

$$\Delta U_c = nl + U + U_{\text{пол}} + U_{\text{дисп}} + U_{\text{эн}} + U_{\text{отт}} + U_{\text{п}} + U_{\text{доп}} \quad (\text{IV}, 51)$$

В этом выражении эффекты $U_{\text{пол}}$, nl и $U_{\text{отт}}$ взаимно компенсируются, эффект U составляет более 50%, $U_{\text{п}}$ — более 30%, остальные эффекты составляют от 1 до 10% величины общей энергии. Мищенко получил довольно хорошее согласие расчетных величин с экспериментальными (до 9—10%), т. е. данными о теплотах гидратации, полученными из опытов Берналом и Фаулером, Эли и Эвансом.

В табл. 16 приведены значения отдельных членов в уравнении Мищенко.

Таблица 16. Отдельные составляющие химической энергии сольватации ионов щелочных металлов и галогенов [в Дж/моль · 10³ (в ккал/моль)], вычисленные Мищенко и Сухотиным *

Ион	U	$U_{\text{пол}}$	nl	$U_{\text{дисп}}$	$U_{\text{эн}}$	$U_{\text{п}}$	$U_{\text{доп}}$	$U_{\text{отт}}$
Li ⁺	-246 (-59)	-288 (-69)	40	-2,08—(0,5)	12,5 (3)	-125,8(-30)	-16,7 (-4*)	33,4 (8)
Na ⁺	-309 (-74)	-300 (-72)	60	-4,18 (-1)	16,7 (4)	-146,1(-35)	-8,35 (-2)	37,6 (9)
K ⁺	-321 (-77)	-254 (-61)	80	-12,5 (-3)	16,7 (4)	-137,8(-33)	-12,5 (-3)	37,6 (9)
Rb ⁺	-296 (-71)	-213 (-51)	80	-16,7 (-4)	16,7 (4)	-133,6(-32)	-12,5 (-3)	29,2 (7)
Cs ⁺	-267 (-64)	-175 (-42)	80	-16,7 (-4)	12,5 (3)	-129,4(-31)	-12,5 (-3)	25,0 (6)
F ⁻	-334 (-80)	-346 (-83)	60	-4,18 (-1)	20,8 (5)	-137,8(-33)	-8,35 (-2)	41,8 (10)
Cl ⁻	-317 (-76)	-250 (-60)	80	-4,18 (-1)	16,7 (4)	-125,8(-30)	-12,5 (-3)	33,4 (8)
Br ⁻	-300 (-72)	-221 (-53)	80	-12,5 (-3)	16,7 (4)	-121,1(-29)	-12,5 (-3)	33,4 (8)
I ⁻	-263 (-63)	-175 (-42)	80	-8,36 (-2)	12,5 (3)	-116,9(-28)	-12,5 (-3)	25,0 (6)

* Здесь

U — энергия взаимодействия жестких ионов и диполя;

$U_{\text{пол}}$ — энергия поляризации;

$U_{\text{дисп}}$ — энергия, определяющаяся дисперсионными силами взаимодействия между ионами и молекулами воды;

$U_{\text{эн}}$ — эндоэффект;

$U_{\text{п}}$ — энергия поляризации растворителя вокруг иона;

$U_{\text{доп}}$ — изменение энергии при [взаимодействии между молекулами слоя сольватного комплекса и окружающей водой];

$U_{\text{отт}}$ — энергия отталкивания между ионами и диполем.

Методом Мищенко и Сухотина можно проводить расчет теплот сольватации отдельных ионов в неводных растворах при выборе соответствующих значений β .

Конуэй и Бокрис, рассматривая структурные теории гидратации ионов, пришли к заключению, что их недостатком является отсутствие различия между значениями теплот и энергий гидратации. Это приводит к большим расхождениям в рассчитанных и экспериментальных данных. Они указывают также, что невозможно сделать обоснованный выбор между моделями, положенными в основу расчетов, поскольку не существует независимого метода деления теплот гидратации солей на теплоты гидратации, соответствующие отдельным ионам.

Вероятно, наиболее надежным методом является метод расчета Мищенко и Сухотина, поскольку он дает результаты, наиболее близко совпадающие с экспериментальными данными.

Близость химических энергий сольватации ионов в различных растворителях (в пределах 1—2%) говорит о том, что энергия сольватации ионов в малой степени зависит от строения молекул и структуры растворителей и определяется более общим механизмом сольватации, чем тот, который положен сейчас в основу подсчетов энергий гидратации ионов.

Приведенные выше обстоятельства, оптические проявления сольватации, изложенные в следующем параграфе, представления об образовании при сольватации у катионов дополнительного восьмиелектронного слоя, развитые А. Ф. Капустинским, и ряд других фактов приводят к заключению о недостаточности электростатической схемы процесса сольватации ионов и основанных на этой схеме расчетов.

Первичную сольватацию ионов следует рассматривать как процесс комплексообразования. Взаимодействие ионов с молекулами происходит за счет образования молекулярных орбит. В гидратах донорами электронов являются атомы кислорода молекул воды, имеющие свободные неподеленные пары электронов в состоянии $n = 2$ (n — главное квантовое число). Акцепторами электронов являются элементарные ионы, представляющие вакантные орбиты. За вакантные орбиты нужно принять свободные орбиты ионов, ближайшие по энергии к заполненным. Исходя из энергетической равноценности связей в сольватах, следует допустить гибридизацию вакантных орбит. Число вакантных орбит указывает на число сольватации.

Энергии гидратации ионов, имеющих вакантные орбиты с одинаковыми уровнями, близки между собой. Так, теплоты гидратации изоэлектронных ионов Sr^+ и I^- равны $279,8 \cdot 10^3$ Дж/моль (67 ккал/моль), Rb и Br^- 313×10^3 Дж/моль (75 и 76 ккал/моль), K^+ и Cl^- 81 и $350,8 \cdot 10^3$ Дж/моль (84 ккал/моль), близка к ним и теплота гидратации изоэлектронного иона SH^- $342,4 \cdot 10^3$ Дж/моль (—82 ккал/моль).

Экспериментальные данные показывают, что энергии сольватации ионов (катионов и анионов), имеющих одинаковые вакантные орбиты, близки не только в одном растворителе, но и в разных растворителях, если молекулы этих растворителей содержат атомы, являющиеся донорами электронов, находящихся на одинаковых энергетических уровнях. Так, энергии сольватации одних и тех же ионов в кислород- и азотсодержащих растворителях близки, поскольку кислород и азот являются донорами электронов, находящихся на уровне $n = 2$.

Небольшие различия в энергии сольватации изоэлектронных ионов в различных растворителях являются результатом различий в энергии вторичной сольватации. Этот процесс представляет ион-дипольное взаимодействие, и его энергия зависит от заряда и размеров иона, дипольного момента молекул растворителя и его диэлектрической проницаемости.

Энергия сольватации протона зависит прежде всего от сродства протона к молекулам растворителя. Эта энергия может быть рассчитана квантовомеханическим путем, методом объединенного атома. Суммарная энергия сольватации протона представляет сумму энергии сродства (энергии образования ионов лиония), первичной и вторичной энергий сольватации ионов лиония.

§ 36. Оптические проявления сольватации и гидратации ионов

Сведения о характере явления сольватации ионов в растворах можно получить на основании оптических исследований этого процесса. Однако в большинстве случаев оптические исследования ионов в растворах проводились с целью изучения равновесий, в которых участвуют ионы, а не с целью выяснения природы сольватации ионов. К этому следует добавить, что оптические исследования процесса сольватации типичных ионов, для которых хорошо известны числа и энергии сольватации, трудно осуществить, так как они поглощают свет в далекой ультрафиолетовой области, где большинство растворителей уже не прозрачно.

Спектры поглощения катионов и растворитель

В табл. 17 сопоставлены данные о спектрах поглощения ионов в вакууме и в растворах.

Таблица 17. Длины волн, соответствующие максимуму поглощения света катионами и гидратированном $\lambda_{\text{гидр}}$ и свободном $\lambda_{\text{газ}}$ состоянии (для сравнения с ионизационными потенциалами приведена энергия, соответствующая длине волны, выраженная в эВ)

Катион	Строение внешней оболочки	$\lambda_{\text{гидр}}$, ммкм	$E_{\text{гидр}}$, эВ	$\lambda_{\text{газ}}$, ммкм	$E_{\text{газ}}$, эВ	Ионизационный потенциал, В
Cu ⁺	3d ¹⁰	235	5,26	170,0	8,20	20,5
Ag ⁺	4d ¹⁰	210,5	5,86	124,7	9,90	22,5
		193	6,40	—	—	—
Cd ²⁺	4d ¹⁰	<180	>6,86	74,7	16,5	35,0
Hg ²⁺	5d ¹⁰	180	6,86	84,3	14,7	36,0
Tl ⁺	5d ¹⁰ 6s ²	214	5,77	190,9	6,46	20,0
Pb ²⁺	5d ¹⁰ 6s ²	208,5	5,92	155,3	7,9	32,0

Из данных табл. 17 видно значительное смещение максимума в спектрах поглощения гидратированных ионов по сравнению с газообразными в сторону больших длин волн.

Кроме смещения максимума влияние растворителя сказывается также в изменении характера самого спектра. Из рис. 45, характеризующего влияние растворителя на спектры поглощения атомов ртути, следует значительное изменение, расщепление и искажение спектра под влиянием растворителей. Это расщепление и смещение полосы в спектре, почти незаметное в гексане, увеличивается при переходе к растворителям с более полярными молекулами — к метиловому спирту и воде. Причиной смещения и расщепления спектра является образование соединения между атомом ртути и молекулами растворителя.

Еще большее смещение и расщепление спектра поглощения наблюдается для атомов щелочных металлов в расплавах солей того же металла, что

является результатом влияния еще более сильных полей таких полярных жидкостей, как расплавленные соли металлов.

Значительное смещение максимумов в спектрах поглощения при переходе ионов из вакуума в раствор не может быть приписано простому возмущающему действию молекул воды на электронную оболочку. Вероятно, сильно деформирующий катион образует вместе с молекулами воды новую электронную систему с собственным уровнем энергии, резко отличным от уровня энергии невозмущенного катиона. На образование новой, однообразно построенной электронной системы указывает то обстоятельство, что положение максимума поглощения в спектре гидратированных катионов примерно одинаково и лежит между энергиями 5,2 и 6,9 эВ даже в тех случаях, когда ионизационные потенциалы металлов отличаются на 10 В. Обращает на себя также внимание отсутствие параллелизма между теплотой гидратации и величиной смещения максимумов в спектрах.

Смещение максимумов в длинноволновую область указывает не только на сильное взаимодействие ионов с молекулами растворителей в невозбужденном состоянии, но и на еще более сильное взаимодействие в возбужденном состоянии. Наряду с этим могут быть случаи, когда величина изменения обоих уровней будет примерно одинаковой, тогда полосы поглощения такого катиона в газообразном и растворенном состоянии будут совпадать; такие соотношения наблюдаются для ионов хрома.

Элементарный процесс, происходящий в гидратированных и других комплексных катионах при поглощении света, состоит в переходе образовавшейся общей электронной системы на возбужденный уровень.

Малое смещение спектров поглощения катионов указывает только на то, что энергия гидратации иона в нормальном и возбужденном состояниях одна и та же. Большое различие в частотах указывает на значительное различие в энергии гидратации в этих состояниях.

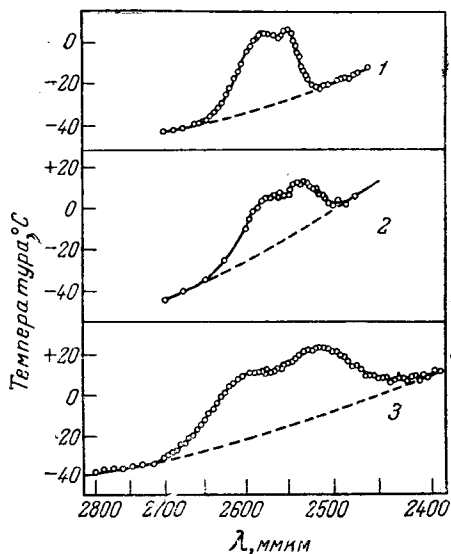


Рис. 45. Спектр поглощения растворенных атомов рутеи:

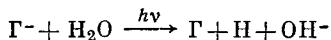
1 — в гептане; 2 — в метиловом спирте; 3 — в воде.

Спектры поглощения анионов и растворитель

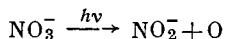
Спектры поглощения большинства ионов галогенов в воде могут быть получены без всяких помех.

В растворах спектры поглощения этих ионов смещены на 30 мкм в коротковолновую область.

Полингом было выдвинуто предположение, согласно которому фотореакцию можно представить следующим образом:



Фотореакция, определяющая спектры поглощения NO_3^- , иная:



Реакция с выделением кислорода протекает и для других кислородсодержащих кислот.

Положение максимума поглощения, например, иона иода смещается под влиянием растворителя следующим образом:

Растворитель	CH ₃ CN	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
μ	3,1	1,8	1,7	1,7	1,7
$\lambda_{\text{макс}}$, ммкм	244,1	226,2	219,1	217,0	215,5

Из этих данных следует, что максимум поглощения смещается тем больше в коротковолновую область, чем больше дипольный момент растворителя μ . В отличие от ионов атомы галогенов, входящие в состав молекул, почти не смещают спектра. Например, в молекулах CdI_2 имеют место следующие соотношения:

Растворитель	CH ₃ OH	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
μ	1,7	3,1	1,7	1,7
$\lambda_{\text{макс}}$, ммкм	238,8	240,5	241,8	242,1

Таким образом, существует определенная связь между электронной оболочкой ионов и сольватирующими молекулами. У ионов в растворах образуется единая электронная система сольватированного иона.

Рефракция газообразных и растворенных ионов

Опытных данных о свойствах ионов щелочных металлов почти нет. Исключение составляют рефрактометрические данные.

В табл. 18, составленной А. И. Бродским на основании данных Фаянса и его школы, сопоставлены величины рефракции ионов в газообразном состоянии и в растворах. В ней приведены рефракции ионов в растворе при бесконечном разбавлении, когда исключен эффект их взаимного влияния. Из данных табл. 18 следует сравнительно малая величина изменения рефракции ионов под влиянием растворителя. Нужно, однако, сказать, что величина изменения рефракции под влиянием растворителя для ионов щелочных металлов того же порядка, что и изменение ее под влиянием образования кристаллической решетки соли.

Работами школы Фаянса установлено, что в разбавленных растворах изменение рефракции является следствием следующих факторов: 1) влияния катионов на воду, проявляющегося в уменьшении рефракции; 2) влияния анионов на воду, проявляющегося в увеличении рефракции; 3) взаимного влияния катионов и анионов, выражающегося в деформации электронных оболочек. Этот последний эффект изменяется с изменением концентрации раствора.

Таблица 18. Ректификация свободных газообразных ($R_{\text{газ}}$) и растворенных (R_0) ионов (D -линия натрия при 25 °C)

Ионы	$R_{\text{газ}}$	R_0	$R_{\text{газ}} - R_0$	Ионы	$R_{\text{газ}}$	R_0	$R_{\text{газ}} - R_0$
H ⁺	0,00	—0,67	0,67	Sr ²⁺	2,24	1,70	0,54
Li ⁺	0,20	—0,33	0,53	Ba ²⁺	4,28	4,35	—0,07
Na ⁺	0,50	0,20	0,30	Al ³⁺	0,17	—2,53	2,70
K ⁺	2,23	2,26	—0,03	La ³⁺	3,30	1,39	1,9
Rb ⁺	3,58	3,61	—0,03	F [—]	(2,50)	2,61	—0,11
Cs ⁺	6,24	6,30	—0,06	Cl [—]	9,00	9,07	—0,07
NH ₄ ⁺	4,13	4,31	—0,18	Br [—]	12,67	12,67	0,00
Be ²⁺	(0,1)	—	—	I [—]	19,24	19,21	0,03
Mg ²⁺	0,28	—1,57	1,85	ClO ₄ [—]	13,32	13,25	0,07
Ca ²⁺	1,33	0,68	0,65	NO ₃ [—]	—	10,90	—
				SO ₄ ^{2—}	14,63	14,84	—0,21

§ 37. Изменение энергии ионов при переходе из среды в среду

Химическая энергия сольватации и свойства растворов электролитов

Величины энергии сольватации ионов, рассмотренные в предыдущих параграфах, как и величины энергии сольватации молекул, которые будут рассмотрены в следующей главе, имеют большое значение в теории растворов, так как ими определяются многие их свойства. Данные о химической энергии сольватации вместе с данными об энергии кристаллической решетки соли определяют такое важное свойство электролитов, как растворимость. Химические энергии сольватации ионов и молекул электролита вместе с данными о сродстве ионов диссоциирующих веществ определяют положение равновесия между ионами и молекулами электролита, т. е. константу их диссоциации. Химическая энергия сольватации ионов в значительной степени определяет электродвижущую силу химических элементов. Наконец, химическая энергия сольватации протонов определяет абсолютную кислотность растворов.

Однако величины химической энергии сольватации (изменения изобарного потенциала) систематически исследованы только для водных растворов. Значительно меньше данных для неводных растворов. Имеются только некоторые разрозненные экспериментальные данные о теплотах сольватации в метиловом и в этиловом спиртах, ацетоне и в некоторых других растворителях, а также рассчитанные величины энергии сольватации для ряда неводных растворителей.

К этому следует добавить, что величины энергии гидратации ионов недостаточно точны даже для суммарных энергий ионов соли. Это является следствием недостаточной надежности данных, применяемых для подсчета по циклу Габера — Борна, и недостаточной точности данных об энтропии гидратации ионов соли. Величины энергий сольватации отдельных ионов

еще менее точны вследствие недостаточной надежности приемов деления суммарной энергии сольватации на величины энергий сольватации отдельных ионов.

Растворимость, константы диссоциации и другие свойства электролитов рассчитываются по разности между очень большими и близкими величинами энергий кристаллической решетки или сродства протона в вакууме и химической энергии сольватации ионов, поэтому ошибки в определении этих величин сильно сказываются на конечных результатах. Так, ошибка в 1% при определении химической энергии сольватации приводит к различию на один порядок в величине констант диссоциации. В связи с этим данные о величинах химической энергии сольватации могут быть использованы только для решения вопроса о направлении процесса, например для решения вопроса о том, в каком направлении влияет растворитель на растворимость электролитов, но они мало пригодны для численной характеристики влияния растворителей на свойства электролитов, на их растворимость, силу и т. д.

Изменение свойств одного и того же электролита под влиянием растворителей определяется разностью в химических энергиях сольватации ионов и молекул. Растворимость вещества, находящегося только в виде ионов в разных растворителях, определяется разностью химических энергий сольватации ионов. Изменение растворимости неэлектролитов определяется разностью в энергиях растворения молекул. Наконец, растворимость слабого электролита при переходе от одного растворителя к другому зависит от разности в химических энергиях сольватации ионов и разности энергий сольватации молекул. Различие силы электролитов определяется разностью в химических энергиях сольватации ионов и соответственно молекул. Изменение э. д. с. определяется изменением химической энергии сольватации ионов.

Таким образом, открывается путь оценки изменения свойств электролитов под влиянием растворителей по разности химических энергий сольватации ионов и молекул в различных растворителях. Однако этот путь не всегда может быть использован, так как известно мало данных о химических энергиях сольватации в неводных растворах. Следует заметить, что даже в тех случаях, когда они известны, их применение затруднено тем, что и в этом случае определение изменения свойств производилось бы по разности между большими и близкими между собой величинами. Небольшие ошибки в определении энергии сольватации приводили бы к большим ошибкам в величинах свойств.

В связи со сказанным приобретает большое значение прямое определение ΔU_c , т. е. определение энергии (изменения изобарного потенциала) переноса ионов вещества и его молекул из одного растворителя в другой. Определение энергии переноса может быть произведено на основании измерения любого свойства растворенных электролитов: растворимости, давления пара, э. д. с. и т. д.

Коэффициенты активности γ_0

Для определения энергии переноса удобно пользоваться едиными нулевыми коэффициентами активности γ_0 (см. гл. II), величина которых определяется работой переноса вещества из бесконечно разбавленного раствора в любом неводном растворителе в бесконечно разбавленный раствор ионов в стандартном растворителе ($E_{\text{пер}}$). В качестве такого стандартного раство-

рителя обычно выбирают воду. Таким образом, величина γ_0 передается уравнением $\gamma_0 = E_{\text{пер}}/eRT$. Выбор водного раствора в качестве стандартного определяется тем, что свойства электролитов в водных растворах хорошо изучены; недостаток водного стандарта состоит в том, что водные растворы не являются идеальными.

Величина $E_{\text{пер}}$ равна разности химических энергий сольватации в воде и в неводном растворе, откуда

$$\lg \gamma_{0\text{иона электролита}} = E_{\text{пер}}/2,3RT = (U_{\text{св}} - U_{\text{снв}})/2,3RT = \Delta U_{\text{с}}/2,3RT \quad (\text{IV}, 52)$$

Соотношение в знаках определяется тем, что $U_{\text{с}}$ представляет работу переноса ионов из вакуума в данную среду.

В связи с недостаточной надежностью приемов разделения химической энергии сольватации ионов соли между отдельными ионами надежнее пользоваться средними коэффициентами активности:

$$\gamma_0 = (\gamma_{0+}^{\nu+} \cdot \gamma_{0-}^{\nu-})^{1/\nu}$$

для которых справедливо

$$\lg \gamma_0 = (\sum U_{\text{св}} - \sum U_{\text{снв}})/2,3\nu RT \quad (\text{IV}, 53)$$

где

$$\sum U_{\text{с}} = \nu_+ U_{\text{с}+} + \nu_- U_{\text{с}-}$$

Так как в бесконечно разбавленных растворах взаимодействие между ионами ничтожно, $\lg \gamma_0$ ионов являются аддитивными. Поэтому можно определить величины $\lg \gamma_0$ ионов слабых электролитов, для которых их нельзя найти непосредственно. Например, коэффициенты активности ионов слабой кислоты НА могут быть найдены по уравнению (II, 110).

Выражение для $\lg \gamma_0$, ионов можно найти, исходя из выражений для химических энергий сольватации. Согласно Берналу и Фаулеру, Мищенко и Сухотину, в основном величина $U_{\text{с}}$ определяется выражением

$$U_{\text{с}} = (z^2 e^2 N_A / 2r_{\text{и}}) (1 - 1/\epsilon) + U_{\text{сол}} \quad (\text{IV}, 54)$$

Первый член в этом уравнении представляет энергию переноса сольватированных ионов с радиусом $r_{\text{и}}$ из вакуума в среду M с диэлектрической проницаемостью ϵ по Борну. Величина $U_{\text{сол}}$ представляет суммарную энергию взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя. Величина $U_{\text{сол}}$ в первую очередь определяется выражением

$$U_{\text{сол}} = n (ze\mu / r_{\text{и}}^2) N_A$$

где n — число молекул растворителя, сольватирующих ион; $r_{\text{и}}$ — радиус сольватированного иона; μ — дипольный момент молекул растворителя.

Подставляя значение $U_{\text{сол}}$ в уравнение (IV, 54), получим:

$$U_{\text{с}} \approx (z^2 e^2 N_A / 2r_{\text{и}}) (1 - 1/\epsilon) + n (ze\mu / r_{\text{и}}^2) N_A \quad (\text{IV}, 55)$$

Подставляя значения $U_{\text{св}}$ и $U_{\text{снв}}$ из уравнения (IV, 54) в уравнение (IV, 52), получим выражение для коэффициентов активности отдельного иона:

$$\lg \gamma_{0\text{иона}} = (z^2 e^2 N_A / 2,3 \cdot 2RT r_{\text{и}}) (1/\epsilon_{\text{нв}} - 1/\epsilon_{\text{в}}) + (\Delta U_{\text{сол}} / 2,3RT) \quad (\text{IV}, 56)$$

где

$$\Delta U_{\text{сол}} = U_{\text{сол}_B} - U_{\text{сол}_H}$$

Соответственно для среднего коэффициента активности ионов соли получим выражение

$$\lg \gamma_{\text{ионов}} = (e^2 N_A / 2,3 \cdot 2RT) \cdot (1/\nu) \sum (z_i^2 / r_i) (1/\epsilon_{HB} - 1/\epsilon_B) + (1/\nu) (\Sigma \Delta U_{\text{сол}} / 2,3RT) \quad (\text{IV}, 57)$$

Коэффициенты активности γ_0 и γ_0^∞

Можно пользоваться и другими приемами стандартизации единых коэффициентов активности.

Величины химической энергии сольватации U_c можно тоже рассматривать как работу переноса ионов из стандартной среды — вакуума в данную неводную среду. Это позволяет ввести шкалу коэффициентов активности γ_0 , отнесенных к вакууму как к стандартному состоянию. Логарифм этой величины определяется так:

$$\lg \gamma_0^* = -U_c / 2,3RT \quad (\text{IV}, 58)$$

Знак минус при U_c обусловлен тем, что величина U_c представляет собой работу переноса не из произвольного состояния в стандартное, а из стандартного состояния в произвольное, из вакуума в неводную среду.

Подставив U_c (IV, 54) в уравнение (IV, 58), получим:

$$\lg \gamma_0' = -(z^2 e^2 N_A / 2 \cdot 2,3RT r_i) (1 - 1/\epsilon) - (U_{\text{сол}} / 2,3RT) \quad (\text{IV}, 58a)$$

Это — сокращенная запись выражения для единого нулевого коэффициента активности γ_0' .

Пользуясь данными об энергии гидратации, можно определить $\lg \gamma_0'$ отдельных ионов. Однако, где это только возможно, следует обойтись без произвольного деления.

Для средних коэффициентов активности электролита $\lg \gamma_0'$ определяется выражением:

$$\lg \gamma_{\text{ионов}}' = -(e^2 N_A / 2,3 \cdot 2RT) (1/\nu) \sum (z_i^2 / r_i) (1 - 1/\epsilon) - (\Sigma U_{\text{сол}} / 2,3\nu RT) \quad (\text{IV}, 59)$$

Коэффициенты активности вещества, отнесенные к вакууму, представляют строгую характеристику энергии вещества в растворе. Они могут быть определены экспериментально, если известна энергия растворения вещества в данном растворителе.

Бренстед предложил в качестве стандарта выбрать среду с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью и рассматривать энергию переноса ионов не из воды в данную среду, а из среды с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью в данную среду. Стандартизованный таким образом коэффициент активности γ_0 отмечается верхним индексом $\infty(\gamma_0^\infty)$ и определяется разностью логарифмов коэффициентов активности $\lg \gamma_0$ в данной среде и в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью:

$$\lg \gamma_0^\infty = (e^2 z^2 N_A / 2 \cdot 2,3RT r_i) (1/\epsilon - 1/\epsilon_\infty) - (\Delta U_{\text{сол}} / 2,3RT)$$

Но в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью величина $1/\epsilon_\infty$ равна нулю, и уравнение приобретает такой вид:

$$\lg \gamma_0^\infty = (e^2 z^2 N_A / 4,6 RT r_h) (1/\epsilon) - (\Delta U_{\text{сол}} / 2,3 RT) \quad (\text{IV}, 60)$$

где $\Delta U_{\text{сол}}$ — разница в энергии ион-дипольного взаимодействия в данной неводной среде и в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью.

Почему возникла такая, на первый взгляд, неестественная стандартизация? Бренстед не учитывал члена $\sum U_{\text{сол}}$. Если этим членом пренебречь, то такая стандартизация становится совершенно естественной, так как $\lg \gamma_0^\infty$ является только функцией диэлектрической проницаемости. Если диэлектрическая проницаемость данной среды равна бесконечности, то величина обращается в нуль, и коэффициент активности становится равным единице, т. е. принимается, что коэффициент активности ионов в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью равен единице.

Однако такие приемы стандартизации не дают возможности практически оценить изменение энергии ионов при переносе их из одной среды в другую. Сложность заключается в том, что невозможно осуществить стандартные условия. В самом деле, нельзя экспериментально создать условия существования иона в вакууме или создать среду с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью. Поэтому для практической шкалы коэффициентов активности следует выбирать такое стандартное состояние, которое реально может быть осуществлено, т. е. следует сравнивать энергию иона в различных средах по отношению к состоянию ионов в одной реально существующей среде. В качестве такой среды, совершенно естественно, выбирают воду.

Таким образом, при использовании теории сольватации ионов, выведены уравнения зависимости $\lg \gamma_0$ и $\lg \gamma_0$ от свойств среды. С помощью этих выражений для $\lg \gamma_0$ можно в свою очередь вывести теоретически уравнения зависимости любых свойств электролитов от растворителя (растворимость, константа диссоциации, электродвижущая сила и т. д.), подобно тому, как с помощью выражения для зависимости коэффициента активности γ^* от концентрации, выведенного на основании теории Дебая — Хюккеля, можно вывести выражения для зависимости любых свойств электролитов от концентрации.

Зависимость $\lg \gamma_0$ ионов солей от свойств растворителя

Величины $\lg \gamma_0$, отнесенные к воде как стандарту, могут быть измерены экспериментально, так как можно осуществить оба состояния реально.

Есть три метода определения коэффициентов активности γ_0 : метод, основанный на измерении электродвижущих сил цепей без переноса бесконечно разбавленных растворов в различных растворителях; метод, основанный на определении различия давления пара растворенного электролита; метод, основанный на определении растворимости в различных растворителях (см. гл. I). В настоящее время еще мало данных о величинах E_0 нормальных потенциалов цепей в неводных растворах. В работах автора совместно с Е. Ф. Ивановой были измерены электродвижущие силы ряда цепей, содержащих галоидные соли щелочных металлов в спиртах. Было показано, что величины $\lg \gamma_0$ исследованных солей линейно зависят от $1/\epsilon$ (рис. 46). Этот результат кажется до некоторой степени неожиданным, так как теоретически выведенное уравнение (IV, 60) состоит из двучлена, первый член которого

является функцией $1/\epsilon$ растворителя ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ — величина постоянная) и $r_{\text{и}}$. Величина $r_{\text{и}}$ определяет различие в угле наклона прямой: чем $r_{\text{и}}$ больше, тем угол наклона меньше. Второй член $\Delta \sum U_{\text{сол}}/2,3 RT$ показывает различие в энергии взаимодействия иона с дипольными молекулами растворителей. Величина $U_{\text{сол}}$ определяется главным образом величиной $n [ze\mu/(r + r_{\text{в}})^2]$. Но в это выражение диэлектрическая проницаемость не входит совсем. Можно предположить, что линейная зависимость объясняется тем, что величина разности $U_{\text{сол}}$ для двух растворителей равна нулю. Это предположение легко может быть обосновано, так как дипольные моменты μ у воды и спиртов близки между собой.

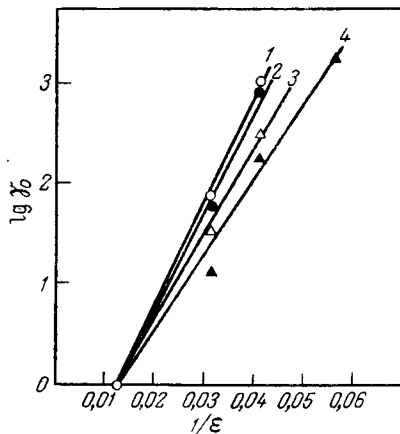


Рис. 46. Зависимость логарифма коэффициента активности ионов солей от диэлектрической проницаемости спиртов:

1 — KVЧ; 2 — NaCl; 3 — NaBr; 4 — NaI.

Рассчитанный на основании этого предположения радиус $r_{\text{и}}$ оказался равным 0,1—0,05 нм, что не соответствует всем другим экспериментальным данным. К этому нужно добавить, что наклон кривой, $\lg \gamma_0 - f(1/\epsilon)$, как показывают данные, полученные из растворимости, очень сильно зависит от природы растворителей. Это приводит к предположению, что величина $\Delta \sum U_{\text{сол}}$ не равна нулю, а является функцией диэлектрической проницаемости.

Можно предположить, как это было сделано Фуоссом и Краусом при подсчете энергии образования ионных тройников, что взаимодействие иона с диполем зависит от диэлектрической проницаемости среды:

$$U_{\text{сол}} = (ze\mu N_A / r_{\text{и}}^2 \epsilon) n \quad (IV.61)$$

Как следует из данных Окерлофа, линейная зависимость величин $\lg \gamma_0$ солей от $1/\epsilon$ имеет место и для галогенидов щелочных металлов в смесях метилового спирта с водой, содержащих до 90% метилового спирта. При дальнейшем увеличении содержания спирта для ряда солей наблюдаются отклонения от линейной зависимости, что связано с эффектом пересольватации ионов — заменой гидратной оболочки на сольватную, происходящей при большом содержании спирта.

Величины $\lg \gamma_0$ галогенидов щелочных металлов в метиловом спирте примерно равны 1,5—2,0, в этиловом — 2,0—3,0, в бутиловом — больше 3,0. Пересчет на энергию дает соответственно (2—4 ккал/моль) $12,4 \div 24,8 \cdot 10^3$ Дж/моль и (4—6 ккал/моль) $25,8 \cdot 10^3$ Дж/моль солей. Такой порядок величин $\lg \gamma_0$ является следствием близости энергии гидратации и сольватации ионов солей.

§ 38. Зависимость растворимости солей от свойств растворителей

Приложим полученные нами в предыдущем параграфе выражения величин $\lg \gamma_0$ для нахождения зависимости растворимости солей от свойств растворителей.

В гл. I было выведено уравнение, позволяющее определить $\lg \gamma_0$ из растворимости:

$$\lg \gamma_0 = \lg (a_{(B)}/a_{(H_2O)}) - \lg (\gamma^* m_{(B)}/\gamma^* m_{(H_2O)})$$

где $m_{(B)}$ и $m_{(H_2O)}$ — моляльности насыщенных растворов в воде и неводном растворителе соответственно.

Рассмотрим растворимость малорастворимых солей. Для растворов этих солей величины концентрационных коэффициентов активности γ^* близки к единице. Для хлористого серебра, растворимость которого в воде равна 10^{-5} м, коэффициент γ^* , рассчитанный по Дебаю, будет равен 0,98—0,96. В спиртах с меньшей диэлектрической проницаемостью коэффициенты активности сильнее зависят от концентрации, но там и концентрация меньше. Если γ^* близки к единице, то отношение этих величин в водном и в неводном растворах еще ближе к единице; поэтому для малорастворимых солей уравнение (I, 107) можно записать так:

$$\lg \gamma_0 = \lg (s_{(B)}/s_{(H_2O)}) = \lg (m_{(B)}/m_{(H_2O)})$$

где $s_{(B)}$, $s_{(H_2O)}$ — растворимость в воде и в неводном растворителе соответственно.

Ввиду сказанного ранее логарифм отношения растворимостей солей в двух различных средах должен определяться выражением

$$\lg (s_{(B)}/s_{(H_2O)}) = (e^2 N_A / 4,6 RT) (1/\nu) \sum (z_n^2 / r_n) (1/\epsilon_{H_2O} - 1/\epsilon_B) + (\Delta \Sigma U_{\text{сол}} / 2,3 \nu RT) \quad (\text{IV}, 62)$$

Экспериментальные данные показывают, что в ряде растворителей одной природы $\lg \gamma_0$ является линейной функцией $1/\epsilon$. Это указывает на то, что не только первый член в уравнении (IV, 62), но и второй является функцией $1/\epsilon$.

В связи с этим уравнение (IV, 62) можно представить так:

$$\lg (s_{(B)}/s_{(H_2O)}) = \text{const} (1/\epsilon_{H_2O} - 1/\epsilon_B) + \text{const}' (1/\epsilon_B - 1/\epsilon_{H_2O})$$

Для нахождения величины $\lg s_{H_2O}$ уравнение (IV, 62) можно записать так:

$$\lg s_{(H_2O)} = [\lg s_{(B)} + (e^2 N_A / 4,6 RT \epsilon_B) (1/\nu) \sum (z_n^2 / r_{n(B)}) - \sum (U_{\text{сол}(B)} / 2,3 \nu RT)] + \\ + (\sum U_{\text{сол}(H_2O)} / 2,3 \nu RT) - (e^2 N_A / 4,6 RT \epsilon_{H_2O}) (1/\nu) \sum (z_n^2 / r_{n(H_2O)}) \quad (\text{IV}, 62a)$$

При переходе к этому выражению учтено, что $\Delta \Sigma U_{\text{сол}} = \Sigma U_{\text{сол}(B)} - \Sigma U_{\text{сол}(H_2O)}$.

Подставив $U_{\text{сол}}$ из уравнения (IV, 61) в уравнение (IV, 62a) и учтя, что выражение, взятое в скобки в уравнении (IV, 62a), является величиной постоянной, получим:

$$\lg s_{H_2O} = \text{const} + (e \mu N_A / 2,3 \epsilon_{H_2O} RT) (1/\nu) \sum (n_n z_n / r_n^2) - (e^2 N_A / 4,6 \epsilon_{H_2O} RT) (1/\nu) \sum (z_n^2 / r_n) \quad (\text{IV}, 62b)$$

Для одной и той же соли z_n величина постоянная. Как следует из правила Вальдена — Писаржевского, величина r_n — также примерно постоянная величина. Следовательно, уравнению (IV, 62b) можно придать вид:

$$\lg s_{H_2O} = \text{const} + (\beta' \mu - \beta) (1/\epsilon_{H_2O}) \quad (\text{IV}, 63)$$

или коротко:

$$\lg s_{\text{нв}} = \text{const} + (C/\epsilon) \quad (\text{IV}, 64)$$

Таким образом, согласно уравнению (IV, 63), можно ожидать, что растворимость солей, особенно плохо растворимых, будет линейной функцией $1/\epsilon$ растворителя. Из сопоставления постоянных β' и β

$$\beta' = (eN_A/2,3RT)(1/\nu) \sum (n_i z_i / r_i^2) \quad \text{и} \quad \beta = (e^2 N_A / 4,6RT)(1/\nu) \sum (z_i^2 / r_i)$$

следует, что величина β значительно больше величины β' . В связи с этим коэффициент $C = \beta'\mu - \beta$, как правило, имеет отрицательное значение, и растворимость падает с уменьшением диэлектрической проницаемости.

У растворителей с большим дипольным моментом отрицательное значение коэффициента $C = \beta'\mu - \beta$ будет меньшим, соответственно меньшим будет и наклон прямой.

Действительно, автором в работе совместно с В. С. Черным, Е. И. Вайлем, И. В. Красовским и В. В. Александровым было показано, что $\lg s_{\text{нв}}$ галогенидов солей серебра и перхлоратов щелочноземельных металлов линейно падает с ростом $1/\epsilon$.

С. А. Вознесенским и Р. С. Бактимировым была установлена такая же линейная зависимость растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 в смесях диоксана с водой от 100% воды до 100% диоксана. Такая же зависимость от $1/\epsilon$ получена для растворимости хлористого цезия в кетонах. В спиртах с высокой диэлектрической проницаемостью также наблюдается линейная зависимость $\lg s$ от $1/\epsilon$, но в средах с более низкими диэлектрическими проницаемостями происходит отклонение от линейной зависимости и наблюдается как бы некоторый нижний предел растворимости, когда диэлектрическая проницаемость растворителя достигает 15. Такая же зависимость в ряду спиртов имеет место и для других галогенидов щелочных металлов, по данным Ларсена и Хунда. Отклонения от линейности объясняются тем, что при низких диэлектрических проницаемостях растворителей у таких хорошо растворимых солей, как хлористый цезий, коэффициенты активности насыщенного раствора падают, что приводит к повышению растворимости. Это формальное объяснение. Сущность состоит в том, что в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью происходит ассоциация ионов цезия и хлора в молекулы или ионные молекулы, растворимость которых выше, чем свободных ионов. Как и AgCl , растворимость CsCl в спиртах имеет один характер, а в ке-

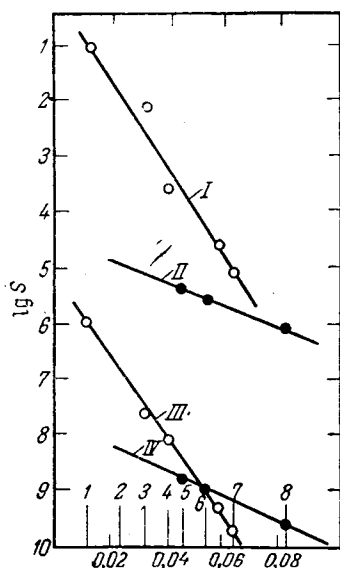


Рис. 47. Зависимость логарифма растворимости солей CsCl и AgCl от диэлектрической проницаемости спиртов и кетонов:

1 — вода; 2 — метиловый спирт; 3 — этиловый спирт; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — бутиловый спирт; 7 — амиловый спирт; 8 — метилпропилкетон; I — CsCl в спиртах; II — CsCl в кетонах; III — AgCl в спиртах; IV — AgCl в кетонах.

рых солей, как хлористый цезий, коэффициенты активности насыщенного раствора падают, что приводит к повышению растворимости. Это формальное объяснение. Сущность состоит в том, что в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью происходит ассоциация ионов цезия и хлора в молекулы или ионные молекулы, растворимость которых выше, чем свободных ионов. Как и AgCl , растворимость CsCl в спиртах имеет один характер, а в ке-

тонах — другой. Зависимость $\lg s$ от $1/\epsilon$ для кетонов отличается от зависимости для спиртов.

На рис. 47 приведены данные для растворимости AgCl и CsCl в спиртах и кетонах. Как следует из графиков, в ряду кетонов, у которых $\mu = 3,0$, падение растворимости значительно меньше, чем в ряду спиртов, у которых $\mu \approx 1,7$. В связи с различием коэффициентов ($\beta'\mu - \beta$) величины $\lg s_{\text{AgCl}}$ и $\lg s_{\text{CsCl}}$ в воде располагаются на прямой для спиртов и значительно отклоняются от прямой для кетонов. Наклоны прямых для AgCl и CsCl близки.

Особенности растворимости солей органических кислот

Оказалось, что для спиртов $\lg s$ и соответственно $\lg \gamma_0$ серебряных солей органических кислот также практически линейно зависят от $1/\epsilon$. Логарифмы растворимости уксуснокислого серебра падают с увеличением $1/\epsilon$, а логарифмы коэффициентов активности $\lg \gamma_0$ возрастают (см. Приложение 11).

Для маслянокислого серебра наблюдается также возрастание $\lg \gamma_0$ от $1/\epsilon$, но с меньшим углом наклона. Для $\lg \gamma_0$ валериановокислого серебра получается еще меньший угол наклона.

Измерение растворимости солей карбоновых кислот с большими радикалами показало, что для этих солей $\lg s$ почти не изменяется с ростом $1/\epsilon$, а растворимость солей кислот с еще большими радикалами, например пальмитиновой кислоты, повышается, а $\lg \gamma_0$ падает. На рис. 48 представлена зависимость $\lg \gamma_0$ от $1/\epsilon$ этих солей, отнесенных к метиловому спирту, как стандарту.

Влияние неполярного радикала на растворимость солей в неводных растворителях, подобно найденному Яцимирским эффекту утяжеления, состоящему в снижении растворимости солей органических кислот в воде с увеличением молекулярного веса радикала кислоты.

С изменением растворителя по-разному изменяется растворимость кислот, образующих соли. Чем менее полярен радикал, тем он сильнее взаимодействует с неводными растворителями. Это взаимодействие повышает и растворимость соответствующих солей.

Величина $\lg \gamma_0$ изменяется не только в связи с изменением способности растворителя взаимодействовать с ионами (изменение ϵ и μ), но и в связи с изменением способности растворителя взаимодействовать с неполярным радикалом. В выражении для $\lg \gamma_0$ следует учесть и это изменение в энергии.

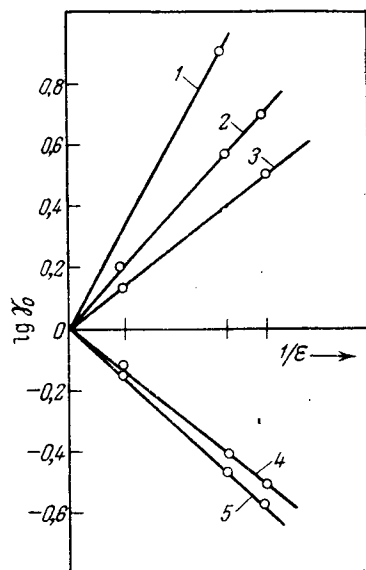


Рис. 48. Зависимость логарифма коэффициента активности серебряных солей органических кислот от диэлектрической проницаемости спиртов (в качестве стандартной среды выбран метиловый спирт):

1 — CH_3COOAg ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOAg}$;
3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOAg}$; 4 — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOAg}$;
5 — $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOAg}$.

Ион органической кислоты взаимодействует с растворителем как ион за счет заряда и как молекула за счет неполярного радикала.

В уравнении для зависимости $\lg \gamma_0$ и растворимости таких солей от свойств растворителя необходимо учитывать эту энергию $\sum U_{\text{неп}}$:

$$\lg \gamma_{0\text{ионов}} = (e^2 N_A / 4,6RT) (1/v) \sum (z_{\text{и}}^2 / r_{\text{и}}) (1/\epsilon_{\text{нв}} - 1/\epsilon_{\text{в}}) + \\ + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3vRT) + (\Delta \sum U_{\text{неп}} / 2,3vRT) \quad (\text{IV}, 65)$$

Так как энергия взаимодействия неполярных радикалов ионов с неполярными растворителями больше, чем с водой, величина $\Delta \sum U_{\text{неп}} = \sum U_{\text{непв}} - \sum U_{\text{непнв}}$ отрицательна, а абсолютная величина этого члена возрастает с уменьшением полярности растворителя. Все это приводит к уменьшению величины $\lg \gamma_0$ этих солей и к относительному увеличению их растворимости.

Линейная зависимость логарифма растворимости молекул кислот от $1/\epsilon$ свидетельствует о том, что в ряду растворителей одной природы величина энергии взаимодействия неполярного радикала аниона с растворителем, вероятно, также является линейной функцией от величины, обратной величине диэлектрической проницаемости. Этим объясняется то обстоятельство, что с увеличением радикала аниона соли линейная зависимость $\lg \gamma_{0\pm}$ от $1/\epsilon$ сохраняется в ряду растворителей одной природы. Величина радикала аниона сказывается только на изменении величины угла наклона и его знака.

Зависимость растворимости от радиусов ионов

Данные об энергии сольватации и об энергии гидратации ионов позволяют установить соотношение между растворимостью и способностью растворяемого вещества к гидратации или сольватации.

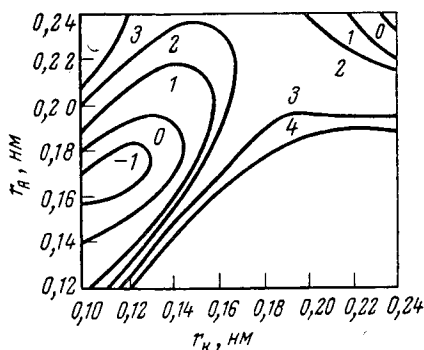


Рис. 49. Диаграмма: ионные радиусы — растворимости солей типа MeX (числа на кривых — значения $vRT \lg a$, ккал/моль).

Как следует из уравнения (IV,38), использованного Капустинским и Яцимирским, для того чтобы оценить растворимость вещества, нужны данные о теплоте растворения соли и об изменении энтропии при растворении. Если эти величины известны, можно качественно установить зависимость между растворимостью, теплотой и энтропией процесса. Яцимирский, используя найденную Капустинским зависимость энтропии ΔS и теплоты гидратации H_2 от ионного радиуса, подсчитал величину $(L_{\text{раст}} + T\gamma\Delta S_L)$ и построил кривые зависимости этой величины от радиусов ионов.

На ординате рис. 49 отложены радиусы анионов, по абсциссе — радиусы катионов. Линии соответствуют величинам $vRT \ln a = L_{\text{раст}} + T\gamma\Delta S_L$. Это гипсометрические линии. Области, лежащей ниже кривой 4 [$vRT \ln a = 16,7 \cdot 10^3$ Дж/моль (4 ккал/моль)], соответствует хорошая рас-

творимость, области, заключенной между кривыми 2 и 3, соответствует значительная растворимость, области между кривыми 1 и 2 соответствует малая растворимость и областям 1—0 и —1—0 соответствует плохая растворимость. Диаграмма относится к растворимости в воде.

Из диаграммы ясно, что соли с большими катионами и малыми анионами хорошо растворимы, соли с малыми катионами и большими анионами плохо растворимы. Конечно, это только очень приблизительная качественная картина растворимости.

Растворимость и обобщенные моменты по Семенченко и Шахпаронову

В. К. Семенченко и М. И. Шахпаронов установили, что растворимость вещества зависит от соотношения полярности растворенного вещества и растворителя. Растворимость будет максимальной в тех случаях, когда обобщенные моменты растворенного вещества и растворителя близки.

Обобщенный момент, по Семенченко, является отношением дипольного момента к объему молекулы данного вещества, т. е.

$$\mu_{об} = \mu / v \quad (IV, 66)$$

где v — объем молекулы данного вещества.

Диэлектрическая проницаемость растворителя в первом приближении является функцией величины обобщенного момента. Основываясь на этом, Семенченко предположил три случая зависимости растворимости от диэлектрической проницаемости растворителей: растворимость возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости, растворимость падает с увеличением диэлектрической проницаемости, и, наконец, самый интересный случай — растворимость проходит через максимум (рис. 50). Семенченко считает, что кривую, представленную на рис. 50, следует ожидать всегда и что первые два случая представляют неполную кривую. Полную кривую не всегда удастся построить из-за экспериментальных трудностей. Растворимость таких полярных веществ, как соли, увеличивается с увеличением диэлектрической проницаемости. Максимум не наблюдается потому, что нет растворителя с такой высокой диэлектрической проницаемостью, при которой кривая прошла бы через максимум. При растворении неполярного вещества наблюдалась обратная картина — чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем растворимость больше. Нужно предполагать, что при очень малой диэлектрической проницаемости кривая растворимости пройдет через максимум, но не всегда удастся подобрать такой неполярный растворитель. Тем не менее для некоторых веществ была найдена зависимость, проходящая через максимум.

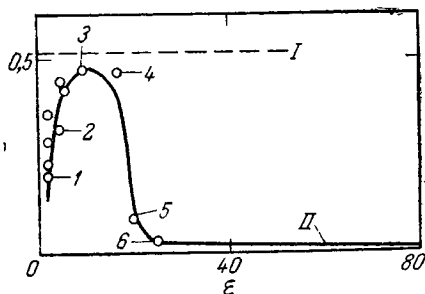


Рис. 50. Зависимость растворимостей *o*-нитрофенола при 15,5 °С по Семенченко от диэлектрической проницаемости растворителей:

I — идеальная; II — реальная; 1 — CS_2 ;
2 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; 4 — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$;
5 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 6 — CH_3OH .

Но такой сложный характер зависимости можно рассматривать и с другой точки зрения. Если вещество представляет собой соль, то увеличение растворимости с увеличением диэлектрической проницаемости вытекает из тех соображений, о которых мы говорили выше. Если вещество неполярное, то его растворимость будет падать с увеличением диэлектрической проницаемости. Это первые два типа кривых. Что касается тех примеров Семенченко, когда кривая растворимости проходит через максимум, то это чаще всего наблюдается для полярных веществ — солей, ионы которых содержат очень большие органические радикалы. Это — соли морфина и других алкалоидов; в воде они плохо растворимы; в неполярном растворителе также плохо растворимы, и их растворимость имеет максимум в области диэлектрических проницаемостей, равных 15—20.

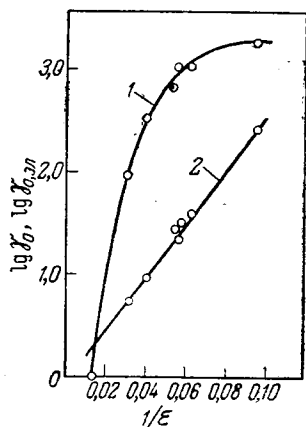
Такой характер зависимости можно объяснить тем, что здесь действуют две причины: энергия взаимодействия полярной части молекул или ионов уменьшается при переходе к средам с низкой диэлектрической проницаемостью, и за счет этого растворимость падает, а энергия взаимодействия неполярной части молекул или ионов увеличивается, за счет этого повышается растворимость вещества при переходе к растворителям с низкой диэлектрической проницаемостью. В связи с этим кривая растворимости проходит через максимум, который и наблюдали Семенченко и Шахпаронов.

В сущности, эти объяснения не противоречат друг другу, потому что при большом неполярном радикале обобщенный момент уменьшается, и кривая в соответствии с теорией Семенченко проходит через максимум.

§ 39. Изменение энергии ионов кислот при переходе их из одного растворителя в другой.

Теоретическая интерпретация коэффициентов активности γ_0 ионов кислот

Рассмотрим изменение энергии ионов кислот при переходе из одного растворителя в другой. Это изменение энергии также может быть выражено с помощью $\lg \gamma_0$. Величины $\lg \gamma_0$ равны разности химических потенциалов



ионов кислот в неводной среде и в воде, деленной на коэффициент $2,3 RT$. Если других изменений нет, то изменение химических потенциалов определяется изменением изобарного потенциала.

Экспериментальные данные о величинах $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ хлористого водорода во многих растворителях показывают, что зависимость величины $\lg \gamma_0$ от $1/\epsilon$, в отличие от солей, не остается линейной.

Рис. 51. Зависимость $\lg \gamma_0$ (1) и $\lg \gamma_{0эл}$ (2) от $1/\epsilon$ для HCl в спиртах.

В качестве примера на рис. 51 приведена зависимость величин $\lg \gamma_0$ и $\lg \gamma_{0_{\text{эл}}}$ от $1/\varepsilon$ для ионов HCl в спиртах.

В *Приложении 10* приведены экспериментальные данные о $\lg \gamma_0$ для различных спиртов.

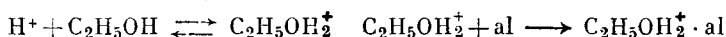
Энергия сольватации протона

В свое время автор объяснил нелинейную зависимость для кислот величин $\lg \gamma_0$ и E_0 от $1/\varepsilon$ особым характером взаимодействия протона с растворителями. Эти особенности заключаются в том, что сольватация протонов происходит в две стадии. В первой стадии образуется ион гидроксония $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$, а затем происходит его дальнейшая гидратация:



Первый процесс представляет собой химическую реакцию присоединения протона к молекуле воды. Это взаимодействие обязано некулоновским ковалентным силам и является обычной химической реакцией.

При взаимодействии протона со спиртом происходят такие процессы: вначале образуются ионы лиония, в данном случае ионы этоксония; при дальнейшем взаимодействии со спиртом они образуют сольватированные ионы:

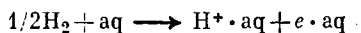


Количественный учет этих особенностей приводит к объяснению причин нелинейной зависимости между $\lg \gamma_0$ и $1/\varepsilon$.

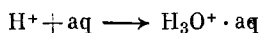
Охарактеризуем энергетику процесса гидратации протона. Имеющиеся для этого данные относятся, к сожалению, не к химическим энергиям этих процессов, а к теплотам. Тем не менее качественно они характеризуют и изменение изобарного потенциала этих процессов.

Теплота образования протона из элемента, т. е. теплота реакции $1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + e$ образования протона в вакууме очень велика. Яцимирский принимает ее равной $1524 \cdot 10^3$ Дж/моль (365 ккал/моль), Кондратьев — 1538×10^3 Дж/моль (367 ккал/моль). Это — огромная величина, так как обычные химические реакции имеют теплоту меньше $418 \cdot 10^3$ Дж/моль (100 ккал/моль). Следует заметить, что эта величина достаточно надежна, так как вычислена из спектральных данных.

Следующей важной величиной является теплота образования протона в водном растворе, т. е. теплота реакции:



она, по данным Яцимирского, равна $421,8 \cdot 10^3$ Дж/моль (101,0 ккал/моль), по данным Кондратьева $447 \cdot 10^3$ Дж/моль (107,5 ккал/моль). Из этих данных можно определить теплоту гидратации протона. Разность между теплотой образования протонов в вакууме и теплотой их образования в растворе представляет изменение энтальпии при переходе протона из вакуума в воду, т. е. теплоту реакции:



По Яцимирскому эта теплота равна $1102 \cdot 10^3$ Дж/моль (264 ккал/моль), по Кондратьеву — $1084 \cdot 10^3$ (259,6 ккал/моль), по Мищенко — $\Delta H = 1106 \cdot 10^3$ Дж/моль

(265 ккал/моль), по нашим данным $1077 \cdot 10^3$ Дж/моль (258 ккал/моль). Эта энергия является суммой энергий образования иона гидроксония и его дальнейшей сольватации. Она по крайней мере на $418 \cdot 10^3 - 626 \cdot 10^3$ Дж/моль ($100 - 150$ ккал/моль) больше энергии сольватации остальных катионов, которые обычно составляют $334 \cdot 10^3 - 542 \cdot 10^3$ Дж/моль ($80 - 130$ ккал/моль) для одновалентных ионов.

Теплоту присоединения протона к молекуле воды с образованием иона H_3O^+ в вакууме обычно называют «протонным сродством». Протонное сродство молекул воды $\Pi_{\text{H}_2\text{O}}$ — изменение энтальпии реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ в вакууме — очень велико и составляет $710 \cdot 10^3 - 751 \cdot 10^3$ Дж/моль ($170 - 180$ ккал/моль). Теплота дальнейшей сольватации иона гидроксония по реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{aq} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{aq}$ составляет уже только $\sim 396 \cdot 10^3$ Дж/моль ($85 - 95$ ккал/моль).

Разные исследователи принимают различное значение величины «сродства» молекул воды и различные значения теплоты сольватации иона гидроксония. Мищенко принимает теплоту гидратации $\Pi_{\text{H}_3\text{O}^+} = 459,4 \cdot 10^3$ Дж/моль (110 ккал/моль) и, следовательно, величину $\Pi_{\text{H}_2\text{O}} = 643 \cdot 10^3$ Дж/моль (154 ккал/моль), Яцимирский принимает $\Pi_{\text{H}_2\text{O}} = 837 \cdot 10^3$ Дж/моль (200,0 ккал/моль) и $\Pi_{\text{H}_3\text{O}^+} = 314 \cdot 10^3$ Дж/моль (75 ккал/моль) (по Райсу), $\Pi_{\text{H}_2\text{O}} = 711 \cdot 10^3$ Дж/моль (170 ккал/моль) (по Юзу) и $770 \cdot 10^3$ Дж/моль (184 ккал/моль) (по Бриглебу). Кондратьев и Соколов на основании предположения о равенстве энергии изоморфных кристаллов NH_4ClO_4 и H_3OClO_4 нашли $\Pi_{\text{H}_2\text{O}} = 778 \cdot 10^3$ Дж/моль (186,6 ккал/моль) и $\Pi_{\text{H}_3\text{O}^+} = 297 \times 10^3$ Дж/моль (71,3 ккал/моль). Несмотря на большой разброс данных, из них с ясностью следует, что высокое значение энергии сольватации протона обусловлено большой величиной протонного сродства.

Протонное сродство других нейтральных молекул также высоко. По подсчетам Яцимирского, протонное сродство аммиака $\Pi_{\text{NH}_3} = 875 \times 10^3$ Дж/моль (209 ккал/моль), а $\Pi_{\text{PH}_3} = 837 \cdot 10^3$ Дж/моль (200 ккал/моль). Кондратьев и Соколов нашли $\Pi_{\text{NH}_3} = 211,3$ ккал/моль. По их же данным, протонное сродство спиртов соответственно равно $\Pi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 870 \cdot 10^3$ Дж/моль (209 ккал/моль), $\Pi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 904 \cdot 10^3$ Дж/моль (216,5 ккал/моль), $\Pi_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 946 \cdot 10^3$ Дж/моль (226,0 ккал/моль).

Приведенные величины нельзя назвать строго протонным сродством, так как они представляют не изменение изобарного потенциала, а изменение энтальпии реакции присоединения протона.

Большой интерес представляет попытка прямого количественного определения протонного сродства, произведенная В. Л. Тальрозе и Е. М. Франкевичем методом полого удара. В этом методе используются процессы, происходящие в ионном источнике масс-спектрографа при столкновении ионов с молекулами. Возможность оценки сродства к протону основывается на том положении, что вторичные процессы с передачей водорода обнаруживаются в масс-спектрографе, когда они экзотермичны, и не обнаруживаются, когда они эндотермичны.

Например, если процесс $\text{R}'\text{H} + \text{M}^+ \rightleftharpoons \text{R}' + \text{MH}^+$ обнаруживается, а процесс $\text{R}'\text{H} + \text{M}^+ \rightleftharpoons \text{R}' + \text{MH}^+$ не обнаруживается, то можно утверждать, что протонное сродство молекул $\Pi_{\text{M}} < E_{\text{R}'-\text{H}} + E_{\text{H}} - E_{\text{M}}$ на величину энергии первой реакции и что $\Pi_{\text{M}} > E_{\text{R}'-\text{H}} + E_{\text{H}} - E_{\text{M}}$ на величину энергии второй реакции. В этих уравнениях $E_{\text{R}-\text{H}}$ — энергия диссоциации связи $\text{R}-\text{H}$, E_{H} — потенциал ионизации атома водорода и E_{M} — потенциал ионизации частицы М. Произведя исследование ряда экзотермических и эндо-

термических реакций, можно сделать «вилку» $\langle P \rangle$ узкой и оценить P_M с достаточной точностью. Таким путем было оценено протонное сродство ряда молекул (табл. 19).

Таблица 19. Протонное сродство некоторых молекул

Вещество	Протонное сродство P [в Дж/моль $\cdot 10^3$ (в ккал/моль)]		
	верхнее значение	нижнее значение	средняя величина
H ₂ O	716 (171)	699 (167)	707 (169)
CH ₃ OH	766 (183)	741 (177)	753 (180)
C ₂ H ₅ OH	845 (202)	774 (185)	808 (193)
H ₂	309 (74)	255 (61)	~293 (~70)
CH ₄	519 (124)	477 (114)	~502 (~120)
C ₂ H ₆	255 (61)	— —	~255 (<61)
C ₃ H ₈	255 (61)	— —	~255 (<61)
C ₂ H ₄	690 (165)	623 (149)	657 (157)
C ₃ H ₆	— —	766 (183)	766 (>183)

Именно высокими значениями протонного сродства молекул растворителя объясняется то обстоятельство, что кислоты практически не диссоциируют в вакууме и легко диссоциируют в растворе. Так, для отрыва протона от молекулы HCl необходимо затратить (325 ккал/моль) $1385 \cdot 10^3$ Дж/моль. Это протонное сродство ионов хлора. Необходимая для этого энергия компенсируется энергией сольватации протона — (264 ккал/моль) 1100×10^3 Дж/моль и энергией сольватации иона хлора (79 ккал/моль) 330×10^3 Дж/моль, что в сумме дает (343 ккал/моль) $1333 \cdot 10^3$ Дж/моль, т. е. энергию, достаточную для того, чтобы процесс диссоциации хлористого водорода на ионы стал возможным.

Коэффициенты активности кислот

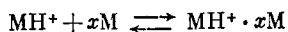
Рассмотрим процесс переноса протона из вакуума в данную среду. Можно представить, что сначала протон H⁺, взаимодействуя с молекулой растворителя M в вакууме, образует ион люния MH⁺.

Константа равновесия этого процесса выразится:

$$K a_{MH^+} = a_{H^+} \cdot a_M / a_{MH^+} \quad (IV, 67)$$

В теории кислот эта величина называется *константой собственной кислотности вещества*. Это — константа равновесия реакции выделения протона в вакууме и в отсутствие, и независимо от растворителя.

При переносе иона в раствор происходит дальнейшая его сольватация по реакции



$$K a_{MH^+ \cdot xM} = a_{MH^+} \cdot a_{xM} / a_{MH^+ \cdot xM}$$

Величина сродства будет выражаться уравнением

$$U_{cp} = RT \ln K a_{MH^+ \cdot xM} - RT \ln K a_{MH^+} \quad (IV, 68)$$

Соответственно величина нормального сродства, т. е. сродства при условии, когда $a_{\text{МН}^+} = a_{\text{МН}^+ \cdot \text{ХМ}} = 1$, выразится уравнением

$$U_{\text{ср}} = RT \ln a_{\text{М}} - RT \ln K_{a_{\text{МН}^+}}$$

Знаки в выражении для $U_{\text{ср}}$ определяются тем, что изменение изобарного потенциала при образовании иона лиония отрицательно.

Изменение изобарного потенциала при втором процессе определяется химической энергией сольватации $U_{\text{сМН}^+}$. Эта энергия рассматривалась ранее. Следовательно, при сольватации протона:

$$\lg \gamma'_0 = (-U_{\text{сМН}^+} - U_{\text{ср}})/2,3RT = (\Delta G_{\text{сМН}^+} + \Delta G_{\text{ср}})/2,3RT \quad (\text{IV},69)$$

Подставляя соответствующие значения $U_{\text{сМН}^+}$ и $U_{\text{ср}}$ и разделив их сумму на $2,3 RT$, получим выражение для $\lg \gamma'_0$:

$$\lg \gamma'_{0\text{Н}^+} = 1/2,3 (\lg K_{a_{\text{МН}^+}} - \lg a_{\text{М}}) - (z^2 e^2 N_{\text{А}}/4,6RT r_{\text{и}}) (1 - 1/\epsilon) - (U_{\text{сол}}/2,3RT) \quad (\text{IV},70)$$

При стандартизации $\lg \gamma_0$ на состояние протонов в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью получится несколько иное выражение:

$$\lg \gamma_{0\text{Н}^+}^{\infty} = 1/2,3 (\lg K_{a_{\text{МН}^+}} - \lg a_{\text{М}}) + (z^2 e^2 N'_{\text{А}}/4,6RT r_{\text{и}}) (1/\epsilon) - (U_{\text{сол}}/2,3RT) \quad (\text{IV},71)$$

где $K_{a_{\text{МН}^+}}$ — константа собственной кислотности ионов МН^+ в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью.

Если умножить выражение для $\lg \gamma_0$ протона на величину RT , получатся изменения изобарного потенциала при переносе протонов из вакуума в данную среду. Первые два члена характеризуют изменение энергии в связи с присоединением протона к молекуле растворителя и образованием иона лиония в вакууме, вторые два члена характеризуют изменение энергии при дальнейшей сольватации иона лиония. Исходя из этого выражения, можно подсчитать $\lg \gamma'_{0\text{Н}^+}$, если известно изменение свободной энергии при переносе протона из вакуума в данную среду.

По данным Мищенко, для воды изменение теплоты этого процесса равно $1110 \cdot 10^3$ Дж/моль (265 ккал/моль). Изменение энтропии при температуре 25°C $\Delta S = 5512 \cdot 10^{-7}$ Дж/К ($24,5$ э. е.); величина $T\Delta S = 29,3 \cdot 10^3$ Дж/моль ($7,0$ ккал/моль), и энергия процесса будет равна $-1080 \cdot 10^3$ Дж/моль (258 ккал/моль), такое же значение получено и нами. Для того чтобы определить величину $\lg \gamma'_0$, нужно разделить эту величину на $2,3 RT$, т. е. при 25°C на $5,77 \cdot 10^3$ Дж/моль ($1,38$ ккал). Следовательно

$$\lg \gamma'_{0\text{Н}^+} \approx -258/1,4 \approx -187$$

Коэффициенты активности γ_0 определяются разностью в энергии гидратации и сольватации ионов, в данном случае разностью между суммой величин $(U_{\text{сМН}^+} + U_{\text{ср}})$ для протонов в воде и неводном растворителе (примем растворитель М):

$$\lg \gamma_{0\text{Н}^+} = [(U_{\text{сН}_3\text{О}^+} + U_{\text{ср}_{\text{Н}_2\text{О}}}) - (U_{\text{сМН}^+} + U_{\text{ср}_{\text{М}}})]/2,3RT \quad (\text{IV},72)$$

Величина $\lg \gamma_0$ может быть также определена как разность логарифмов коэффициентов активности $\lg \gamma_0'$ в неводном растворителе и в воде:

$$\lg \gamma_{0\text{H}^+} = \lg \gamma_{0\text{H}^+ (\text{M})}' - \lg \gamma_{0\text{H}^+ (\text{H}_2\text{O})}$$

Подставляя величины $(U_{\text{сМН}^+} + U_{\text{ср}})$ для воды и неводного растворителя в уравнение (IV, 72), получим:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{0\text{H}^+} = & \lg (K_{a\text{МН}^+}/K_{a\text{H}_3\text{O}^+}) - \lg (a_{\text{M}}/a_{\text{H}_2\text{O}}) + \\ & + (e^2 N_{\text{A}}/4,6RT r_{\text{H}}) (1/\epsilon_{\text{M}} - 1/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + (\Delta U_{\text{сол}}/2,3RT) \end{aligned} \quad (\text{IV}, 72a)$$

где

$$\Delta U_{\text{сол}} = U_{\text{сол}_{\text{H}_3\text{O}^+}} - U_{\text{сол}_{\text{МН}^+}}$$

Уравнение (IV, 72) характеризует изменение энергии при переносе протона из неводной среды в воду. Два последних члена имеют то же значение, что и в уравнении (IV, 56), если учесть, что $z_{\text{M}^+} = 1$.

Рассмотрим, что представляет собой отношение $K_{a\text{МН}^+}/K_{a\text{H}_3\text{O}^+}$. Для решения этого вопроса подставим значения констант:

$$K_{a\text{МН}^+} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}}/a_{\text{МН}^+}$$

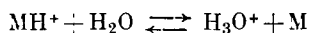
Соответственно

$$K_{a\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (\text{IV}, 73)$$

Получим:

$$K_{a\text{МН}^+}/K_{a\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{M}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}/a_{\text{МН}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{r(\text{B})} \quad (\text{IV}, 74)$$

т. е. константу равновесия реакции:



обмена протона между растворителем М и водой в вакууме. Эту константу обозначим $K_{r(\text{B})}$.

Таким образом, выведено уравнение для единых нулевых коэффициентов активности протона, характеризующихся изменением изобарного потенциала при переносе протона из неводного раствора с активностью, равной единице, в водный раствор с той же активностью. Однако нельзя определить экспериментально отдельно коэффициент активности протонов или ионов лиония. Можно определить только средний коэффициент активности катионов и анионов. В обычных опытах нельзя осуществить отдельно перенос протонов из одного растворителя в другой. Можно перенести только хлористый водород или другую кислоту из одного растворителя в другой. Протон будет переноситься вместе с анионом, например ионом хлора. Чтобы можно было сравнить выведенное уравнение с экспериментальными данными, перейдем к средним коэффициентам активности $\lg \gamma_{0\pm} = \lg \gamma_{0\text{ионов}}$.

Как следует из гл. I, для кислоты НА

$$\lg \gamma_{0\pm} = 1/2 (\lg \gamma_{0\text{МН}^+} + \lg \gamma_{0\text{А}^-})$$

Следовательно, нужно сложить выражение (IV, 72a) для $\lg \gamma_0$ протона с ранее выведенным выражением (IV, 56) для $\lg \gamma_0$ аниона и затем сумму для

одно-одновалентного электролита разделить на 2. При этом получим следующее выражение (в общем случае):

$$\lg \gamma_{0\text{ионов НА}} = 1/2 \lg K_{r(\text{вак})} + 1/2 \lg (a_{\text{в}}/a_{\text{нв}}) + \\ + (e^2 N_{\text{А}}/4,6RT) 1/2 \sum (1/r_{\text{и}}) (1/\epsilon_{\text{нв}} - 1/\epsilon_{\text{в}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}}/4,6RT) \quad (\text{IV},75)$$

По сравнению с выражением для солей (IV, 57) это уравнение отличается первыми двумя членами, которые характеризуют максимальную работу реакции обмена протона.

Попытаемся найти пути экспериментального определения отдельных величин в выражении для $\lg \gamma_0$ ионов кислот.

Константа $K_{r(\text{вак})}$ представляет собой отношение двух констант кислотности ионов литония и гидроксония. Это — константа процесса, происходящего в вакууме. Конечно, невозможно определить эту величину в вакууме, но можно представить несколько измененный путь переноса ионов и определить экспериментально величину K_r в неводной среде путем изучения изменения свойств неводного, например спиртового, раствора кислоты при добавлении к нему небольших количеств воды, так как это изменение свойств раствора обязано реакции обмена протона $\text{МН}^+ + \text{Н}_2\text{О} \rightleftharpoons \text{Н}_2\text{О}^+ + \text{М}$ (в среде М). При таком определении константы K_r соотношение активностей будет соотношением их не в вакууме, а в данной неводной среде, и их следует отметить звездочкой.

Мысленно можно представить следующий процесс. Сначала происходит перенос гидратированного протона из воды в неводный растворитель, например в спирт, гидратная оболочка заменяется на сольватную, а затем происходит реакция обмена протона, т. е. процессы идут в обратном порядке: сначала ион гидроксония выносится из воды и теряет свою гидратную оболочку, ион гидроксония вносится в неводный растворитель, например в спирт, и сольватируется, после чего происходит обмен молекулы воды на молекулу спирта и образуется сольватированный ион — ион этоксония.

Полагая, что $\lg K_{r(\text{в})} + \lg (a_{\text{в}}/a_{\text{нв}}) \approx \lg K_r = \lg (a_{\text{в}}^*/a_{\text{нв}}^*)$, уравнение (IV, 75) может быть представлено так:

$$\lg \gamma_{0\text{ионов НА}} = -1/2 \lg K_r + 1/2 \lg (a_{\text{в}}^*/a_{\text{нв}}^*) + \\ + (e^2 N_{\text{А}}/4,6RT) 1/2 \sum (1/r_{\text{и}}) (1/\epsilon_{\text{нв}} - 1/\epsilon_{\text{в}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}}/4,6RT) \quad (\text{IV},75\text{а})$$

Из уравнения (IV, 75а) следует, что собственно линейной функцией от $1/\epsilon$ может быть не $\lg \gamma_0$, а только член

$$(e^2 N_{\text{А}}/4,6RT) 1/2 \sum (1/r_{\text{и}}) (1/\epsilon_{\text{нв}} - 1/\epsilon_{\text{в}})$$

и, как было установлено экспериментально, член $\Delta \sum U_{\text{сол}}/2,2,3 RT$. Член $[1/2 \lg K_r + 1/2 \lg (a_{\text{в}}^*/a_{\text{нв}}^*)]$ зависит от химического взаимодействия молекул растворителей с протоном, т. е. от различия способности растворителя к присоединению протонов. В связи с этим $\lg \gamma_{0\text{ионов}}$ кислот разделен на две величины: величину

$$\lg \gamma_{0\text{сн}} = 1/2 [\lg K_{r(\text{в})} + \lg (a_{\text{нв}}/a_{\text{в}})] \approx 1/2 [\lg K_r + \lg (a_{\text{нв}}^*/a_{\text{в}}^*)] \quad (\text{IV},76)$$

зависящую от реакции обмена протона, или, другими словами, от различия в основностях растворителя, и на величину

$$\lg \gamma_{0\text{эл}} = (e^2 N_A / 4,6RT) 1/2 \sum (1/r_i) \cdot (1/\epsilon_{\text{нз}} - 1/\epsilon_{\text{в}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 4,6RT) \quad (\text{IV}, 77)$$

зависящую от электростатического взаимодействия ионов с неводным растворителем, для которой можно ожидать линейную зависимость от $1/\epsilon$.

Константу обмена K , можно найти в неводной среде путем исследования изменения свойств растворов кислот при добавках очень небольшого количества воды к неводному раствору, таких добавок, которые не вызывают заметного изменения свойств растворителя: его диэлектрической проницаемости и других физических свойств.

В 1921—1923 гг. Гольдшмидт определил изменение электропроводности растворов сильных кислот в спиртах с небольшими добавками воды. По изменению электропроводности он оценил константу равновесия между ионами этоксония и гидроксония.

В 1938 г. константы K , были определены Кольтгофом и Гасом индикаторным методом. Метод этот заключается в том, что к раствору хлористого водорода в спирте в присутствии подходящего индикатора добавляли воду. При этом изменялась окраска индикатора. По изменению окраски индикатора судили о том, какая часть ионов лиония перешла в ионы гидроксония по реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$.

Автором совместно с В. В. Александровым был разработан способ определения констант обмена на основании изучения изменения электродвижущих сил цепей без переноса в неводных растворах при добавке небольших количеств воды. Изменение электродвижущей силы под влиянием добавок воды определяется выражением:

$$E_{0(\text{в})} - E_{0(\text{нв})} = 0,059 \lg [1 + (K_r c_{\text{в}} / c_{\text{нв}})] \quad (\text{IV}, 78)$$

где $E_{0(\text{в})}$ и $E_{0(\text{нв})}$ — нормальный потенциал цепи при добавках воды и в чистом неводном растворителе; $c_{\text{в}}$ и $c_{\text{нв}}$ — концентрации воды и спирта.

Константа K_r находится графически из зависимости величины ($E_{0(\text{в})}$ — $E_{0(\text{нв})}$) от концентрации добавленной воды.

Этим методом определены величины K_r для ряда растворителей (табл. 20).

Таблица 20. Значение констант $K = c_{\text{нв}} / K_r$ для разных растворителей

Метод	Константа для			
	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$
Электропроводности . . .	0,235	0,0583	—	—
Индикаторный	0,23	0,059	0,033	0,064
Э. д. с. цепи				
$\text{Pt}(\text{H}_2) \text{HCl} \text{AgCl}, \text{Ag}$.	—	0,059	0,030	0,037

Зная K_r , нетрудно найти величину:

$$\lg \gamma_{0\text{осн}} = 1/2 \lg K_r + 1/2 \lg (c_{\text{нв}} / c_{\text{в}})$$

где $c_{\text{нв}}$ — число молей в 1000 г неводного растворителя; $c_{\text{в}}$ — число молей в 1000 г воды.

Теперь можно найти величину $\lg \gamma_{0\text{эл}}$ по разности:

$$\lg \gamma_{0\text{эл}} = \lg \gamma_0 - \lg \gamma_{0\text{осн}} \quad (\text{IV}, 79)$$

Оказалось, что для спиртов величина $\lg \gamma_{0\text{эл}}$ линейно зависит от $1/\epsilon$, в то время как $\lg \gamma_0$ не является линейной функцией величины $1/\epsilon$ (рис. 51).

Если взять другой ряд растворителей, например кетонов, то также будет наблюдаться линейная зависимость $\lg \gamma_{0\text{эл}}$ от $1/\epsilon$, но угол наклона прямой будет другой. Таким образом, и здесь наблюдается та же закономерность, что и для солей — угол наклона зависит от природы растворителя, но для одной группы растворителей зависимость от $1/\epsilon$ строго линейная.

В. В. Александров вывел уравнение для $\lg \gamma_0$ в смешанных растворителях с большим содержанием воды:

$$\lg \gamma_{0\text{ионов НА}} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg [c_{\text{в}} / (c_{\text{нв}} + K_r c_{\text{в}})] + \\ + (e^2 N_A / 4,6 RT) \frac{1}{2} \sum (1/r_{\text{и}}) (1/\epsilon_{\text{нв}} - 1/\epsilon_{\text{в}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 4,6 RT) \quad (\text{IV}, 80)$$

Уравнение (IV, 80) отличается от уравнения для чистых неводных растворителей вторым членом; все остальные члены неизменны. В пределе член $\frac{1}{2} \lg [c_{\text{в}} / (c_{\text{нв}} + K_r c_{\text{в}})]$ при малых добавках воды равен $\frac{1}{2} \lg (c_{\text{в}} / c_{\text{нв}})$ [или, пользуясь шкалой активности, $\frac{1}{2} \lg (a_{\text{в}}^* / a_{\text{нв}}^*)$], и, следовательно, уравнение (IV, 80) переходит в (IV, 75а) для чистых неводных растворителей.

Таким путем удалось количественно описать зависимость $\lg \gamma_0$ ионов кислот для смешанных растворителей. Следует, однако, иметь в виду, что величина K_r при больших добавках воды может изменяться в связи с изменением диэлектрической проницаемости растворителя и его других свойств.

В связи с тем, что $\lg \gamma_0$ протона определяет практически важную величину абсолютной кислотности, подробно исследован $\lg \gamma_0$ для разных кислот. При этом оказалось, что $\lg \gamma_0$ для минеральных кислот не сильно отличаются между собой. Так, в метиловом спирте $\lg \gamma_0$ для HCl — 1,97, для серной кислоты $\lg \gamma_0$ — 1,85. Это позволяет пользоваться $\lg \gamma_0$ сильных кислот для характеристики изменения кислотности при переходе от одного растворителя к другому.

Коэффициенты активности протонов

Особый интерес в связи с проблемой единой шкалы кислотности (см. гл. IX) представляют данные об изменении энергии (изобарного потенциала) при переносе протона из неводного растворителя в воду и соответственно данные о коэффициентах активности γ_0 отдельно протона. Для их оценки необходимы данные об изменении изобарного потенциала — химической энергии сольватации протона в различных неводных растворителях и в воде.

Ниже представлены разности величин $U_{\text{с(в)}} - U_{\text{с(нв)}}$, т. е. энергий переноса протонов (изменения изобарного потенциала) из неводного раствора в воду:

Растворители	NH ₃	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	НСООН
$\Delta U_{\text{с}} = U_{\text{сн+(в)}} - U_{\text{сн+(нв)}}$. .	—23,0	0	5,0	6,0	12,0
$\lg \gamma_{0\text{H}^+}$	—16,4	0	3,5	4,3	8,6
$2 \lg \gamma_{0\text{осн}} + \lg \gamma_{0\text{эл}}$	—	0	3,0	4,1	—

По разности химических энергий сольватации отдельных ионов эти величины могут быть вычислены и для любых ионов. Величины $\lg \gamma_0$ показывают изменение кислотности сольватированного протона при его переходе из одной среды в другую в единицах кислотности.

Из приведенных данных следует, что полученные $\lg \gamma_0$ сольватированного протона совпадают с $2 \lg \gamma_{0_{\text{осн}}} + \lg \gamma_{0_{\text{эл}}}$, которые в соответствии с уравнениями (IV, 72a), (IV, 76) и (IV, 77) характеризуют $\lg \gamma_0$ протона.

Если принять, что и в других растворителях $\lg \gamma_{0_{\text{H}^+}} = 2 \lg \gamma_{0_{\text{осн}}} + \lg \gamma_{0_{\text{эл}}}$, то получается следующая шкала $\lg \gamma_0$ протона:

Растворители	NH_3	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$
$\lg \gamma_{0_{\text{H}^+}}$	-16,4	0	3,2	4,2	4,2	4,7
Растворители	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	<i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	HCOOH		
$\lg \gamma_{0_{\text{H}^+}}$	4,5	4,45	3,1	8,6		

Эта шкала объективно характеризует изменение активности протона при переходе из среды в среду и, следовательно, изменение кислотности. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. IX.

Коэффициенты активности ионов органических кислот

Интересным также является вопрос о влиянии анионов кислот на $\lg \gamma_0$. До сих пор обращалось внимание на особенности $\lg \gamma_{0_{\text{ионов}}}$ кислот в связи с наличием в них протона, так как его особенности являются главной причиной, которая определяет характер зависимости $\lg \gamma_0$ ионов кислот от свойств растворителя одинаково для всех кислот.

Затруднения в оценке $\lg \gamma_0$ ионов слабых кислот состоят в том, что нельзя достичь состояния их полной диссоциации при доступных эксперименту разбавлениях. Обычно E_0 определяется экстраполяцией экспериментальных величин на бесконечное разбавление. Экспериментальные измерения можно производить до концентрации порядка 10^{-4} моль/л. При большем разбавлении экспериментальные ошибки при измерении электродвижущей силы очень велики. Но для слабой кислоты при концентрации, равной 10^{-4} моль/л, только очень небольшая часть кислоты находится в виде ионов, большая часть слабой кислоты находится в виде молекул, а это не дает возможности определить E_0 .

Поэтому для определения $\lg \gamma_0$ слабых кислот пользуются косвенным методом вычисления $\lg \gamma_0$ ионов кислот из $\lg \gamma_0$ для солей и сильных кислот. Так как $\lg \gamma_0$ при бесконечном разбавлении являются аддитивными величинами в любом растворителе, то можно записать:

$$2 \lg \gamma_{0_{\text{ионов}}} \text{HX} = \lg \gamma_{0_{\text{H}^+}} + \lg \gamma_{0_{\text{X}^-}}$$

или

$$\lg \gamma_{0_{\text{ионов}}} \text{HX} = \lg \gamma_{0_{\text{HCl}}} + \lg \gamma_{0_{\text{AgX}}} - \lg \gamma_{0_{\text{AgCl}}} \quad (\text{IV}, 81)$$

Необходимую для подсчета величину $\lg \gamma_{0_{\text{HCl}}}$ определяют по данным электродвижущих сил, а величины $\lg \gamma_{0_{\text{AgCl}}}$ и $\lg \gamma_{0_{\text{AgX}}}$ — по растворимости.

Вместе с Е. Ф. Ивановой мы определяли $\lg \gamma_0$ солей некоторых слабых кислот, исходя из данных об электродвижущей силе и из данных о растворимости. Величины $\lg \gamma_{0_{\text{HX}}}$, подсчитанные этими разными способами, сходятся в пределах 10–20%.

Данные систематического исследования $\lg \gamma_0$ ионов слабых кислот приведены в *Приложении 8*.

В *Приложении 11* приведены использованные для подсчета данные о $\lg \gamma_{0\text{ионовAgX}}$.

Наибольшие численные значения имеют $\lg \gamma_0$ ионов алифатических карбоновых кислот, несколько меньшие — ароматических карбоновых кислот, еще меньше — фенолов.

Во все средние коэффициенты активности кислот в данном растворителе входит одна и та же величина $\lg \gamma_0$ лиония MH^+ . Таким образом, значения $\lg \gamma_0$ ионов кислот не могут быть связаны с изменением энергии протона, а являются результатом различного взаимодействия анионов с растворителями. Анионы жирных карбоновых кислот, ароматических карбоновых кислот и фенолов характеризуются изменением энергии при переносе их из неводного растворителя в воду. Можно было бы думать, что это результат различия в радиусах анионов. Однако радиусы замещенных бензойных кислот и фенолов с теми же заместителями мало различаются между собой, а $\lg \gamma_0$ — очень сильно. Очевидно, эффект заключается не столько в размерах радиусов анионов, сколько в характере сольватации анионов кислот различной природы. У ароматических карбоновых кислот заряд в анионе менее локализован, чем у алифатических кислот, а у фенола локализация еще меньше. Следовательно, энергия переноса анионов зависит от характера распределения зарядов в анионах и от величины неполярных радикалов ионов.

§ 40. Влияние сольватации на изменение энергии ионов с изменением концентрации электролита

Рассмотрим теперь, как влияет сольватация или гидратация ионов на изменение их энергии в связи с изменением концентрации. В качестве меры изменения энергии ионов примем изменение логарифмов концентрационных коэффициентов активности γ^* .

В гл. II было установлено, что для многих солей, хорошо растворимых в воде, зависимость коэффициентов активности или их логарифмов от концентрации проходит через минимум. В водных растворах минимум наблюдается в области 0,5 н. растворов.

У многих веществ коэффициенты активности возрастают до очень больших значений. У хлористого кальция, например, коэффициент активности в растворе, близком к насыщению, равен 43; у хлористого лития — 62,4; у хлорной кислоты — 500,0; у хлористого водорода — 42,0 (см. *Приложение 2*).

Рассмотренные явления электростатического взаимодействия ионов по Дебаю и ассоциации ионов приводят только к уменьшению коэффициентов активности, а не к увеличению их.

Причиной, обуславливающей возрастание коэффициентов активности, является гидратация ионов в водных растворах или сольватация их в неводных растворах.

Соотношение между истинной и аналитической концентрацией в растворах

Рассмотрим, как влияет гидратация на свойства растворов неэлектролитов, например сахара, в воде. Осмотическое давление возрастает у раствора сахара быстрее, чем это следует из роста концентрации. Для объяснения

этого представим, что некоторая часть молекул воды соединяется с молекулами сахара. В результате количество свободных молекул воды становится меньше, а относительная концентрация молекул сахара по отношению к оставшимся свободным молекулам воды возрастает. Фактическая концентрация сахара m' (моляльная) больше, чем аналитическая концентрация m :

$$m' = m / (1 - 0,018 \cdot 5 \cdot m) \quad (\text{IV}, 82)$$

где 0,018 — молекулярный вес воды, деленный на 1000; 5 — вероятное число молекул воды, соединенных с одной молекулой сахара.

Если массу раствора принять за единицу, то часть раствора, которая соединилась с сахаром, будет равна:

$$\lambda \quad 0,018 \cdot 5 = 0,090$$

В 2 м растворе сахара эта величина будет равна 0,18; следовательно, действительная концентрация сахара возрастет на 20%. Вернее, возрастет концентрация молекул, представляющих собой соединение молекул сахара с водой. Это возрастание сказывается на всех термодинамических свойствах раствора.

В гл. I было выведено следующее соотношение:

$$-55,51 \lg a_1 = m\Phi \quad (\text{IV}, 83)$$

где m — концентрация; Φ — практический осмотический коэффициент.

Уравнение (IV, 83) может быть записано и по отношению к фактической концентрации m' , для которой осмотический коэффициент будет несколько меньше, и предыдущее равенство может быть записано так:

$$-55,51 \lg a_1 = m'\Phi' \quad (\text{IV}, 83a)$$

Из сопоставления этих двух уравнений получим:

$$\Phi m = \Phi' m' \quad (\text{IV}, 84)$$

Подставляя в уравнение (IV, 84) значение m' из уравнения (IV, 82), получим:

$$\Phi' = (1 - 0,018nm) \Phi$$

Эффект сольватации еще значительнее в неводных растворах. В растворе бензойной кислоты, состоящем из 700 г кислоты и 1000 г спирта, эффект сольватации уже значителен, так как молекулярный вес спирта значительно больше воды. Соотношение между фактической концентрацией и аналитической концентрацией для любого раствора определяется так же, как и для раствора сахара по уравнению

$$m' = \frac{m}{1 - (MB/1000) nm} \quad (\text{IV}, 85)$$

где MB — молекулярная масса растворителя; n — число сольватации, отнесенное к молекуле электролита.

Концентрационные коэффициенты активности γ^* и сольватация ¹

Запишем уравнения для активности растворенного электролита, выразив его концентрацию с учетом сольватации и без учета, как обычно. В первом случае имеем:

$$d \ln a'_2 = -(1000/MB\nu m') d \ln a_1 \quad (IV,86)$$

Во втором случае

$$d \ln a_2 = -(1000/MB\nu m) d \ln a_1 \quad (IV,86a)$$

Из уравнения (IV, 86) следует, что

$$d \ln \gamma^{*'} = -(1000/MB\nu m') d \ln a_1 - d \ln m' \quad (IV,87)$$

где γ^{*} — коэффициент активности растворенного вещества.

Соответственно из уравнения (IV, 86a) следует, что

$$d \ln \gamma^* = -(1000/MB \nu m) d \ln a_1 - d \ln m \quad (IV,87a)$$

Из сопоставления уравнений (IV, 87a и IV, 87) найдем выражение для экспериментальных коэффициентов активности с учетом того, что некоторая часть растворителя присоединена к ионам.

Подставив вместо m' в уравнение (IV, 87) выражение (IV, 85), получим:

$$d \ln \gamma^{*'} = -\frac{1000 [1 - (MB/1000)]}{MB \nu m} nm d \ln a_1 - d \ln m + d \ln \left(1 - \frac{MB}{1000} nm\right)$$

Теперь раскроем скобки в первом члене:

$$d \ln \gamma^{*'} = -(1000/MB \nu m) d \ln a_1 + (n/\nu) d \ln a_1 - d \ln m + d \ln [1 - (MB/1000) nm] \quad (IV,88)$$

Сравнивая полученное выражение с ранее записанными для $d \ln \gamma^*$, увидим, что первый и третий члены являются ничем иным, как $d \ln \gamma^*$. Следовательно, можно записать:

$$d \ln \gamma^{*'} = d \ln \gamma^* + (n/\nu) d \ln a_1 + d \ln [1 - (MB/1000) nm] \quad (IV,89)$$

В этом выражении сравниваются коэффициенты активности, отнесенные к исправленной концентрации, с коэффициентами активности, которые, как обычно, отнесены к аналитической концентрации.

Интеграл от $d \ln \gamma^{*'}$ запишется:

$$\int_1^{\gamma^{*'}} d \ln \gamma^{*'} = \int_1^{\gamma^*} d \ln \gamma^* + \frac{n}{\nu} \int_1^{a_1} d \ln a_1 + \int_0^m d \ln \left[1 - \left(\frac{MB}{1000}\right) nm\right]$$

Так как интегрирование при нижнем пределе дает выражения, равные нулю, получим следующее уравнение:

$$\ln \gamma^{*'} = \ln \gamma_N^* + (n/\nu) \ln a_1 + \ln [1 - (MB/1000) nm] \quad (IV,90)$$

Заменим в этом выражении величину $\gamma^{*'}$ на величину $\gamma_N^{*'}$, т. е. на коэффициент активности, отнесенный к мольной доле. На основании установленного раньше соотношения

$$\ln \gamma^{*'} = \gamma_N^{*'} - \ln [1 + (MB/1000) \nu m]$$

¹ Здесь и далее γ , γ^* , $\gamma^{*'}$ — коэффициент активности при условии, что концентрация раствора m выражена в молях на 1000 г растворителя (моляльность).

Решив уравнение (IV, 90) относительно $\ln \gamma^*$ и подставив вместо $\ln \gamma^{*'}$ величину $\ln \gamma_N^{*'}$, получим:

$$\ln \gamma^* = \lg \gamma_N^{*'} - (n/v) \ln a_1 - \ln [1 - (MB/1000) nm] - \ln [1 + (MB/1000) vm] \quad (IV, 91)$$

Для того чтобы получить окончательное выражение, объединим два последних члена. При этом можно принять, что

$$\ln [1 - (MB/1000) nm] \approx - (MB/1000) nm$$

так как $(MB/1000) nm \ll 1$, и соответственно

$$\ln [1 + (MB/1000) vm] \approx (MB/1000) vm$$

откуда сумма этих двух логарифмов, взятых с обратным знаком, равна

$$(MB/1000) nm - (MB/1000) vm = (MB/1000) (n-v) m$$

Наконец, возвращаясь к логарифмической форме, увидим, что алгебраическая сумма двух последних членов в уравнении (IV, 91) равна

$$-\ln [1 - (MB/1000) (n-v) m]$$

Значение величины $\ln \gamma_N^{*'}$ для разбавленных растворов выразим в соответствии с теорией Дебая — Хюккеля и подставим в уравнение (IV, 91); тогда полное выражение будет иметь вид:

$$\ln \gamma^* = -[A' \sqrt{I}/(1 + B'a \sqrt{I})] - (n/v) \ln a_1 - \ln [1 - (MB/1000) (n-v) m] \quad (IV, 92)$$

В этом выражении первый член представляет собой обычное выражение Дебая для коэффициентов активности ионов в сравнительно концентрированных растворах, а остальные два члена — поправки, связанные с изменением концентрации под влиянием сольватации.

Если бы число сольватации n было равно нулю, то второй член был бы равен нулю, а третий представлял бы выражение

$$\ln [1 + (MB/1000) vm]$$

т. е. коэффициент перехода от коэффициентов активности, отнесенных к молярной доле, к коэффициентам активности, отнесенным к моляльности.

Вывод этого уравнения принадлежит Робинсону и Стоксу, которые приложили его ко многим электролитам в водных растворах. При этом они упростили картину, предположив, что число гидратации в целом определяется числом гидратации катиона и что анион не сольватирован. Кроме того, они принимали, что число гидратации не изменяется с концентрацией. Оказалось, что в области сравнительно невысоких концентраций, примерно до 3 моль на 1000 г растворителя, величины γ^* , рассчитанные из условия постоянства значения n , очень хорошо совпадают с экспериментальными значениями.

Величина n для хлористого кальция была принята равной 12, а для хлористого лития 8. Эти числа гидратации близки к числам, которые получаются другими методами.

В уравнение Робинсона и Стокса входят два произвольных параметра (n и a), тогда как в уравнении Дебая был только один параметр. Робинсон и Стокс попытались привести свое уравнение к одному произвольному

параметру n . Они предположили, что a — расстояние наибольшего сближения ионов — определяется радиусами аниона и радиусом того агрегата, который получается в результате сольватации катиона молекулами воды. В частности, они представляли, что объем гидратированного катиона равен собственному объему катиона, вычисленному из кристаллографического радиуса, плюс объем той воды, которая присоединилась к этому иону. Этот объем равен произведению из объема одной молекулы воды на число гидратации n .

Объем одной молекулы воды равен $18/6,0610^{23} = 30 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

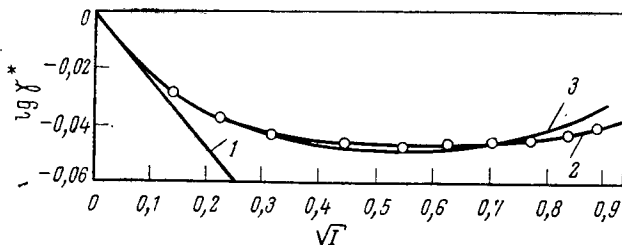


Рис. 52. Зависимость $\lg \gamma^*$ солей в формамиде от $\sqrt{I}$:
1 — предельное уравнение Дебая; 2 — экспериментальная и 3 —
рассчитанная кривые.

Расстояние наибольшего сближения a равно сумме радиусов сольватированных катиона и аниона: $a = r_+ + r_-$. Радиус сольватированного катиона равен

$$r_+ = 3/4 [(30n + v_{K+})/\pi]^{1/3}$$

Отсюда

$$a = 3/4 [(30n + v_{K+})/\pi]^{1/3} + r_- - \Delta$$

Поправочный член Δ зависит от проникновения оболочки одного иона в другой.

Подставив a в уравнение (IV, 92), получим для водных растворов:

$$\ln \gamma^* = - \frac{A' \sqrt{I}}{1 + B' \sqrt{I} \left\{ \frac{3}{4} [(30n + v_{K+})/\pi]^{1/3} + r_- - \Delta \right\}} - \frac{n}{v} \ln a_1 - \ln [1 - 0,018 (n - v) m] \quad (\text{IV}, 93)$$

Робинсон считает, что в этом уравнении только один произвольный параметр n . Однако величина Δ , зависящая от валентного типа соли, по существу, является вторым произвольным параметром.

Это уравнение является значительным шагом вперед. Однако следует сказать, что выведенное уравнение не является теоретическим уравнением, поскольку для его решения активность a_1 берется из экспериментальных данных.

Рассмотрев влияние собственного объема ионов на зависимость коэффициентов активности от концентрации, Н. Е. Хомутов в 1956 г. вывел уравнение, очень близкое к уравнению Робинсона — Стокса.

Как показали Измайлов и Иванова, уравнение (IV, 93) применимо к неводным растворам только тогда, когда кривая зависимости $\lg \gamma^*$ от

$\sqrt{I}$ проходит через минимум. В этих случаях получается хорошее согласование рассчитанных и экспериментальных величин (рис. 52).

Таким образом, неприложимость уравнения Робинсона — Стокса не может быть оправдана тем, что в неводных растворах эффект сольватации меньше, чем в воде. Отсутствие минимума в неводных растворах с низкой диэлектрической проницаемостью объясняется тем, что наряду с эффектом сольватации наблюдается и эффект ассоциации ионов. Следовательно, с одной стороны, связывание части растворителя в сольватную оболочку ионов и их частичная десольватация с ростом концентрации повышают коэффициенты активности, но, с другой стороны, ассоциация понижает их. Чтобы описать зависимость коэффициентов активности от концентрации, в этих случаях недостаточно учитывать только явление сольватации, необходимо учитывать также и изменение ассоциации ионов.

Влияние сольватации и ассоциации ионов на коэффициенты активности γ^*

В случае неполной диссоциации или ассоциации обычный коэффициент активности, наблюдаемый экспериментально, представляет собой произведение ионного коэффициента активности на степень диссоциации:

$$\ln \gamma^* = \alpha \ln \gamma_{\text{и}}$$

Из этого соотношения можно найти ионные коэффициенты активности, отнесенные к ионной концентрации $m_{\text{и}}$. Для этого необходимы данные о величинах α , полученные из независимых данных, например из электропроводности. В ряде случаев константы диссоциации для сильных электролитов известны. Они известны для растворов ряда кислот, и в частности для соляной кислоты, почти во всех растворителях. Расчеты показали, что в неводных растворах, в тех случаях, когда кривая $\ln \gamma^*$ не проходит через минимум, кривые $\ln \gamma_{\text{и}}$ все же проходят через минимум. Таким образом, ассоциация является причиной неприложимости уравнения Робинсона — Стокса и отсутствия минимума на кривых (рис. 53). Это обстоятельство показано на многих примерах в работе автора с Ивановой по отношению к солям и на очень большом числе примеров в работе Александрова по отношению к соляной кислоте.

Измайлов и Иванова вывели уравнение, аналогичное уравнению Робинсона — Стокса, но при этом учли наличие диссоциированной и недиссоциированной части электролита:

$$\ln \gamma^* = [-A' \sqrt{m\alpha} / (1 + B'a \sqrt{m\alpha})] + \ln \alpha - (n/v) \ln a_1 - \ln [1 + (MB/1000)(n - v\alpha)m] \quad (\text{IV}, 94)$$

В первом члене $m\alpha$ — ионная концентрация, равная общей концентрации, умноженной на степень диссоциации.

Оказалось, что если найти значение α , подобрать правильные значения n и a , то уравнение (IV, 94) дает удовлетворительные результаты. Трудность приложения этого уравнения заключается в том, что величину a для неводных растворов труднее установить, чем для водных. Кроме того, уравнение выведено на основании предположения, что недиссоциированная часть

ионов не сольватирована. На самом деле это, по-видимому, не так. Ионы, находящиеся в ионных двойниках, тоже сольватированы, хотя, вероятно, в меньшей степени. Кроме того, в этом уравнении, как и в уравнении Робинсона — Стокса, не учтено влияние частичной десольватации ионов с ростом

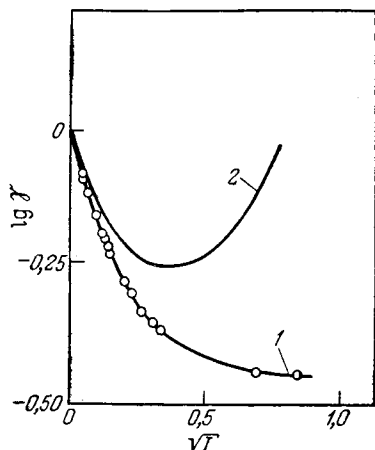


Рис. 53. Зависимость обычных коэффициентов активности $\lg \gamma^*$ (1) и ионных коэффициентов активности $\lg \gamma_{и}$ (2) от $\sqrt{I}$.

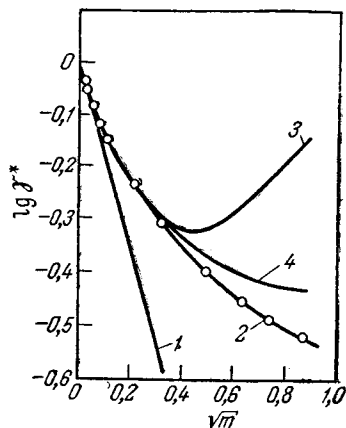


Рис. 54. Зависимость $\lg \gamma^*$ от моляльной концентрации NaCl в метило-вом спирте:

1 — по уравнению Дебая; 2 — по экспериментальным значениям; 3 — по уравнению Робинсона — Стокса; 4 — по уравнению (IV, 94).

концентрации. В результате величины γ^* получаются большими, чем в действительности (рис. 54). Все же это уравнение лучше совпадает с экспериментальными данными, чем простое уравнение Робинсона — Стокса.

Собственный объем ионов и коэффициенты активности γ^*

В работах Вика и Эйгена, Шлегеля, Фолькенхагена, Шмутцера и др. прохождение кривой зависимости $\gamma^* = f(c)$ через минимум объясняется влиянием собственного объема ионов на распределение ионов в ионной атмосфере.

Хьюкель и Крафт возражают против объяснения минимума на кривых $\gamma^* = f(c)$ влиянием собственного объема ионов на распределение в ионной атмосфере и считают, что ход кривой объясняется влиянием ионов на диэлектрическую проницаемость раствора.

Выводы уравнения Дебая, как известно, основаны на том предположении, что распределение ионов вокруг центрального зависит от его потенциала и что распределение подчиняется уравнению Больцмана $n_+/n_+ = e^{-ze\psi/kT}$. Эйген и Вика считают, что распределение Больцмана следует для концентрированных растворов исправить. Действительно, из распределения Больцмана следует, что при большом увеличении потенциала ψ величины n_+ будут стремиться к бесконечности (ze — отрицательны), т. е. вокруг центрального иона скопится большое количество ионов, и плотность

заряда будет очень большой. В разбавленных растворах это обстоятельство не играет существенной роли, так как концентрация вокруг иона не может сильно возрасти. В концентрированных растворах это обстоятельство играет существенную роль, так как каждый ион имеет конечный объем.

Легко представить, что в данном объеме вокруг иона с потенциалом ψ концентрация ионов может увеличиваться не бесконечно, а до некоторого предела, которым является полное заполнение ионами этого пространства. Когда ионы начнут касаться друг друга, функция распределения Больцмана будет уже неприменима, ибо невозможно дальнейшее возрастание концентрации. Возрастание ограничивается тем количеством ионов, при котором они будут касаться друг друга. Чем число сольватации больше, тем раньше наступит явление насыщения.

Эйген и Викке учитывают это обстоятельство, исправляя распределение Больцмана. Они считают, что число ионов, которое может быть помещено вокруг центрального иона, ограничено некоторым числом мест. Это число мест в единице объема определяется величиной $N = 1/v$ (где v — объем гидратированного иона).

Число свободных мест вокруг иона определится разностью между общим числом максимально возможных мест N и числом находящихся в этом объеме ионов, т. е.

$$n_{\text{своб}} = N - n_+ - n_-$$

Исходя из этого, Эйген и Викке предлагают записать функцию распределения следующим уравнением:

$$(n_+/ \bar{n}_+) [(N - n_+ - n_-) / (N - \bar{n}_+ - \bar{n}_-)] = e^{-ze\psi/kT} \quad (\text{IV}, 95)$$

где n — число ионов с энергией ψ ; $\bar{n}$ — среднее число ионов.

Если $\sum n$ станет равной N , то величина $(N - \sum \bar{n})$ будет равна нулю. Если величины $\sum n$ и $\sum \bar{n}$ малы, уравнение превращается в обычное уравнение Больцмана.

Таким образом, уравнение (IV, 95) учитывает насыщение в ионной атмосфере по сравнению со средним насыщением в растворе. Интересно, что по форме это распределение соответствует распределению в статистике Ферми — Дирака.

Одновременно с Эйгеном и Викке индийские ученые Бахчи и Датта приложили к растворам статистику, подобную статистике Ферми — Дирака, и получили хорошее согласие с опытными данными. Однако необходимо отметить, что вообще статистика Ферми — Дирака к растворам неприменима, так как здесь нет условий вырождения. Индийские ученые получили удовлетворительные результаты только потому, что использованная ими статистика оказалась применимой лишь формально, так как на распределение влияли некоторые причины, вскрытые впоследствии Викке и Эйгеном.

Исходя из уравнения Викке и Эйгена, соотношение между n_+ и средним числом положительных ионов $\bar{n}_+$ определяется выражением

$$\frac{n_+}{\bar{n}_+} = \frac{e^{-zx}}{1 + (n_+/N)(e^{-zx} - 1) - (n_-/N)(e^{zx} - 1)} \quad (\text{IV}, 96)$$

где $x = \psi e/kT$.

В уравнении (IV,96) учтено число мест, занятых не только катионами, но и анионами. В дальнейших выводах Викке и Эйген принимают, что $n_+ = n_-$ и что число мест в растворе для катионов и анионов одно и то же, и пользуются уравнением

$$\frac{n_+}{n_+} = \frac{e^{-2x}}{1 + (n_+/N_+) (e^{-2x} - e^{2x})} \quad (\text{IV},97)$$

В результате применения к растворам этого распределения они получили новые уравнения для κ и γ_N .

Величина κ' определяется уравнением

$$\kappa'^2 = (4\pi e^2 / \epsilon k T) \sum z^2 n_i [1 - (n_i / N_i)] \quad (\text{IV},98)$$

в котором коэффициент перед скобками является обычной величиной κ в уравнении Дебая. Уравнению (IV,98) можно придать следующий вид:

$$\kappa' = \kappa [1 - (n_i / N)]^{1/2} \quad (\text{IV},99)$$

Величина $1 - (n_i / N)$, таким образом, является дополнительным параметром к величине κ и определяется отношением действительного числа частиц к максимально возможному числу частиц в единице объема.

Если раствор разбавлен, то величина n_i / N очень мала по сравнению с единицей, и, следовательно, этой величиной можно пренебречь. Тогда выражение для κ' превратится в обычное выражение Дебая.

В концентрированных растворах, когда n_i будет приближаться к N_i , отношение n_i / N_i будет приближаться к единице, и в результате рост κ' будет отставать от возрастания κ , по Дебаю.

Соответственно с новым выражением для κ изменится и выражение для коэффициента активности. Очевидно, всюду будет входить новый член $1 - (n_i / N)$.

Запишем полное уравнение:

$$\ln \gamma_N^* = -(z_1 z_2 e^2 / 2 \epsilon k T) \kappa + (\kappa / \kappa') [1 - 2 (n_i / N)] [1 / (1 + a \kappa) + 2Q] + 2Q (\kappa' / \kappa) \quad (\text{IV},100)$$

Второй и третий члены уравнения (IV,100) представляют собой дальнейшее усложнение уравнения Дебая — Хюккеля. Величина Q представляет собой следующую функцию:

$$Q = [\ln (1 + a \kappa') - a \kappa' + (a \kappa')^2 / 2] / (a \kappa')^3 \quad (\text{IV},101)$$

Выражение для Q учитывает изменение величины коэффициента активности с изменением величины κ' и расстоянием наибольшего сближения a .

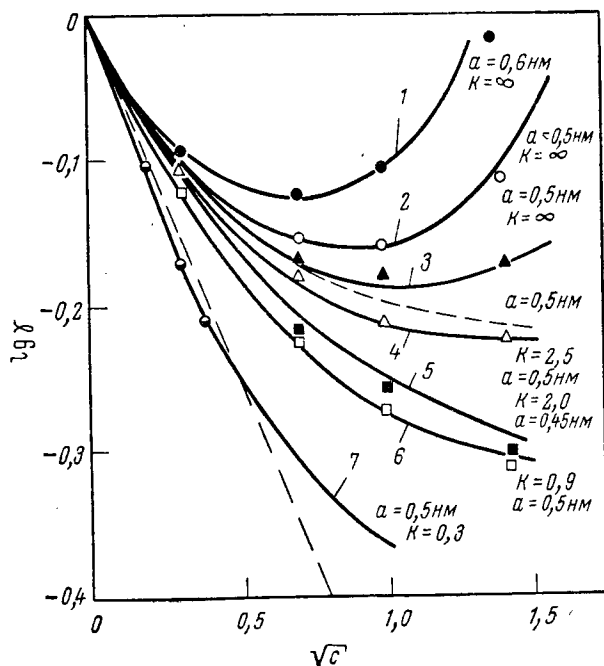
В уравнении Викке и Эйгена произвольными параметрами являются: величина a — расстояние наибольшего сближения, т. е. тот же параметр, что и в уравнении Дебая и наибольшее число мест N . Число N является частным от деления единицы объема раствора на объем сольватированного иона v . В свою очередь v равно объему собственно иона и объему его сольватной оболочки. Так как собственный объем иона является фиксированной величиной, то произвольным параметром будет число сольватации иона, т. е. тот же параметр, что и в уравнении Робинсона — Стокса.

Эйген и Викке применили это уравнение к водным растворам и показали, что оно хорошо приложимо к сравнительно умеренной области концентрации (рис. 55). Следует заметить, что в этой области хорошо приложимо и уравнение Робинсона — Стокса. Однако уравнение Эйгена и Викке является шагом вперед по сравнению с уравнением Робинсона — Стокса, так как последнее не является теоретическим уравнением (в него входит активность воды, определяемая экспериментально). В уравнение Викке и Эйгена экспериментальные величины не входят. В нем есть произвольно выбираемые параметры, но уравнение не базируется на экспериментальных данных.

Рис. 55. Результаты расчетов коэффициентов активности одновалентных солей по Викке и Эйгену:

1 — LiCl; 2 — NaBr; 3 — NaCl;
4 — KBr; 5 — CsCl; 6 — CsBr;
7 — TlNO₃.

[Сплошные кривые — результаты расчетов по уравнению (V,100) с учетом изменения степени ассоциации. На рисунке приведены значения принятых величин расстояния наибольшего сближения a и констант диссоциации K . Пунктирные линии — коэффициенты, рассчитанные по уравнению Дебая — Хюккеля.]



При приложении этого уравнения к одно-двухвалентным солям и к некоторым одно-одновалентным при более высоких концентрациях оказалось, что, как правило, рассчитанные коэффициенты активности выше, чем полученные экспериментально. Это говорит о том, что есть неучтенные причины, которые снижают величины коэффициентов активности γ_N .

Эйген и Викке предположили, что это обстоятельство является следствием ассоциации ионов. Они пытались установить, насколько ассоциация ионов снижает коэффициенты активности. Они, как и мы, нашли ионный коэффициент активности γ_i , равный γ , и решили уравнение для $\ln \gamma^*$, приняв определенные значения α . При этом α они рассматривали не как функцию $\sqrt{c}$, а функцию $\sqrt{\alpha c}$, т. е. предположили, что только некоторая часть электролита находится в виде ионов. Они учитывали также изменение энергии, связанное с разбавлением недиссоциированных молекул и с изменением степени диссоциации электролита при разбавлении.

Работа разбавления при неизменной степени диссоциации подсчитывалась по уравнению:

$$A_I = A_\alpha^c + \nu(1-\alpha) RT \ln(c/c_0) \quad (\text{IV}, 102)$$

где первый член A_α^c — работа изменения электростатического взаимодействия, второй член является работой разбавления недиссоциированных молекул.

Работа, связанная с изменением степени диссоциации, подсчитывалась по уравнению:

$$A_{II} = \nu(1-\alpha) RT \{2 \ln c_0 - \ln [(1-\alpha) c_0 K_c] - 1\} - 2\nu\alpha RT \ln \alpha \quad (\text{IV}, 103)$$

Общее изменение энергии определяется суммой работ $A_I + A_{II}$. При учете этих величин удалось получить совпадение с экспериментальными данными. Для подсчета степеней диссоциации Викке и Эйген пользовались константами в воде: для сульфата магния — $5 \cdot 10^{-3}$, для хлористого натрия — 6,0, для бромистого калия — 2,5, бромистого цезия — 0,9.

Следует отметить, что Викке и Эйген (как и автор и Иванова) в качестве переменного параметра принимали не концентрацию электролита, а только концентрацию ионизированной части, пренебрегая при этом влиянием ассоциированных ионов. Этот прием не является в достаточной степени надежным. Таким образом, вопрос об одновременном учете ассоциации и сольватации ионов еще не решен.

Из сказанного следует, что как состояние ионов при бесконечном разбавлении, так и состояние ионов в концентрированных растворах зависит от явления сольватации. При этом состояние ионов при бесконечном разбавлении зависит только от явления сольватации. Состояние ионов в концентрированных растворах зависит от явления сольватации ионов, дебаевского взаимодействия между ионами и ассоциации ионов. Совокупность этих явлений — сольватации, электростатического взаимодействия и образования ионных ассоциатов или неполной диссоциации — определяет состояние электролита при любой концентрации в любом растворителе.

СОЛЬВАТАЦИЯ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Данная глава посвящена рассмотрению свойств растворов неэлектролитов и главным образом изучению взаимодействия растворенных молекул с растворителем. Будут рассмотрены основы термодинамики растворов неэлектролитов, классификация растворов, состав образующихся в растворе продуктов взаимодействия и методы его определения, характер сил, обуславливающих образование этих соединений, свойства продуктов взаимодействия и методы их определения.

Свойства растворов неэлектролитов зависят прежде всего от межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим будет рассмотрен характер сил, обуславливающих межмолекулярное взаимодействие в растворах, и энергия этого взаимодействия.

§ 41. Термодинамика растворов неэлектролитов

Растворимость газов и жидкостей

По закону Генри растворимость газообразного вещества пропорциональна его давлению:

$$p = kN \quad (V,1)$$

где p — давление газа над раствором; N — его мольная доля в растворе; k — коэффициент Генри.

Для веществ, находящихся при температуре ниже критической

$$p_1/p_1^0 = N \quad (V,2)$$

где p_1 — давление пара растворенной жидкости; p_1^0 — давление пара этой чистой жидкости; N — мольная доля жидкого компонента в смеси.

Для идеальной смеси двух летучих жидких компонентов будут справедливы два соотношения:

$$p_1/p_1^0 = N_1; p_2/p_2^0 = N_2$$

Так как $N_1 + N_2 = 1$, то для суммарного давления пара смеси имеем

$$p_1 + p_2 = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 = p_1^0 N_1 + p_2^0 (1 - N_1) \quad (V,3)$$

где индексы 1 и 2 относятся к компонентам смесей.

Для вещества при температуре выше критической p^0 — экстраполированное давление, т. е. то давление, которое имело бы вещество, если бы оно осталось в виде жидкости при температуре выше критической. Это давление пара может быть определено по уравнению Клаузиуса — Клапейрона

$$d \ln p^0/dT = \Delta H_{исп}/RT^2 \quad (V,4)$$

Так как p^0 повышается с температурой, то растворимость газов, как правило, понижается с повышением температуры.

Растворимость твердых веществ в жидкостях

Для твердого вещества можно записать:

$$p_s/p^0 = N_2 \quad (V,5)$$

где p^0 — давление пара, которое имело бы растворенное вещество, если бы оно находилось в виде переохлажденной жидкости; p_s — давление пара твердого вещества над раствором; N_2 — мольная доля растворенного вещества в смеси.

Так как речь идет о насыщенном растворе, то при равновесии это давление пара равно давлению пара твердого тела p_s при той же температуре.

График зависимости давления пара вещества от температуры представлен на рис. 56. При температуре T_1 давление пара твердого тела — p_s ;

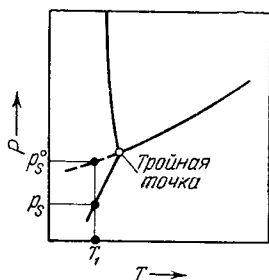


Рис. 56. Диаграмма состояния вещества.

пунктирная кривая на рисунке характеризует давление пара вещества в переохлажденном жидком состоянии. На этой кривой температуре T_1 соответствует давление p_s^0 .

Отношение давления пара p_s и найденного давления p^0 определяет мольную долю растворенного твердого вещества $N_2 = p_s/p^0$.

Запишем уравнения зависимости давления пара растворенного вещества в жидком и твердом состоянии от температуры, тогда для жидкости:

$$d \ln p_s^0/dT = \Delta H_{исп}/RT^2 \quad (V,3a)$$

и соответственно для твердого тела:

$$d \ln p_s/dT = \Delta H_{суб}/RT^2 \quad (V,3б)$$

где $\Delta H_{исп}$ — теплота испарения; $\Delta H_{суб}$ — теплота сублимации.

Вычитая уравнение (V,3a) из уравнения (V,3б), получим выражение:

$$\frac{d \ln (p_s/p_s^0)}{dT} = \frac{\Delta H_{суб} - \Delta H_{исп}}{RT^2} \quad (V,6)$$

Отношение p_s/p_s^0 , согласно уравнению (V,5), равно растворимости, а разница между теплотами сублимации и испарения представляет собой теплоту плавления вещества. Следовательно

$$d \ln N_2/dT = \Delta H_{пл}/RT^2 \quad (V,7)$$

Впервые в 1890 г. это уравнение было выведено несколько другим путем русским ученым И. Ф. Шредером и через год, независимо от него, французским ученым Ле Шателье и поэтому носит название *уравнения Шредера — Ле Шателье*.

Уравнение (V,7) является уравнением идеальной растворимости. В этом уравнении совсем не отражена природа растворителя. Растворимость зависит только от свойств растворяемого вещества, так как $\Delta H_{пл}$ — его теплота плавления и N_2 — его мольная доля. При интегрировании этого уравнения получим:

$$\ln N_2 = -(\Delta H_{пл}/RT) + C \quad (V,7a)$$

Постоянная C может быть определена из следующих соображений. При температуре плавления твердое тело приобретает свойства жидкости, и, следовательно, возможна любая растворимость, так как при образовании идеального раствора жидкости смешиваются во всех отношениях. В пределе мольная доля растворенного вещества $N_2 = 1$. В этом случае левая часть уравнения становится равной нулю, поэтому $C = \Delta H_{пл}/RT_{пл}$.

Из уравнения следует линейная зависимость логарифма растворимости от $1/T$. После замены постоянной C получим уравнение

$$\ln N_2 = \Delta H_{пл} [(T - T_{пл})/(RT \cdot T_{пл})] \quad (V,76)$$

Из уравнения Шредера — Ле Шателье вытекает: 1) растворимость вещества возрастает с повышением температуры; 2) твердое вещество с высокой температурой плавления менее растворимо, чем вещество с низкой температурой плавления; 3) чем выше теплота плавления вещества, тем меньше растворимость вещества.

Идеальная растворимость наблюдается в очень редких случаях. В качестве примеров идеальных растворов можно назвать растворы таких веществ, как нафталин или бензол в толуоле. В этих случаях законы идеальной растворимости оправдываются, и растворимость может быть количественно предсказана из свойств растворенного вещества.

Приводим график (рис. 57) зависимости логарифма растворимости иода от $1/T$ в различных растворителях. Из этого графика следует, что идеальная

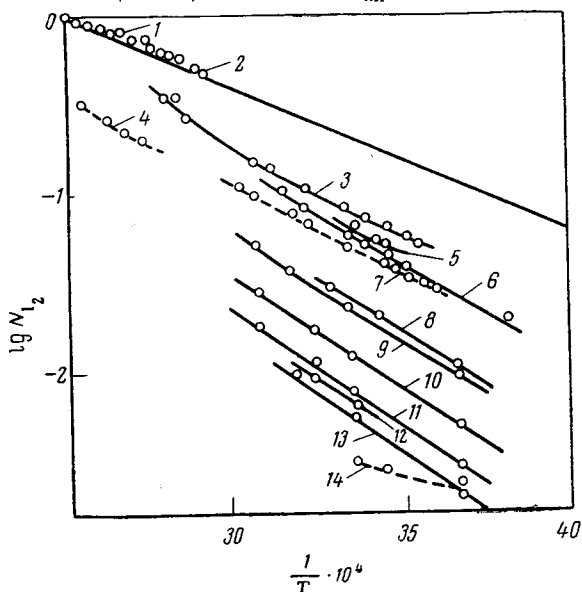


Рис. 57. Зависимость логарифма растворимости иода от $1/T$ в различных растворителях:

1 — SnI_4 ; 2 — S_2 ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$; 4 — $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$; 5 — CHBr_3 ; 6 — CS_2 ; 7 — C_6H_6 ; 8 — CHCl_3 ; 9 — TiCl_4 ; 10 — CCl_4 ; 11 — C_7H_{16} ; 12 — $\text{изо-C}_8\text{H}_{18}$; 13 — SiCl_4 ; 14 — $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$.

растворимость иода, рассчитанная по уравнению (V,7), наблюдается очень редко; только в SnI_4 и в сере. Но линейная зависимость величины $\ln N$ от $1/T$ наблюдается во многих растворителях.

Идеальные и регулярные растворы

Идеальная растворимость наблюдается только в тех случаях, когда теплота смешения двух компонентов равна нулю и когда энтропия процесса смешения определяется только мольной долей компонентов. В этих случаях

$$\Delta S \doteq -R \ln N \quad (\text{V},8)$$

В действительности таких идеальных растворов очень мало, а в реальных растворах оба положения не выполняются.

На основании своих исследований Гильдебранд установил, что идеальные растворы образуют только те вещества, у которых производные $(\partial p/\partial T)_V$ имеют одинаковое значение. Отклонения от идеальности определяются разностью величин $(\partial p/\partial T)_V$ двух веществ. Степень отклонения пропорциональна величине $T (\partial p/\partial T)_V$. Эта величина примерно равна внутреннему давлению. Следовательно, раствор ведет себя как идеальный только в том случае, если внутренние давления компонентов равны. Так как внутреннее давление определяется силами молекулярного притяжения и отталкивания, то причиной отклонения реальных растворов от идеальности является различие в силах взаимодействия между молекулами в растворе.

Основываясь на том, что кривые растворимости ряда веществ в различных растворителях в координатах $\ln N_2 - 1/T$ образуют семейство прямых, Гильдебранд ввел понятие регулярных растворов. Согласно Гильдебранду, регулярные растворы подобны идеальным в том смысле, что тепловое движение их молекул способно преодолеть стремление к их ориентации и ассоциации, в результате чего в растворе имеет место такое же беспорядочное распределение молекул, как и в идеальном растворе. Следовательно, для регулярных растворов, как и для идеальных, энтропия смешения определяется мольной долей $\Delta S = -R \ln N$. Но теплота смешения компонентов уже не равна нулю $\Delta H \neq 0$.

Это положение Гильдебранда встретило ряд критических замечаний. Гуггенгейм указал, что различие в энергии взаимодействия нарушает беспорядочность распределения частиц и что теплового движения молекул недостаточно для преодоления указанного взаимодействия.

На основании экспериментальных исследований В. А. Киреев показал, что энтропия смешения отличается от энтропии идеальных растворов, а величина $T\Delta S$ — соизмерима с величиной изменения энтальпии и что, следовательно, нельзя пренебрегать энтропийным членом при рассмотрении регулярных растворов.

Теория Гильдебранда

Перейдем к рассмотрению коэффициентов активности неэлектролитов по Гильдебранду. Если вместо величины N_2 в уравнение (V,7) подставить величину активности растворенного вещества, то формально законы идеальных растворов будут приложимы ко всем случаям, так как все отклонения от идеальности будут учитываться величиной коэффициентов активности.

Считая, что парциальные мольные энтропии регулярных и идеальных растворов равны $S_p = S_n$, Гильдебранд принял, что избыточный парциально-мольный изобарный потенциал растворенного вещества равен избыточной парциально-мольной энтальпии:

$$G_p - G_n = \bar{H}_p - \bar{H}_n$$

При этом для идеальных растворов, образующихся без выделения тепла и подчиняющихся закону Рауля, парциально-мольная энтальпия равна энтальпии вещества до смешения, т. е. $\bar{H}_n = \bar{H}_0$, и, следовательно, избыточный парциально-мольный изобарный потенциал

$$\Delta \bar{G} = \bar{G}_p - \bar{G}_n = \bar{H}_p - \bar{H}_0$$

Таким образом, коэффициент активности γ , отнесенный к чистому веществу в качестве стандартного состояния, определяется уравнением

$$RT \ln \gamma = \bar{H}_p - \bar{H}_0$$

Для определения разности $\bar{H}_p - \bar{H}_0$ Гильдебранд использовал функцию радиального распределения молекул в жидкостях. По Гильдебранду, разность между потенциальной энергией первого компонента в смеси и в чистом состоянии определяется уравнением

$$\bar{E}_1 - E_{01} = 2\pi N^2 \psi^2 V_1 \left[(2/V_1 V_2) \int 1,2 - (1/V_1^2) \int 1,1 - (1/V_2^2) \int 2,2 \right] \quad (V,9)$$

где $\bar{E}_1$ — парциально-мольная потенциальная энергия первого компонента в смеси; E_{01} — мольная потенциальная энергия компонента до смешения.

Величина ψ определяется выражением

$$\psi = n_1 V_1 / (n_1 V_1 + n_2 V_2)$$

где n_1 и n_2 — число молей компонентов; V_1 и V_2 — мольные объемы компонентов.

Интегралы соответственно равны

$$\int 1,1 = \int_0^\infty \varepsilon_{1,1} \rho(r)_{1,1} r^2 dr; \quad \int 2,2 = \int_0^\infty \varepsilon_{2,2} \rho(r)_{2,2} r^2 dr \quad \text{и} \quad \int 1,2 = \int_0^\infty \varepsilon_{1,2} \rho(r)_{1,2} r^2 dr$$

где $\rho(r)$ — функция распределения; $\varepsilon_{1,1}$, $\varepsilon_{2,2}$, $\varepsilon_{1,2}$ — потенциалы взаимодействия молекул.

Гильдебранд приближенно принимает, что $\int 1,2 \approx (\int 1,1)^{1/2} (\int 2,2)^{1/2}$ и представляет уравнение (V,9) как функцию только двух интегралов $\int 1,1$ и $\int 2,2$.

По Гильдебранду

$$2\pi (N^2/V) \int_0^\infty \varepsilon \rho(r) r^2 dr = \Delta U$$

где ΔU — изменение энергии компонентов при испарении.

В дальнейшем Гильдебранд заменяет разность потенциальных энергий разностью внутренних энергий и, пренебрегая энергией изменения объема

при смешении p ($V_1 - V_{01}$), принимает разность внутренних энергий равной разности энтальпий:

$$\bar{E}_1 - \bar{E}_{01} = \bar{U}_1 - \bar{U}_0 \approx \bar{H}_1 - \bar{H}_{01}$$

Учитывая все сказанное выше, уравнению (V,9) можно придать вид:

$$\Delta G_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_{01} = \psi^2 V_1 [(\Delta U_{01}/V_1)^{1/2} - (\Delta U_{02}/V_2)^{1/2}]^2 \quad (\text{V,9a})$$

Из уравнения (V,9a) следует, что закону Рауля будет подчиняться смесь таких веществ, которые имеют близкие внутренние энергии. Для веществ, у которых внутренние энергии различны, возникают отступления от закона Рауля. Отношение $\Delta U/V$ очень близко по своему значению к отношению a/V^2 , где a — постоянная Ван-дер-Ваальса.

Как известно

$$T(\partial p/\partial T)_V - p = (\partial U/\partial V)_T \quad (\text{V,10})$$

С другой стороны, из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что

$$a/V^2 = T(\partial p/\partial T)_V - p$$

Откуда

$$\partial U/\partial V = a/V^2$$

или, принимая $(\partial U/\partial V)_T = \Delta U/V$, получим $\Delta U/V = a/V^2$.

Величина a/V^2 — внутреннее давление вещества; она определяет энергию взаимодействия между молекулами.

Конечное уравнение Гильдебранда — Гуггенгейма для коэффициентов активности неэлектролитов выводится на основании того, что избыточный термодинамический потенциал в уравнении (V,9a) равен:

$$\Delta G = RT \ln \gamma_1 = \bar{H}_{p1} - \bar{H}_{01}$$

Следовательно

$$RT \ln \gamma = V_1 \psi_1^2 (a_1^{1/2}/V_1 - a_2^{1/2}/V_2)^2 \quad (\text{V,11})$$

Из уравнения (V,11) вытекает, что $\ln \gamma$ будет равен нулю и будет осуществляться идеальная растворимость в тех случаях, когда $a_1^{1/2}/V_1$ равно $a_2^{1/2}/V_2$, т. е. если внутреннее давление двух смешиваемых жидкостей будет одинаково.

К этому нужно добавить одно ограничение: оказывается, недостаточно, чтобы a_1 было равно a_2 . Для того чтобы имела место идеальная растворимость, нужно еще одно условие, а именно: $a_{1,2} = \sqrt{a_{1,1} a_{2,2}}$. Другими словами, необходимо, чтобы энергия взаимодействия между двумя разными молекулами была такой же, как между одинаковыми молекулами, иначе образовавшееся вещество будет иметь другую внутреннюю энергию, и условие Гильдебранда не будет выполняться.

Основной вывод из теории Гильдебранда состоит в том, что идеальная растворимость и полное смешение наблюдаются у тех жидкостей, которые имеют одинаковое внутреннее давление и подобны по своему строению.

§ 42. Классификация растворителей по их способности к образованию водородных связей

Известно, что очень хорошо смешиваются вещества, легко взаимодействующие между собой за счет образования водородных связей. В таких растворах образование водородных связей является главной причиной, определяющей характер и свойства растворов.

Все жидкости по их способности к образованию водородных связей можно разбить на пять групп. К первой группе относятся вещества, способные к образованию объемной трехмерной сетки, или сетки водородных связей.

К таким жидкостям прежде всего относится вода. К этому классу относятся также жидкости, содержащие несколько гидроксильных групп: глицерин, глицоль и др. Эти вещества и вещества, содержащие гидроксильные и аминные группы, имеют высокую диэлектрическую проницаемость при сравнительно низком дипольном моменте благодаря ассоциации их молекул в полимерные молекулы. Высокую диэлектрическую проницаемость имеют вода, глицерин, муравьиная кислота, аминокислоты и др. Жидкости этой группы хорошо смешиваются между собой.

Вторая группа подобна первой, но с менее ярко выраженной способностью к образованию водородных связей. Это жидкости, способные к образованию двухмерной сетки водородных связей. Молекулы этих жидкостей содержат только одну гидроксильную группу. Ко второй группе относятся фенолы, некоторые кислоты, одноатомные спирты, молекулы которых тоже сильно ассоциированы.

Третья группа — это жидкости, молекулы которых имеют в своем составе атомы кислорода, азота, фтора и другие группы, способные образовывать водородную связь с водородом других молекул. К этой группе относятся кетоны, альдегиды, эфиры простые и сложные, амины и т. д.

К четвертой группе относятся жидкости, молекулы которых имеют водород, способный к образованию водородной связи, но не имеют атомов, способных быть акцепторами протонов, например хлороформ, тетрахлорэтан и др. Водород в хлороформе способен к образованию водородной связи, но не с молекулой хлороформа, а с молекулами первых трех групп.

К пятой группе относятся жидкости, которые не способны к образованию водородной связи ни в качестве доноров, ни в качестве акцепторов протонов. Сюда относится бензол и другие углеводороды. В обычных условиях эти вещества не способны к образованию водородных связей или способность эта у них очень слабо выражена.

Обычно жидкости первой и второй групп смешиваются между собой, хорошо растворяют многие вещества, легко образуя водородные связи в качестве акцепторов и доноров протонов.

Жидкости третьей группы хорошо растворимы в таких жидкостях, которые могут быть донорами протонов. Например, ацетон хорошо смешивается с хлороформом потому, что хлороформ имеет водород, способный к образованию водородных связей.

Жидкости пятой группы обычно плохо смешиваются с жидкостями первых трех групп. Жидкости третьей группы между собой смешиваются хуже, чем с жидкостями второй, первой и четвертой групп. Таким образом,

в этих случаях главным признаком взаимной растворимости является не подобие двух жидкостей, а наоборот, резкое их различие. Вещества различных групп хорошо смешиваются между собой, но их растворимость не подчиняется закону Рауля, и величина γ не может быть подсчитана по уравнению Гильдебранда. Смеси таких жидкостей часто дают азеотропы и обладают другими особенностями. Способность растворителей к образованию водородных связей играет большую роль в их влиянии на силу кислот, оснований и солей (см. гл. VI и VII).

§ 43. Методы определения состава продуктов взаимодействия в растворах

Физико-химический анализ растворов

В основе определения состава сольватов, образующихся в растворах, лежит метод физико-химического анализа, позволяющий установить состав, а в некоторых случаях и свойства образующихся соединений, не выделяя их из раствора. Метод физико-химического анализа состоит в систематическом исследовании зависимости свойств равновесной системы от ее состава. В результате этого исследования строится диаграмма состав — свойство. По Курнакову, «физико-химический анализ является количественным измерением равновесных систем, которое дает возможность построить диаграмму состав — свойство и на основании последней делать выводы о взаимодействии между компонентами».

Физико-химический анализ, разработанный школой Н. С. Курнакова, состоит из топологии и метрики химической диаграммы. Топология диаграмм заключается в качественном изучении геометрических свойств диаграммы, неизвестных при ее преобразовании. Задачей метрики химической диаграммы является установление на основании закономерностей, управляющих химическими реакциями, и прежде всего закона действия масс, зависимости между составом и свойствами системы, т. е. теоретическое построение диаграмм состав — свойство.

В основе топологии химической диаграммы лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия.

Принцип непрерывности состоит в непрерывном изменении свойств отдельных фаз при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы.

Принцип соответствия формулируется Курнаковым следующим образом: «каждому химическому индивидууму или фазе переменного состава отвечает определенный образ на диаграмме». При исследовании гетерогенных систем следует пользоваться частной формулировкой этого принципа. В. Я. Аносов формулирует принцип соответствия так: «каждому комплексу из жидких и твердых фаз, находящихся в равновесии, отвечает на диаграмме особая кривая ликвидуса».

На основании этих принципов были установлены многие типы диаграмм, отображающие состояние и процессы, происходящие в системах. По виду диаграмм можно судить о химических превращениях в системах; о появле-

нии новых фаз, не разделяя на них систему; об образовании новых веществ, не изолируя их из системы.

В современном физико-химическом анализе особое значение имеют *сингулярные точки*.

В соответствии с принципом непрерывности, по Курнакову, «сингулярная точка определяется пересечением в вещественном или мнимом узле отдельных ветвей диаграммы, принадлежащих к одной и той же непрерывной кривой».

Принципы непрерывности и соответствия в последнее время подверглись критике со стороны А. В. Сторонкина, который считает, что неправильно рассматривать принципы непрерывности и соответствия как сумму геометрических принципов непрерывности и соответствия. Сторонкин подчеркивает, что Менделеев понимал иначе особые точки химических диаграмм.

Критика положений физико-химического анализа Сторонкиным основана на выдвинутом им принципе «качественного своеобразия» определенных соединений. Он состоит в том, что «качественно различным химическим составам отвечают различные зависимости физических, и в частности термодинамических, свойств от параметров состояния». Если вещества А и В при смешении образуют недиссоциированное соединение АВ, то растворы А + АВ и В + АВ будут иметь качественно различные химические составы и будут различаться характером зависимости свойств от соответствующих параметров. В связи с этим Сторонкин отвергает принцип непрерывности и считает, что причиной появления сингулярных точек на диаграммах состав — свойство является переход скачком от одного закона изменения структуры раствора к другому закону. Другими словами, при переходе от раствора А + АВ к раствору В + АВ происходит скачок в характере зависимости свойств растворов от состава. В связи с этим Сторонкин считает, что особые точки диаграмм состав — свойство — сингулярные точки в обычном понимании являются точками сечения различных кривых, изображающих различные зависимости свойств растворов от концентрации.

В связи с таким подходом к рассмотрению свойств растворов Сторонкин дал новое определение фазы переменного состава и частной формулировки принципа соответствия. В. Я. Аносов подверг критике это новое понимание фазы переменного состава, принципа соответствия и сингулярной точки.

Необходимо здесь отметить, что хотя для физико-химического анализа гомогенных систем представления, развитые Сторонкиным, имеют определенный интерес, однако, как справедливо указывал Аносов, растворы, состоящие только из недиссоциированного соединения АВ и А или В, являются только частным случаем. Обычно образовавшееся соединение частично диссоциирует, и даже чистые компоненты А и В уже представляют смесь различных видов молекул, свойства которых определяются различными уравнениями связи. Диаграмма состав — свойство является совокупностью равновесных кривых для каждого вида молекул, образующих систему.

Для выражения состава наиболее часто применяют так называемые *барицентрические координаты*. В качестве координат точки применяются массы, которые помещают в вершинах координатной фигуры так, чтобы эта точка стала центром тяжести взятых масс.

Сумма барицентрических координат точки принимается равной постоянному числу — единице или ста. Для двойных систем состав выражается

точкой на линии. Состав тройной системы — точкой на плоскости треугольника.

Метод физико-химического анализа применим как к гетерогенным, так и к гомогенным системам. При построении диаграмм гомогенных систем используются многие свойства: тепловые (теплоемкость, тепловые эффекты и т. д.), механические (плотность, коэффициент трения, твердость), оптические (оптическая плотность, показатель преломления, интенсивность флюоресценции и т. д.), электрические (электропроводность, электродвижущие силы и т. д.), магнитные, акустические и др. Кроме того, используются свойства, характеризующие переход одной фазы в другую: давление пара, температура кипения, растворимость и т. д.

Диаграммы различных свойств с большей или меньшей ясностью указывают на взаимодействие в системе. В тех случаях, когда образуется прочное соединение и взаимодействующие компоненты не ассоциированы, диаграмма любого свойства ясно указывает на состав образующегося соединения.

В этом случае диаграммы имеют «сингулярные точки», отвечающие составу определенного соединения.

Во многих случаях физико-химический анализ указывает на взаимодействие в растворе, но не дает указания на состав образующегося соединения. Диаграмма не имеет сингулярных и вообще особых точек, а характеризуется лишь отклонением от аддитивности. Это особенно часто имеет место при взаимодействии ассоциированных компонентов.

Как правило, при физико-химическом анализе жидких систем наблюдается следующее соотношение. Если нет химического взаимодействия между компонентами, то в соответствующих координатах существует линейная зависимость между свойствами и составом раствора. При этом к выбору координат надо относиться осторожно. Следует выбрать такие координаты, при которых для компонентов, не взаимодействующих между собой, получилась бы прямая линия. Если и в этих координатах наблюдаются отклонения от линейной зависимости (положительные и отрицательные), то это указывает на взаимодействие между компонентами. Во многих случаях нельзя установить состав образующихся продуктов присоединения. Это может быть результатом ряда причин. Может образовываться ряд соединений определенного состава, например AB , AB_2 , AB_3 и т. д. Если энергии образования этих соединений близки, в растворе будет находиться одновременно ряд соединений, и на диаграмме не будет наблюдаться сингулярных точек.

В других случаях отсутствие сингулярных точек и вообще особых точек может явиться следствием действия одновременно двух противоположно направленных процессов. Например, с одной стороны, в растворе образуются новые продукты присоединения, с другой стороны, разрушаются ассоциаты молекул чистых компонентов A и B . Взаимная компенсация этих двух процессов приводит к тому, что диаграмма не характеризуется резкими изломами.

В заключение заметим, что обычно результатом применения топологии диаграмм к гомогенным системам являются лишь данные о качественном составе раствора. Однако в настоящее время исследователей интересуют не только данные о том, какие соединения образуются, но и сведения о том, в каких количествах они образуются и каковы их свойства, каковы соотношения между концентрацией образовавшегося соединения и концентрацией реагирующих компонентов, т. е. сведения о равновесиях в растворе

и о константах этих равновесий. Ответ на эти вопросы дает применение другого приема физико-химического анализа — метрики химических диаграмм.

§ 44. Криоскопический метод физико-химического анализа

В основе метода лежит уравнение Гиббса — Дюгема — Маргулеса — Льюиса:

$$N_p d \ln a_p + \sum N_k d \ln a_k = 0 \quad (V,12)$$

где N_p и a_p — мольная доля и активность растворителя; N_k и a_k — мольные доли и активности растворенных веществ.

Выразив в уравнении (V,12) активности растворенных веществ через моляльность m и коэффициенты активности γ , получим:

$$(1000/MB_p) d \ln a_p + m_1 d \ln m_1 \gamma_1^* + m_2 d \ln m_2 \gamma_2^* + \dots + m_k d \ln m_k \gamma_k^* = 0 \quad (V,13)$$

где MB_p — молекулярная масса растворителя; m_k — моляльности веществ, находящихся в равновесном растворе, в том числе и возникающих при взаимодействии растворенных компонентов; $\gamma_k^* = a_k/m_k$ — соответствующие коэффициенты активности, отнесенные к моляльностям каждого из видов молекул, находящихся в растворе.

Для разбавленных растворов неэлектролитов в инертном растворителе — бензоле, о которых будет идти речь в дальнейшем, коэффициенты активности γ_k^* можно принять равными единице, т. е. $\gamma_1^* = \gamma_2^* = \gamma_3^* \dots = 1$. Тогда уравнение (V,13) запишется так:

$$(1000/MB_p) d \ln a_p + dm_1 + dm_2 + dm_3 + \dots + dm_k = 0$$

или

$$(1000/MB_p) d \ln a_p + d \sum m_k = 0$$

Откуда

$$d \left(\sum m_k \right) = - (1000/MB_p) d \ln a_p \quad (V,14)$$

Из уравнения (V,14) следует, что изменение числа молей растворенных веществ определяется в этом случае изменением активности растворителя.

При построении диаграмм состояния растворов обычно пользуются изоконцентрациями, для которых суммарная концентрация исходных растворенных компонентов является величиной постоянной. В этом случае изменение активности растворителя указывает на взаимодействие между компонентами, приводящее к изменению общего числа молекул. Изменение активности растворителя может быть определено по любому термодинамическому свойству раствора: по давлению пара раствора, по понижению температуры замерзания, по повышению температуры кипения и по осмотическому давлению.

При подстановке в уравнение (V,14) величины

$$d \ln a_p = - (\Delta H_{пл} / RT_{пл}^2) d\theta \quad (V,15)$$

получим после обычных преобразований выражение:

$$d \left(\sum m_k \right) = d\theta / E_g \quad (V,16)$$

где $E_g = \frac{RT_{пл}^2}{\Delta H (1000/MB)}$ — криоскопическая постоянная.

После интегрирования уравнения (V,16) получим:

$$\sum m_k = \theta / E_g \quad (V,17)$$

Следовательно, для любой изоконцентраты величина θ или величина $\theta/E_g = \sum m_k$ указывает на действительную величину суммарной моляльности, хотя аналитическая моляльность раствора остается неизменной. Это позволяет с успехом использовать криоскопические данные для физико-химического анализа.

Рассмотрим подробнее применение величины понижения температуры замерзания для построения диаграмм состояния растворов.

В. В. Удовенко предложил строить диаграммы средний молекулярный вес — состав. Молекулярный вес рассчитывался по уравнению

$$\overline{MB} = E_g \cdot 1000 \cdot \sum g_k / \theta \cdot g_p$$

где $\sum g_k$ — суммарная навеска растворенных веществ; g_p — навеска растворителя.

Если между растворенными компонентами нет взаимодействия, величина $\overline{MB}$ является линейной функцией от соотношения компонентов А и В в растворе с постоянной суммарной концентрацией. При взаимодействии компонентов наблюдаются отклонения от линейной зависимости. При интенсивном взаимодействии на диаграммах имеются сингулярные точки. Однако такой метод пригоден только для оценки взаимодействия неассоциированных компонентов.

По методу Я. А. Фиалкова и И. Д. Музыки к раствору компонента А системы типа А — В в каком-либо растворителе добавляют навески компонента В и определяют понижение температуры замерзания растворителя. Результаты измерения выражают в виде диаграмм состав — свойство, причем на оси ординат откладывают изменение депрессии $\Delta\theta$, а на оси абсцисс — молярные соотношения компонентов А : В. Такое же исследование проводят по отношению к компоненту В и строят график $\Delta\theta$ — соотношение компонентов В : А. Точка пересечения этих двух кривых указывает на состав соединения.

§ 45. Отклонение от аддитивности в растворах

При исследовании растворов с постоянной суммарной концентрацией неассоциированных компонентов отклонение величины θ от постоянного значения непосредственно указывает на взаимодействие между компонентами и прямо пропорционально величине выхода реакции. Если реагирующие компоненты ассоциированы, непостоянство величины θ является не только результатом взаимодействия между компонентами, но и следствием измене-

ния степени ассоциации компонентов в связи с их взаимным разбавлением при протекающей реакции.

В этом случае мерой взаимодействия между компонентами не может быть обычное отклонение от аддитивности. Оценить такое взаимодействие можно по различию в свойствах системы после реакции и до реакции, но после смешения компонентов, т. е. на основании отклонения, вызванного реакцией. Физико-химический анализ двухкомпонентных систем в растворах, в отличие от непосредственного изучения этих систем, дает возможность такого подсчета отклонений, вызванных реакцией. Суммарные свойства систем после смешения, но до реакции, подсчитываются на основании изучения зависимости свойств растворов отдельных компонентов от концентрации. При физико-химическом анализе по криоскопическим данным понижение температур замерзания $\theta_{\text{расч}}$ до реакции подсчитывается суммированием депрессий θ_1 и θ_2 , вызванных отдельными компонентами при их концентрации после смешения. Отклонение Δ , вызванное реакцией, является разностью между рассчитанной величиной $\theta_{\text{расч}}$ для смеси и экспериментально наблюдаемой величиной $\theta_{\text{эксп}}$: $\Delta = \theta_{\text{расч}} - \theta_{\text{эксп}}$.

На рис. 58 кривые θ_A и θ_B являются графической интерпретацией результатов криоскопических измерений. Кривая $\theta_{\text{расч}}$ представляет собой зависимость величины $\theta_{\text{расч}}$ смеси от состава. Величины $\theta_{\text{расч}}$ представляют графическую сумму кривых θ_A и θ_B . Кривая $\theta_{\text{эксп}}$ представляет собой экспериментально наблюдаемые величины θ для этой изоконцентрации ($m_{\text{об}} = 0,2$) смеси. Наконец, кривая Δ представляет собой отклонение, вызванное реакцией в зависимости от состава. Она получается, согласно определению, как разность кривых $\theta_{\text{расч}}$ и $\theta_{\text{эксп}}$.

Впервые такой прием оценки отклонения от аддитивности был предложен Урбаном и Бурином и использован в работах Бурнона и Ройера по исследованию комплексобразования в водных растворах электролитов преимущественно збулиоскопическим методом. Таким способом они изучили взаимодействие между галогенидами щелочных металлов и галогенидами кадмия и ртути, а также другие взаимодействия в растворах.

Этим путем мы совместно с Л. Л. Спивак построили многие диаграммы физико-химического анализа на основании экспериментальных данных Удовенко. Проведенные расчеты показывают, что таким приемом удается установить даже очень слабые взаимодействия между ассоциированными компонентами, которые не обнаруживаются обычными приемами физико-химического анализа. Это возможно, например, для систем анилин — нитробензол, хлороформ — ацетон, ацетон — анилин, анилин — метиловый спирт, метиловый — этиловый спирты и для многих других систем, исследованных в бензоле как в растворителе.

Такие диаграммы зависимости отклонений, вызванных реакцией, от состава мы строили при криоскопических исследованиях взаимодействия карбоновых кислот и фенолов с ацетоном и метиловым спиртом (Л. Л. Спивак и В. Н. Левченко) с ацетонитрилом и нитробензолом (К. П. Парцхаладзе) и с бутиловым спиртом (А. К. Франке).

Из приведенных из рис. 58 примеров следует, что во всех случаях отклонения от аддитивности хорошо характеризуют взаимодействие между ассоциированными компонентами, указывая на очень слабые взаимодействия.

Построение диаграмм зависимости отклонения, вызванного реакцией, от состава может быть использовано при исследовании взаимодействия ассоциированных компонентов не только по отношению к термодинами-

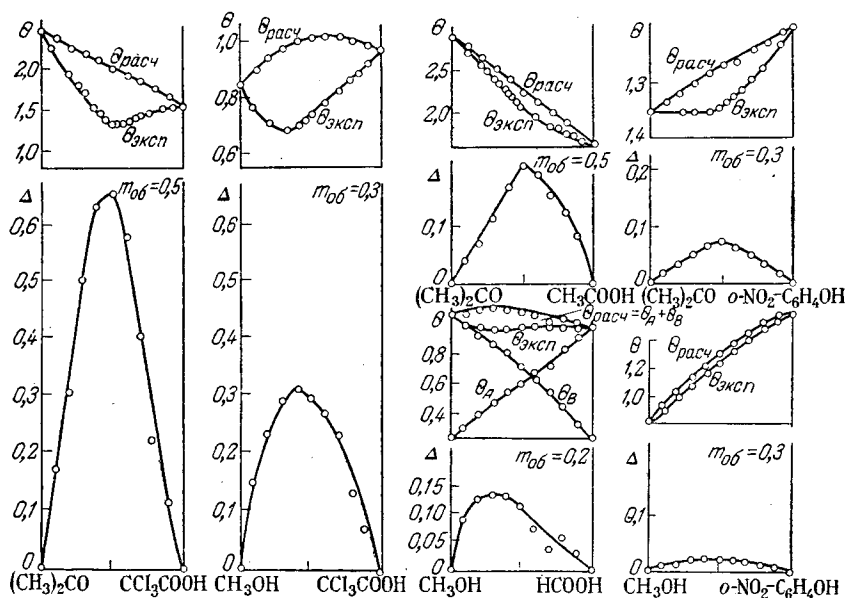


Рис. 58. Взаимодействие карбоновых кислот и фенолов с ацетоном и метиловым спиртом в бензоле:

$\theta_{\text{расч}}$ — рассчитанное понижение температуры замерзания; $\theta_{\text{эксп}}$ — наблюдаемое понижение температуры замерзания; Δ — разность между ними.

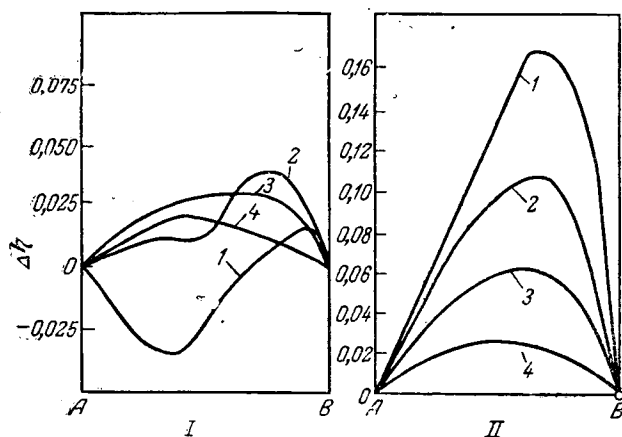


Рис. 59. Диаграммы отклонения вязкости от аддитивности для системы ацетон (А) — уксусная кислота (В) в бензоле:

I — отклонение от аддитивности, рассчитанное обычным путем; II — отклонение, рассчитанное по данным после реакции (1 — 10; 2 — 25; 3 — 50 и 4 — 75 мол. % бензола).

ческим свойствам, но и по отношению к любым свойствам растворенной системы: вязкости, электропроводности, мольному объему, рефракции и т. д.

Рассмотрим в качестве примера вязкость системы ацетон — уксусная кислота в бензоле по данным Удовенко для изоконцентратов, содержащих от 10 до 75 мол. % бензола (рис. 59). Представленные кривые отклонения от аддитивности этих систем наглядно показывают преимущество метода расчета по разности в свойствах системы после реакции и до реакции, т. е. после смешения растворов реагирующих компонентов (II), перед обычным методом расчета (I).

§ 46. Расчет выхода реакции на основании криоскопических данных

Термодинамические свойства разбавленных растворов (давление пара, осмотическое давление, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения) не зависят от природы растворенных веществ, а только от их активности; для идеальных растворов — от их фактической моляльности (от числа частиц).

При использовании криоскопических данных переход от величины депрессии θ и ее отклонений Δ , вызванных реакцией, к числу частиц и к их изменению осуществляется делением этих величин на криоскопическую постоянную E_g . Это обстоятельство вместе с приемом оценки отклонения, вызванного реакцией, позволяет использовать данные физико-химического анализа по криоскопии для расчетов выхода реакции.

Рассмотрим соотношение между общим изменением числа частиц, происходящим в результате реакции $pA + qB \rightleftharpoons A_pB_q$, и выходом реакции $m_{A_pB_q}$.

Величина $\Delta \sum m_k$ равна

$$\Delta \sum m_k = \sum m_{k_{\text{расч}}} - \sum m_{k_{\text{эксп}}} \quad (\text{V}, 18)$$

где $\sum m_{k_{\text{расч}}}$ — число частиц после смешения раствора, равное $\theta_{\text{расч}}/E_g$; $\sum m_{k_{\text{эксп}}}$ — число частиц после реакции, равное $\theta_{\text{эксп}}/E_g$.

Общее число частиц после смешения $\sum m_{k_{\text{расч}}}$ равно сумме произведений концентрации реагирующих компонентов m_A и m_B после смешения на факторы ассоциации f_A и f_B , взятые при этих концентрациях. Факторы f определяются экспериментально из криоскопических данных для отдельных компонентов $f = \theta/E_g m$. Они представляют собой отношение экспериментально найденного числа частиц $\sum m_{\text{эксп}}$ к формальному $\sum m_{\text{теор}}$; $f = \sum m_{\text{эксп}}/\sum m_{\text{теор}}$. Таким образом, $\sum m_{k_{\text{расч}}} = m_A f_A + m_B f_B$. Число частиц после реакции $\sum m_{k_{\text{эксп}}}$ соответственно определяется суммой произведений равновесных концентраций каждого компонента после реакции m_A^* и m_B^* на соответствующие факторы ассоциации f_A^* и f_B^* и концентраций образованного соединения $m_{A_pB_q}$ (выход реакции), т. е.

$$\sum m_{k_{\text{эксп}}} = m_A^* f_A^* + m_B^* f_B^* + m_{A_pB_q}$$

Соответственно

$$\Delta \sum m_k = \Delta \sum m_{k_{\text{расч}}} - \sum m_{k_{\text{эксп}}} = m_A f_A + m_B f_B - (m_A^* f_A^* + m_B^* f_B^*) - m_{A_pB_q}$$

Заменим исходные концентрации m_A и m_B через равновесные концентрации и выход реакции $m_A = m_A^* + pm_{A_pB_q}$ и $m_B = m_B^* + qm_{A_pB_q}$. Получим:

$$\Delta \sum m_k = \sum m_{k_{\text{расч}}} - \sum m_{k_{\text{эксп}}} = m_{A_pB_q}(pf_A + qf_B - 1) + m_A^*(f_A - f_A^*) + m_B^*(f_B - f_B^*) \quad (\text{V}, 19)$$

Из выведенного уравнения следует, что величина $\Delta \sum m_k$ и, следовательно, величина Δ , подсчитанная как разность между $\theta_{\text{расч}}$ и $\theta_{\text{эксп}}$, пропорциональны выходу реакции только в тех частных случаях, когда реагирующие компоненты не ассоциированы или когда их факторы ассоциации не изменяются при протекании реакции.

Выход реакции может быть подсчитан по уравнению

$$m_{A_pB_q} = [\Delta \sum m_k - m_A^*(f_A - f_A^*) - m_B^*(f_B - f_B^*)] / (pf_A + qf_B - 1) \quad (\text{V}, 19a)$$

При таком подсчете по диаграмме Δ — состав определяют вероятный состав соединения (коэффициенты p и q) и решают уравнение (V, 19) методом последовательных приближений. В первом приближении полагают, что степень ассоциации компонентов А и В не изменяется в ходе реакции, т. е. что $f = f^*$, и выход реакции рассчитывают по формуле $m_{A_pB_q}^I = \Delta \sum m_k / (pf_A + qf_B - 1)$, находя f_A и f_B по графикам зависимости f_A и f_B от концентрации. Эти графики строят на основании независимого изучения двойных систем. По найденному значению выхода $m_{A_pB_q}^I$ рассчитывают в первом приближении равновесные концентрации по уравнениям $m_A^* = m_A - pm_{A_pB_q}^I$ и $m_B^* = m_B - qm_{A_pB_q}^I$ и находят по графикам значения f_A^* и f_B^* , соответствующие этим новым концентрациям.

Подставляя f_A^* , f_B^* , m_A^* , m_B^* , f_A и f_B в основное уравнение, находят второе приближение для выхода $m_{A_pB_q}^{II}$. Расчет повторяют до совпадения двух последовательных результатов. Обычно четвертое и пятое приближение уже совпадают.

Следует заметить, что если предположение о составе образующегося соединения сделано неправильно, то подсчет выхода методом последовательных приближений становится невозможным (получаются отрицательные значения равновесных концентраций).

Указанным методом были произведены расчеты выходов реакций взаимодействия карбоновых кислот и фенолов с ацетоном, ацетонитрилом, нитробензолом, метиловым и бутиловым спиртами.

На рис. 60 приводим диаграммы выход — состав, сопоставленные с диаграммами $\Delta \sum m_k$ — состав¹. Из диаграмм, приведенных на этом рисунке, следует, что в большинстве случаев максимум на диаграммах выход — состав, указывающий на истинный состав образующихся соединений, совпадает с максимумами на диаграммах $\Delta \sum m_k$ — состав. Совпадение положения максимумов наблюдается для систем с настолько ассоциированными компо-

¹ Мы пользуемся следующей системой индексов: индекс i — указывает на суммирование по всем компонентам или видам молекул системы; индекс k — на суммирование по растворенным компонентам или видам молекул в системе. При этом $\sum n_i = \sum n_k + n_p$; индекс p — относится к растворителю.

нентами, что их степень ассоциации не изменяется с концентрацией (уксусная, монохлоруксусная кислота $f \approx f^*$), а также для систем с компонентами, плохо взаимодействующими между собой, вследствие чего мало изменяется их концентрация и еще меньше величины f . Однако и в этих случаях, как показывает рис. 60, диаграммы выход — состав всегда ярче указывают на взаимодействие и точнее фиксируют состав соединения.

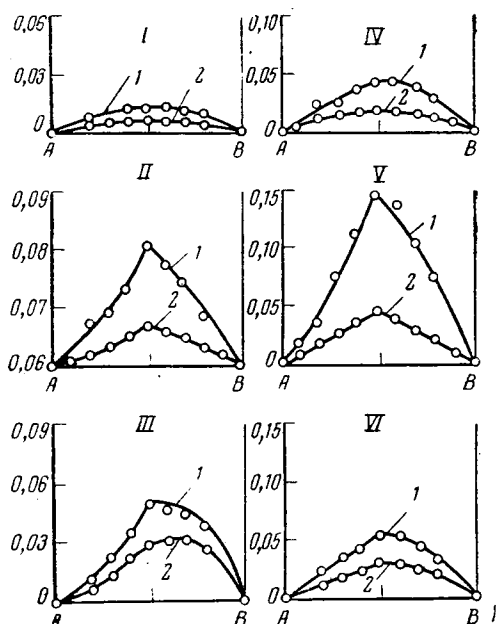


Рис. 60. Сопоставление диаграмм выход (m_{AB_2}) — состав (1) и общее изменение числа растворенных молекул ($\Delta \sum m_i$) — состав (2) при взаимодействии карбоновых кислот и фенолов с ацетонитрилом и нитробензолом:

I — $C_6H_5COOH-C_6H_5NO_2$ при $m_{об} = 0,33$; II — $CH_2ClCOOH-C_6H_5NO_2$ при $m_{об} = 0,89$; III — $2,6-C_6H_3(NO_2)_2OH-C_6H_5NO_2$ при $m_{об} = 0,72$; IV — $C_6H_5COOH-CH_3CN$ при $m_{об} = 0,72$; V — $CH_2ClCOOH-CH_3CN$ при $m_{об} = 0,74$; VI — $2,6-C_6H_3(NO_2)_2OH-CH_3CN$ при $m_{об} = 0,72$.

При сильном взаимодействии между компонентами равновесные концентрации m^* и величины f^* значительно отличаются от концентраций и факторов f^* после смешения. В этих случаях положение максимума на диаграммах $\Delta \sum m_k$ — состав заметно отличается от истинного положения максимумов на диаграммах выход — состав. Это особенно проявляется при взаимодействии кислот со спиртами, образующими соединения состава AB_2 (B — спирт). В разбавленных растворах положения максимума совпадают, а в концентрированных максимум $\Delta \sum m_k$ соответствует соотношению AB, но диаграмма выход — состав и в этих случаях указывает на образование соединения AB_2 .

Во многих случаях диаграммы выход — состав имеют рациональный максимум, указывающий на стехиометрический состав соединения, а диаграммы отклонение — состав имеют иррациональный максимум, не отвечающий стехиометрическому составу соединения. Все это говорит о том, что

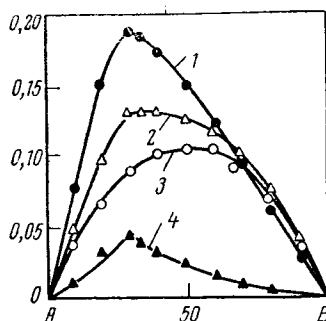


Рис. 61. Элементы уравнения $\Delta \sum m_k = m_{AB_2} (f_A + 2f_B - 1) - [m_A^* (f_A^* - f_A) + m_B^* (f_B^* - f_B)]$ как функции состава для системы $C_4H_9OH-CH_3COOH$, $m_{об} = 0,75$:

1 — m_{AB_2} ; 2 — $m_{AB_2} (f_A + 2f_B - 1)$; 3 — $\sum m_k$; 4 — $m_A^* (f_A - f_A^*) + m_B^* (f_B - f_B^*)$.

максимум, соответствующий иррациональному составу на диаграммах свойство — состав, отклонение — состав, может быть следствием не только малой устойчивости образованного соединения, но и результатом изменения степени ассоциации реагирующих компонентов.

Для того чтобы наглядно показать, что причиной смещения максимумов является изменение ассоциации компонентов, приводим на рис. 61 графическое изображение элементов уравнения (V,19) как функции состава. На рисунке представлена кривая 1 выхода соединения m_{AB_2} и кривая 2 $m_{AB_2}(f_A + 2f_B - 1)$, где f — исходные неизменные степени ассоциации после смещения. Как следует из рисунка, максимумы на обеих кривых лежат при 33,3% (мол.) кислоты. В той же области лежит максимум кривой 4 $m_A^*(f_A - f_A^*) + m_B^*(f_B - f_B^*)$, показывающей изменение числа частиц в растворе, которое происходит за счет изменения степени ассоциации в ходе реакции. Наибольшее отклонение соответствует содержанию спирта 66,6% (мол.). Общее изменение числа частиц определяется разностью между этими двумя кривыми. В этом случае при подсчетах $\Delta \sum m$ из максимального значения одной величины отнимается максимальное значение другой, но разность не имеет максимального значения при 33,3% (мол.) кислоты.

Определение констант нестойкости

Данные о выходах реакции позволяют не только однозначно установить состав образующегося соединения, но и константу равновесия $K_{\text{нест}}$ — константу нестойкости образованного соединения.

Если выход реакции известен, становятся известными концентрация продукта реакции $m_{A_p B_q}$ и равновесные концентрации m_A^* и m_B^* . Для того чтобы рассчитать константу нестойкости

$$K_{\text{нест}} = [A]^p [B]^q / [A_p B_q] \quad (\text{V},20)$$

необходимо найти равновесные концентрации мономерных молекул $[A]$ и $[B]$. Подсчеты концентрации мономерных и димерных молекул, например компонента А, производят на основании величин f , полученных из независимых измерений по уравнениям:

$$[A] = (2f_A^* - 1) m_A^* \quad (\text{V},21)$$

$$[A_2] = (1 - f_A^*) m_A^* \quad (\text{V},21a)$$

Эти уравнения получаются из соотношений:

$$[A] + [A_2] = m_A^* f_A^* \quad \text{и} \quad [A] + 2[A_2] = m_A^*$$

Постоянство полученных констант нестойкости для различных соотношений компонентов А и В и для изоконцентрат с различной общей моляльностью в свою очередь подтверждает правильность расчетов выходов и равновесных концентраций мономерных молекул А и В.

Как правило, наблюдается постоянство величин констант нестойкости в пределах 0,1 рК ÷ 0,2 рК (рК = $-\lg K_{\text{нест}}$) для одной изоконцентраты и в пределах 0,3 рК для различных изоконцентрат.

В Приложении 12 приведены данные о средних значениях констант нестойкости продуктов взаимодействия кислот (А) с различными растворителями (В) в бензоле.

Из этих данных видно резкое различие в константах нестойкости и, следовательно, в энергиях присоединения кислот к содержащим и не содержащим гидроксил растворителям. Константы нестойкости соединений, образованных карбоновыми кислотами с одним и тем же растворителем, мало отличаются друг от друга.

Константы нестойкости продуктов присоединения карбоновых кислот с ацетоном и ацетонитрилом близки между собой. Константы для нитробензола несколько меньше, что указывает на меньшую энергию его присоединения к карбоновым кислотам. Константы присоединения спиртов к карбоновым кислотам значительно больше, и следовательно, прочность их присоединения выше.

Константы продуктов присоединения замещенных фенолов для всех растворителей меньше, чем для карбоновых кислот, и также близки между собой. Ортоэффект сильно снижает величину константы нестойкости.

§ 47. Образование соединений переменного состава

Исследования диаграмм выход — состав показали, что не всегда максимум на этих диаграммах соответствует простым стехиометрическим соотношениям. Так, при реакции взаимодействия ацетона со спиртом в разбавлен-

ных растворах, в которых спирт не ассоциирован, положение максимума соответствует соотношению 1:1, однако при повышении общей концентрации максимум смещается в сторону увеличения содержания спирта (рис. 62, б). В системе метиловый — этиловый спирты максимум на диаграммах выход — состав при всех концентрациях хотя и соответствует рациональному составу, например АВ, константы нестойкости, подсчитанные по уравнению $K = [A][B]/[AB]$, не остаются постоянными как в пределах одной изоконцентрации, так и с изменением общей концентрации. При взаимодействии сложных эфиров со спиртами максимум при расчете выхода из предположения образования соединений АВ плохо выражен, а константа не остается постоянной. Это имеет место и в других случаях. Можно предположить, что такое несоответствие максимума выхода рациональному составу и непостоянство констант является следствием образования соединений переменного состава в результате взаимодействия между собой не только мономерных молекул, но и агрегатов молекул. Например, в разбавленных растворах к молекуле ацетона

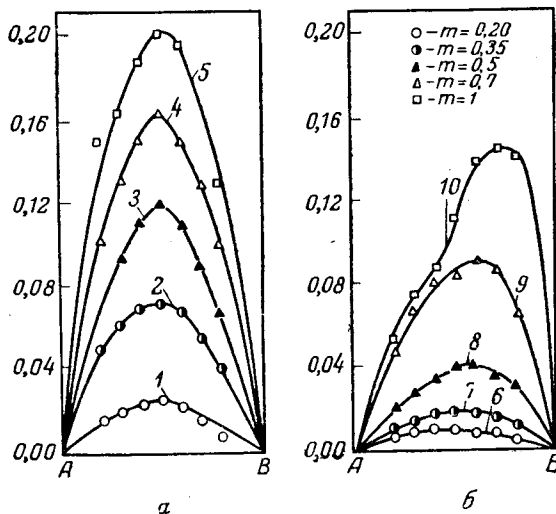
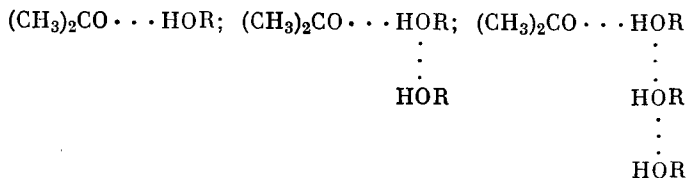


Рис. 62. Диаграмма выход — средний состав при образовании соединения переменного состава:

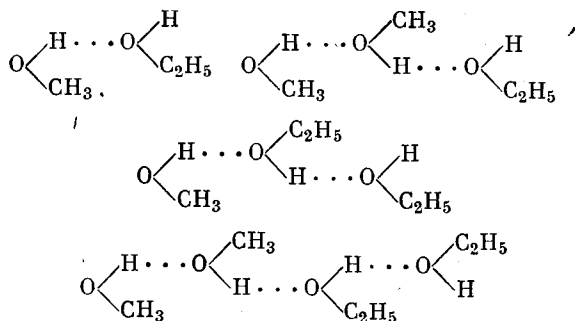
а — система этиловый спирт — метиловый спирт в бензоле (1 — $A_{1,25}B_{1,25}$; 2 — $A_{1,4}B_{1,4}$; 3 — $A_{1,5}B_{1,5}$; 4 — $A_{1,7}B_{1,7}$; 5 — $A_{2}B_{2}$); б — система ацетон — этиловый спирт в бензоле (6 — A_1B_1 ; 7 — $A_1B_{1,2}$; 8 — $A_1B_{1,3}$; 9 — $A_1B_{1,35}$; 10 — $A_1B_{1,5}$).

присоединяется одна молекула спирта, в результате образуется соединение состава АВ — $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdots \text{HOC}_2\text{H}_5$; в более концентрированных растворах к молекуле ацетона наряду с мономерными молекулами присоединяются и ассоциированные молекулы спирта, образуя соединения состава



Средний состав образованных продуктов присоединения зависит от соотношений в концентрациях АВ, АВ₂ и т. д. и не отвечает рациональному составу.

Если оба взаимодействующие вещества ассоциированы, возможны еще большие вариации в составе образующихся молекул. Так, при взаимодействии ассоциированных молекул различных спиртов возможно образование молекул следующего состава:



Так как степени ассоциации метилового и этилового спиртов в бензоле близки между собой, смещение максимума от состава АВ на диаграмме с изменением концентрации не происходит (см. рис. 62, а). Следует при этом заметить, что изменение среднего состава этих соединений происходит не за счет изменения «валентности» молекул компонентов А или В, а за счет присоединения в различной степени ассоциированных молекул компонентов.

Для подсчетов выходов реакции в таких сложных случаях был разработан специальный метод последовательных приближений. В дальнейшем установлена возможность применения закона действия масс к сложным случаям равновесия и найдены константы, характеризующие эти процессы. Оптические методы исследования комплексообразования в растворах подробно рассмотрены в книге А. К. Бабко «Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах (оптические методы)» и в работах Н. П. Комаря.

§ 48. Метрика физико-химического анализа

Согласно Н. Н. Степанову, задачей метрики является: 1) установление зависимости между составом системы и выходом реакции:

$$f(x, y) = 0$$

(V, 22)

(x — состав системы, y — выход реакции); 2) установление зависимости между выходом реакции и данным свойством (W), т. е. установление уравнения связи:

$$\varphi(y, W) = 0 \quad (V,23)$$

и, наконец, 3) установление уравнения изотермической диаграммы состав — свойство:

$$\varphi(x, W) = 0 \quad (V,24)$$

Первую задачу метрики — установление зависимости между выходом и составом — Н. Н. Степанов решил на основании приложения закона действия масс.

Если в системе образуется соединение состава $A_p B_q$ по уравнению $pA + qB \rightleftharpoons A_p B_q$, то константа этого равновесия запишется так:

$$K = N_{A_p B_q} / N_A^p N_B^q \quad (V,25)$$

где $N_{A_p B_q}$, N_A , N_B — равновесные молярные доли веществ, участвующих в реакции.

Если выразить исходные концентрации веществ A и B в молярных долях через x и $(1-x)$, а выход вещества $A_p B_q$, выраженный числом молей, образованных из одного моля смеси, через y , то молярные доли N_A , N_B , $N_{A_p B_q}$ выразятся так:

$$N_A = (x - py) / [1 - (p + q - 1)y]$$

$$N_B = (1 - x - qy) / [1 - (p + q - 1)y]$$

$$N_{A_p B_q} = y / [1 - (p + q - 1)y]$$

Подставив эти выражения в уравнение (V,25), получим:

$$K = y [1 - (p + q - 1)y]^{p+q-1} / (x - py)^p (1 - x - qy)^q \quad (V,26)$$

откуда

$$y [1 - (p + q - 1)y]^{p+q-1} - K (x - py)^p (1 - x - qy)^q = 0 \quad (V,27)$$

Порядок этого уравнения определится количеством атомов или молекул, входящих в молекулу образующегося соединения ($p + q$).

Откладывая величину выхода реакции y как функцию состава исходной смеси x , получим кривую, являющуюся изотермой реакции. Характер этой кривой зависит от величины константы K , которая может преобладать все значения от 0 до ∞ . При $K = \infty$ знаменатель в уравнении (V,26) обращается в нуль, и оно распадается на два уравнения:

$$(x - py)^p = 0 \quad (V,28)$$

и

$$(1 - x - qy)^q = 0 \quad (V,28a)$$

При этом кривая изотермы реакции распадается на два пучка прямых, пересекающихся в одной точке. Эта точка является узловой точкой.

Решив уравнения (V,28) и (V,28a) совместно, получим координаты этой точки:

$$x = p / (p + q); \quad y = 1 / (p + q)$$

Следовательно, абсцисса этой точки равна составу образующегося соединения, а ордината — максимальному выходу соединения при стехиометрическом соотношении компонентов.

При $K = 0$ числитель уравнения (V,26) обращается в нуль, и уравнение распадается на два:

$$[1 - (p + q - 1)y]^{p+q-1} = 0 \quad (\text{V},29)$$

$$y = 0 \quad (\text{V},29a)$$

Первое уравнение не имеет физического смысла, так как величина y , рассчитанная из него, больше возможного максимального выхода. Второе уравнение показывает, что при $K = 0$, т. е. если компоненты А и В не реагируют между собой, кривая реакции совпадает с осью состава.

Согласно Степанову, эти диаграммы лежат в основе построения любой изотермической диаграммы состав — свойство, так как величина выхода реакции обуславливает ее характер.

Для перехода от этих диаграмм к диаграммам состав — свойство необходимо знать уравнения, связывающие свойство системы W с величиной выхода y . В качестве свойства, для которого известно уравнение связи, можно взять изотермическую растворимость третьего вещества в исследуемой системе. Уравнением связи является закон постоянства мольной растворимости, являющейся следствием логарифмики Шредера. Согласно этому закону, отношение числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя является величиной постоянной:

$$s / [1 - (p + q - 1)y] = k \quad (\text{V},30)$$

где s — число молей растворенного вещества; k — постоянная растворимости на один моль растворителя.

В качестве свойства, для которого известно уравнение связи, можно выбрать также понижение температуры замерзания.

Для системы из неассоциированных компонентов, реагирующих между собой с образованием соединения состава A_pB_q , уравнение связи для понижения температуры замерзания запишется так:

$$\theta / [1 - (p + q - 1)y] = E$$

где θ — понижение температуры замерзания; y — выход реакции взаимодействия растворенных веществ; E — криоскопическая постоянная, отнесенная к мольной доле растворенных веществ.

К сказанному следует добавить, что подсчет выхода на основании экспериментальных данных становится возможным благодаря наличию третьего компонента, изменения свойств которого измеряются, а также благодаря тому, что идеальная растворимость и понижение температуры замерзания являются свойствами, аналогичными как для реагирующих компонентов, так и для образованного вещества.

Преимущества криоскопического метода заключаются в том, что отклонения от идеальной растворимости наблюдаются чаще, чем отклонения от законов Рауля. Сочетая уравнение изотермы реакции с уравнением связи

и исключая, таким образом, величину y , получают уравнение изотермы реакции:

$$(p+q-1)^{p+q-1} (k-s) s^{p+q-1} / [k(p+q-1)x - ps - kp]^p \times \\ \times [k(1-p-q)x + qs + k(q-1)^q] = K \quad (\text{V},31)$$

Если $K = \infty$, уравнение (VI,31) распадается на два уравнения:

$$[k(p+q-1)x - ps - kp]^p = 0 \quad (\text{V},32)$$

$$[k(1-p-q)x + qs + k(p-1)]^q = 0 \quad (\text{V},32a)$$

Из этих уравнений следует, что кривая изотермы растворимости третьего вещества в бинарном растворителе распадается на два пучка совпадающих

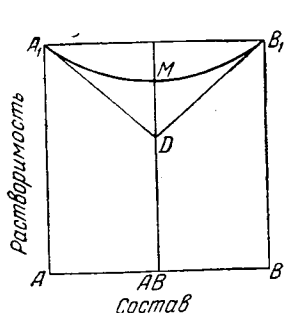


Рис. 63. Кривая растворимости в двухкомпонентной системе.

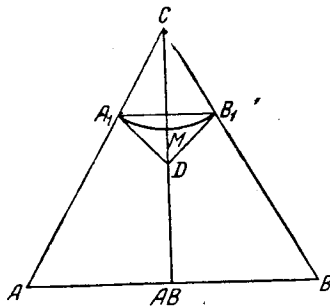


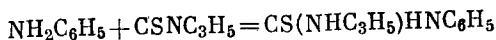
Рис. 64. Кривая растворимости тройной системы.

линий. Эти два пучка пересекаются в точке D , отвечающей составу соединения, образующегося между веществами A и B .

Если $K = 0$, изотерма растворимости проходит параллельно оси состава. При промежуточных значениях $K > 0$ изотерма растворимости выражена отрезком гиперболы A_1MB_1 (рис. 63).

Рассматривая систему как тройную, соотношения растворимости можно представить в виде треугольной диаграммы. В этих координатах в случае образования недиссоциированного соединения изотерма имеет сингулярный характер и представлена двумя прямыми линиями A_1D и B_1D , пересекающимися на луче соединения AB . Если соединение диссоциировано, изотерма представляет кривую с экстремумом A_1MB_1 (рис. 64).

Теоретические кривые растворимости для различных значений констант были выведены Н. С. Степановым и экспериментально подтверждены им совместно с С. В. Лепиным при изучении растворимости нафталина в смесях анилина и аллилового горчичного масла. Известно, что эти вещества образуют недиссоциированное соединение—аллилфенилтиомочевину—по реакции



Как следует из рис. 65, изотермы растворимости нафталина—вещества, не взаимодействующего с молекулами изучаемой системы, имеют явно выраженный сингулярный характер. Они состоят почти из прямых линий, пересекающихся на луче соединения (рис. 65).

Из этих экспериментальных данных, зная уравнение связи, т. е. уравнение изотермы растворимости, можно найти величины выхода реакции y и равновесные концентрации компонентов А и В, если образование соединения A_pB_q является единственным следствием взаимодействия компонентов.

Однако, если образование соединения A_pB_q вызывает и другие изменения в состоянии системы, например изменение степени диссоциации компонентов, такой метод расчета неприменим. В этих сложных случаях следует

пользоваться методом последовательных приближений, учитывающим изменения степени ассоциации каждого из реагирующих компонентов и, если необходимо, образованного вещества в зависимости от концентрации.

Метод определения состава раствора позволяет решить вторую и третью задачи метрики Степанова для тех сложных случаев, когда свойства как реагирующих компонентов, так и образованного соединения отличны. Для этих свойств, в отличие от растворимости или понижения температуры замерзания, приходится находить уравнения связи для каждого вида молекул, составляющих раствор: образовавшегося соединения, мономерных и полимерных молекул реагирующих компонентов.

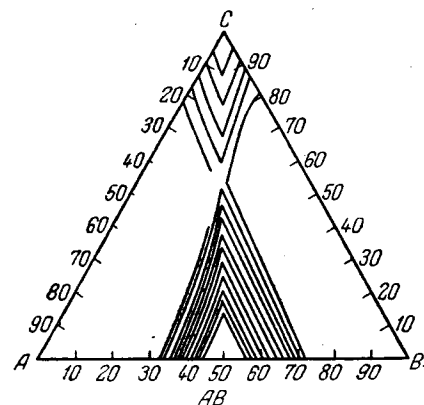


Рис. 65. Растворимость нафталена (С) в системе аллиловое горчичное масло (В) — анилин (А).

Коэффициентами в таких уравнениях связи являются дифференциальные мольные величины, в частности, в случае экстенсивных свойств — парциальные мольные величины свойств.

§ 49. Дифференциальные мольные свойства

Различают экстенсивные и интенсивные свойства. Любое свойство системы, которое, подобно массе, характеризуется тем, что его значение для всей системы равно сумме значений для отдельных фаз, называется *экстенсивным свойством* или фактором емкости. Примерами экстенсивных свойств является энтропия S ($S = \sum_i S_i$), объем V ($V = \sum_i V_i$) и другие характеристические функции системы (величины F , G , H , U и т.д.).

Для однородных систем экстенсивные свойства пропорциональны массе. Экстенсивные свойства чистого вещества при обыкновенных условиях определяются давлением, температурой и количеством вещества. Экстенсивные свойства раствора зависят от давления, температуры, количества каждой из составных частей и их отношения.

Интенсивные свойства, или факторы интенсивности, не зависят от величины фазы и являются величинами постоянными на протяжении данной фазы. Примером таких свойств может быть температура, давление, вязкость и др. Интенсивные свойства растворов не зависят от количества вещества. Они

обычно зависят от температуры, давления; не зависят от количества компонентов, но зависят от их отношения.

Экстенсивные свойства, отнесенные к единице массы данного вещества, являются уже интенсивными свойствами; так, молярный объем — уже интенсивное свойство. Средние молярные свойства растворов — уже интенсивные свойства, так как зависят только от состава раствора и не зависят от его количества. Например, средний молярный объем многокомпонентной системы — интенсивное свойство:

$$\bar{V}_m = V / \sum n_i$$

Если интенсивное свойство аддитивно, то средняя молярная величина этого свойства может быть определена по уравнению

$$\bar{W} = (W_1 n_1 + W_2 n_2 + \dots + W_i n_i) / \sum n_i = W_1 N_1 + W_2 N_2 + \dots + W_i N_i \quad (V, 33)$$

где $\bar{W}$ — интенсивное свойство системы; $W_1, W_2, \dots, W_i$ — свойства компонентов.

Например, средний молярный объем системы определяется уравнением

$$\bar{V}_m = (V_1 n_1 + V_2 n_2 + \dots + V_i n_i) / \sum n_i = V_1 N_1 + V_2 N_2 + \dots + V_i N_i$$

где $\bar{V}_m$ — средний молярный объем смеси; $V_1, V_2, \dots, V_i$ — объемы компонентов.

Соответственно для вязкости

$$\eta = (\eta_1 n_1 + \eta_2 n_2 + \dots + \eta_i n_i) / \sum n_i = \eta_1 N_1 + \eta_2 N_2 + \dots + \eta_i N_i$$

где $\bar{\eta}$ — вязкость смеси; $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i$ — вязкости компонентов смеси.

Средняя молярная величина экстенсивных свойств системы и любое интенсивное свойство могут быть выражены подобными же уравнениями и в тех случаях, когда свойства системы не аддитивны.

Как известно, средняя молярная величина экстенсивного свойства может быть выражена через парциальные молярные величины этих свойств. Например, для объема можно записать:

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2 + \dots + v_i n_i \quad (V, 34)$$

В этом уравнении v_i — парциальный молярный объем i -того компонента системы, т. е. производная из общего объема системы по количеству добавленного компонента при условии неизменности состава раствора:

$$v_i = (\partial V / \partial n_i)_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (V, 35)$$

Таким образом, если к рассматриваемому раствору прибавлять некоторое малое количество i -того компонента (в то время, когда все остальные независимые переменные остаются неизменными), то отношение малого приращения объема к соответствующему приращению его количества дает парциальный молярный объем i -того компонента в смеси. Если речь идет о большом количестве раствора, v_i является приращением объема, которое получается в результате прибавления к нему одного моля i -того компонента. В отличие от молярного объема чистого вещества, парциальный молярный объем i -того компонента может быть и положительным и отрицательным и при постоянных температуре и давлении изменяется с изменением состава

раствора. Через подобные же величины могут быть выражены не только средние молярные величины экстенсивных свойств, но и любое интенсивное свойство системы. Например, вязкость системы может быть выражена уравнением

$$\eta = \bar{\eta}_1 N_1 + \bar{\eta}_2 N_2 + \dots + \bar{\eta}_i N_i$$

в котором, как будет показано ниже, величина

$$\bar{\eta}_i = \left[\partial \left(\eta \sum n_i \right) / \partial n_i \right]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$$

Величины η_i называют, в отличие от парциальных молярных величин, дифференциальными молярными величинами.

Можно показать, что этот прием является универсальным, так как любое экстенсивное свойство может быть представлено произведением средней молярной величины, т. е. интенсивного свойства системы, на суммарное число молей компонентов системы. Так, объем системы $V = \bar{V}_m \sum n_i$, а парциальный молярный объем i -того компонента

$$v_i = \left[\partial \left(V_m \sum n_i \right) / \partial n_i \right]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$$

Следовательно, для любого интенсивного свойства системы W можно записать выражение для величины дифференциального молярного свойства

$$W = \left[\partial \left(W \sum n_i \right) / \partial n_i \right]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$$

Впервые такой прием для характеристики давления в бинарных смесях был использован М. А. Решетниковым:

$$p_i = \left\{ \partial [P(n_1 + n_2)] / \partial n_1 \right\}_{n_2}$$

где P — общее давление смеси; n_1 и n_2 — число молей первого и второго компонентов.

Величину p_i Решетников назвал парциальным молярным давлением. Нам кажется этот термин неудачным, так как величину p_i следует как-то отличить от действительного парциального давления и от обычных парциальных молярных величин.

Физический смысл производных $[\partial (W \sum n_i) / \partial n_i]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$ состоит в том, что эти величины как бы учитывают общее изменение свойства системы; изменение интенсивного свойства и массы системы под влиянием прибавления бесконечно малого количества i -того компонента к смеси постоянного состава. Каждый i -тый компонент смеси вызывает свое индивидуальное изменение в свойствах смеси.

На примере объема выведем основное уравнение для парциальных молярных величин экстенсивных свойств.

Полный дифференциал объема многокомпонентной системы может быть выражен через частные производные от объема по каждому данному компоненту:

$$dV = (\partial V / \partial n_1)_{n_2, \dots, n_i} dn_1 + (\partial V / \partial n_2)_{n_1, \dots, n_i} dn_2 + \dots + (\partial V / \partial n_i)_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i$$

Интегрируя это уравнение при постоянном составе, т. е. рассматривая накопление фазы неизменного состава, у которой отношение $n_1 : n_2 : \dots : n_i$

неизменно, следует учесть, что величины $\partial V / \partial n_i$ являются величинами постоянными. Тогда

$$V = (\partial V / \partial n_1)_{n_2, \dots, n_i} n_1 + (\partial V / \partial n_2)_{n_1, \dots, n_i} n_2 + \dots + (\partial V / \partial n_i)_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} n_i$$

Такой результат интегрирования является следствием применимости к зависимости объема от давления теоремы Эйлера об однородных функциях первого порядка.

Для того чтобы перейти к средней молярной величине, разделим все выражение на $\sum n_i$, так как $\bar{V}_M = V / \sum n_i$ и $N_i = n_i / \sum n_i$, получим:

$$\bar{V}_M = (\partial V / \partial n_1)_{n_2, \dots, n_i} N_1 + (\partial V / \partial n_2)_{n_1, \dots, n_i} N_2 + \dots + (\partial V / \partial n_i)_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} N_i$$

Заменив частные производные выражениями v , уравнению можно придать вид:

$$\bar{V}_M = v_1 N_1 + v_2 N_2 + \dots + v_i N_i$$

Если воспользоваться для характеристики объема системы средней молярной величиной, т. е. интенсивным свойством, то парциальный молярный объем может быть представлен выражением

$$v_1 = [\partial (\bar{V}_M \sum n_i) / \partial n_1]_{n_2, \dots, n_{i-1}}$$

и уравнению можно придать вид:

$$\begin{aligned} \bar{V}_M = & [\partial (\bar{V}_M \sum n_i) / \partial n_1]_{n_2, \dots, n_i} N_1 + [\partial (\bar{V}_M \sum n_i) / \partial n_2]_{n_1, \dots, n_i} N_2 + \dots \\ & \dots + [\partial (\bar{V}_M \sum n_i) / \partial n_i]_{n_1, \dots, n_{i-1}} N_i \end{aligned}$$

Последнее выражение является частным случаем уравнения, характеризующего зависимость любых интенсивных свойств от состава системы в том числе и среднего молярного объема, вязкости, давления и т. д.

Вывести такое общее уравнение можно, если пользоваться в качестве переменных величин произведениями интенсивного свойства на общее число молей системы, т. е. произведениями $W \sum n_i$. Умножение интенсивных свойств на $\sum n_i$ позволяет пользоваться при дифференцировании независимым переменным $n_1, n_2, \dots, n_i$ вместо зависимых переменных $N_1, N_2, \dots, N_i$, функцией которых является интенсивное свойство системы.

Как уже говорилось, интенсивные свойства являются функцией только соотношения количеств компонентов, а не их количеств, т. е. $W = f(n_1 : n_2 : \dots : n_i)$, и, следовательно, является функцией нулевого порядка. Умножение этой функции на сумму независимых переменных $\sum n_i$ превращает ее в однородную функцию первого порядка. Дифференцирование такой функции приводит к выражению

$$\begin{aligned} \partial (W \sum n_i) = & [\partial (W \sum n_i) / \partial n_1]_{n_2, \dots, n_i} dn_1 + \\ & + [\partial (W \sum n_i) / \partial n_2]_{n_1, \dots, n_i} dn_2 + \dots + [\partial (W \sum n_i) / \partial n_i]_{n_1, \dots, n_{i-1}} dn_i \end{aligned}$$

в котором W — любое такое свойство.

Так как $W \sum n_i$ является однородной функцией первого порядка от состава, то частные производные от $[d(W \sum n_i) / \partial n_i]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$ являются величинами постоянными. В этом случае интегрирование приводит к уравнению

$$W \sum n_i = [\partial (W \sum n_i) / \partial n_1]_{n_2, \dots, n_i} n_1 + [\partial (W \sum n_i) / \partial n_2]_{n_1, \dots, n_i} n_2 + \dots \\ \dots + [\partial (W \sum n_i) / \partial n_i]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} n_i$$

Разделив все выражения на $\sum n_i$, получим:

$$W = [\partial (W \sum n_i) / \partial n_1]_{n_2, \dots, n_i} N_1 + [\partial (W \sum n_i) / \partial n_2]_{n_1, \dots, n_i} N_2 + \\ \dots + [\partial (W \sum n_i) / \partial n_i]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} N_i$$

Обозначая, как обычно, $\partial (W \sum n_i) / \partial n_i = \bar{W}_i$, выражению можно придать вид:

$$W = \bar{W}_1 N_1 + \bar{W}_2 N_2 + \dots + \bar{W}_i N_i = \sum \bar{W}_i N_i \quad (V, 36)$$

где $\bar{W}_i$ — дифференциальная мольная величина свойства системы.

Для определения парциальных мольных величин имеется ряд методов. В курсе термодинамики Льюиса и Рендала приведены четыре метода:

1) аналитический метод, основанный на установлении зависимости свойства, например объема, от состава системы;

2) графический метод, основанный на определении угла наклона зависимости свойства раствора от концентрации;

3) метод, основанный на определении величин кажущихся интенсивных свойств компонентов системы;

4) метод, основанный на построении диаграммы зависимости средней мольной величины свойства системы от состава. Касательная к кривой

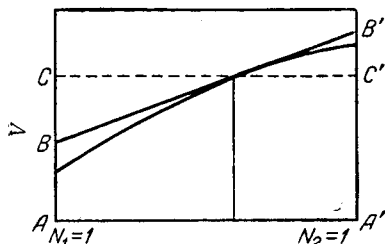


Рис. 66. Графический метод нахождения парциального мольного объема:

Отрезок $\overline{AB} = v_1$, отрезок $\overline{A'B'} = v_2$.

на этой диаграмме отсекает на ординатах парциальные мольные величины свойств компонентов системы.

Эти методы подробно описаны в книге Льюиса и Рендала.

Последние два метода, в которых для нахождения парциальных мольных величин экстенсивных свойств используется зависимость соответствующих интенсивных свойств от состава, вполне пригодны для нахождения дифференциальных мольных величин.

Рассмотрим график зависимости любого интенсивного свойства W , на-

пример среднего мольного объема ($\bar{V}$), от состава смеси (рис. 66).

Простейшие геометрические рассуждения показывают, что величина интенсивного свойства в точке касания может быть выражена через сумму произведений отрезков $\overline{AB}$ и $\overline{A'B'}$ на соответствующие мольные доли N_1 и N_2 :

$$W = \overline{AB} \cdot N_1 + \overline{A'B'} \cdot N_2 \quad (V, 36a)$$

В частном случае, если свойства системы аддитивны, то отрезки $\overline{AB}$ и $\overline{A'B'}$ представляют соответствующие свойства чистых компонентов. Покажем, что в общем случае отрезки, отсекаемые касательными на ординатах, представляют дифференциальные молярные величины свойств, т. е. частные производные от $(W \sum n_i)$ по n_i , $[\partial (W \sum n_i) / \partial n_i]_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$. Из графика следует, что $\overline{AC} = W$ (где W — свойство системы в точке касания), $\overline{BC} = (dW/dN_2) N_2$ (где dW/dN_2 — угловой коэффициент касательной), $\overline{AB} = \overline{AC} - \overline{BC}$. Следовательно, $\overline{AB} = W - (dW/dN_2) N_2$. Рассмотрим изменение свойств системы при добавлении некоторого количества компонента n_1 при условии постоянства количества компонента n_2 , т. е. рассмотрим, какие изменения произойдут при введении в систему бесконечно малого количества первого компонента n_1 . Так как $N_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, то $dN_2 = -n_2 dn_1 / (n_1 + n_2)^2$ ($n_2 = \text{const}$), тогда отрезок $\overline{AB}$ можно представить выражением:

$$\overline{AB} = W + \frac{dW}{n_2 dn_1 / (n_1 + n_2)^2} \cdot \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} = W + (n_1 + n_2) \left(\frac{dW}{dn_1} \right)_{n_2}$$

Можно показать, что это последнее выражение представляет частную производную от произведения $W (n_1 + n_2)$ по n_1 при $n_2 = \text{const}$. Действительно

$$\begin{aligned} \{\partial [W (n_1 + n_2)] / \partial n_1\}_{n_2} &= W \{\partial (n_1 + n_2) / \partial n_1\} + (n_1 + n_2) (\partial W / \partial n_1) = \\ &= W + (n_1 + n_2) (\partial W / \partial n_1)_{n_2} \end{aligned}$$

так как $\partial (n_1 + n_2) / \partial n_1 = 1$ при $n_2 = \text{const}$.

Следовательно

$$\overline{AB} = \{\partial [W (n_1 + n_2)] / \partial n_1\}_{n_2} = \overline{W}_1^*$$

$$\overline{A'B'} = \{\partial [W (n_1 + n_2)] / \partial n_2\}_{n_1} = \overline{W}_2$$

Таким образом, отрезки, отсекаемые на ординатах этой диаграммы, представляют дифференциальные молярные величины свойств. Если W — вязкость системы, то по графику зависимости η — состав в барицентрических координатах можно найти дифференциальную молярную вязкость компонентов в смеси.

Подставляя выражения для отрезков $\overline{AB}$ и $\overline{A'B'}$ в основное уравнение (V,36), получим уравнение

$$W = \{\partial [W (n_1 + n_2)] / \partial n_1\}_{n_2} N + \{\partial [W (n_1 + n_2)] / \partial n_2\}_{n_1} N_2$$

или

$$W = \overline{W}_1 N_1 + \overline{W}_2 N_2$$

являющееся частным случаем (для двухкомпонентного раствора) ранее выведенного уравнения (V,36).

Рассмотрим применение метода кажущихся свойств для определения дифференциальных молярных величин.

Для двухкомпонентной системы кажущиеся свойства второго компонента определяются выражением

$$W_2^* = (W - W_1 N_1) / N_2 = (W \sum n_i - W_1 n_1) / n_2 \quad (\text{V,37})$$

где W_2^* — кажущееся интенсивное свойство второго компонента; W — интенсивное свойство системы; W_1 — интенсивное свойство чистого первого компонента; N_1 и N_2 — соответствующие молярные доли.

Например, кажущийся молярный объем определяется выражением

$$V_2^* = (V_m - V_1 N_1) / N_2 = (V - n_1 V_1) / n_2 \quad (V, 37a)$$

соответственно кажущаяся вязкость — уравнением

$$\eta_2^* = (\eta - N_1 \eta_1) / N_2 = (\eta \sum n_i - \eta_1 n_1) / n_2 \quad (V, 37b)$$

Для нахождения зависимости между кажущимся свойством и дифференциальной молярной величиной свойства строят график зависимости кажущегося свойства от логарифма n_1 или соответственно n_2 , имея в виду, что $n_1 = N_1 \sum n_i$ и $n_2 = N_2 \sum n_i$. Проводят касательную к кривой зависимости W^* от $\ln n$. Тангенс угла α наклона касательной к кривой кажущегося свойства второго компонента определяется выражением

$$\operatorname{tg} \alpha = dW^* / d \lg n_2 = 2,3 (dW^* / d \ln n_2) = 2,3 (dW^* / dn_2) n_2 \text{ при } n_1 = \text{const}$$

Найдем производную dW^* / dn_2 , исходя из выражения для кажущегося свойства:

$$\frac{\partial W^*}{\partial n_2} = \frac{\partial [(W \sum n_i - W_1 n_1) / n_2]}{\partial n_2} = \frac{\partial (W \sum n_i)}{n_2 \partial n_2} - \frac{(W \sum n_i) - W_1 n_1}{n_2^2}$$

и подставим найденное выражение в уравнение для $\operatorname{tg} \alpha$:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left\{ \partial (W \sum n_i) / \partial n_2 - [(W \sum n_i) - W_1 n_1] / n_2 \right\} 2,3 = 2,3 (\bar{W}_2 - W_2^*)$$

и, следовательно, в общем случае

$$\bar{W} = W^* + (\operatorname{tg} \alpha / 2,3) \quad (V, 38)$$

В частном случае, если $\operatorname{tg} \alpha = 0$, т. е. кажущееся свойство не изменяется с составом, кажущееся свойство равно дифференциальной молярной величине свойства: $\bar{W} = W^*$.

Рассмотренные два метода определения дифференциальных молярных величин являются одновременно методами нахождения парциальных молярных величин экстенсивных свойств. В этих случаях в качестве интенсивного свойства откладывают средние молярные величины, например молярный объем системы V_m .

Таким образом, любое интенсивное свойство системы как свойство, которому соответствует экстенсивное свойство (например, средний молярный объем V_m и объем V), так и свойство, которому не соответствует экстенсивное свойство (например, вязкость η), могут быть выражены суммой произведений дифференциальных молярных величин свойств на соответствующие молярные доли. В том случае, когда интенсивное свойство получено делением экстенсивного свойства на общее число молей, дифференциальные молярные величины приобретают смысл парциальных молярных величин.

§ 50. Дифференциальные молярные свойства отдельных видов молекул в растворах. Уравнения связи и уравнения состав — свойство

Данные о свойствах растворов вместе с данными об их составе, рассчитанном, как указывалось выше, по термодинамическим свойствам растворов, позволяют найти не только дифференциальные молярные величины свойств компонентов или их суммы, но и дифференциальные молярные величины свойств отдельных видов молекул, находящихся в растворе, и, следовательно, установить связь между свойствами системы и ее составом.

Данные о составе равновесного раствора позволяют выразить его состав через молярные доли отдельных видов молекул, образующих равновесный раствор. Например, состав раствора вещества А, частично ассоциированного в димеры А₂, может быть выражен через молярные доли растворителя N'_p и отдельных видов молекул N'_A и N'_{A₂}, где

$$N'_p = n_p / \sum n_i; \quad N'_A = n_A / \sum n_i$$

$$\text{и } N'_{A_2} = n_{A_2} / \sum n_i, \text{ при этом } N'_p + N'_A + N'_{A_2} = 1$$

В этих выражениях $\sum n_i$ — истинное число молей веществ, образующих раствор, а не число молей исходных компонентов. Для неэлектролитов эти величины определяются из криоскопических данных. Истинное число молей растворенных компонентов $\sum n_k = \theta/E_g$, а число молей растворителя находят из его навески или по разности, так как $N'_p + \sum N'_k = 1$.

Дифференциальные молярные величины, характеризующие отдельные виды молекул, определяются как производные от произведения $(W \sum n_i)$ по числу молей данного вида молекул:

$$\left[\partial (W \sum n_i) / \partial n_i \right]_{n_1, \dots, n_{i-1}} = \bar{W}_i \quad (\text{V}, 39)$$

Величины $\bar{W}$ представляют собой изменение свойств системы в целом в расчете на один моль при добавлении к раствору бесконечно малого количества данного вида молекул, а не данного компонента.

Ранее было установлено, что любое свойство системы может быть выражено суммой произведений дифференциальных молярных величин компонентов на их молярные доли (III, 36).

Данные об истинном составе системы позволяют выразить свойства системы суммой произведений дифференциальных молярных величин свойств отдельных видов молекул на их истинные молярные доли:

$$\bar{W} = \sum \bar{W}_i N'_i \quad (\text{V}, 40)$$

Например, для уже рассмотренного раствора

$$W = \bar{W}_p N'_p + \bar{W}_A N'_A + \bar{W}_{A_2} N'_{A_2} \quad (\text{V}, 40a)$$

где N' — молярные доли отдельных видов молекул, находящихся в растворе.

Для систем, содержащих реагирующие между собой компоненты, величины $\bar{W}_{A_p B_q}$ образованного вещества в растворе могут быть определены путем сопоставления величин $\bar{W}_{\Sigma n_k} \sum N_k$ (где $\sum N_k$ — суммарная молярная доля растворенных веществ после установления равновесия) с величиной $\sum \bar{W}_k N'_k$ остальных видов молекул, находящихся в равновесном растворе, кроме величины $\bar{W}_{A_p B_q} N_{A_p B_q}$.

Каждое из этих произведений дифференциальных молярных величин отдельных видов молекул на их молярные доли $\bar{W}_i N_i$ является уравнением связи, по Степанову.

Уравнением изотермической диаграммы свойство — состав является сумма этих произведений:

$$W_m = \sum \bar{W}_i N'_i$$

Для системы, состоящей из компонента А, например кислоты, молекулы которой частично ассоциированы в димеры A_2 , и неассоциированного компонента В, например ацетонитрила, реагирующего с кислотой с образованием соединения АВ в бензоле, уравнение химической диаграммы запишется так:

$$W = \bar{W}_B N'_B + \bar{W}_A N'_A + \bar{W}_{A_2} N'_{A_2} + \bar{W}_{B N_B} + \bar{W}_{AB} N'_{AB}$$

где $\bar{W}$ — дифференциальные молярные свойства отдельных видов молекул (например, объем, плотность, вязкость и т. д.); N' — молярные доли; $\bar{W}_B$ и N'_B — соответствующие величины для бензола.

Нахождение величины $\bar{W}$, например V_i или η_i , в этих сложных случаях может быть основано на определении кажущихся свойств. Так, кажущийся молярный объем V^* неассоциированного компонента В в бинарной смеси с бензолом может быть найден по уравнению (V,37a) или соответственно для вязкости — по уравнению (V,37б).

Для систем, содержащих компонент А, способный к ассоциации, например, в димеры A_2 , суммарная кажущаяся вязкость компонента А определяется по уравнению

$$\eta_{\Sigma A}^* = (\eta - \eta_p N_p) / N_{\Sigma A}^*$$

в котором величина $N_{\Sigma A}^* = \theta / E_g$ определяется из криоскопического исследования растворов компонента А. Величина $\eta_{\Sigma A}^*$ не остается постоянной.

Из данных о суммарной парциальной величине свойства, например вязкости компонента А, и о составе раствора можно рассчитать кажущиеся вязкости мономерных и димерных молекул компонента А. Расчет основан на соотношении между суммарной кажущейся вязкостью компонента А и кажущейся вязкостью отдельных видов молекул компонента А.

Для двух близких концентраций справедливо

$$\eta_{\Sigma A}^* = \eta_A^* N'_B + \eta_{A_2}^* N'_{A_2} \quad \text{и} \quad \eta_{\Sigma A}^* = \eta_A^* N'_A (') + \eta_{A_2}^* N'_{A_2} (')$$

откуда

$$\eta_{A_2}^* = \frac{\eta_{\Sigma A}^* - \eta_A^* (N'_{\Sigma A} (') / N'_A ('))}{N'_{A_2} (') - N'_{A_2} (N'_A (') / N'_A ('))} \quad (V,41)$$

и

$$\eta_A^* = (\eta_{\Sigma A}^* - \eta_{A_2}^* N'_{A_2} (')) / N'_A (')$$

Данные о кажущихся вязкостях и мольных долях компонентов А и В и бензола позволяют найти кажущуюся вязкость образованного соединения по уравнению

$$\eta_{AB}^* = [\eta - (\eta_B N'_B + \eta_A^* N'_A + \eta_{A_2}^* N'_{A_2} + \eta_{B_2}^* N'_{B_2})] / N'_{AB} =$$

$$= [\eta - (\eta_B N'_B + \eta_{\Sigma A}^* N'_{\Sigma A} + \eta_{\Sigma B}^* N'_{\Sigma B})] / N'_{AB} \quad (V, 42)$$

§ 51. Обзор экспериментальных данных о взаимодействии недиссоциированных молекул с растворителями

Физико-химический анализ, оптические и другие методы исследования растворов кислот, оснований и солей в воде, спиртах, кетонах и т. д. показывают, что недиссоциированные молекулы электролитов взаимодействуют с растворителем, образуя с ним одно или несколько непрочных продуктов присоединения определенного состава, находящихся в состоянии диссоциации. Характер взаимодействия между ними находится в точном соответствии с представлениями Менделеева.

Ассоциация молекул в чистых жидкостях и в растворах

Недиссоциированные молекулы не только взаимодействуют с молекулами растворителей, но и между собой в чистых жидкостях. По меткому выражению Шредера, «чистые жидкости уже суть растворы». Ассоциированы молекулы и в их растворах в инертных растворителях.

Ассоциация реагирующих компонентов осложняет применение физико-химического анализа при определении состава образующихся соединений.

Характер ассоциации в разных жидкостях и растворах различен. Качественные указания на степень ассоциации жидкостей могут быть получены на основании изучения свойств, связанных с числом молекул в единице объема. Этвеш, а затем Рамзай и Шильдс предложили определять степень ассоциации чистых жидкостей на основании измерения поверхностного натяжения.

Для неассоциированных жидкостей, по Рамзаю и Шильдсу,

$$\sigma (MB/\rho)^{2/3} = k (T_K - T - \Delta) \quad (V, 43)$$

где σ — поверхностное натяжение; MB — молекулярная масса; ρ — плотность; k — константа, равная для неассоциированных жидкостей 2,12; T_K — критическая температура; T — температура жидкости; Δ — константа, равная примерно 279 К.

Однако известны случаи, когда величина константы k для неассоциированных жидкостей значительно отличается от 2,12.

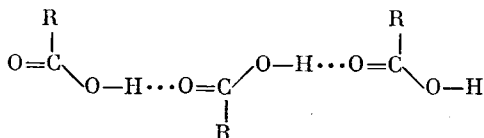
Левая часть уравнения является мерой свободной поверхностной энергии.

Для ассоциированных жидкостей уравнение запишется так:

$$\sigma (\chi MB/\rho) = k (T_K - T - \Delta) \quad (V, 43a)$$

где χ — степень ассоциации.

На основании исследования спектров комбинационного рассеяния карбоновых кислот М. И. Батуев предлагает два типа ассоциации кислот: в димеры и полимеры:



Ассоциация в полимеры типична для кислот с малым молекулярным весом — преимущественно для муравьиной кислоты и в небольшой степени для уксусной кислоты. Остальные карбоновые кислоты ассоциированы в димеры.

Особенности ассоциации муравьиной кислоты, по-видимому, обуславливают резкое отличие ее физических свойств от свойств остальных карбоновых кислот. Так, диэлектрическая проницаемость муравьиной кислоты равна 57, а уксусной — только 6,0.

Характер ассоциации веществ в большинстве случаев сохраняется в инертных растворителях. Все вещества по поведению их в инертных растворителях можно разделить на следующие три класса:

1) вещества, у которых молекулярный вес близок к формульному (кетоны, нитросоединения, некоторые амины);

2) вещества, у которых молекулярный вес быстро возрастает с концентрацией, а затем, достигая удвоенного значения, остается постоянным (карбоновые кислоты);

3) вещества, у которых степень ассоциации непрерывно возрастает с концентрацией (спирты и некоторые фенолы).

Существенные сведения об ассоциации в инертных растворителях получены на основании оптических исследований.

Количественная оценка степени ассоциации веществ в инертных растворителях может быть произведена на основании определения термодинамических свойств растворов: давления пара, осмотического давления, понижения температуры замерзания, а также оптическими методами.

Лауди и Джонс определили константу диссоциации бензойной кислоты в бензоле на основании данных о давлении пара при разных температурах.

Константы димеризации кислот могут быть найдены из криоскопических данных по уравнению

$$K_{\text{димер}} = m(2f - 1)^2 / (1 - f) \quad (\text{V}, 47)$$

где m — моляльность; $f = \theta/E_{\infty}m$ — фактор ассоциации.

Некоторые сравнительные сведения по ассоциации различных веществ в бензоле см. в *Приложениях 14, 15*.

Взаимодействие кислот с нивелирующими гидроксилсодержащими растворителями

Большое значение для рассмотрения вопроса о влиянии растворителей на силу электролитов имеют сведения о взаимодействии кислот и оснований с различными растворителями. Уже давно было установлено взаимодействие сильных минеральных кислот с водой. На образование гидратов серной кислоты указал еще Менделеев.

Установлено, что в системе азотная кислота — вода образуются соединения состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

М. А. Усанович и Г. И. Сумарокова, исследуя электропроводность системы хлорная кислота — вода, пришли к выводу, что хлорная кислота образует соединения состава $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На основании исследования теплоты смешения, вязкости, плотности, электропроводности, поверхностного натяжения, термического анализа и раман-спектров систем муравьиная кислота — вода и уксусная кислота — вода А. А. Глаголева установила образование соединений состава $\text{RCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{RCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

М. А. Рабинович и И. С. Галингер в результате криоскопических исследований пришли к выводу, что кислоты образуют продукты присоединения с одной или несколькими молекулами спирта. Галингер установил, что хлористый водород со спиртами образует соединения наиболее вероятного состава AB_3 .

Автор в сотрудничестве с Л. Л. Спивак и В. Н. Левченковой изучал взаимодействие карбоновых кислот с метиловым спиртом в бензоле криоскопическим методом. Было исследовано взаимодействие муравьиной, уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот. Все эти кислоты с метиловым спиртом образуют соединения состава AB_2 . Эти же кислоты образуют с бутиловым спиртом соединения такого же состава и примерно такой же прочности. Это следует из данных автора и А. К. Франке (см. Приложение 12). Фенолы образуют со спиртами значительно менее прочные соединения состава AB .

Взаимодействие кислот со спиртами исследовалось оптическими методами. Кришнамурти объяснил появление линии 1707 см^{-1} при давлении воды к карбоновым кислотам образованием гидратов определенного состава.

Взаимодействие кислот с дифференцирующими растворителями, не содержащими гидроксильных групп

Еще в 1905 г. Форлендер нашел, что α - и β -ненасыщенные кетоны образуют соединения с сильными кислотами, чаще всего состава AB , иногда AB_2 .

Подобные же продукты присоединения образуются и с альдегидами. В 1909 г. Штобе, исследуя взаимодействие уксусной кислоты и ее хлорзамещенных и серной кислоты с кетонами, установил образование соединений определенного состава. Прочность этих соединений увеличивалась с увеличением силы кислоты.

Кендал с рядом сотрудников исследовал взаимодействие бензойной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот с альдегидами и кетонами методом термического анализа и измерением электропроводности. Они нашли, что образуются соединения состава AB , а в некоторых случаях A_2B и AB_2 . Они также нашли, что прочность соединений возрастает с увеличением силы кислот.

В. А. Плотников в ряде работ показал, что при взаимодействии трихлоруксусной и трибромуксусной кислот с диметилпироном образуются соединения типа оксониевых солей. Данные Плотникова были подтверждены и уточнены Рабиновичем, исследовавшим электропроводность этих систем. По его данным, состав соединений ближе всего подходит к типу AB_2 .

Ряд работ по выяснению характера взаимодействия кислот разной силы с кетонами был проведен В. В. Удовенко. Он исследовал вязкость, теплоты смешения, электропроводность и другие свойства бинарных смесей карбоновых кислот (муравьиная, уксусная и масляная) с ацетоном, метилэтилкетонам и метилпропилкетонам. Исследования почти во всех случаях указывают на взаимодействие кислот с кетонами. Автор совместно с Л. Л. Спивак, В. Н. Левченковой, К. П. Парцхаладзе криоскопическим методом в бензоле исследовал взаимодействие бензойной, салициловой, муравьиной, уксусной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот, фенола, *o*- и *p*-нитрофенолов, 2,4- и 2,6-динитрофенолов и пикриновой кислоты с ацетоном, ацетонитрилом и нитробензолом как с дифференцирующими растворителями. Исследования показали, что как карбоновые кислоты, так и фенолы со всеми перечисленными дифференцирующими растворителями образуют соединения состава AB .

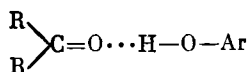
Как следует из опытных данных (см. Приложение 12), устойчивость соединений с ацетоном и ацетонитрилом примерно одинакова, соединения же с нитробензолом несколько менее устойчивы. Изменение изобарного потенциала при образовании соединений с дифференцирующими растворителями несколько меньше, чем с нивелирующими.

Исследования взаимодействия карбоновых кислот и фенолов с диоксаном, произведенные криоскопическим методом автором совместно с Спивак, показали, что диоксан образует два ряда соединений AB и A_2B (B — диоксан). Для обнаружения соединений

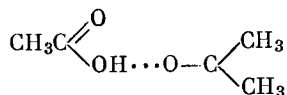
состава A_2B строили диаграммы, в которых в качестве одного компонента рассматривали кислоты, а другого — смесь кислот с диоксаном в соотношении один к одному. Диаграммы Δ — состав и выход — состав в этих случаях указывают на образование соединения состава ABA . Энергия присоединения первой молекулы кислоты к диоксану значительно больше, чем второй, показатель константы нестойкости ($pK_{\text{нест}}$) соединения $CCl_3COOH \cdot C_2H_4O_2$ равен 1,11, а показатель константы нестойкости соединения $(CCl_3COOH)_2 \cdot C_2H_4O_2$ равен 0,90. Константы соединений $RCOOH \cdot C_2H_4O_2$ близки к константам соответствующих соединений с ацетоном и ацетонитрилом.

Прочность соединений фенолов со всеми перечисленными выше растворителями в 50—100 раз меньше, чем с карбоновыми кислотами.

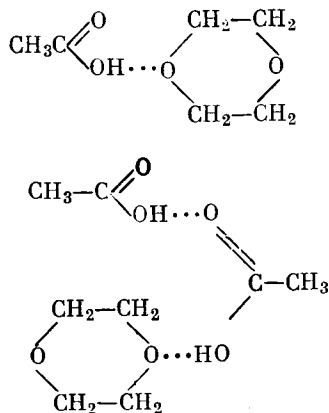
Многочисленные спектральные исследования также указывают на взаимодействие кислот и фенолов с кетонами. Сешадри и Мурти установили на основании смещения частот полосы OH -группы фенолов и расширения и смещения полосы CO -группы кетонов, что взаимодействие между ними происходит за счет водородной связи и что продукт присоединения имеет следующее строение:



Растворы уксусной кислоты в ацетоне и в метилэтилкетоне исследовали Катесварам и Сешадри и Мурти. На основании смещения полосы CO -группы они предположили образование водородной связи между ацетоном и уксусной кислотой:

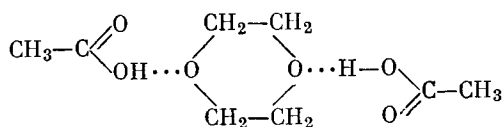


Батуев, а также Сешадри и Мурти изучили растворы уксусной кислоты в диоксане и пришли к выводу, что образуются два продукта соединения:



На основании оптических исследований они считают, что соединение муравьиной кислоты с диоксаном подобно приведенному выше.

Из наших криоскопических и оптических исследований следует, что продукт присоединения состава AB_2 симметричен:



Взаимодействие оснований с растворителями

Взаимодействие кислот с ароматическими аминами изучал еще Д. П. Коновалов путем систематического исследования электропроводности двойных систем. Была измерена электропроводность смесей уксусной кислоты с анилином, метиланилином, диметиланилином и толудином, а также смесей анилина с пропионовой и масляной кислотами.

Кривые удельной электропроводности этих систем проходят через максимум, положение которого не одинаково у различных систем. Величина максимума электропроводности различна у смесей с разными кислотами. Кривые электропроводности системы уксусная кислота — анилин имеют несколько особых точек, отвечающих растворам, состав которых удовлетворяет простым соотношениям между числом молекул компонентов. Коновалов принял, что между уксусной кислотой и анилином образуются следующие соединения: $6\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Более подробные исследования системы анилин — уксусная кислота при различных температурах по электропроводности и плотности показали, что наиболее вероятен следующий состав соединения: $2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Ему соответствуют максимум вязкости и минимум электропроводности. Удовенко исследовал системы уксусная кислота — диметиланилин и уксусная кислота — диэтиланилин в двухкомпонентных системах и в смеси с бензолом. Все изотермы проходят через максимум, положение которого изменяется с температурой. Установить состав образующихся соединений ни в двухкомпонентных системах ни в трехкомпонентных в присутствии индифферентного растворителя автору не удалось, хотя кривые указывали на взаимодействие компонентов. Причина этого состоит в том, что при исследовании взаимодействия сильно ассоциированных компонентов изменяется степень их ассоциации в связи с изменением концентрации в результате разбавления и протекания реакции. Такие же исследования систем фенол — анилин, фенол — диметиланилин, фенол — диэтиланилин, проведенные Удовенко с сотрудниками, показали, что в них образуются сравнительно устойчивые соединения. Максимум на изотермах смещался с добавлением бензола.

Аналогичные системы изучал Н. Н. Ефремов. Он исследовал зависимость вязкости и плотности от состава. Формы кривых вязкости систем фенол — диэтиланилин и фенол — диметиланилин свидетельствовали о химическом взаимодействии, хотя данные термического анализа не указывали на образование соединения. В отличие от этого для системы анилин — уксусная кислота термический анализ указывал на образование химического соединения.

Взаимодействие бензойной кислоты с анилином, *о*- и *п*-толудином по изменению проводимости и плотности исследовал А. В. Басков и установил образование соединения типа АВ. При изучении взаимодействия бензойной кислоты с хинוליном и пиридином он установил на основании термического анализа соединение состава АВ, а по изотермам электропроводности — состава A_2B (А — кислота).

Наши расчеты отклонения свойств от аддитивности, вызванного реакцией, на основании криоскопических данных Удовенко показали, что анилин взаимодействует с ацетоном с образованием соединения состава АВ. Таков же состав соединения анилина с метиловым и этиловым спиртами, хотя максимум на этих диаграммах сильно размыт. Исследование системы анилин — нитробензол указывает на образование соединения состава один к одному. Криоскопические исследования Б. М. Красовицкого, Е. И. Вайля и О. М. Савченко и произведенные ими расчеты выхода реакции показали, что *о*- и *п*-толудины взаимодействуют с бутиловым спиртом и образуют соединение состава AB_2 .

Таким образом, взаимодействие оснований с растворителями — кислотами, кетонами, спиртами — установлено многими методами физико-химического анализа.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света растворов анилина и *п*-нитроанилина в муравьиной и уксусной кислотах, произведенное П. П. Шорыгиным, показало, что эти спектры подобны спектрам анилинов в ацетоне и что в спектрах растворов не происходит изменений, которыми характеризуется образование солей, например солянокислых. Это говорит о том, что, вероятно, анилин связан с кетонами и кислотами за счет водородной связи.

Физико-химический анализ на основании инфракрасных спектров растворов карбоновых кислот и аминов в четыреххлористом углероде, произведенный Барроу с сотрудниками, показал, что между основанием и карбоновыми кислотами образуется два ряда соединений, в которых кислоты участвуют в молекулярной и ионной форме. Например,

Почти во всех гидроксилсодержащих растворителях относительная интенсивность спектров флюоресценции недиссоциированной салициловой кислоты одинакова, а в растворителях, не содержащих гидроксильных групп — в дифференцирующих растворителях, также одинакова, но отличается от предыдущей. Таков же характер влияния растворителей на спектры флюоресценции анионов салициловой кислоты.

Таким образом, оказывается, что влияние двух видов растворителей на оптические свойства различно, что по влиянию на спектры флюоресценции они группируются так же, как и по их способности к образованию продуктов присоединения.

Важно отметить, что спектры флюоресценции салициловой кислоты в бензоле с добавками различных растворителей совпадают со спектрами флюоресценции кислоты в этих чистых растворителях. Спектр раствора салициловой кислоты в бензоле с добавками метилового спирта совпадает со спектром, который имеет салициловая кислота в метиловом спирте. Этот вывод важен потому, что состав соединений между салициловой кислотой и растворителем, например этиловым спиртом, установлен в бензоле криоскопическим путем, и всегда может возникнуть сомнение, то ли самое соединение образуется в чистом спирте, что и в бензоле в присутствии спирта. На основании спектральных данных можно сделать вывод, что в бензоле в присутствии неводного растворителя образуются те же соединения, что и в самом неводном растворителе.

Влияние растворителей на частоты СО-группы карбоновых кислот

Автор с Л. М. Куциной систематически исследовал влияние растворителей — спиртов, диоксана и ацетона — на положение частоты СО-группы уксусной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот. По частотам СО-групп можно судить о том, в каком состоянии находится кислота в растворах. Частота 1660 см^{-1} соответствует СО-группе в димерах уксусной кислоты, частота 1710 см^{-1} СО-группы характерна для молекулы кислоты, связанной водородной связью с другой молекулой в разомкнутом соединении, наконец, частота 1745 см^{-1} соответствует свободной СО-группе уксусной кислоты.

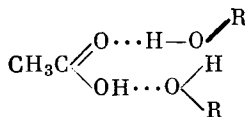
В табл. 21 приведены частоты СО-групп трех кислот в различных растворителях. Из этих данных следует, что частоты СО-группы уксусной кислоты в воде, в метиловом, этиловом и бутиловом спиртах в сравнительно разбавленных растворах [примерно 10% (мол.)] близки между собой.

Таблица 21. Значения частот СО-групп в спектрах растворов карбоновых кислот [10% (мол.)]

Растворитель	Частоты ν , см^{-1}		
	уксусной кислоты	монохлоруксусной кислоты	трихлоруксусной кислоты
Чистое вещество	1660*	—	—
	1712	—	—
	1745	—	—
Четыреххлористый углерод	1660	—	—
Вода	1710	1728	1748
Метиловый спирт	1707	1738	1762
Этиловый спирт	1707	1737	1760
Бутиловый спирт	1706	1736	1760
Диоксан	1663	1665	—
	1716	1725	1712
	1746	1748	1750

* Интенсивные линии подчеркнуты.

Отсюда можно сделать вывод, что СО-группа находится во взаимодействии с молекулами спиртов за счет водородной связи. Во всяком случае, в спиртах нет частот, характеризующих СО-группу, находящуюся в димерах кислот. Вероятно, этой частоте соответствует продукт состава АВ₂ с таким строением:



Если увеличивать концентрацию кислоты, появится частота 1660 см^{-1} , соответствующая димерным молекулам кислоты, и интенсивная полоса 1745 см^{-1} , соответствующая мономерным молекулам. С увеличением концентрации интенсивность частоты 1660 см^{-1} возрастает.

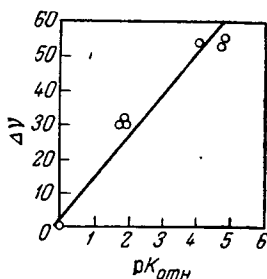


Рис. 67. Зависимость смещения частоты СО-группы в спектрах растворов карбоновых кислот в спиртах от силы кислот, выраженной в $pK_{\text{отн}}$ (стандарт — уксусная кислота).

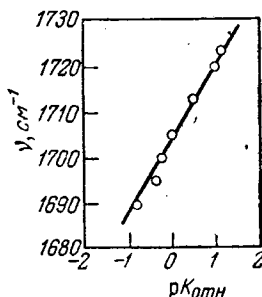
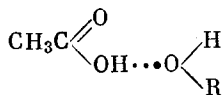


Рис. 68. Зависимость частоты СО-группы замещенных бензойной кислоты в 2%-ном метанольном растворе от силы кислот, выраженной в $pK_{\text{отн}}$ (стандарт — бензойная кислота).

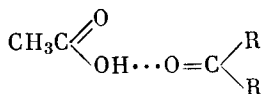
Появление частоты 1660 см^{-1} в концентрированных растворах указывает на наличие в них димеров уксусной кислоты и частоты 1745 см^{-1} — на возможность образования соединения состава АВ с СО-группой, не вступившей в водородную связь, т. е. со структурой



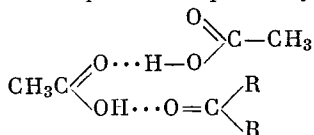
С увеличением количества молекул спирта, т. е. в более разбавленных растворах, происходит присоединение второй молекулы спирта к карбонильной группе кислоты. На возможность присоединения спирта к карбонильной группе указывают криоскопические исследования автора и Спивак, показавшие, что сложные эфиры карбоновых кислот взаимодействуют со спиртами.

Таков же характер взаимодействия со спиртами монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот, с тем отличием, что СО-группа в соединении состава АВ₂ имеет соответственно частоту 1736—1728 см⁻¹ и 1760—1762 см⁻¹.

Карбоновые кислоты в растворителях, не содержащих гидроксильной группы, дают две частоты СО-группы, например у уксусной кислоты 1716 и 1745 см⁻¹. Наличие частоты 1745 см⁻¹ указывает на то, что в ацетоне и диоксане СО-группа уксусной кислоты при образовании соединения остается свободной:



а частота 1716 см^{-1} указывает на образование разомкнутых димеров кислот



Если построить график зависимости частот СО-группы уксусной кислоты и ее замещенных в спиртах и в воде от силы этих кислот в различных спиртах, выраженной в величинах pK , то получим линейную зависимость (рис. 67). Такая же зависимость наблюдается между частотой СО-группы ряда замещенных бензойной кислоты и их pK , как это следует из графика (рис. 68). Этот факт может быть объяснен тем, что сила кислот и частота СО-группы связаны с поляризацией группы, поэтому любой заместитель, изменяющий поляризацию связи, ведет к изменению силы кислоты и частоты СО-группы.

Так как в разбавленных растворах в гидроксилсодержащих растворителях может быть определена только константа образования соединения состава AB_2 , не имеется достаточных сведений об энергии отдельной связи $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$, а известна чаще всего только суммарная энергия водородных связей в соединениях AB_2 , то нельзя сопоставить частоту СО-группы с энергией соответствующей водородной связи.

Влияние растворителей на частоты ОН- и OD-групп кислот и фенолов

Наиболее полные сведения о характере взаимодействия кислот с растворителями могли бы быть получены при исследовании влияния растворителя на частоту полосы ОН-группы, являющуюся носителем кислотных свойств у большинства кислот. Однако наблюдения за полосой ОН-группы в спектрах комбинационного рассеяния затруднены вследствие ее малой интенсивности и наложения на нее в ряде случаев частоты ОН-группы от растворителя. Такие наблюдения оказались возможными при исследовании дейтерированных в гидроксильной группе кислот. Замещение водорода на дейтерий смещает частоту ОН-группы примерно на 900 см^{-1} в сторону меньших частот и переносит ее в оптически пустую область. Этим исключается одно затруднение, но второе — весьма малая интенсивность полосы спектра — не устраняется.

Показано, что под влиянием растворителя полосы OD-группы в тяжелом метиловом спирте и в тяжелой воде сдвигаются и в тем большей степени, чем сильнее выражена основность растворителя. Горди и Стенфорд нашли во многих случаях симбатность между силой этих оснований в воде и величиной сдвига частоты ОН-группы в спектрах спиртов под влиянием ряда основных растворителей.

Еще больше сдвигание частоты в спектре хлористого водорода.

Гульден сопоставил частоты валентных колебаний ОН-групп мономерных молекул кислот и фенолов с их кислотными свойствами и установил линейную зависимость между частотой полосы ОН-группы кислот и фенолов и их силой. При этом оказалось, что частоты ОН-группы фенолов и карбоновых кислот располагаются на разных прямых.

Растворы фенолов в ацетоне и диоксане характеризуются полосой в спектре с максимумом, мало отличающимся от максимума полосы чистых фенолов. Это говорит о том, что прочность продуктов присоединения фенолов с этими растворителями и между собой меньше, чем соответствующих продуктов взаимодействия карбоновых кислот. Это же наблюдается и для легких фенолов. Полученные данные находятся в соответствии с результатами физико-химического анализа, указывающего на значительно меньшую прочность продуктов присоединения фенолов к ацетону и диоксану.

Полоса OD-группы кислот в спектрах их спиртовых растворов проявляется в виде максимумов на низкочастотном склоне полосы OD-группы спирта.

Таким образом, кислоты в растворах взаимодействуют с растворителем, это взаимодействие обязано водородной связи. Проведенное исследование показало, что сдвигение ассоциированной полосы OD-группы ряда карбоновых кислот различной силы под влиянием ацетона и диоксана примерно одинаково и не зависит от силы кислоты. В то же время установлено, что величина сдвига частоты OD-группы многих кислот под влиянием растворителя тем больше, чем сильнее его основность. Это согласуется с тем обстоятельством, что изменение силы ряда кислот одной природы под влиянием данного растворителя в первом приближении постоянно (см. гл. VI).

§ 53. Изменение энергии (изобарного потенциала) молекул при растворении.

Коэффициенты активности γ_0 молекул

Энергия сольватации молекул и величины коэффициентов активности γ'_0 молекул

Рассмотрим возможности количественной оценки изменения энергии сольватации (изобарного потенциала) недиссоциированных молекул при переходе их из вакуума в среду или из одной среды в другую¹.

Энергия переноса молекул может быть охарактеризована величинами коэффициентов активности γ_0 . При стандартизации их по отношению к вакууму они отмечаются штрихом — γ'_0 , при стандартизации по отношению к водному раствору они индексом не отмечаются. В отличие от ионных, коэффициенты активности отдельного вида молекул могут быть определены экспериментально.

В соответствии с общими правилами величина коэффициентов активности $\gamma'_{0\text{HA}(\text{M})}$ определяется отношением активности вещества НА в вакууме и в среде М, т. е.

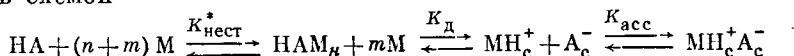
$$\gamma'_{0\text{HA}(\text{M})} = a_{\text{HA}}/a^*_{\text{HA}(\text{M})} \quad (\text{V}, 48)$$

где a_{HA} — активность вещества в вакууме; $a^*_{\text{HA}(\text{M})}$ — активность вещества НА в среде М.

Абсолютная активность вещества НА равна произведению активности вещества НА в среде М ($a^*_{\text{HA}(\text{M})}$) на коэффициент активности ($\gamma'_{0\text{HA}(\text{M})}$).

Обычно вещество, например кислота НА, взаимодействуя со средой М, образует, как мы видели, продукт присоединения неионного характера HAM_n . Кроме него, в ряде случаев для сильных электролитов, особенно в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, возможно образование ионных двойников $\text{MH}^+_c\text{A}^-_c$ из свободных ионов.

Равновесия в электролитных растворах, например для кислот, можно передать схемой



где $K_{\text{нест}}$ — константа нестойкости продукта присоединения; $K_{\text{д}}$ — константа диссоциации образовавшегося продукта на ионы; $K_{\text{асс}}$ — константа ассоциации ионов в двойники (подробнее см. гл. VII).

Соответственно коэффициент активности продукта присоединения HAM_n в растворителе М определяется отношением абсолютной активности вещества НА в вакууме к активности HAM_n в среде М:

$$\gamma'_{0\text{HAM}_n} = a_{\text{HA}}/a^*_{\text{HAM}_n} \quad (\text{V}, 49)$$

$$a_{\text{HA}} = a^*_{\text{HAM}_n} \gamma'_{0\text{HAM}_n}$$

¹ Как и при рассмотрении сольватации ионов, под энергией сольватации молекул мы понимаем изменение изобарного потенциала при переходе молекул из вакуума в данную среду.

Соотношение между коэффициентами активности $\gamma'_{0\text{НАМ}_n}$ и $\gamma'_{0\text{НА(М)}}$ определяется степенью превращения вещества НА в молекулы продукта присоединения НАМ_n и в ионные двойники $\text{МН}_c^+\text{А}_c^-$.

В общем случае в равновесном растворе имеет место следующее соотношение между моляльностью недиссоциированного вещества НА, растворенного в среде М ($m_{\text{НА(М)}}$), моляльностью продукта присоединения ($m_{\text{НАМ}_n}$), моляльностью ионных двойников ($m_{\text{МН}_c^+\text{А}_c^-}$) и моляльностью ($m_{\text{НА}}$) растворенных, не вступивших во взаимодействие молекул НА:

$$m_{\text{НА(М)}} = m_{\text{НА}} + m_{\text{НАМ}_n} + m_{\text{МН}_c^+\text{А}_c^-} \quad (\text{V},50)$$

Так как концентрационные коэффициенты активности γ'_0 различных видов недиссоциированных молекул, отнесенные к бесконечно разбавленному раствору в той же среде, близки к единице и между собой:

$$\gamma'_{\text{НА}} \approx \gamma'_{\text{НАМ}_n} \approx \gamma'_{\text{МН}_c^+\text{А}_c^-} \approx 1$$

то уравнение (V,50) можно записать так:

$$a_{\text{НА}}^* = a_{\text{НА(М)}}^* - a_{\text{НАМ}_n}^* - a_{\text{МН}_c^+\text{А}_c^-}^* \quad (\text{V},50a)$$

Активности $a_{\text{НАМ}_n}^*$ и $a_{\text{МН}_c^+\text{А}_c^-}^*$, если принять активность растворителя постоянной, связаны между собой константой превращения

$$K_{\text{пр}} = a_{\text{МН}_c^+\text{А}_c^-}^* / a_{\text{НАМ}_n}^* \quad (\text{V},51)$$

откуда

$$a_{\text{МН}_c^+\text{А}_c^-}^* = K_{\text{пр}} a_{\text{НАМ}_n}^*$$

Подставив это выражение в уравнение (V,50a), получим:

$$a_{\text{НА}}^* = a_{\text{НА(М)}}^* - a_{\text{НАМ}_n}^* - K_{\text{пр}} a_{\text{НАМ}_n}^* = a_{\text{НА(М)}}^* - a_{\text{НАМ}_n}^* (1 + K_{\text{пр}}) \quad (\text{V},52)$$

Подставляя величину $a_{\text{НА}}^*$ в выражение для константы нестойкости

$$K_{\text{нест}}^* = a_{\text{НА}}^* / a_{\text{НАМ}_n}^*$$

($a_{\text{М}}^*$ принимается для разбавленных растворов величиной постоянной), получим:

$$K_{\text{нест}}^* = a_{\text{НА}}^* / a_{\text{НАМ}_n}^* = [a_{\text{НА(М)}}^* - (1 + K_{\text{пр}}) a_{\text{НАМ}_n}^*] / a_{\text{НАМ}_n}^*$$

откуда

$$a_{\text{НА(М)}}^* = K_{\text{нест}}^* a_{\text{НАМ}_n}^* + (1 + K_{\text{пр}}) a_{\text{НАМ}_n}^* = a_{\text{НАМ}_n}^* (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) \quad (\text{V},53)$$

Подставляя это выражение в уравнение (V,48) для $\gamma'_{0\text{НА(М)}}$, получим:

$$\gamma'_{0\text{НА(М)}} = a_{\text{НА}}^* / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) a_{\text{НАМ}_n}^* \quad (\text{V},54)$$

Наконец, подставляя $a_{\text{НА}}^* / a_{\text{НАМ}_n}^* = \gamma'_{0\text{НАМ}_n}$ из (V,49), получим уравнение, связывающее коэффициенты активности $\gamma'_{0\text{НАМ}_n}$ и $\gamma'_{0\text{НА(М)}}$:

$$\gamma'_{0\text{НА(М)}} = \gamma'_{0\text{НАМ}_n} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) \quad (\text{V},55)$$

Во многих случаях, как и при исследовании сольватации ионов, необходимы сведения об изменении энергии молекул при их переносе из одной среды в другую и о соответствующих коэффициентах активности γ_0 , отнесенных, как обычно, к воде в качестве стандартной среды. Логарифмы коэффициентов активности $\gamma'_{0\text{HA}}(\text{M})$ определяются разностью логарифмов коэффициентов активности $\gamma'_{0\text{HA}}(\text{M})$, отнесенных к вакууму в качестве стандарта, т. е.

$$\lg \gamma_{0\text{HA}}(\text{M}) = \lg \gamma'_{0\text{HA}}(\text{M}) - \lg \gamma'_{0\text{HA}}(\text{H}_2\text{O})$$

В соответствии с выведенными уравнениями запишем выражение в $\gamma'_{0\text{HA}}(\text{M})$ для среды М:

$$\lg \gamma'_{0\text{HA}}(\text{M}) = \lg \gamma'_{0\text{HA}}(\text{M})_n - \lg (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{M})}$$

и для воды:

$$\lg \gamma'_{0\text{HA}}(\text{H}_2\text{O}) = \lg \gamma'_{0\text{HA}}(\text{H}_2\text{O})_n - \lg (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{\text{H}_2\text{O}}$$

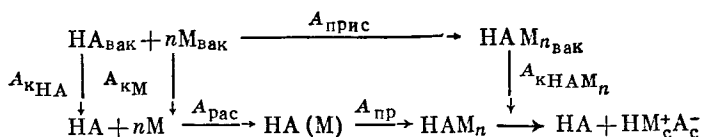
откуда

$$\lg \gamma_{0\text{HA}}(\text{M}) = \lg \left(\gamma'_{0\text{HAM}_n} / \gamma'_{0\text{HA}}(\text{H}_2\text{O})_n \right) - \lg \left[(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{M})} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{H}_2\text{O})} \right] \quad (\text{V}, 56)$$

При полном превращении вещества НА в продукты присоединения HAM_n величина $\gamma_{0\text{HA}}(\text{M}) = \gamma'_{0\text{HAM}_n} / \gamma'_{0\text{HA}}(\text{H}_2\text{O})_n$, так как величины $(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) = 1$.

Следовательно, $\gamma_{0\text{HA}}(\text{M})$ определяется различием в энергии образования продуктов присоединения вещества НА с молекулами среды М и воды.

Рассмотрим подробно процесс превращения вещества НА, находящегося в газообразном состоянии, в продукты взаимодействия с растворителем М. Для этого рассмотрим следующую схему¹.



где $A_{\text{прис}}$ — работа присоединения молекул НА к молекулам М в вакууме; $A_{\text{кНА}}$ — работа конденсации молекул НА в жидкость или твердое тело; $A_{\text{кМ}}$ — работа конденсации молекул растворителя М; $A_{\text{кНАМ}_n}$ — работа переноса молекул НАМ_n из вакуума в растворитель М; $A_{\text{пр}}$ — работа превращения вещества НА в различные продукты взаимодействия в растворе; $A_{\text{рас}}$ — работа растворения жидкой кислоты НА в жидком растворителе М.

Превращение молекул НА, находящихся в газообразном состоянии в вакууме, в продукт присоединения НАМ_n , находящийся в растворе, можно представить двумя путями: 1) газообразные молекулы НА в вакууме соединяются с молекулами растворителя М, образуя продукт присоединения НАМ_n , который затем конденсируется в растворителе М; 2) газообразные молекулы НА конденсируются и в конденсированном состоянии растворяются в растворителе М. Молекулы НА в растворе при этом могут образовывать

¹ Все величины A представляют изменения изобарного потенциала $A = -\Delta G$.

продукты присоединения HAM_n , ионные двойники $\text{MH}_c^+ \cdot \text{A}_c^-$ и оставаться в виде молекул HA . Соотношение между ними определяется константами $K_{\text{нест}}$ и $K_{\text{пр}}$.

Работа по первому пути определяется алгебраической суммой работ испарения n молекул растворителя M , эта работа $A_{\text{исп}}$ равна работе конденсации, взятой с обратным знаком $A_{\text{исп}} = -nA_{\text{км}}$, работе реакции присоединения $A_{\text{прис}}$ и работе конденсации молекул HAM_n , равной $A_{\text{кHAM}_n}$, т. е. $\sum_1 A = -nA_{\text{км}} + A_{\text{прис}} + A_{\text{кHAM}_n}$. Работа реакции $\text{HA} + n\text{M} \rightleftharpoons \text{HAM}_n$ в вакууме определяется выражением $A_{\text{прис}} = -RT \ln K_{\text{прис}}$, где $K_{\text{прис}} = a_{\text{HAM}_n} / a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{M}}^n$; знак минус перед выражением для работы определяется порядком записи константы. Активности начальных веществ приведены в знаменателе. Откуда

$$\sum_1 A = -nA_{\text{км}} - RT \ln K_{\text{прис}} + A_{\text{кHAM}_n}, \quad (\text{V},57)$$

Работа по второму пути определяется работой конденсации молекул $A_{\text{кHA}}$, работой растворения $A_{\text{рас}}$ и работой превращения растворенных молекул HA (M) в продукт присоединения HAM_n , т. е.

$$\sum_2 A = A_{\text{кHA}} + A_{\text{рас}} + A_{\text{пр}} \quad (\text{V},58)$$

Работа превращения HA (M) в HAM_n определяется отношением активности $a_{\text{HA}}^{(\text{M})}$ и $a_{\text{HAM}_n}^*$. В свою очередь это отношение, как следует из уравнений (V,48) и (V,54), определяется через константы $K_{\text{пр}}$ и $K_{\text{нест}}^*$ по уравнению (V,53), откуда находим работу превращения HA (M) в HAM_n :

$$A_{\text{пр}} = -RT \ln (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})$$

Знак определяется также направлением в записи констант. Подставляя в уравнение (V,58) это выражение, получим:

$$\sum_2 A = A_{\text{кHA}} + A_{\text{рас}} - RT \ln (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) \quad (\text{V},58a)$$

Работа перехода HA из вакуума в HAM_n в среде M определяет величину $\lg \gamma'_{0\text{HAM}_n}$, следовательно

$$\begin{aligned} \lg \gamma'_{0\text{HAM}_n} &= -(A_{\text{прис}} + A_{\text{кHAM}_n} - nA_{\text{км}}) / 2,3RT = \\ &= \lg K_{\text{прис}} - (A_{\text{кHAM}_n} - nA_{\text{км}}) / 2,3RT \end{aligned} \quad (\text{V},59)$$

соответственно сумма работ $A_{\text{кHA}} + A_{\text{рас}}$, равная работе сольватации молекул $A_{\text{мол}}$, определяет величину $\lg \gamma'_{0\text{HA}}^{(\text{M})}$:

$$\lg \gamma'_{0\text{HA}}^{(\text{M})} = -(A_{\text{кHA}} + A_{\text{рас}}) / 2,3RT = -A_{\text{мол}} / 2,3RT \quad (\text{V},60)$$

Полная сумма работ¹ по второму пути определяет величину $\lg \gamma'_{0\text{HAM}_n}$:

$$\lg \gamma'_{0\text{HAM}_n} = -(A_{\text{кHA}} + A_{\text{рас}}) / 2,3RT + \lg (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) \quad (\text{V},61)$$

¹ Знак минус перед работой в выражениях для $\lg \gamma'_0$ обусловлен тем, что рассматривается работа переноса из стандартного состояния (вакуум) в среду M .

Уравнения (V,60) и (V,61) приводят к ранее установленному соотношению (V,55):

$$\lg \gamma'_{0\text{НАМ}_n} = \lg \gamma'_{0\text{НА (М)}} + \lg (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})$$

Таким образом, для установления $\gamma'_{0\text{НА (М)}}$ необходимо найти работу конденсации НА и работу растворения, а для определения $\gamma'_{\text{НАМ}_n}$ — еще и значение констант нестойкости и превращения.

При полном превращении НА и НАМ_n величина $\gamma'_{\text{НА (М)}}$ равна $\gamma'_{\text{НАМ}_n}$, а $(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) = 1$.

В свою очередь энергии конденсации и растворения определяются изменением энтальпии ΔH и энтропии ΔS этих процессов, т. е.

$$\Delta G_{\text{к}} = \Delta H_{\text{к}} - T \Delta S_{\text{к}} \text{ и } \Delta G_{\text{рас}} = \Delta H_{\text{рас}} - T \Delta S_{\text{рас}}$$

соответственно

$$\lg \gamma'_{0\text{НА (М)}} = (\Delta H_{\text{к}} + \Delta H_{\text{рас}})/2,3RT - (S_{\text{к}} + S_{\text{рас}})/2,3R = \Delta G_{\text{мол}}/2,3RT \quad (\text{V,62})$$

В настоящее время имеется очень мало данных о теплотах растворения и еще меньше данных об энтропиях растворения кислот и других веществ в различных растворителях. Поэтому практически этот путь определения величины $\lg \gamma'_{0\text{НА (М)}}$ хотя и возможен, но требует большого числа экспериментальных исследований. Только для идеальных растворов, для которых величина $\Delta H_{\text{рас}} = 0$ и $\Delta G_{\text{рас}} = -T \Delta S = RT \ln N$, величина $\lg \gamma'_{0\text{НА (М)}}$ может быть легко определена, если известна работа конденсации $A_{\text{кНА}}$ вещества НА.

При условии полного превращения НА в НАМ_n в раствор из уравнений (V,57) и (V,58) можно установить следующие приближенные соотношения:

$$-nA_{\text{кМ}} + A_{\text{прис}} + A_{\text{кНАМ}_n} = A_{\text{рас}} + A_{\text{кНА}}^{\text{вещ}}$$

так как $\ln (1 + K_{\text{нест}} + K_{\text{пр}}) = 0$.

Если приближенно принять, что $A_{\text{кНАМ}_n} \approx nA_{\text{кМ}} + A_{\text{кНА}}$ получим $A_{\text{рас}} = A_{\text{прис}}$, т. е. энергия реакции превращения НА в НАМ_n определяется энергией растворения $\lg K_{\text{прис}} = -A_{\text{рас}}/2,3RT$. Это имеет место в тех случаях, когда при растворении образуются прочные продукты присоединения, энергия образования которых и определяет в основном энергию растворения.

Если принять приближенно, что $RT \lg K_{\text{нест}}^* \approx RT \lg K_{\text{прис}}$, то можно записать, что $\lg \gamma'_{0\text{НАМ}_n} = \lg K_{\text{нест}}^* - (A_{\text{кНА}}/2,3RT)$.

Соответственно работа превращения вещества НА в вакууме в соединение НАМ_n в среде М выразится уравнением:

$$A_{\text{НАМ}_n} = -RT \ln K_{\text{нест}}^* + A_{\text{кНА}} \quad (\text{V,63})$$

или, выражая работу через коэффициенты активности $\gamma'_{0\text{НАМ}_n}$

$$A_{\text{НАМ}_n} = -RT \ln \gamma'_{0\text{НАМ}_n} \quad (\text{V,63a})$$

Полная работа переноса молекул НА из вакуума в среду М, т. е. работа сольватации молекул НА ($A_{\text{мол}}$), в соответствии с уравнением (V,55), выразится так:

$$A_{\text{мол}} = -RT \ln [\gamma'_{0\text{НАМ}_n} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})] \quad (\text{V,64})$$

или, подставляя значение величины $\gamma_{0\text{НАМ}_n}$, получим:

$$A_{\text{мол}} = -RT \ln [K_{\text{нест}}^* / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})] + A_{\text{кНА}} \quad (\text{V,64a})$$

Коэффициент активности $\gamma_{0\text{НАМ}_n}$ для случаев полного превращения вещества НА в НАМ_n в среде М и в воде $\lg \gamma_0$ будет определяться выражением:

$$\lg \gamma_{0\text{НАМ}_n} = \lg \gamma'_{0\text{НАМ}_n} - \lg \gamma_{0\text{НА}(\text{H}_2\text{O})} = \lg (K_{\text{нест}(\text{M})}^* / K_{\text{нест}(\text{H}_2\text{O})}^*) \quad (\text{V,65})$$

Из этого следует, что главными обстоятельствами, определяющими изменение энергии молекул при их переходе из одного растворителя в другой, является различие в прочности образованных продуктов присоединения за счет водородной связи.

Коэффициенты активности γ_0 молекул и методы их определения

Если определение работы переноса молекул (как и ионов) из вакуума в данную среду затруднено, то определение работы перехода молекул из одной среды в другую значительно доступнее. В соответствии с изложенным ранее для двух сред можно записать:

$$\lg \gamma'_{0\text{НА}(\text{M})} = -(A_{\text{кНА}} + A_{\text{рас}(\text{M})}) / 2,3RT = -A_{\text{мол}(\text{M})} / 2,3RT$$

и соответственно

$$\lg \gamma_{0\text{НА}(\text{H}_2\text{O})} = -(A_{\text{кНА}} + A_{\text{рас}(\text{H}_2\text{O})}) / 2,3RT = -A_{\text{мол}(\text{H}_2\text{O})} / 2,3RT$$

откуда

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{0\text{НА}} &= (A_{\text{мол}(\text{H}_2\text{O})} - A_{\text{мол}(\text{M})}) / 2,3RT = (A_{\text{рас}(\text{H}_2\text{O})} - A_{\text{рас}(\text{M})}) / 2,3RT = \\ &= \lg (K_{\text{нест}(\text{M})}^* / K_{\text{нест}(\text{H}_2\text{O})}^*) - \lg [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{M})} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{H}_2\text{O})}] \end{aligned} \quad (\text{V,66})$$

$\lg \gamma_{0\text{НА}}$ определяется разностью работ сольватации или растворения вещества НА в двух средах: в среде М и в выбранной в качестве стандартной среды — воде, величина $A_{\text{кНА}}$ при этом сокращается. Для определения $\gamma_{0\text{НА}}$ необходимо знать работу растворения вещества НА в двух средах.

Определение работы растворения в свою очередь требует определения теплот и энтропий растворения вещества в двух сравниваемых средах. Поэтому значительно легче прямое определение работы переноса молекул при переходе от одной среды в другую. Для такого определения прежде всего могут быть использованы данные о растворимости, так как логарифм отношения активности в воде и в растворителе М определяет величину $\lg \gamma_{0\text{НА}(\text{M})}$:

$$\lg \gamma_{0\text{НА}(\text{M})} = \lg (a_{\text{H}_2\text{O}}^* / a_{\text{M}}^*) \quad (\text{V,67})$$

и величину работы:

$$A_{\text{пер}} = RT \lg (a_{\text{M}}^*/a_{\text{H}_2\text{O}}^*) = -\Delta G_{\text{пер}} \quad (\text{V}, 68)$$

Вводя концентрационные коэффициенты активности, уравнение (V, 67) можно записать так:

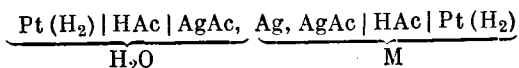
$$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{A}} (\text{M}) = \lg (m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* / m_{\text{M}} \gamma_{\text{M}}^*)$$

Таким образом, могут быть определены экспериментально коэффициенты активности γ_0 некоторых недиссоциированных веществ, ограниченно растворимых в воде и в неводном растворителе. Этим путем определены коэффициенты активности бензойной и салициловой кислот в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне и других растворителях.

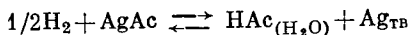
Метод не пригоден для определения величин γ_0 , неограниченно растворимых веществ в исследуемых растворителях. Для таких веществ можно воспользоваться первым путем, но для этого нужно измерить тепловые эффекты и энтропии растворения вещества в двух растворителях. В настоящее время для такого определения коэффициентов активности γ_0 нет достаточно данных, особенно об энтропиях растворения.

Третий путь состоит в определении γ_0 по электродвижущим силам цепей без переноса, стандартизированных не на состояние полностью диссоциированного вещества, как обычно, а на состояние полностью недиссоциированного вещества. Тогда на основании э. д. с. можно непосредственно определить изменение свободной энергии, а на основании изменений свободной энергии — величину коэффициентов активности γ_0 . Этот метод определения γ_0 является более универсальным, чем определение по растворимости.

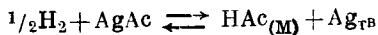
Метод основан на измерении э. д. с. двойной цепи без переноса, например:



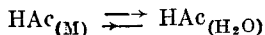
Работа первой цепи без переноса определяется реакцией



Работа второй цепи определяется подобной же реакцией



Так как давление водорода постоянно, а активности твердого серебра и AgAc в насыщенном растворе не зависят от растворителя, итогом работы этой двойной цепи будет только перенос молекул HAc из среды M в воду:



Изменение изобарного потенциала, соответствующее этому процессу, выразится через коэффициенты активности так:

$$\Delta G = 2,3RT \lg \gamma_0$$

откуда

$$2,3RT \lg \gamma_0 = -E_0 F$$

где

$$E_0 = E_{0(\text{M})} - E_{0(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{V}, 69)$$

и, следовательно, нормальный потенциал этой двойной цепи, равный разности нормальных потенциалов цепей без переноса, будет определять величину $\lg \gamma_{\text{ОНА}}$:

$$\lg \gamma_{\text{ОНА}} = (E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{M})}) / 2,3RT/F \quad (\text{V}, 70)$$

если величины E_0 относятся к растворам недиссоциированных молекул НА с активностями, равными единице.

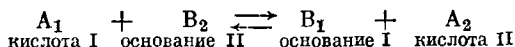
В целом материалы этой главы свидетельствуют о том, что недиссоциированные молекулы электролитов, так же как и ионы, взаимодействуют с молекулами растворителей. При взаимодействии образуются продукты присоединения определенного состава, который зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Важную роль в образовании этих продуктов присоединения играет водородная связь. Энергия сольватации молекул меньше энергии сольватации ионов и в значительной степени зависит от энергии водородных связей. Изменение энергии молекул при переходе из среды в среду может быть оценено с помощью нулевых коэффициентов активности.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

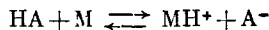
§ 54. Количественная теория Бренстеда

Вывод уравнения Бренстеда

Количественная теория Бренстеда основана на представлениях о том, что кислотно-основное равновесие возможно только как двойное протолитическое равновесие. Взаимодействие между кислотой и основанием приводит к образованию нового основания, соответствующего кислоте, и к образованию новой кислоты, соответствующей основанию:



В частности, при взаимодействии кислоты НА с растворителем М протекает реакция



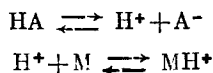
Рассмотрим вывод количественного уравнения Бренстеда для этого частного случая кислотно-основного равновесия, а затем обобщим вывод для любых случаев таких равновесий.

Константа $K_{\text{НАМ}}$ приведенного выше равновесия выразится так:

$$K_{\text{НАМ}} = c_{\text{MH}^+}^* \cdot a_{\text{A}^-}^* / a_{\text{HA}}^* \cdot a_{\text{M}}^* \quad (\text{VI.1})$$

В этом выражении активности, отмеченные звездочками, отнесены к бесконечно разбавленному раствору в той же среде как к стандартному состоянию (см. гл. I). Выражение константы этого равновесия через активности a^* , а не через концентрации указывает, что константы являются термодинамическими, что они отнесены к бесконечно разбавленному раствору в данной среде — к раствору с нулевой ионной силой.

Можно представить, что двойное протолитическое равновесие является результатом двух сопряженных равновесий:



и записать константы каждого из этих равновесий в среде М. Обычно эти константы называют *константами кислотности*:

$$K_A = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}^* / a_{\text{HA}}^* \quad (\text{VI.2})$$

$$K_{\text{АМН}^+} = a_{\text{M}}^* \cdot a_{\text{H}^+} / a_{\text{MH}^+}^* \quad (\text{VI.2a})$$

Обратные величины называют константами основности:

$$K_B = a_{HA}^* / a_{H^+} \cdot a_A^* \quad (VI,3)$$

$$K_{BM} = a_{MH}^* / a_M^* \cdot a_{H^+} \quad (VI,3a)$$

Константа двойного протолитического равновесия определяется отношением двух констант. Действительно, разделив константу K_A на константу K_{AMH^+} , получим уравнение (VI,4).

Для того чтобы рассмотреть вопрос о том, как влияют свойства среды на положение протолитического равновесия, следует выбрать какую-то среду в качестве стандартной и константы равновесия в различных средах отнести к этой стандартной среде.

Бренстед в качестве стандартной среды выбрал среду с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью.

Запишем выражение для константы в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью. Константе K_A соответствует константа K_a :

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_{A^-} / a_{HA} \quad (VI,4)$$

константе K_{AMH^+} — константа K_{aMH^+} :

$$K_{aMH^+} = a_{H^+} \cdot a_M / a_{MH^+} \quad (VI,4a)$$

В выражениях для этих констант подставлены абсолютные активности a . Эти активности отнесены к среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, принятой в качестве стандартной.

Константы K_a и K_{aMH^+} Бренстед назвал константами собственной кислотности кислот. Они не зависят от среды.

Соответственно константам собственной кислотности Бренстед вводит константы собственной основности. Они обозначаются K_b и представляют величины, обратные константам кислотности:

$$K_b = 1 / K_a \quad (VI,5)$$

$$K_{bM} = 1 / K_{aMH^+} \quad (VI,5a)$$

Константы K_a и K_{aMH^+} не зависят от среды, константы K_A и K_{AMH^+} зависят от среды¹.

¹ Здесь и в дальнейшем при характеристике кислотно-основных свойств растворителей применена следующая система индексов при константах:

$K_{AMH^+} = a_{H^+} \cdot a_M^* / a_{MH^+}^*$ — константа кислотности ионов лиония растворителя М;

$K_{aMH^+} = a_{H^+} \cdot a_M / a_{MH^+}$ — константа собственной кислотности ионов лиония растворителя М в стандартных условиях;

$K_{BM} = a_{MH}^* / a_{H^+} \cdot a_M^* = 1 / K_{AMH^+}$ — константа основности растворителя М;

$K_{bM} = a_{MH} / a_{H^+} \cdot a_M = 1 / K_{aMH^+}$ — константа собственной основности растворителя М в стандартных условиях;

$K_{AM} = a_{H^+} \cdot a_{(M-H)}^* / a_M^*$ — константа кислотности растворителя М;

Абсолютные активности a , отнесенные к среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, могут быть выражены произведениями активностей, отнесенных к данной среде a^* , на коэффициенты активности бесконечно разбавленных растворов в данной среде, отнесенные к стандартной среде, т. е. $a = a^* \gamma_0^\infty$. Коэффициенты активности γ_0^∞ обозначены индексом бесконечности для того, чтобы отметить выбор стандартного состояния.

Подставляя эти произведения в уравнения (VI,4) и (VI,4a), получим:

$$K_a = (a_{H^+} \cdot a_{A^-}^* / a_{HA}^*) / (\gamma_{0A^-}^\infty / \gamma_{0HA}^\infty)$$

$$K_{a_{MH^+}} = a_{H^+} \cdot a_M^* \cdot \gamma_{0M}^\infty / a_{MH^+}^* \cdot \gamma_{0MH^+}^\infty$$

Разделив K_a на $K_{a_{MH^+}}$, получим:

$$K_a / K_{a_{MH^+}} = (a_{A^-}^* \cdot a_{MH^+}^* / a_{HA}^* \cdot a_M^*) (\gamma_{0A^-}^\infty \cdot \gamma_{0MH^+}^\infty / \gamma_{0HA}^\infty \cdot \gamma_{0M}^\infty) \quad (VI,6)$$

Отношение активностей a^* , отнесенных к данной среде, представляет константу равновесия в данной среде K_{HAM} . Следовательно

$$K_{HAM} = (K_a / K_{a_{MH^+}}) (\gamma_{0HA}^\infty / \gamma_{0A^-}^\infty) (\gamma_{0M}^\infty / \gamma_{0MH^+}^\infty) \quad (VI,7)$$

Из этого выражения следует, что положение равновесия в среде M определяется отношением собственной кислотности веществ, участвующих в равновесии, т. е. различием в способности веществ к выделению протона в условиях, независимых от среды, и отношением коэффициентов активности веществ, участвующих в равновесии.

Для того чтобы найти зависимость состояния равновесия от свойств среды, нужно определить, как зависят от свойств среды коэффициенты активности γ_0^∞ . Бренстед вывел уравнения для коэффициентов активности γ_0^∞ , пользуясь теорией Борна (см. гл. IV):

$$\ln \gamma_0 = e^2 z^2 N_A / 2 \epsilon R T r_A^2 \quad (VI,8)$$

где N_A — число Авогадро.

На основании этих уравнений Бренстед находит логарифмы отношения коэффициентов активности кислоты и соответствующего основания, т. е. отношения $\lg (\gamma_{0A^-}^\infty / \gamma_{0HA}^\infty)$ и $\lg (\gamma_{0MH^+}^\infty / \gamma_{0M}^\infty)$.

В обоих выражениях в числителе стоит γ_0^∞ кислоты, а в знаменателе γ_0^∞ основания, соответствующего этой кислоте.

Из выражения (VI,8) следует:

$$\ln (\gamma_{0HA}^\infty / \gamma_{0A^-}^\infty) = (e^2 z_{HA}^2 N_A / 2 \epsilon R T r_{HA}^2) - (e^2 z_{A^-}^2 N_A / 2 \epsilon R T r_{A^-}^2)$$

$K_{aM} = a_{H^+} \cdot a_{(M-H)}^- / a_M$ — константа собственной кислотности растворителя M в стандартных условиях;

$K_{b(M-H)} = a^* / a_{H^+} \cdot a_{(M-H)}^- = 1 / K_{aM}$ — константа основности ионов лиата растворителя M;

$K_{b(M-H)} = a_M / a_{H^+} \cdot a_{(M-H)}^- = 1 / K_{aM}$ — константа собственной основности ионов лиата растворителя M в стандартных условиях.

Вещества HA и A^- — кислота и основание — отличаются только содержанием протона. Так как протон имеет ничтожные размеры, то можно принять, что радиус у них один и тот же. Тогда, вынося за скобки выражение $e^2 N_A / 2 \varepsilon R T r$, получим:

$$\lg (\gamma_{0HA}^\infty / \gamma_{0A^-}^\infty) = (e^2 N_A / 2,3 \cdot 2 \varepsilon R T r) (z_{HA}^2 - z_{A^-}^2) \quad (VI,9)$$

В более широком смысле выражение $(z_{HA}^2 - z_{A^-}^2)$ представляет разность квадратов зарядов кислоты и соответствующего основания $(z_A^2 - z_B^2)$ (A — кислоты, B — основания). Так как заряд основания всегда на единицу меньше, чем заряд кислоты, можно записать:

$$z_B = z_A - 1$$

Если теперь подставить $(z_A - 1)$ в уравнение (VI,9) вместо z_B , получим:

$$z_A^2 - (z_A - 1)^2 = 2z_A - 1$$

или в наших обозначениях $z_{HA}^2 - z_{A^-}^2 = 2z_{HA} - 1$:

$$\lg (\gamma_{0HA}^\infty / \gamma_{0A^-}^\infty) = (e^2 N_A / 2,3 \cdot 2 \varepsilon R T r) (2z_{HA} - 1) \quad (VI,9a)$$

Соотношение коэффициентов активности $\gamma_{0MH^+}^\infty / \gamma_{0M}^\infty$ будет подобным:

$$\lg (\gamma_{0MH^+}^\infty / \gamma_{0M}^\infty) = (e^2 N_A / 2,3 \cdot 2 \varepsilon R T r) (2z_{MH^+} - 1) \quad (VI,9b)$$

однако следует иметь в виду, что заряд $MH^+ = 1$.

Для того чтобы найти зависимость константы протолитического равновесия от свойств среды, прологарифмируем выражение (VI,7):

$$\lg K_{HAM} = \lg (K_a / K_{aMH^+}) + \lg (\gamma_{0HA}^\infty / \gamma_{0A^-}^\infty) - \lg (\gamma_{0MH^+}^\infty / \gamma_{0M}^\infty)$$

Подставив выражение (VI,9a) и (VI,9b), получим:

$$\lg K_{HAM} = \lg K_a - \lg K_{aMH^+} + (e^2 N_A / 2,3 \cdot 2 \varepsilon R T r) [(2z_{HA} - 1) / r_{A^-} - (2z_{MH^+} - 1) / r_M] \quad (VI,10)$$

В общей форме это уравнение будет иметь вид:

$$\lg K_{AB} = \lg K_{a_1} - \lg K_{a_2} + (e^2 N_A / 4,6 \varepsilon R T r) [(2z_{A_1} - 1) / r_{A_1} - (2z_{A_2} - 1) / r_{A_2}] \quad (V,10a)$$

Это уравнение является основным уравнением Бренстеда.

Следствия из уравнения Бренстеда

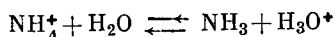
Уравнение Бренстеда имеет большое значение для объяснения зависимости кислотно-основного равновесия от свойств среды, хотя оно недостаточно полно и точно, потому что Бренстед воспользовался неточным и неполным выражением для коэффициентов активности γ_0^∞ . Но в основном оно передает характер зависимости кислотно-основного равновесия от свойств среды.

Чаще встречается частный случай этого равновесия [уравнение (VI,10)], чем общий [уравнение (VI,10a)], так как при диссоциации кислот среда участвует в равновесии. Однако могут быть случаи, при которых среда не участвует в кислотно-основном равновесии. Это относится к кислотно-основному равновесию в инертных растворителях. Примером может быть взаимодействие аминов с кислотами в бензоле или в четыреххлористом углероде.

Из уравнения Бренстеда вытекает, что константа диссоциации кислоты зависит от константы собственной кислотности кислоты — вещества, которое отдает протон, и от константы собственной кислотности второй кислоты — вещества, которое образуется в результате присоединения протона. Чем константа собственной кислотности первой кислоты больше, а второй меньше, тем больше константа диссоциации. Константы собственной кислотности веществ зависят от способности их к выделению протона, т. е. от протонного сродства. Чем одно вещество легче отдает протон, а другое более прочно его удерживает, тем больше диссоциировано данное вещество.

Из уравнения следует также, что диссоциация кислоты зависит от величины диэлектрической проницаемости. При всех прочих равных условиях чем она ниже, тем второй член в уравнении будет играть более существенную роль.

Положение равновесия зависит, кроме того, от зарядного типа кислот. Диссоциация катионной кислоты, например иона NH_4^+ в воде, протекает по реакции:



Особенность этого процесса диссоциации состоит в том, что зарядный тип обеих кислот, участвующих в равновесии, один и тот же. Заряд первой кислоты $+1$, второй кислоты тоже $+1$, т. е.

$$z_{A_1} = z_{A_2}$$

В результате множитель второго члена уравнения (VI,10), взятый в скобки, для этого зарядного типа кислот будет близок к нулю, так как числители первой и второй дроби между собой равны. Если, кроме того, равны и радиусы r_1 и r_2 , то весь член становится равным нулю и

$$\lg K_{\text{НАМ}} = \lg K_a - \lg K_{a\text{МН}^+} \quad (\text{VI},11)$$

В этом случае положение равновесия не будет зависеть от диэлектрической проницаемости среды, а только от различия в кислотности растворенной кислоты и кислотности образующейся кислоты, т. е. кислотности ионов лиония.

Если же система сопряженных катионных кислот остается одной и той же, а изменяется лишь диэлектрическая проницаемость, то константа протолитического равновесия (сила кислоты) не зависит от среды. Это наблюдается при диссоциации кислот в смесях воды со спиртами. В этом случае второй кислотой во всех смесях является кислота H_3O^+ , так как основность воды значительно выше, чем спиртов. Как правило, сила катионных кислот, т. е. кислот, образованных из оснований (NH_4^+ , CH_3NH_3^+ , $\text{C}_5\text{H}_6\text{NH}_3^+$), не изменяется с изменением диэлектрической проницаемости почти до растворов, содержащих 90% неводного растворителя.

Рассмотрим второй случай, когда

$$z_{\text{HA}} = 0, \quad z_{\text{MH}^+} = +1$$

т. е. рассмотрим влияние растворителя на реакцию $\text{HA} + \text{M} \rightleftharpoons \text{MH}^+ + \text{A}^-$. В этом случае кислота, которая диссоциирует, не несет на себе заряда, а кислота, которая образуется в результате присоединения протона, имеет заряд, равный единице.

Для простоты представим, что радиусы кислот равны $r_{\text{HA}} = r_{\text{MH}^+}$. Тогда уравнение (VI,10) запишется так:

$$\lg K_{\text{HAM}} = \lg K_a - \lg K_{a\text{MH}^+} + (e^2 N_A / 4,6 \varepsilon R T r) [(2z_{\text{HA}} - 1) - (2z_{\text{MH}^+} - 1)]$$

Подставляя значения величины зарядов $z_{\text{HA}} = 0$, $z_{\text{MH}^+} = 1$, получим:

$$(2z_{\text{HA}} - 1) - (2z_{\text{MH}^+} - 1) = (0 - 1) - (2 - 1) = -2$$

откуда

$$\lg K_{\text{HAM}} = \lg K_a - \lg K_{a\text{MH}^+} - (e^2 N_A / 2,3 \varepsilon R T r) \quad (\text{VI},12)$$

В отличие от катионных кислот, диссоциация незаряженных кислот зависит от диэлектрической проницаемости среды, а не только от $K_{a\text{MH}^+}$.

Величина $\lg K_{\text{HAM}}$ будет уменьшаться по мере уменьшения диэлектрической проницаемости среды, так как по мере ее уменьшения член $e^2 N_A / \varepsilon R T r$ будет становиться все большим и большим, а логарифм константы становиться меньше.

Таким образом, для одной и той же пары кислот растворенное вещество — растворитель по мере перехода к растворителю с более низкой диэлектрической проницаемостью будет уменьшаться константа диссоциации. Наоборот, с ее возрастанием член $e^2 N_A / \varepsilon R T r$ будет стремиться к нулю. В среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью член $e^2 N_A / \varepsilon R T r$ будет равен нулю, а способность вещества к диссоциации будет определяться разностью собственных констант кислотности.

Исходя из выведенных уравнений, можно ожидать, что зависимость $\lg K$ от диэлектрической проницаемости будет различной для незаряженных и заряженных кислот.

Обычно принято выражать силу кислот в величинах отрицательного логарифма константы $pK = -\lg K_{\text{дис}}$. На основании выведенных уравнений получим:

для катионных кислот

$$pK = \lg (K_{a\text{MH}^+} / K_a) \quad (\text{VI},11a)$$

для незаряженных кислот

$$pK = \lg (K_{a\text{MH}^+} / K_a) + (e^2 N_A / 2,3 \varepsilon R T r) \quad (\text{VI},12a)$$

Если константа кислотности $K_{a\text{MH}^+}$ является величиной постоянной, то для одной и той же катионной кислоты получим:

$$pK = \text{const} \quad (\text{VI},13)$$

независимо от диэлектрической проницаемости среды. Для незаряженной кислоты соответственно получим:

$$pK = \text{const} + A / \varepsilon \quad (\text{VI},13a)$$

Таким образом, в этом случае pK является линейной функцией от $1/\epsilon$ причем pK падает с возрастанием диэлектрической проницаемости. У катионных кислот pK не зависит от диэлектрической проницаемости среды. Такая зависимость, действительно, имеет место в смесях спирта с водой.

На основании теории Бренстеда рассмотрим, как будет изменяться сила заряженных и незаряженных кислот при переходе от одного растворителя к другому.

Для этого сравним силу одной и той же кислоты в двух растворителях M_1 и M_2 . Сначала сравним силу катионных кислот. Для этого запишем два уравнения:

$$pK_{HAM_1} = \lg K_{aM_1H^+} - \lg K_a$$

$$pK_{HAM_2} = \lg K_{aM_2H^+} - \lg K_a$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим:

$$pK_{HAM_2} - pK_{HAM_1} = \lg K_{aM_2H^+} - \lg K_{aM_1H^+} \quad (VI,14)$$

Таким образом, изменение силы катионных кислот в двух растворителях определяется различием в кислотности ионов лиония самих растворителей. Поэтому для любых катионных кислот изменения в их силе одно и то же, т. е.

$$pK_{HAM_2} - pK_{HAM_1} = \text{const} (+1) \quad (VI,14a)$$

Рассмотрим, как будет изменяться сила незаряженной кислоты, у которой $z_{HA} = 0$.

В этом случае pK в растворителе M_2 выразится уравнением

$$pK_{HAM_2} = \lg K_{aM_2H^+} - \lg K_a + (e^2 N_A / 2, 3 \epsilon_2 R T r)$$

а для растворителя M_1 соответственно уравнением

$$pK_{HAM_1} = \lg K_{aM_1H^+} - \lg K_a + (e^2 N_A / 2, 3 \epsilon_1 R T r)$$

Вычитая из верхнего уравнения нижнее, получим:

$$pK_{HAM_2} - pK_{HAM_1} = \lg (K_{aM_2H^+} / K_{aM_1H^+}) + (e^2 N_A / 2, 3 R T r) (1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_1) \quad (VI,15)$$

Второй член уравнения для различных кислот будет мало отличаться. В самом деле, разность величин, обратных диэлектрическим проницаемостям двух сред, — величина постоянная, множитель $e^2 N_A / 2, 3 R T$ — также постоянная величина. Таким образом, этот член будет зависеть только от величины r разных кислот. Те данные, которыми мы располагаем, говорят о том, что r не очень сильно отличается для разных кислот в одном и даже в различных растворителях.

Таким образом, разность величин pK незаряженных кислот в двух растворителях будет также величиной постоянной, т. е.

$$pK_{HAM_2} - pK_{HAM_1} = \text{const} (0) \quad (VI,15a)$$

но константы $\text{const } (0)$ и $\text{const } (+1)$ отличаются между собой на величину $(e^2 N_A / 2, 3RT) (1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_1)$. Отсюда следует, что если построить график зависимости величины pK в первом растворителе M_1 от величины pK во втором растворителе M_2 , то получится прямая с углом наклона 45° . Такая линейная зависимость будет наблюдаться и для катионных кислот, но так как константы $\text{const } (0)$ незаряженных кислот отличаются от констант $\text{const } (+1)$ катионных кислот, на графике будут две прямые, одна для заряженных кислот, а другая — для незаряженных кислот.

Для анионных кислот наблюдается такая же зависимость, но член, зависящий от диэлектрической проницаемости, будет в 2 раза больше (см. гл. VII). Для анионных кислот на графике будет третья прямая, в соответствии с уравнением

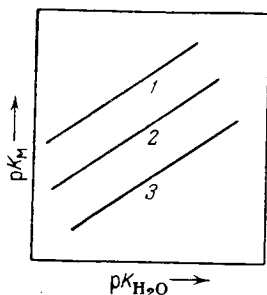


Рис. 69. Определение pK незаряженных (1), катионных (2) и анионных (3) кислот в одном растворителе по pK этих же кислот в другом растворителе.

$$pK_{H_2M_2} - pK_{H_2M_1} = \lg K_{aM_2H^+} = \lg K_{aM_1H^+} + + 2(e^2 N_A / 2, 3RT) (1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_1) \quad (VI,16)$$

или

$$pK_{H_2M_2} - pK_{H_2M_1} = \text{const } (-1) \quad (VI,16a)$$

Таким образом, каждому зарядному типу кислот соответствует своя прямая линия на графике $pK_{H_2M_2} = f(pK_{H_2M_1})$ (рис. 69).

Уравнения Бренстеда позволяют оценить изменение относительной силы двух кислот в ряду растворителей.

Запишем основное уравнение Бренстеда для двух кислот в одном растворителе M :

для первой кислоты

$$\lg K_{HA_1M} = \lg K_{a_1} - \lg K_{aMH^+} + (e^2 N_A / 2, 3eRT) [(2z_{HA_1} - 1)/r_{A_1} - (2z_{MH^+} - 1)/r_M] \quad (VI,17)$$

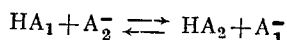
для второй кислоты

$$\lg K_{HA_2M} = \lg K_{a_2} - \lg K_{aMH^+} + (e^2 N_A / 2, 3eRT) [(2z_{HA_2} - 1)/r_{A_2} - (2z_{MH^+} - 1)/r_M] \quad (VI,18)$$

Из этих уравнений найдем выражение для относительной константы:

$$K_{отн} = K_{HA_2M} / K_{HA_1M} \quad (VI,19)$$

Константу $K_{отн}$ можно рассматривать как константу реакции обмена протона между растворенными кислотами HA_1 и HA_2 :



Чтобы найти логарифм относительной константы двух кислот в одном и том же растворителе, из уравнения (VI,17) вычтем уравнение (VI,18).

Величины $(2z_{\text{МН}^+} - 1)/r_{\text{М}}$ сокращаются; сокращаются и $\lg K_{\text{аМН}^+}$. В результате получим:

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{отн}} = & \lg K_{\text{а}_2} - \lg K_{\text{а}_1} + (e^2 N_{\text{А}} / 2, 3 \varepsilon RT) \times \\ & \times [(2z_{\text{НА}_2} - 1)/r_{\text{А}_2} - (2z_{\text{НА}_1} - 1)/r_{\text{А}_1}] = \lg K_{\text{а}_2} - \lg K_{\text{а}_1} + (e^2 N_{\text{А}} / 2, 3 \varepsilon RT) \times \\ & \times (2z_{\text{НА}} - 1) (1/r_{\text{А}_2} - 1/r_{\text{А}_1}) \end{aligned} \quad (\text{VI}, 20)$$

Следовательно, относительная сила двух кислот будет определяться: 1) отношением собственных констант кислотности, т. е. различием в способности кислот выделять протон и 2) величиной диэлектрической проницаемости растворителя. Действительно, во втором члене e^2 — величина постоянная, RT — величина постоянная, $z_{\text{НА}}$ — для данного зарядного типа кислот величина постоянная; различие в радиусах — также величина постоянная. Переменной будет только величина диэлектрической проницаемости:

$$(e^2 N_{\text{А}} / 2, 3 RT) (2z_{\text{НА}} - 1) (1/r_{\text{А}_2} - 1/r_{\text{А}_1}) = \text{const} = B$$

и

$$\lg K_{\text{отн}} = \text{const}' + B/\varepsilon \quad (\text{VI}, 21)$$

Следовательно, зависимость $\lg K_{\text{отн}}$ от $1/\varepsilon$ должна быть линейной, причем $\lg K_{\text{отн}}$ должна возрастать с падением диэлектрической проницаемости.

Такие выводы можно сделать из количественной теории Бренстеда.

Сопоставление выводов теории Бренстеда с экспериментальными данными, сделанное автором книги, позволило найти границы применимости теории Бренстеда и установить дифференцирующее действие растворителей на силу кислот. В дальнейшем эти исследования привели к созданию единой количественной теории диссоциации кислот, оснований и солей, которая будет рассмотрена в гл. VII.

§ 55. Влияние растворителей на силу кислот и оснований

По характеру участия в кислотно-основном процессе все растворители можно разделить на две большие группы: на апротонные и протолитические. Апротонные растворители не вступают в протолитическое взаимодействие с растворенным веществом. Если в этих растворителях осуществляется кислотно-основное равновесие, то оно происходит без участия растворителя. Таким растворителем по отношению к большинству кислот является четыреххлористый углерод, бензол, толуол и другие. Уксусная кислота в бензоле не проводит тока, так как бензол не является акцептором протонов. Но если к бензольному раствору прибавить анилин, он будет взаимодействовать с уксусной кислотой, и такой раствор проводит ток.

Протолитические растворители участвуют в кислотно-основном процессе. К ним относятся все растворители, не входящие в первую группу.

Это деление в значительной степени условно, так как бензол во фтористом водороде в присутствии BF_3 проявляет основные свойства, а в растворе амида натрия в аммиаке проявляет кислотные свойства.

Протолитические растворители можно разделить на три группы. Первую группу составляют амфотерные, которые легко проявляют как

способность к присоединению протона, так и способность к его выделению, т. е. они могут быть и акцепторами и донорами протонов. По существу говоря, каждый растворитель в соответствующих условиях может проявлять и донорные и акцепторные свойства. Под амфотерными понимают такие растворители, у которых соотношение донорных и акцепторных свойств мало отличается от их соотношения в воде; к ним относятся спирты, фенолы и др.

Вторая группа носит название кислых растворителей. У них способность к выделению протона значительно превышает способность к его присоединению. К этой группе относятся кислоты: уксусная, масляная, муравьиная и др.

Третья группа растворителей — основные, у которых акцепторные свойства по отношению к протону превалируют над донорными. К ним относятся: аммиак, пиридин и др.

Кроме такой классификации возможна классификация растворителей по признаку их влияния на относительную силу кислот и солей, по их способности изменять соотношение в силе электролитов. По этому признаку растворители можно подразделить на нивелирующие и дифференцирующие. К нивелирующим относят те растворители, в которых кислоты, основания и соли уравниваются по своей силе, или, более осторожно, — растворители, в которых соотношения в силе электролитов, свойственные их водным растворам, сохраняются. К ним относятся прежде всего все растворители, содержащие гидроксильную группу — спирты, фенолы. В дифференцирующих растворителях проявляется значительное различие в силе электролитов, и в частности в силе кислот и оснований. К ним относятся прежде всего растворители, не содержащие гидроксильных групп: альдегиды, кетоны, нитрилы и т. д. В этих растворителях соотношение в силе электролитов иное, чем в воде. Обычно такие растворители не являются донорами протонов, но и не являются хорошими их акцепторами. Дифференцирующим действием могут обладать в той или иной степени все неводные растворители.

Не следует смешивать классификацию: основные, кислые и амфотерные растворители — с классификацией: нивелирующие и дифференцирующие растворители. Это — классификация растворителей по различным признакам.

Влияние растворителя зависит не только от зарядного типа кислот, но и от их химической природы.

Рассмотрим экспериментальные данные о силе кислот в различных растворителях. В качестве количественной меры силы кислот мы во всех случаях (за исключением апротонных растворителей) будем пользоваться обычными термодинамическими константами диссоциации:

$$K_{об} = a_{МН}^* \cdot a_{А}^* / a_{Н}^*$$

Эти константы отличаются от констант $K_{НАМ}$ [см. уравнение (VI,4)] на множитель $(a_{М}^*)^{-1}$ (постоянная величина активности чистого растворителя)¹.

* Как будет показано в гл. VII, в действительности выражения для констант диссоциации кислот, измеренных обычными методами, значительно сложнее и представляют отношение произведения активностей ионов к суммарной активности всех недиссоциированных форм растворенной кислоты:

$$K_{об} = a_{МН}^* \cdot a_{А}^* / \sum a_{недис}^*$$

Амфотерные растворители

К амфотерным растворителям относятся спирты и фенолы. Наиболее подробно изучены свойства кислот в спиртах. Известны константы диссоциации более 100 кислот в метиловом и этиловом спиртах; довольно подробно изучены константы в бутиловом спирте и в *m*-крезоле, но почти нет данных о диссоциации кислот при растворении в других спиртах.

Константы диссоциации кислот в спиртах (метиловом, этиловом, бутиловом, этиленгликоле и др.) исследовались различными методами: по электропроводности — константы изучали Гольдшмидт с сотрудниками, Хант и Бриско и др.; по данным э. д. с. — Ларсен

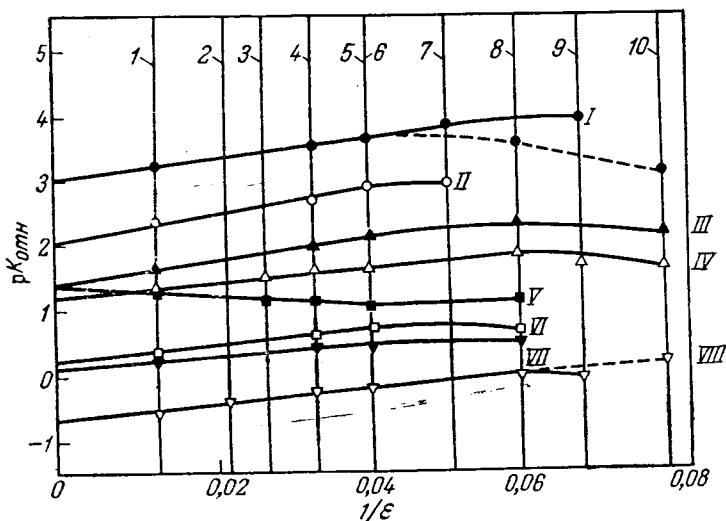


Рис. 70. Зависимость $pK_{отн}$ от $1/\epsilon$ растворителей (1—10):

1 — вода; 2 — диоксан — вода, $\epsilon = 45$; 3 — ацетонитрил; 4 — метиловый спирт; 5 — этиловый спирт; 6 — диоксан — вода; 7 — диоксан — вода, $\epsilon = 20$; 8 — бутиловый спирт; 9 — диоксан — вода, $\epsilon = 15$; 10 — *m*-крезол; I — салициловая кислота; II — гликолевая кислота; III — циануксусная кислота; IV — монохлоруксусная кислота; V — *o*-хлорбензойная кислота; VI — *m*-хлорбензойная кислота; VII — *p*-хлорбензойная кислота; VIII — уксусная кислота (стандарт — бензойная кислота).

Эберт, Гудхью и Хиксон, Вутен и Гаммет, Элиот и Кильпетрик и др.; индикаторным методом — Кильпетрик с сотрудниками, Кольтгоф с сотрудниками и др. Рациональные константы диссоциации в *m*-крезоле измеряли Бренстед, Дельбанко и Енсен. Из этих данных на основании констант аутопротолиза Гриффитса мы рассчитали обычные константы диссоциации.

Константы, полученные различными авторами, обычно совпадают в пределах 0,1—0,2 pK , но в отдельных случаях расхождения бывают значительно больше, чем это можно объяснить различием в выборе стандартного состояния и различной степенью учета ионной силы.

Мы не приводим данных о всех исследованных кислотах и тем более данных различных авторов. В табл. 22 приведены наиболее вероятные константы только некоторых кислот различных природных групп, некоторых оснований и индикаторов. Все константы представлены в виде величин $pK = -\lg K$.

Из данных табл. 22 следует, что спирты сильно понижают константы диссоциации кислот. При переходе от воды к метиловому спирту константы диссоциации карбоновых кислот уменьшаются на 4,5—5,5 единицы в показателе степени, а замещенных фенолов — на 3—4 единицы. Константы диссоциации сильных минеральных кислот уменьшаются примерно на 2 единицы в показателе степени.

Падение силы кислот при переходе от воды к этиловому спирту еще больше и составляет 5—6 единиц для бензойных кислот. Уменьшение силы кислот в бутиловом спирте

Таблица 22. Величины pK кислот в различных растворителях при температуре 25°C

Кислоты	Растворители и их диэлектрические проницаемости (ϵ)												
	Вода (78,5)	Формамид (90)	Ацетонитрил (36,7)	Ацетон (19,1)	Ацетон (90%)— вода (40)	Лимонсан (73,5%)— вода (15)	Метилловый спирт (31,5)	Этиловый спирт (24,0)	Бутиловый спирт (17,0)	м-Крезол (13)	Уксусная кислота (6,3)	Аммиак (21)	Пиридин (12,5)
Уксусная	4,754	—	9,0	—	10,27	8,75	9,7	10,4	10,35	—	—	4,41	—
Монохлоруксусная	2,86	4,56	7,2	—	7,6	—	7,8	8,51	8,50	8,66	—	—	—
Дихлоруксусная	1,3	2,85	6,0	—	—	—	6,30	7,14	7,30	7,31	—	—	—
Трихлоруксусная	0,7	1,46	—	—	—	—	4,9	5,7	6,30	—	—	—	—
Бензойная	4,2	6,23	8,5	11,95	9,8	8,6	9,4	10,13	10,24	10,29	11,46	3,82	9,8
о-Нитробензойная	2,17	4,28	—	—	—	7,02	7,6	8,45	8,5	8,13	—	—	—
о-Оксибензойная	2,98	4,42	5,75	9,53	7,22	6,82	7,9	8,60	7,73	9,13	—	—	—
м-Нитробензойная	3,49	5,35	—	10,66	8,3	7,54	8,3	9,00	9,15	9,51	—	—	—
м-Оксибензойная	4,08	—	—	—	—	8,58	9,6	10,31	10,40	—	—	—	—
п-Нитробензойная	3,42	—	—	10,59	8,09	7,32	8,4	8,87	9,10	—	—	—	—
п-Оксибензойная	4,54	—	—	12,68	—	8,07	10,0	10,51	10,81	—	—	—	—
Фенол	9,89	—	—	—	—	—	14,0	—	—	—	—	3,4	—
о-Нитрофенол	7,3	—	—	13,82	10,75	—	—	—	—	—	—	—	—
п-Нитрофенол	7,16	8,5	—	3,52	10,93	—	—	11,0	12,65	—	—	—	—
2,4-Динитрофенол	4,02	4,52	6,6	8,76	6,45	—	7,85	8,21	8,36	—	—	—	—
Пикриновая	0,8	1,2	5,0	3,17	2,18	—	4,80	3,93	4,50	—	—	—	—
Сахарин	1,4	—	—	8,29	5,87	—	6,1	—	—	—	—	—	—
Бромфеноловый голубой	4,23	—	6,25	—	—	—	8,9	9,55	9,02	11,3	—	—	—
Азотная	0,2	—	—	—	—	—	3,17	3,57	—	—	9,38	2,37	4,3
Хлористоводородная	0,8	—	—	—	—	—	1,05	1,95	—	—	9,16	2,89	5,4
Хлорная	0,0	—	—	4,00	2,47	—	—	—	—	—	4,95	2,27	3,12
Амлин-ион	4,62	4,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
п-Метиланилин-ион	5,12	—	—	—	3,2	—	6,00	5,70	3,75	4,65	—	—	—
Пиридин-ион	5,21	4,48	—	—	4,15	—	5,55	6,24	—	6,95	—	—	—
Этиламин-ион	10,75	—	—	—	—	—	—	11,99	11,49	—	—	—	—
Этиламин-ион	5,11	—	—	—	4,25	—	—	4,3	—	—	—	—	—

и м-крезоле лишь незначительно больше, чем в этиловом спирте. Константы диссоциации катионных кислот во всех амфотерных растворителях изменяются очень мало, обычно они уменьшаются на 0,5—1,5 единицы в показателе степени, а в некоторых случаях даже возрастают. Индикаторы-кислоты уменьшают свои константы. Индикаторы-основания мало их изменяют.

Исследования в спиртах подтверждают многие выводы из теории Бренстеда: 1) спирты значительно уменьшают силу нейтральных кислот и мало изменяют силу катионных кислот; 2) величины $pK_{\text{отн}}$, как установил еще Уин-Джонс для низших гомологов спиртов, линейно зависят от $1/\epsilon$, но при переходе к высшим спиртам, как показали Элиот и Кильпетрик, зависимость перестает быть линейной (рис. 70), причем следует отметить, что

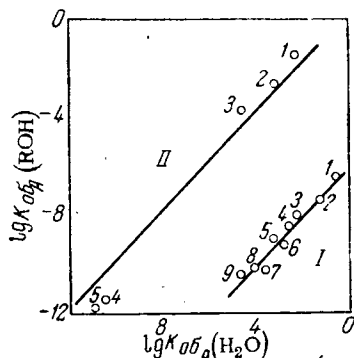


Рис. 71. Определение $\lg K_{\text{обA}}$ кислот в бутиловом спирте по их $\lg K_{\text{обA}}$ в воде:

I — карбоновые кислоты: 1 — трихлоруксусная; 2 — дихлоруксусная; 3 — циануксусная; 4 — монохлоруксусная; 5 — м-нитробензойная; 6 — о-хлорбензойная; 7 — о-толуиловая; 8 — бензойная; 9 — уксусная; II — катионные кислоты: 1 — ион бензолазодифениламмония; 2 — ион азобензолазодифениламмония; 3 — ион анилина; 4 — ион этиламмония; 5 — ион пиперидина.

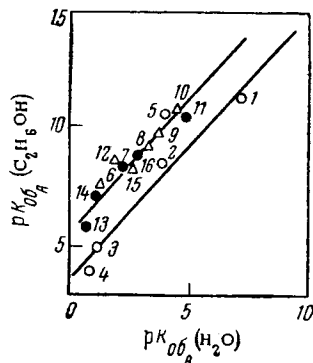


Рис. 72. Определение $pK_{\text{обA}}$ кислот в этиловом спирте по $pK_{\text{обA}}$ в воде:

1 — п-нитрофенол; 2 — 2,4-динитрофенол; 3 — пикриновая кислота; 4 — тринитрокрезол; 5 — бензойная кислота; 6 — 2,4-динитробензойная кислота; 7 — 3,5-динитробензойная кислота; 8 — м-нитробензойная кислота; 9 — м-хлорбензойная кислота; 10 — п-оксибензойная кислота; 11 — уксусная кислота; 12 — о-нитробензойная кислота; 13 — трихлоруксусная кислота; 14 — дихлоруксусная кислота; 15 — циануксусная кислота; 16 — монохлоруксусная кислота.

наклоны прямых резко отличаются для кислот различных химических типов; 3) зависимость $pK_{\text{РОН}} = f(pK_{\text{H}_2\text{O}})$ в соответствии с теорией линейна, незаряженные кислоты и катионные кислоты располагаются на различных прямых (рис. 71).

Однако из собранного нами литературного материала следует, что, вопреки теории Бренстеда, карбоновые кислоты и фенолы располагаются не на одной прямой, как это следует из теории, а на двух параллельных прямых, которые отстоят друг от друга для метилового спирта примерно на 1,0 pK, а этилового примерно на 2,0 pK (рис. 72). Это означает, что относительная сила карбоновых кислот и фенолов изменяется в спиртах по сравнению с водой.

Все это показывает, что влияние спиртов на силу кислот определяется не только их зарядным типом, по Бренстеду, но и их химической природой.

Спирты в небольшой степени дифференцируют силу кислот различной природы, хотя по отношению к солям они являются типичными нивелирующими растворителями.

Из табл. 24 следует, что ионное произведение среды $[\text{МОН}_2^+][\text{МО}^-]$ падает от воды к метиловому, этиловому и бутиловому спиртам. Величина $pK_{\text{и}} = -\lg K_{\text{и}}$ возрастает до 19 для этилового спирта. Интересно отметить, что отношение констант карбоновых кислот к ионному произведению среды в спиртах и в их смесях с водой, как и в ряде других растворителей, остается неизменным, тогда как отношение констант кислот других химических типов, и в первую очередь сильных кислот, к ионному произведению среды сильно изменяется.

- Смеси амфотерных растворителей с водой

В литературе имеются подробные данные о константах диссоциации примерно 50 кислот в смесях метилового и этилового спиртов с водой с содержанием от 20 до 95% спирта. В основном эти данные получены Михаэлисом и Митцутани, Брайт и Бриско. Их данные недостаточно точны, так как измерения во всех случаях производились в цепях с водным каломелевым электродом и полученные величины отнесены к бесконечно разбавленному водному раствору ионов водорода как единому стандартному состоянию. Обычно при содержании до 85% спирта эти константы мало отличаются от истинных, но при большем его содержании отличия достигают 1,5—2,5 единицы pK , как показывает их сопоставление с данными Бардлея и Льюиса. Несмотря на эти недостатки, найденные величины правильно характеризуют относительную силу кислот в смесях.

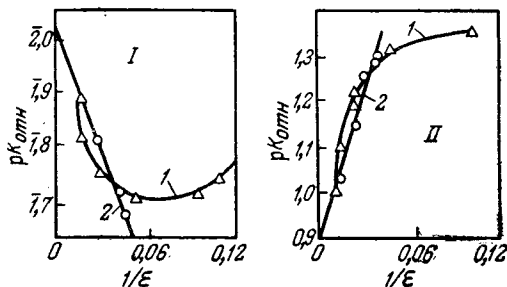
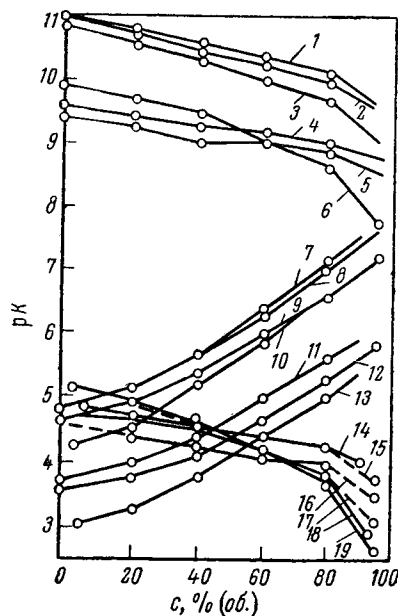


Рис. 74. Зависимость $pK_{отн}$ муравьиной (I) и пропионовой (II) кислот (за стандартную принята уксусная кислота) от $1/\epsilon$:

1 — в смесях диоксана с водой; 2 — в чистых растворителях (вода, этиленгликоль, метиловый и этиловый спирты).

Рис. 73. Зависимость pK кислот от содержания спирта (с) в смешанном растворителе:

1 — ион этиламина; 2 — ион метиламина; 3 — ион диметиламина; 4 — ион аммония (0,04 н.); 5 — ион аммония (0,05 н.); 6 — ион триметиламина; 7 — изо-валериановая кислота; 8 — масляная и пропионовая кислота; 9 — уксусная кислота; 10 — бензойная кислота; 11 — молочная кислота; 12 — муравьиная кислота; 13 — салициловая кислота; 14 — ион анилина; 15 — ион *м*-толуидина; 16 — ион *о*-толуидина; 17 — ион пиридина; 18 — ион метиламиллина; 19 — ион диметиламиллина.

Величины pK незаряженных кислот в соответствии с теорией Бренстеда в смесях с малым содержанием спирта линейно зависят от $1/\epsilon$, а pK катионных кислот практически неизменны. В соответствии с теорией Бренстеда это является результатом малого изменения основности среды и заметно большей основности воды по сравнению со спиртом. При большем содержании спирта основность среды изменяется, и зависимость уже становится не линейной (рис. 73).

По мере увеличения количества спирта в воде диэлектрическая проницаемость смеси понижается. Практически между диэлектрической проницаемостью смеси и содержанием спирта имеет место почти линейная зависимость, и шкала диэлектрической проницаемости пропорциональна шкале состава смеси спирта с водой.

Величины pK заряженных кислот мало зависят от содержания спирта или диэлектрических проницаемостей смесей с малым содержанием спирта. При большем содержании спирта происходит значительное изменение pK . Это объясняется тем, что в смесях спирта с водой с большим содержанием воды роль основания играет вода, так как акцепторные свойства спирта значительно слабее, чем воды. Поэтому смесь спирта с водой ведет себя как вода с измененной диэлектрической проницаемостью, а сила катионных кислот, как мы видели, мало зависит от нее.

Линейная зависимость между pK и содержанием спирта для незаряженных кислот сохраняется до тех пор, пока не наступает изменение основности растворителя. Как только это произошло, величина pK изменяется уже не линейно.

Рассмотренные данные говорят о качественном согласии их с теорией Бренстеда; однако характер влияния растворителей зависит не только от зарядного типа кислот, но и от их химического типа.

В последние годы исследовались константы диссоциации ряда кислот в смесях диоксана с водой (шкала Харнеда, Элиот и Кильпетрик, Лямер и Линх, Гол и Линх).

Исследования, произведенные Харнедом в цепях без переноса, характеризуются большой точностью. К сожалению, эти данные относятся почти исключительно к карбоновым кислотам. Исследования показали, что pK и $pK_{отн}$ не зависят линейно от $1/\epsilon$. В противоречие теории Бренстеда $K_{отн}$ карбоновых кислот в смесях диоксана с водой не равны $pK_{отн}$ этих кислот в чистых растворителях с той же диэлектрической проницаемостью. Совпадение для кислот в этиловом спирте и в смесях диоксана с водой с диэлектрической проницаемостью, равной 25, оказалось случайным (рис. 74).

Исследование замещенных бензойной кислоты в спиртах и смесях диоксана с водой, произведенное Элиотом и Кильпетриком, показало, что зависимость $pK_{отн}$ от $1/\epsilon$ в спиртах линейна, а в смесях диоксана с водой — не линейна.

Наклон кривых $pK_{отн} = f(1/\epsilon)$ определяется положением заместителя в бензольном кольце. Особенности свойств орто-замещенных кислот объясняются возникновением внутримолекулярных водородных связей.

В этих случаях изменение диэлектрической проницаемости не является единственной причиной влияния на отношение силы кислот, даже тогда, когда исключено изменение основности растворителя. Очевидно, что кроме диэлектрической проницаемости и основности влияет еще и способность молекул растворителя к сольватации ионов, которая зависит от химической природы ионов.

Кислые растворители

В качестве кислых растворителей исследовались муравьиная, уксусная, пропионовая кислоты, серная кислота и ее смеси с водой, а также жидкие галогеноводороды. Наиболее подробно изучены свойства кислот и оснований в уксусной кислоте.

Как растворитель уксусная кислота интересна тем, что благодаря ее сильно выраженным протонным свойствам многие кислоты (прежде всего карбоновые кислоты) уже не проявляют своих кислых свойств. Класс кислот соответственно уменьшается.

Точно также уменьшается число сильных кислот. Все сильные кислоты лишь частично диссоциируют в уксусной кислоте. В табл. 23 приведены данные Гласко и результаты наших подсчетов по данным электропроводности Кольтгофа и Вильмана.

Таблица 23. Сила кислот в уксусной кислоте

Кислоты	pK по Гласко	pK по Измайлову
Хлорная	4,95 ($\lambda = 17$)	5,8 ($\lambda_0 = 40$)
Бромистоводородная	6,7	6,4 ($\lambda_0 = 40$)
Хлористоводородная	9,16	8,85 ($\lambda_0 = 40$)
Серная	8,8	8,2 ($\lambda_0 = 35$)
Азотная	—	9,38 ($\lambda_0 = 39,5$)
Трихлоруксусная	—	11,54 ($\lambda_0 = 36$)

Из данных, приведенных в табл. 23, следует, что в уксусной кислоте проявляются индивидуальные свойства кислоты, нивелированные в воде полным превращением их в ионные соли. В результате уксусная кислота дифференцирует силу сильных кислот. В уксусной кислоте сильные кислоты отличаются по своей силе в десятки тысяч раз.

Ослабляя и дифференцируя силу кислот, уксусная кислота усиливает и нивелирует силу оснований. Подробные исследования Конанта и Хелла, Хелла и других авторов

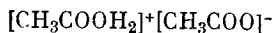
показали, что вещества, обладающие очень слабо выраженными основными свойствами, проявляют в уксусной кислоте заметные основные свойства. Ряд веществ, не имеющих основных свойств в воде, проявляют их в уксусной кислоте (табл. 24).

Таблица 24. Сравнительные значения величин pK_B

Основания	pK_B (H_2O)	pK_B (CH_3COOH)	pK_B ($HCOOH$)
Диэтиламин	2,90	3,56	0,74
Кодеин	6,05	—	0,81
Морфин	6,13	—	0,84
Муравьинокислый натрий	—	—	0,63
Пиридин	8,69	3,68	0,45
Бензидин	9,03; 10,25	—	0,75
Анилин	9,40	—	0,44
β -Нафтиламин	9,88	—	0,58
α -Нафтиламин	10,08	4,07	0,88
Гликокол	—	—	0,58
Кофеин	13,39	—	0,78
Теобромин	13,89	—	0,69
Мочевина	13,82	7,54	1,25

Основания, более сильные, чем анилин, в уксусной кислоте становятся одинаково «сильными» основаниями.

Ионное произведение для уксусной кислоты



по данным Кольтгофа и Вильмана, равно $10^{-13,1}$, по данным Кильпи, заметно больше $10^{-10,2}$, по данным Кольтгофа и Брукенштейна — $10^{-14,45}$.

Определение констант диссоциации в уксусной кислоте осложнено большой солевой ошибкой, связанной с низкой диэлектрической проницаемостью растворителя (см. гл. V). Возникающая ассоциация ионов приводит к аномальной электропроводности и затрудняет получение точных результатов.

Ослабление силы кислот в уксусной кислоте обусловлено не только ее малой основностью, но и ее низкой диэлектрической проницаемостью. На это указывает то обстоятельство, что сила бромистоводородной кислоты больше, чем хлористоводородной, а также и то, что в муравьиной кислоте (диэлектрическая проницаемость равна 57), несмотря на ее еще более сильные протогенные свойства, галогеноводородные кислоты сильно ионизированы, даже при малых разбавлениях. В муравьиной кислоте, как в кислом растворителе, сильно диссоциированы также слабые основания. На такую роль диэлектрической проницаемости указывает близость констант диссоциации кислот, оснований и солей в уксусной кислоте (табл. 25).

Исследования, которые были проведены в нашей лаборатории, как и исследования Шлезингера и Мартела, показывают, что в муравьиной кислоте карбоновые кислоты (уксусная и трихлоруксусная) не проявляют своих кислых свойств. Минеральные кислоты в муравьиной кислоте оказываются хорошо диссоциированными. Сила этих кислот и соотношение в их силе близки к тем соотношениям, которые наблюдаются в воде. Муравьиная кислота не оказывает дифференцирующего действия.

Дальнейшие исследования силы кислот в кислых растворителях (в трихлоруксусной и монохлоруксусной кислотах), проведенные Н. А. Измайловым, А. М. Шкодиным и Н. П. Дзюбой, также показали, что такой кислый растворитель, как монохлоруксусная кислота с диэлектрической проницаемостью, равной 20, не оказывает дифференцирующего действия, а трихлоруксусная кислота с диэлектрической проницаемостью, равной 4,5, оказывает дифференцирующее действие (табл. 26).

Еще более значительное дифференцирование силы кислот наблюдается в масляной кислоте, диэлектрическая проницаемость которой равна 2,4.

Если к масляной или к уксусной кислоте добавлять муравьиную кислоту, то дифференцирующее действие ослабляется. Очевидно, дифференцирующее действие кислых растворителей на минеральные кислоты проявляется лишь в связи с низкой диэлектрической проницаемостью растворителей.

Из приведенных данных следует, что кислые растворители усиливают силу оснований. Особенно усиливает силу основания муравьиная кислота (см. табл. 24).

Таблица 25. Сила кислот в кислых и основных растворителях

Кислоты	pK в пиридине, $\epsilon = 12,5$	pK в муравьиной кислоте, $\epsilon = 57,0$	pK в уксусной кислоте, $\epsilon = 6,13$
Фтористоводородная	8,53	—	—
Хлористоводородная	5,4	0,89	8,85 (8,35) *
Бромистоводородная	4,0	—	6,47
Иодистоводородная	2,53	—	—
Хлорная	3,23	0,28	5,8 (4,95)
Трихлоруксусная	—	—	11,64
Азотная	4,3	—	9,38
Серная	—	0,58	8,2 (7,25)
Толуолсульфовая	—	0,34	(8,46)
Тетраэтиламмонийпикрат	2,9	—	—
Пикриновая	3,65	—	—
Дизетиламмонийпикрат	3,57	—	—
Иодид натрия	2,26	—	—
Пикрат лития	3,72	—	—
Бромид калия	—	—	6,96
Бромид натрия	—	—	6,14
Ацетат лития	—	—	6,22
Формиат лития	—	—	7,09
Хлорид лития	—	—	(7,06)
Хлорид калия	—	—	(6,90)

* В скобках приведены данные Кольтгофа и Брукштейна.

Интересно, что, по данным Конанта и Хелла, за немногими исключениями величина pK оснований в уксусной кислоте составляет около 4—4,5. Такую величину pK имеют даже самые сильные в воде основания. Это объясняется тем, что слабые основания в уксусной кислоте усиливаются, а сильные ослабляются. Благодаря низкой диэлектрической проницаемости происходит ассоциация ионов, которая ослабляет даже сильные основания.

Таблица 26. Сила кислот в кислых растворителях с различной диэлектрической проницаемостью

Растворители	ϵ	pK _H	pK кислот				
			хлорной	серной	толуол-сульфоновой	соляной	азотной
Муравьиная кислота	57	5,77	0,28	0,58	0,34	0,89	—
Монохлоруксусная кислота	20	7,67	1,51	1,84	2,08	—	—
Уксусная кислота	6,1	14,45	5,8	8,2	—	8,85	9,38
Трихлоруксусная кислота	4,5	10,82	7,22	8,47	8,77	—	—
Масляная кислота	2,4	19,2	12,1	—	12,9	13,32	14,2

О значительной роли ассоциации в уксусной кислоте говорят также данные о константах диссоциации (ассоциации) солей (см. табл. 25). В последнее время Кольтгоф и Брукенштейн установили количественно роль процессов ассоциации в уксусной кислоте (см. гл. VII).

В жидких галогеноводородах вследствие их сильно выраженных протогенных свойств проявляют свои основные свойства спирты, альдегиды, кетоны, фенолы и слабые кислоты. В этих растворителях происходит перенос протона от растворителя к перечисленным растворенным веществам, чем обуславливается высокая электропроводность растворов.

Основные растворители

К основным относятся растворители, у которых протофильные свойства преобладают над протогенными. Таковы азотсодержащие растворители: аммиак, гидразин, пиридин и др.

Влияние основных растворителей аналогично по характеру, но противоположно по направлению действию кислых растворителей. Слабые кислоты в этих растворителях усиливаются, многие кислоты полностью превращаются в ониевые соли и становятся сильными кислотами. Число веществ, проявляющих основные свойства, уменьшается: сильные в воде основания становятся слабыми и проявляют свои индивидуальные свойства. Таким образом, они нивелируют силу кислот и дифференцируют силу оснований.

Свойствам кислот в основных растворителях посвящено много работ, но только в немногих из них сила кислот определена количественно. Краус и Брей, а также Смит (1927) вычислили константы диссоциации ряда минеральных и органических соединений в аммиаке на основании данных об электропроводности. Подсчет констант они произвели по несколько видоизмененному уравнению Оствальда, экстраполируя результаты на нулевую ионную силу.

На основании данных об электропроводности Е. Н. Гурьянова и В. А. Плесков рассчитали константы диссоциации ряда кислот по методу Фуосса и Крауса, рассматривая равновесие в аммиаке как результат ассоциации ионов.

Константы некоторых веществ исследовались всеми перечисленными авторами. Они, как правило, хорошо совпадают. Эти данные указывают на усиливающее и нивелирующее действие аммиака на силу кислот. Величина pK большинства кислот изменяется в пределах двух единиц — от 2,5 до 4,4. Сила синильной кислоты (pK в воде 9,33) и сероводорода (pK в воде 7,24) уравнивается с силой сильных минеральных кислот. Несмотря на большую основность аммиака, происходит общее ослабление силы кислот; pK даже самых сильных кислот больше двух. Это ослабление объясняется сравнительно малой диэлектрической проницаемостью аммиака (21), благодаря чему возникает заметная ассоциация ионов. Различие в степени ассоциации обуславливает некоторое различие в силе сильных кислот.

Исследованию свойств кислот в аммиаке посвящены работы многих отечественных ученых. Например, В. А. Плесков и А. М. Монозон измерили ионное произведение аммиака $[NH_4^+][NH_2^-]$, оно оказалось равным $1,9 \cdot 10^{-33}$, А. И. Шатенштейн с сотрудниками исследовал свойства цветных индикаторов в аммиаке. Эти и другие исследователи изучали также и ряд других свойств кислот в аммиаке.

Для того чтобы проследить, как изменяются свойства кислот в основных растворителях с изменением диэлектрической проницаемости, рассмотрим поведение кислот в гидразине ($\epsilon = 52$) и в пиридине ($\epsilon = 12,5$). В ряду основных растворителей гидразин относится к аммиаку, как муравьиная кислота к уксусной. Вследствие своей высокой основности и высокой диэлектрической проницаемости гидразин наиболее нивелирующий растворитель по отношению к кислотам. Исследование показывает, что в гидразине кислоты с константами диссоциации в воде от 10^{-3} до 10^{-9} полностью диссоциированы и являются сильными кислотами. В гидразине особенно усиливаются нитрозамещенные кислоты; даже нитросоединения образуют хорошо проводящие растворы благодаря специфическому взаимодействию гидразина с нитрогруппой.

Пиридин проявляет двойное действие на силу кислот. С одной стороны, как основной растворитель он нивелирует свойства кислот, но, с другой, как растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью, дифференцирует их силу. Данные Гласко и Девиса, хотя и недостаточно точные, показывают, что в пиридине сильные кислоты резко отличаются по своей силе (см. табл. 25).

Увеличение силы кислоты в ряду от фтористого водорода к подистому водороду объясняется уменьшением ассоциации ионов с увеличением радиуса анионов.

Крон и Ламер исследовали pH растворов в пиридине, сравнивая окраску индикаторов в пиридиновом растворе с окраской индикаторов в воде. Они показали, что в пиридине сила трихлоруксусной кислоты и сила иона диэтиламина сближаются и, следовательно, пиридин нивелирует их силу. Однако эти кислоты относятся к различным зарядным типам.

Интересно отметить, что сила кислот и соотношение в их силе в пиридине близки к силе и соотношению в уксусной кислоте. Это говорит о том, что влияние этих растворителей в значительной степени обязано их низкой диэлектрической проницаемости.

Таким образом, характер влияния основных растворителей один и тот же. Все они, наряду с нивелирующим действием на силу кислот, которое обязано их высокой основности, проявляют и некоторое дифференцирующее действие, являющееся результатом различной ассоциации ионов, особенно в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

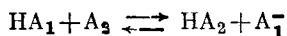
Апротонные растворители

До сих пор мы рассматривали поведение кислот в таких растворителях, которые участвуют в кислотно-основном равновесии. Рассмотрим теперь свойства кислот в апротонных растворителях, не участвующих в этом равновесии.

Так ведут себя по отношению ко многим кислотам углеводороды: бензол, гексан и др., хотя и они в очень кислых и очень основных растворителях, проявляют свои кислотно-основные свойства. К таким растворителям относятся также четыреххлористый углерод и другие галогензамещенные углеводороды.

О свойствах кислот и оснований в этих растворителях данных немного. Наибольшее число исследований произведено в бензоле (Бренстед). Имеются данные о свойствах кислот в дихлорэтане и четыреххлористом углероде (Измайлов и Спивак).

В протолитических растворителях сила кислот ограничена силой иона лиония как кислоты. В этих растворителях не может быть кислоты сильнее лиониевого иона. В апротонных растворителях таких ограничений нет. Так как апротонные растворители не участвуют в протолитическом равновесии, могут быть установлены не обычные константы диссоциации, а только относительные константы, соответствующие равновесию



В качестве стандартной обычно выбирают бензойную кислоту.

Можно было бы ожидать, что в апротонных растворителях соотношения в силе кислот наиболее просты, так как кислоты не вступают во взаимодействие с растворителями. Однако в этих растворителях в связи с их низкой диэлектрической проницаемостью, сильно развиты процессы ассоциации между молекулами и между ионами, которые весьма осложняют ожидаемые простые соотношения.

В бензоле применение электрохимических методов оценки силы кислот затруднено из-за его высокого внутреннего сопротивления. Поэтому в бензоле и в ряде других апротонных растворителей исследования производились преимущественно с помощью индикаторных методов.

В бензоле относительные константы $K_{отн}$ индикаторным методом были определены сначала Бренстедом, а затем Лямером и Даунсом, в хлорбензоле — Гриффитом. Исследования показали, что относительные константы карбоновых кислот мало изменяются по сравнению с водными растворами. Катионные кислоты сильно изменяют свою силу относительно незаряженных кислот. Сильные кислоты в апротонных растворителях становятся слабыми. Прибавление основных растворителей к апротонным сильно увеличивает электропроводность растворов сильных кислот и сравнительно мало изменяет электропроводность слабых кислот.

Это указывает на то, что вода нивелирует главным образом силу сильных кислот и мало изменяет относительную силу слабых кислот. Уже при добавлении 10–20% (моль.)

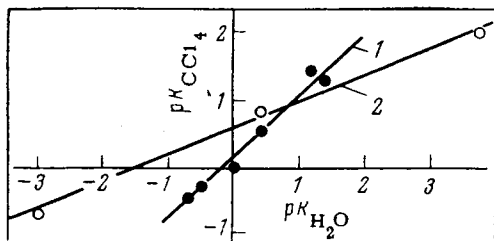


Рис. 75. Взаимосвязь между $rK_{отн}$ в четыреххлористом углеороде и воде:

1 — карбоновые кислоты; 2 — нитрофенолы.

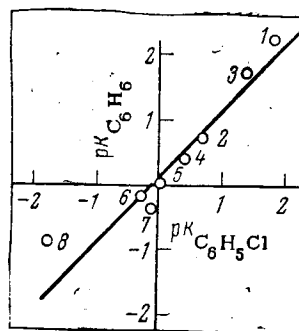


Рис. 76. Взаимосвязь между $rK_{отн}$ в хлорбензоле и бензоле:

1 — трихлоруксусная кислота; 2 — монохлоруксусная кислота; 3 — пикриновая кислота; 4, 6 — динитрофенолы; 5 — бензойная кислота; 7 — уксусная кислота; 8 — *o*-нитрофенол.

активного растворителя к инертному в смеси устанавливаются соотношения, свойственные этим чистым активным растворителям: при добавлении спирта — такие же, как в спирте, при добавлении ацетона — такие же, как в ацетоне. Таким образом в пределах одной природной группы, т. е., например, в ряду карбоновых кислот или фенолов, относительная сила кислот в бензоле, дихлорэтаноле и в четыреххлористом углеороде по сравнению с водой почти не изменяется. Однако в апротонных растворителях сильно изменяется соотношение в силе кислот различных природных групп.

Исследования автора совместно с Л. Л. Спивак показали, что величины $rK_{отн}$ кислот одной природной группы в апротонных растворителях (в бензоле, дихлорэтаноле и в четыреххлористом углеороде) является линейной функцией $rK_{отн}$ этих кислот в воде, но каждой природной группе кислот соответствует своя прямая. Эти прямые, как правило, пересекаются (рис. 75). Таким образом, апротонные растворители проявляют своеобразное дифференцирующее действие. Зависимость между величинами $rK_{отн}$ в двух апротонных растворителях линейна, и кислоты всех природных групп располагаются на одной прямой, следовательно, различные апротонные растворители оказывают одинаковое действие на кислоты всех природных групп (рис. 76).

Дифференцирующие растворители

Уже приведенные выше данные указывают, что, вопреки теории Бренстеда, в ряде растворителей относительная сила кислот изменяется не только в связи с зарядным типом кислоты, но и в связи с ее химической природой. Эти изменения проявляются уже в спиртах, которые являются нивелирующими растворителями по отношению к солям. Можно ожидать, что эти изменения будут проявляться особенно сильно в растворителях, дифференцирующих силу солей. К таким растворителям относятся нитрилы, нитросоединения, альдегиды, кетоны и некоторые амиды.

Таблица 27. Дифференцирующее действие растворителей на силу солей и кислот

Растворитель	ϵ	pK		ΔpK	$\frac{K_{2,4\text{-диф.}}}{K_{6K}}$	$\frac{K_{HCl}}{K_{CH_3COOH}}$	$\frac{K_{HCl}}{K_{CCl_3COOH}}$	α		
		бензойная кислота	2,6-динитрофенола					R_4NPI	R_2NH_2PI	R_2NH_2Cl
Вода	78,6	4,2	4,02	0,18	1,15	31,0	3,3	0,99	0,97	0,97
Формамид	90,0	6,23	4,55	1,68	50,0	—	—	—	—	—
Ацетонитрил	36,7	8,5	6,6	1,9	80,0	—	—	—	—	—
Метиловый спирт	31,5	9,4	7,85	1,55	35,0	$5 \cdot 10^5$	—	0,95	—	0,92
Этиловый спирт	24	10,13	8,21	1,92	83,0	$1,5 \cdot 10^5$	—	0,89	—	0,88
Ацетон	24	9,8	6,45	3,35	2200	—	—	—	—	—
90%-ный	19	11,95	8,78	3,19	1500	$9 \cdot 10^5$	6000	0,88	0,76	0,10
Метилэтилкетон	18	—	—	—	—	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^4$	0,85	0,52	0,05 *
Дихлорэтан	19	8,22	5,02	3,2	1600	—	$1,5 \cdot 10^4$	0,47 *	0,005 *	0,00 *
75%+этиловый спирт										
25%										

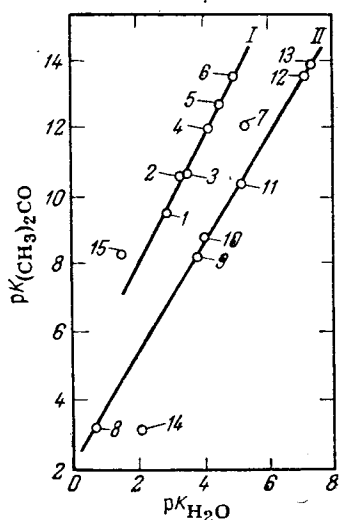
* Чистый дихлорэтан.

Действительно, наши исследования относительной силы сильных минеральных и слабых карбоновых кислот показали, что отношение в их силе изменяется во всех растворителях, но особенно значительно в растворителях, дифференцирующих силу солей.

В табл. 27 относительная сила кислот сопоставлена с коэффициентами электропроводности $\alpha = \lambda/\lambda_0$ для сильных, средних и слабых солей. Данные таблицы показывают, что дифференцирующее действие по отношению к кислотам и солям идет параллельно, что наибольшее дифференцирующее действие свойственно кетонам, в частности ацетону, в связи с чем мы систематически исследовали силу кислот в ацетоне и в его смесях с водой. Эти исследования показали, что в ацетоне и в его смесях с водой не оправдывается ни одно из следствий теории Бренстеда. Величины pK не являются линейной функцией $1/\epsilon$. На графике зависимости pK в ацетоне от pK в воде кислоты одного зарядного типа образуют не одну, а несколько прямых (рис. 77). Карбоновые кислоты образуют одну прямую, фенолы — другую, сульфокислоты — третью. Наклоны этих прямых не равны единице и различны для ацетона и его смесей с водой. Ординаты прямых различаются на 3—4 единицы pK. Исследование показало также, что относительные константы кислот одной природы линейно зависят от $1/\epsilon$.

Рис. 77. Взаимосвязь между pK в ацетоне и воде:

I — ароматические карбоновые кислоты: 1 — салициловая; 2 — м-нитробензойная; 3 — п-нитробензойная; 4 — бензойная; 5 — п-оксибензойная; 6 — п-аминобензойная; 7 — антралиловая; II — фенолы: 8 — пикриновая кислота; 9 — 2,6-динитрофенол; 10 — 2,4-динитрофенол; 11 — 2,5-динитрофенол; 12 — п-нитрофенол; 13 — о-нитрофенол; 14 — сульфосалициловая кислота; 15 — сахарин.



К таким же выводам можно прийти на основании данных Принга о константах диссоциации оснований в смесях ацетона с водой и на основании данных Крея и Вестрипа о константах индикаторов в тех же смесях (рис. 78).

В работе совместно с Т. М. Можаровой мы подробно исследовали силу оснований в смесях ацетона с водой и в чистом ацетоне. Эти исследования показали, что зависимость pK оснований в ацетоне от их pK в воде линейна для оснований одной природной группы. Первичные и вторичные ароматические амины образуют одну прямую, третичные — вторую, основания, производные пиридина, — третью.

Такое же явление наблюдали мы при исследовании силы кислот в дихлорэтано: карбоновые кислоты образуют одну прямую, замещенные фенолы — другую. И в этом случае ординаты отличаются на 3 единицы pK (рис. 79).

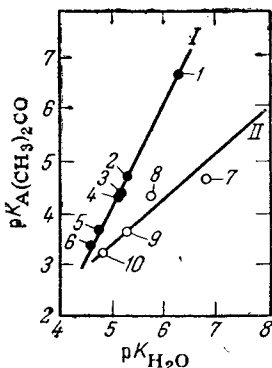


Рис. 78. Взаимосвязь между pK_A оснований в 90%-ном ацетоне и в воде:

I — незамещенные и мономзамещенные ароматические амины: 1 — *n*-фенилендиамин; 2 — бензидин; 3 — этиланилин; 4 — *n*-толуидин; 5 — метиланилин; 6 — анилин; II — дизамещенные ароматические амины: 7 — диэтиланилин; 8 — диметил-*n*-толуидин; 9 — диметиланилин; 10 — *n*-нитродиметиланилин.

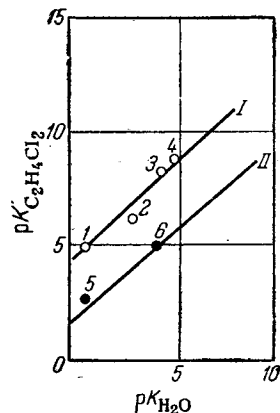


Рис. 79. Взаимосвязь между pK кислот в дихлорэтано и в воде:

I — карбоновые кислоты: 1 — трихлоруксусная; 2 — монохлоруксусная; 3 — бензойная; 4 — уксусная; II — фенолы: 5 — пикриновая кислота; 6 — 2,4-динитрофенол.

Влияние других дифференцирующих растворителей подобно. Вирхок, исследуя силу кислот в формамиде, установил, что карбоновые кислоты и фенолы располагаются на разных прямых. На основании исследования Кильпетрик можно установить такой же характер влияния ацетонитрила на силу кислот. Смит и Гамметт при исследовании кислотной функции показали, что в нитрометане серная кислота в 1000 раз сильнее соляной. Их данные об электропроводности кислот в нитробензоле, как и наши исследования, указывают, что и этот растворитель дифференцирует силу кислот.

Таким образом, растворители — кетоны, нитрилы нитропроизводные углеводов, формамид и дихлорэтан, — дифференцирующие силу солей, дифференцируют и силу кислот.

Такое же действие проявляют растворители и по отношению к основаниям (табл. 28).

Из данных таблицы следует, что те растворители, которые проявляют дифференцирующее действие по отношению к кислотам, проявляют его и по отношению к основаниям, хотя величина этого действия значительно меньше. Наибольшее дифференцирующее действие оказывает ацетон.

Следует, однако заметить, что, как правило, дифференцирующее действие проявляется при переходе от растворителей одной природной группы к растворителю другой природной группы. В пределах одной природной группы растворителей не проявляется дифференцирующее действие по отношению к кислотам или основаниям различных природных групп. Так, при переходе от метилэтилкетона к ацетону сила кислот не дифференцируется.

Таблица 28. Относительные константы диссоциации оснований
в различных растворителях
(стандарт—анилин)

Основания	$pK_{\text{отн}} = pK_{\text{в воде}} - pK_{\text{ст}}$					
	в воде	в метило- вом спирте	в ацетоне	в ацето- нитриле	в хлор- бензоле	в уксусной кис- лоте (стандарт— м-толуидин)
м-Толуидин	—0,11	—0,20	—0,23	—	—	0,00
п-Толуидин	—0,52	—0,60	—0,65	—0,66	—0,75	0,01
м-Нитроанилин	2,00	—	1,95	3,07	—	—
п-Нитроанилин	0,56	—	2,40	—	—	—2,83
α-Нафтиламин	0,16	0,70	0,50	—	—	0,03
Этиламин	—0,51	0,20	—	—	—1,43	—0,25
Диметиламин	—0,50	0,80	1,01	—1,39	—1,87	—0,29
Пиридин	—0,63	0,46	0,15	—	—2,75	—0,36
Пиперидин	—6,60	—5,00	—6,32	—8,4	—	—0,46
Хинолин	—0,20	—	0,51	—	—2,99	—0,22
Кодеин	—3,30	—2,60	—3,70	—	—	—
Наркотин	—1,56	—1,19	—2,15	—	—	—
Папаверин	—1,30	—0,92	—2,11	—	—	—
Морфин	—3,27	—2,57	—3,65	—	—	—
Дифениламин	3,74	2,82	2,05	—	—	—
α-Пиколин	—1,35	—0,24	—0,75	—	—	—0,41

Приведенные данные о дифференцирующем действии растворителей показывают, что характер этого действия не один и тот же. В ряде работ автор установил три типа дифференцирующего действия.

К первому типу относится дифференцирующее действие очень кислых растворителей на силу кислот. По мере того, как усиливаются кислые свойства растворителя, все меньше становятся кислот, которые могут проявить свои кислые свойства. Происходит дифференцирование их силы в том смысле, что большое количество веществ, которые в воде были кислотами, в кислых растворителях уже не являются кислотами. Например, карбоновые кислоты в уксусной кислоте уже не проявляют своих кислых свойств. Только трихлоруксусная кислота проявляет еще кислые свойства, но в муравьиной кислоте уже и она не является кислотой. Таким образом, дифференцирующее действие кислых растворителей состоит в том, что в них число веществ, проявляющих свои кислые свойства, становится меньше. Наоборот, в таких растворителях число веществ, проявляющих основные свойства, будет увеличиваться и тем в большей степени, чем сильнее кислые свойства растворителя. В жидком фтористом водороде даже углеводороды проявляют свои основные свойства.

С другой стороны, основные растворители пивелируют силу кислот, т. е. большее количество веществ становится кислотами и все меньшее количество веществ проявляют основные свойства. Эти растворители дифференцируют силу оснований.

Вторым типом наиболее характерным является дифференцирующее действие, состоящее в том, что при переходе от одного растворителя к другому относительная сила кислот, принадлежащих к различным химическим группам, изменяется. Такое дифференцирование проявляют почти все растворители как по отношению к кислотам, так и по отношению к основаниям. Особенно ярко оно проявляется при переходе от растворителей одной химической группы к другой, например — от спиртов к кетонам.

Третьим типом дифференцирующего действия состоит в том, что при попадании кислоты или основания даже одной природной группы в растворители с низкой диэлектрической проницаемостью изменяется соотношение в их силе. Если первый и второй типы связаны с химическими свойствами растворителя, то третий тип связан уже с физическими его свойствами — с низкой диэлектрической проницаемостью. Это дифференцирующее действие объясняется ассоциацией ионов и зависит от различия в их радиусах.

Из сопоставления влияния различных растворителей на силу кислот и оснований можно сделать следующие выводы.

1. Большинство растворителей уменьшает силу кислот, по сравнению с водой только аммиак и некоторые другие основные растворители несколько усиливает ее. Это уменьшение определяется химическими свойствами растворителей. Во всяком случае, уменьшение силы кислот связано не только с диэлектрической проницаемостью растворителя. Даже в формамиде, диэлектрическая проницаемость которого больше, чем у воды, сила кислот уменьшается на 1—2 единицы pK . По влиянию на силу кислот растворители располагаются в последовательный ряд по своей основности; диэлектрические проницаемости хотя играют и подчиненную, но достаточно, существенную роль. Низкая диэлектрическая проницаемость пиридина, несмотря на его высокую основность, приводит к заметному уменьшению силы кислот.

2. Изменение (уменьшение) констант диссоциации различных кислот одной природной группы (например, карбоновых кислот) в данном растворителе колеблется в пределах единицы pK . Обычно большие отклонения дают только α - и o -оксизамещенные кислоты.

3. Уменьшение констант диссоциации кислот другой природной группы, например нитрофенолов, резко отличается по величине, но идет параллельно уменьшению констант кислот других природных групп.

4. Изменение силы сильных минеральных кислот невелико и индивидуально для каждой кислоты в каждом растворителе.

5. Различное изменение силы кислот и оснований под влиянием растворителей приводит к тому, что в неводных растворителях изменяется соотношение в силе кислот и оснований, в результате чего растворители проявляют дифференцирующее действие.

6. Из обзора, сделанного в гл. X, следует, что отношение $K_n/K_{обA}$ для карбоновых кислот остается практически постоянным в амфотерных и смешанных растворителях.

7. Установлено три типа дифференцирующего действия растворителей на силу кислот: 1) дифференцирующее действие очень кислых растворителей на силу сильных кислот; 2) дифференцирующее действие растворителей, преимущественно не содержащих гидроксильных групп, на силу кислот различной природы; 3) дифференцирующее действие растворителей с очень низкой диэлектрической проницаемостью на кислоты одной природной группы.

8. Влияние растворителей на силу оснований подобно их влиянию на силу кислот. Неводные растворители уменьшают силу оснований, только кислые растворители с высокой диэлектрической проницаемостью усиливают их. Установлено также три типа дифференцирующего действия растворителей на силу оснований. Дифференцирующее действие растворителей на силу оснований выражено слабее, чем на силу кислот.

9. Для растворителей, близких по своей природе, и для кислот одного зарядного типа и одной природы оправдываются выводы из теории Бренстеда. По отношению к кислотам различных природных групп и для растворителей различной природы теория Бренстеда неприменима. В этих случаях растворители дифференцируют силу кислот.

§ 56. Развитие взглядов на кислоты и основания в исследованиях Шатенштейна

Теоретическое обоснование выделения класса протонных кислот

Еще в 1939 г. А. И. Шатенштейн теоретически обосновал необходимость выделения протонных кислот в отдельный класс веществ. Основанием для выделения реакции обмена одного из катионов — протона в отдельную группу является особое положение протона в периодической системе элементов Менделеева. Так же как электрон представляет собой элементарную, отрицательно заряженную частицу, так и протон является элементарной, положительно заряженной частицей, не имеющей во внешней оболочке электронов. Благодаря этому энергия присоединения протона к молекулам и ионам значительно отличается от энергии присоединения других катионов.

Сольватация протона отличается от сольватации других ионов как по величине энергии, так и по механизму.

Можно представить и другую частицу, подобную протону. Это альфа-частица, она также не имеет электронной оболочки и обладает еще более кислотными свойствами, чем протон, так как имеет не один, а два положительных заряда. Следует сказать, что по ряду свойств альфа-частицы действительно близки к свойствам протона: большое сродство к электронам, способность ионизировать пары воды и т. д. Других ионов, которые состояли бы только из ядра и не имели бы электронов, в обычных условиях нет.

Ион следующего элемента — лития уже имеет два электрона и в значительной степени отличается от протона, но сохраняет ряд его особенностей. Ионы остальных щелочных металлов уже не имеют этих особенностей. Этим обстоятельством оправдывается исключительность поведения протона, отличающее его от всех остальных ионов периодической системы элементов, и выделение реакции обмена протона в отдельную группу.

Кислотоподобные вещества

Установление большого сходства спектров соединений азоиндикаторов с водородными кислотами и с апротонными (с двуокисью серы), а также сопоставление имеющихся фактов и теорий, критика теорий Льюиса и Усановича привели Шатенштейна к представлению о том, что наряду с водородными кислотами имеются вещества, сходные по свойствам с водородными кислотами. Эти вещества изменяют окраску индикаторов, катализируют те же реакции, что и протонные кислоты, и т. д.

Апротонные «кислоты» содержат координационно ненасыщенный атом, присоединяющийся, подобно протону, к координационно ненасыщенному атому основания. Шатенштейн подчеркивает, что сходство апротонных и водородных кислот вызвано тем, что они образуют аналогично построенные соединения с основаниями. Однако между ними имеется существенная разница, обусловленная особенностями протона.

Шатенштейн считает, что, придерживаясь определения кислоты как вещества, способного выделить протон, нет оснований игнорировать сходством

с кислотами ряда веществ, не содержащих водород. Эти вещества, которые, в отличие от кислот, т. е. доноров протонов, не отщепляют протонов, но участвуют в равновесии с акцепторами протонов (основаниями), названы Штатенштейном *кислотоподобными веществами*. Такое название имеет то преимущество, что отмечает их близость к кислотам, выраженную в способности к образованию сходных по строению и свойствам комплексных соединений. Но это же название показывает отличие апротонных кислот от водородных.

Углеводороды как кислоты и основания

Штатенштейн теоретически обосновал возможности значительного расширения класса кислот и оснований. Известно протонное сродство многих веществ. Протонное сродство иона NH_2^- равно $1754 \cdot 10^3$ Дж/моль (419 ккал/моль), иона OH^- $1603 \cdot 10^3$ Дж/моль (383 ккал/моль), молекул NH_3 — $895 \cdot 10^3$ Дж/моль (214 ккал/моль) H_2O — $778 \cdot 10^3$ Дж/моль (186 ккал/моль), C_2H_4 — $728 \cdot 10^3$ Дж/моль (174 ккал/моль). Таким образом, диапазон в энергии сродства к протону составляет $1046 \cdot 10^3$ Дж/моль (250 ккал/моль). Этим основаниям корреспондируют кислоты, сила которых изменяется в этом же интервале сродства. Нет никаких доводов в пользу того, чтобы считать, что именно этот диапазон сродства ограничивает кислоты и основания¹.

Не следует рассматривать воду с энергией присоединения протона $778 \cdot 10^3$ Дж/моль (186 ккал/моль) как нижнюю границу основности. Могут быть еще более слабые основания с еще меньшим сродством к протону. Они будут проявлять свои основные свойства только по отношению к очень сильным кислотам. Точно так же не следует рассматривать сродство иона NH_2^- как верхнюю границу основности. Могут быть еще более сильные основания, которые будут проявлять свои основные свойства по отношению к таким кислотам, как углеводороды.

В самом деле, если действовать расплавленными металлами на углеводороды, они проявляют кислотные свойства, выделяют водород и образуют соли. Некоторые углеводороды могут «металлизироваться» уже при действии водных щелочей. Эти реакции проходят как кислотно-основные реакции. Если на бензол действовать натрийэтилом $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$, то бензол, как более сильная кислота, вытесняет этан из металлоорганического соединения, в результате чего происходит реакция замещения:

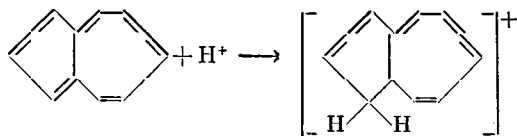


Интересно, что полученные металлизированные продукты обладают значительной электропроводностью.

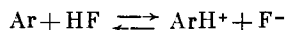
Подобрав соответствующие растворители, можно проявить не только кислые, но и основные свойства углеводородов. Для этого следует выбрать очень кислые среды, хотя, как оказалось, многие углеводороды проявляют свои основные свойства даже в не очень кислых средах, в таких, например,

¹ Здесь приведены величины протонного сродства, использованные Штатенштейном.

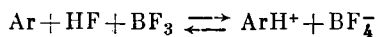
как водная серная кислота. Например, азулен реагирует с водной серной кислотой как основание:



Конечно, большинство углеводородов требует более жестких условий для того, чтобы проявить свои основные свойства. В жидком фтористом водороде реакция присоединения протона протекает со многими ароматическими углеводородами:



Особенно энергично происходит присоединение протона в присутствии трехфтористого бора по реакции



Новые представления Шатенштейна о кислотах и основаниях

Работы Шатенштейна и автора привели к утверждению, что схема Бренстеда — Лаури не полностью отражает механизм кислотно-основного взаимодействия. Очень важную роль играет образование соединений между кислотами и основаниями за счет водородных связей различной прочности и полярности. Углеводороды, так же как и кислоты, участвуя в кислотно-основном взаимодействии, образуют прежде всего молекулярные соединения за счет водородной связи и только в определенных условиях могут превращаться в ионы: в карбанионы и ионы карбония. Однако карбокислоты и карбооснования относятся к категории наиболее слабых протолитов, они превращаются в ионы значительно труднее, чем те вещества, которые сейчас обычно называют кислотами и основаниями.

Шатенштейн предлагает изменить формулировки понятия кислот и оснований так, чтобы они учитывали кислотно-основное взаимодействие, не завершившееся ионизацией и поэтому не определяемое схемой Бренстеда. Он считает, что образование водородной связи является уже проявлением кислотно-основных свойств. Основываясь на этом, а также на том, что электропроводность не возникает при многих кислотно-основных взаимодействиях, Шатенштейн предлагает такие формулировки понятий кислот и оснований.

Основание — электронодонорный реагент, обладающий сродством к протону; *кислота* — электроноакцепторный реагент, водород которого участвует в равновесной реакции с основанием. Кислота соединяется с основанием или отдает ему протон. Электроноакцепторный реагент, в равновесной реакции которого с основанием водород не участвует, называется *кислотоподобным* веществом.

В этих определениях учтена условность понятия кислоты и основания и электронный механизм их взаимодействия. Такой подход позволил сформулировать с одной точки зрения понятие водородных и апротонных кислот. Однако, все же необходимо провести в определении грань между кислотно-

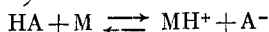
основным процессом, сопровождающимся передачей протона, и кислотно-основным процессом, ограниченным только образованием водородной связи.

На роли водородной связи в кислотно-основном процессе мы остановимся при рассмотрении механизма кислотно-основного взаимодействия.

§ 57. Механизм кислотно-основного взаимодействия и причины дифференцирующего действия растворителей на силу кислот и оснований

Образование продуктов присоединения

Многие данные физико-химического анализа, криоскопические исследования, оптические, спектральные данные и исследования ряда других свойств (см. гл. V) указывают на то, что растворенные кислоты взаимодействуют с растворителями, образуя продукты присоединения определенного и в некоторых случаях переменного состава. Из этого вытекает, что кислоты диссоциируют не по схеме Бренстеда



а по схеме



и, следовательно, на ионы диссоциирует не сама кислота, а продукт ее присоединения к растворителю. Эти соединения образуются за счет водородных связей, полярность которых и число обуславливает способность образовавшихся соединений к диссоциации на ионы. В предельном случае, когда соединение HAM_n образовано сильной кислотой и сильным основанием, связь настолько полярна, что происходит полное превращение продукта присоединения в ониевую соль.

Резкого изменения в относительной силе кислот можно ожидать при переходе от растворителей, которые могут быть акцепторами и донорами протонов (вода, спирты), к растворителям, которые обычно являются только акцепторами протона (кетоны, нитрилы, нитросоединения). В этих последних карбоновые кислоты и фенолы образуют соединения одного состава — АВ. В гидроксилсодержащих растворителях фенолы образуют соединения состава АВ, а карбоновые кислоты — состава AB_2 (см. гл. V).

Водородная связь, образованная с карбонильным кислородом, уменьшает его электроотрицательный характер благодаря оттягиванию электронов к водороду в водородной связи, а это приводит к увеличению силы карбоновых кислот в гидроксилсодержащих растворителях по сравнению с фенолами. Этими же причинами объясняется изменение относительной силы кислот других химических групп при переходе от растворителей, являющихся донорами и акцепторами протона, к растворителям, которые являются только акцепторами.

Образование соединений различного состава с недиссоциированными молекулами кислот и оснований не единственная причина дифференцирующего действия растворителей. Не меньшее значение имеет различие в энергии взаимодействия анионов кислот различной природы или катионов оснований с различными растворителями. Именно этим объясняется близость

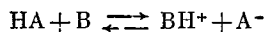
характера дифференцирующего действия растворителей на силу кислот, оснований и солей. Это различие в энергии взаимодействия анионов кислот различной природы с разными растворителями было подробно рассмотрено в гл. IV.

Роль водородной связи в кислотно-основном процессе

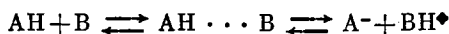
Между силой кислоты и прочностью водородной связи, как правило, нет параллелизма. Константы нестойкости соединения ряда карбоновых кислот различной силы (CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH , CCl_3COOH) с ацетоном и ацетонитрилом — одного порядка. Константы нестойкости соединения этих кислот с нитробензолом несколько больше, но также мало зависят от силы кислоты. Эти же кислоты дают со спиртами соединения состава AB_2 , очень мало различающиеся по прочности. Данные о влиянии растворителей на положение OD-полосы в спектре ряда дейтерированных хлорзамещенных карбоновых кислот говорят о том же. Изменение положения OD-полосы в спектрах кислот в различных растворителях не зависит от силы этих кислот.

Классические исследования А. И. Бродского по изотопному обмену в хингидроне показали с большой ясностью, что при образовании водородной связи протон не обезличивается и не переходит от молекулы гидрохинона к молекуле хинона. Теоретические исследования Н. Д. Соколова показали, что процесс перехода протона от молекулы АН, вступившей в водородную связь, к основанию В ($\text{АН} \cdots \text{В} \rightleftharpoons \text{А} + \text{ВН}^+$) связан с энергией активации и что оба состояния разделены потенциальным барьером.

Потенциальный барьер между продуктом присоединения и ионами ниже, чем барьер при непосредственной передаче протона от НА к В по схеме Бренстеда:



т. е. более вероятной является схема



Как следует из теоретических и экспериментальных исследований автора по влиянию растворителей на силу кислот и из теоретических работ Соколова, вторая стадия процесса возможна только в достаточно полярной среде благодаря сольватации ионов и не возможна в вакууме, где более вероятной является диссоциация продукта присоединения не на ионы, а на молекулы. Систематические исследования взаимодействия кислот с основаниями в инертных растворителях выполнены Барроу с сотрудниками. На основании изучения инфракрасных спектров они показали, что уксусная кислота и ее галоидзамещенные образуют с алифатическими аминами и пиридином два ряда продуктов присоединения: неионизированные продукты присоединения, образованные за счет водородной связи между кислотой и основанием, и ионизированные продукты присоединения, в которых водород уже передан основанию и образовал ионы. Последние вследствие низкой диэлектрической проницаемости растворителя не существуют самостоятельно, а включены в ионные пары. Между катионом, полученным в результате передачи протона основанию, и анионом также возникает водородная связь

$A^- \dots HM^+$, но уже между веществами, полученными в результате обмена протоном.

Образование водородной связи между молекулами кислоты и основания еще не свидетельствует об осуществлении процесса протонизации.

Водородная связь между кислотой и основанием, например растворителем, двояко влияет на силу кислот. С одной стороны, образование продуктов присоединения поляризует молекулу кислоты и как бы подготавливает ее к дальнейшей диссоциации, но, с другой стороны, образование прочного продукта присоединения уменьшает активную массу диссоциирующей кислоты и тем самым уменьшает ее способность к диссоциации. Энергия, выделенная при образовании продукта присоединения, является результатом выделения энергии при образовании собственно водородной связи и поглощения энергии, затрачиваемой на деформацию связей между водородом и остальными атомами в молекуле, например, затратой энергии на деформацию связи ОН в молекулах фенолов и карбоновых кислот. Выделенная свободная энергия является результатом суммарного эффекта. Так как энергия выделяется, образование водородной связи уменьшает способность кислоты к диссоциации. Большая способность кислот к диссоциации в растворителях, образующих более прочные соединения, является результатом того, что, как правило, эти растворители более основные и характеризуются большей энергией сольватации ионов, и в первую очередь протонов. Большая энергия сольватации компенсирует уменьшение свободной энергии раствора при образовании водородной связи. В результате этого кислоты в таких растворителях диссоциируют сильнее.

Таким образом, образование водородных связей является одним из признаков кислотно-основного взаимодействия, определяющим его механизм.

Образование водородной связи является необходимым признаком кислотно-основного взаимодействия, но если вслед за образованием водородной связи не произойдет протонизация продукта присоединения, т. е. не будут образованы свободные или связанные ионы (BH^+), такое взаимодействие не будет завершенным кислотно-основным взаимодействием.

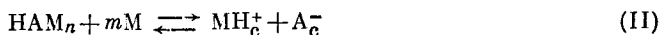
Схема кислотно-основного взаимодействия

Еще в 1947 г. нами была предложена следующая схема процесса диссоциации кислот и оснований.

Кислоты взаимодействуют с растворителями с образованием продуктов присоединения различного состава и различной полярности по реакции



При диссоциации слабых кислот большая часть кислоты в растворе находится именно в виде этих продуктов присоединения. Например, в 0,1 н. водном растворе уксусной кислоты почти 99% ее находится не в виде ионов, а в виде продукта присоединения. Это соединение HAM_n в результате дальнейшей сольватации диссоциирует с образованием сольватированных ионов:



Одновременно с этим процессом образовавшиеся ионы в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью взаимодействуют между собой с образованием ионных пар:

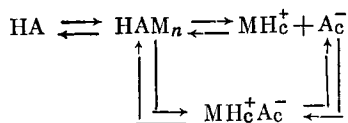


Об этом свидетельствует дифференцирующее действие растворителей с низкими диэлектрическими проницаемостями на кислоты одной и той же природы, близость констант диссоциации кислот, оснований и солей, в средах с низкими диэлектрическими проницаемостями и, наконец, различие в константах диссоциации, установленных оптическими и электрохимическими методами.

Соотношение между концентрациями (активностями) продуктов этих реакций HA , HAM_n , MH_c^+ , A_c^- , $\text{MH}_c^+ \text{A}_c^-$ зависит от свойств веществ HA и M , т. е. от свойств кислоты и растворителя, а также от их концентраций.

Так как возможно одновременное существование продукта присоединения и ионных пар, находящихся в равновесии со свободными ионами, — положение равновесия не зависит от того, возможно ли прямое превращение продукта присоединения в ионные ассоциаты или нет.

Вероятно, следует учесть эту возможность в схеме диссоциации кислот, изобразив ее так:



Как мы покажем в гл. VII, в зависимости от свойств кислоты или основания (растворителя) в равновесии преобладают те или иные процессы.

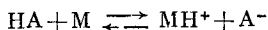
Процессы диссоциации кислот во многих случаях сопровождаются изменением степени ассоциации кислоты и растворителя, т. е. реакциями:



Однако влияние этих равновесий на силу кислот сказывается только в концентрированных растворах. В разбавленных растворах, в которых определяются термодинамические константы, реакция (IV) обычно проходит до конца, а реакция (V) практически еще не начинается. Например, в очень концентрированных водных растворах молекулы азотной кислоты ассоциированы, при добавлении воды ассоциаты уступают место продуктам взаимодействия азотной кислоты с водой состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; одновременно изменяется степень ассоциации воды. При дальнейшем разбавлении эти продукты диссоциируют на сольватированные ионы. Если при этом диэлектрическая проницаемость раствора невелика (смеси диоксиана с водой), то образуются «ионные молекулы» — ионные двойники. Наличие таких ионных двойников наряду с молекулами обнаруживается на основании различия между константами диссоциации, определенными из электрохимических и оптических данных. Ионные молекулы, как и обычные, не переносят тока, но их оптические свойства близки к свойствам свободных ионов.

Диссоциация оснований

Диссоциацию оснований (катионных кислот) Бренстед рассматривает по той же схеме, что и диссоциацию незаряженных кислот:



Однако схема Бренстеда даже в простейших случаях, когда она оправдывается для незаряженных кислот, непригодна для рассмотрения диссоциации оснований.

Согласно теории Бренстеда, диссоциация кислот на ионы определяется одним и тем же уравнением (VI,10). На основании этого уравнения были выведены уравнения для каждого типа кислот, характеризующие изменение силы кислот при переходе от одного растворителя к другому. Приводим эти уравнения, записанные с учетом изменения молярности растворителей для изменения силы кислот при переходе от неводного растворителя М к воде.

Для незаряженных кислот $z_{\text{HA}} = 0$:

$$\Delta pK = \lg(K_{\text{aMH}^+}/K_{\text{aH}_2\text{O}^+}) + \lg(a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{M}}) + (e^2 N_A / 2, 3RT r) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) = \text{const } (0) \quad (\text{VI},155)$$

Для катионных кислот $z_{\text{HA}} = +1$:

$$\Delta pK = \lg(K_{\text{aMH}^+}/K_{\text{aH}_2\text{O}^+}) + \lg(a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{M}}) = \text{const } (+1) \quad (\text{VI},146)$$

Для анионных кислот $z_{\text{HA}} = -1$:

$$\Delta pK = \lg(K_{\text{aMH}^+}/K_{\text{aH}_2\text{O}^+}) + \lg(a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{M}}) + 2(e^2 N_A / 2, 3RT r) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) = \text{const } (-1) \quad (\text{VI},166)$$

Как было показано в гл. IV, величина

$$\lg(K_{\text{aMH}^+}/K_{\text{aH}_2\text{O}^+}) + \lg(a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{M}}) \approx \lg K_r + \lg(a_{\text{H}_2\text{O}}^*/a_{\text{M}}^*)$$

На основании этого равенства заменим первые два члена в уравнениях (VI,146), (VI,156) и (VI,166) на величину

$$\lg K_r + \lg(a_{\text{H}_2\text{O}}^*/a_{\text{M}}^*)$$

сравним полученные выражения с выражениями для $\lg \gamma_0$ ионов кислот, выведенными в гл. IV.

Сопоставление выведенных выражений для ΔpK с выражениями для $\lg \gamma_0$ кислот [см. гл. IV, уравнения (IV,75), (IV,76), (IV,77)] показывает, что если принять, в соответствии с теорией Бренстеда, $\sum U_c = 0$, то ΔpK для незаряженных кислот будет равно $2 \lg \gamma_0$, для катионных кислот будет равно $2 \lg \gamma_{\text{осн}}$ и ΔpK для анионных кислот будет равно $2 \lg \gamma_0 + 2 \lg \gamma_{\text{эл}}$. Следовательно

$$\text{const } (0) = 2 \lg \gamma_0$$

$$\text{const } (+1) = 2 \lg \gamma_{\text{осн}}$$

$$\text{const } (-1) = 2 \lg \gamma_0 + 2 \lg \gamma_{\text{эл}}$$

Исходя из этих выражений, можно ожидать, что изменение величины ΔpK для заряженных кислот (в ряду растворителей одной природы) должно

быть равно примерно $2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$, тогда как ΔpK незаряженных кислот равно $2 \lg \gamma_0$. В действительности, как следует из приведенных ниже данных, величины ΔpK и $2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$ сильно различаются между собой:

Растворитель	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
ΔpK	1,1	1,01	0,87
$2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$	2,36	2,96	3,14

Можно также ожидать, что разница в константах уравнений для ΔpK незаряженных и катионных кислот определяется величиной $2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$, так как $\text{const}(0) = 2 \lg \gamma_0$, $\text{const}(+1) = 2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$, а $2 \lg \gamma_0 - 2 \lg \gamma_{0\text{осн}} = 2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$, т. е. $\Delta \text{const} = 2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$. С целью сопоставления мы определили величины Δconst для незаряженных и катионных кислот, исходя из экспериментальных величин pK этих веществ, а также исходя из графиков зависимости pK_M от $pK_{\text{H}_2\text{O}}$ для незаряженных и катионных кислот. В качестве незаряженных кислот были выбраны замещенные фенолы. Приводим эти данные:

Растворитель Δconst	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
по смещению	2,8	3,09	3,6
графически	2,95	3,07	4,2
$2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$ (для ионов HCl)	1,44	1,87	2,06

Из приведенных данных видно, что величины Δconst резко отличаются от величины $2 \lg \gamma_0$ для ионов HCl . Правда, при этом сопоставлении не учитывалось различие в радиусах анионов и катионов. Однако сравнение величин коэффициентов активности $\lg \gamma_0$ сильных и слабых кислот (см. гл. IV) говорит о том, что это различие мало.

Поскольку разность между $\text{const}(-1) - \text{const}(0) = 2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$ равна разности между $\text{const}(0) - \text{const}(+1) = 2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$, различие во влиянии растворителей на силу незаряженных катионных кислот должно быть таким же, как и различие во влиянии растворителей на силу отрицательно заряженных и незаряженных кислот.

Графически это выражается, как уже говорили раньше, в том, что прямая зависимости pK отрицательно заряженных кислот в неводных растворах от их pK в воде расположится по отношению к прямой незаряженных кислот так же, как и прямая незаряженных кислот по отношению к прямой катионных кислот. В действительности, как показывает опыт, изменение относительной силы незаряженных и анионных кислот ΔpK очень невелико и много меньше, чем изменение в относительной силе катионных и незаряженных кислот.

Это обстоятельство также противоречит теории оснований (катионных кислот) Бренстеда.

Если ΔpK катионных кислот не равно $2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$, а Δconst не равна $2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$, как это следует из теории Бренстеда, то сумма величин

$$\Delta pK + \Delta \text{const} = \lg K_r + (e^2 N_A / 2,3RT r) (1/\epsilon_1 - 1/\epsilon_2) + \lg (a_{\text{H}_2\text{O}}^* / a_M^*) = 2 \lg \gamma_{0\text{осн}} + 2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$$

близка в соответствии с теорией к величине $2 \lg \gamma_0$ ионов, хотя каждое из слагаемых не равно соответственно величинам $2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$ и $2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$.

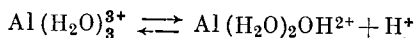
Отсюда следует заключить, что величина $\Delta pK_{\text{осн}}$ катионных кислот на некоторую величину меньше, чем $2 \lg \gamma_{\text{осн}}$, а величина Δconst — на такую же величину больше, чем $2 \lg \gamma_{\text{эд}}$.

Растворитель	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Δconst	2,87	3,3	3,9
ΔpK	1,1	1,01	0,87
$\Delta pK + \Delta \text{const}$	3,97	4,31	4,77
$2 \lg \gamma_{\text{ионов}}$	3,82	4,6	5,20

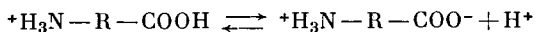
Таким образом, выводы из теории Бренстеда о том, что диссоциация катионных кислот определяется только обменом протонов, и другие выводы из теории по отношению к катионным кислотам не оправдываются. Это, несомненно, является результатом того, что обсуждение влияния растворителей на силу катионных кислот основывалось Бренстедом и его последователями на универсальной схеме для кислот: $\text{BH}^+ + \text{M} \rightleftharpoons \text{MH}^+ + \text{B}$, что недопустимо. В этой схеме рассматривается не диссоциация оснований, а только процесс передачи протона от одной, уже образованной из основания катионной кислоты, к растворителю как к основанию, с образованием новой катионной кислоты.

По этой схеме можно рассматривать диссоциацию уже готовой катионной кислоты, т. е. гидролиз соли основания в различных растворителях, но не влияние растворителя на диссоциацию оснований. Из этой схемы вытекает ложное следствие, что диссоциация оснований происходит за счет взаимодействия его с растворителем с образованием ионов лиония MH^+ , а не за счет взаимодействия с молекулами растворителя с образованием ионов лиата ($\text{M} - \text{H}^-$). Конечно, в растворе всегда есть ионы лиония и ионы лиата; однако в результате диссоциации оснований в растворе всегда появляется избыток ионов лиата ($\text{M} - \text{H}^-$). Таким образом, первичным процессом является взаимодействие незаряженной молекулы основания с молекулами растворителя с образованием ионов по схеме $\text{B} + \text{M} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + (\text{M} - \text{H})^-$. Диссоциация основания в водном растворе зависит от константы кислотности молекул H_2O или константы основности иона OH^- , а не от константы кислотности иона H_3O^+ или константы основности молекулы H_2O , как это имеет место в случае незаряженных или анионных кислот.

Следовательно, при диссоциации оснований происходит передача протона от растворителя к веществу, являющемуся основанием, а не наоборот. Это не мешает рассматривать уже образованные продукты взаимодействия оснований с растворителем в качестве катионных кислот в единой шкале силы кислот. Этот прием имеет и принципиальное и практическое значение; он уже давно используется в аналитической химии независимо от теории кислот и оснований. Универсальная схема диссоциации кислот и количественная теория влияния растворителя на диссоциацию катионных кислот, вытекающая из данной схемы, может быть применена лишь для таких случаев диссоциации, когда действительно диссоциирует заряженная кислота, т. е. вещество, отдающее протон и несущее на себе положительный заряд: например, если диссоциирует вещество такого типа:



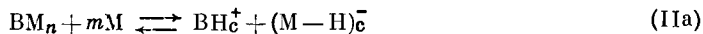
или вещество



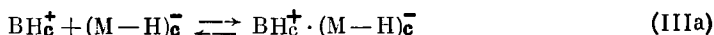
В действительности диссоциация оснований происходит по схеме, аналогичной схеме диссоциации кислот. Как и при диссоциации кислот, первичной стадией является образование продукта присоединения между основанием и растворителем:



Под влиянием дальнейшей сольватации этот продукт присоединения диссоциирует на ионы¹:



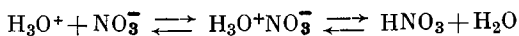
В средах с низкими диэлектрическими проницаемостями из этих ионов образуются ионные молекулы:



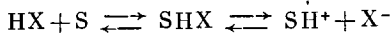
Сопоставление схем диссоциации кислот и оснований

Схема процесса диссоциации, учитывающая образование продуктов присоединения и ионных ассоциатов, и доказательства их образования в растворах были нами опубликованы еще в 1947—1950 гг. Позже отдельные элементы нашей схемы были приняты рядом исследователей.

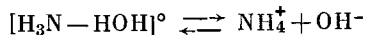
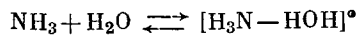
В 1948 г. Хальбан на основании исследования спектров поглощения HNO_3 в смесях диоксиана с водой принял следующую схему процесса диссоциации:



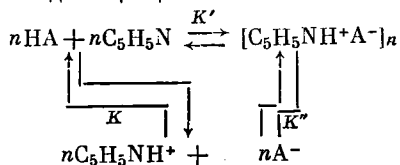
На основании исследования кислотно-основных равновесий в ледяной уксусной кислоте с помощью функции кислотности Гамметта, а также расчетов констант по данным Кольтгофа и Вильмана, Смит и Элиот в 1950 г. приняли, что при диссоциации образуются промежуточные продукты:



В 1953 г. Берг и Петтерсон, исследуя проводимость растворов двуокиси углерода и аммиака в воде в поле высокого напряжения, показали, что в растворах сначала образуются продукты присоединения CO_2 и NH_3 с водой, а затем эти продукты диссоциируют на ионы. По отношению к аммиаку эти авторы приняли следующую схему:



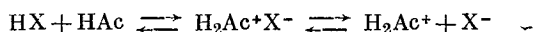
В том же 1953 г. Корней, исследуя диссоциацию ряда слабых кислот в пиридине, пришел к следующей схеме диссоциации:



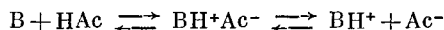
предположив возможность образования продуктов присоединения ионного характера.

¹ Произведенные в последнее время Грюнвальдом, Ловенштейном и Майбомом исследования скорости и механизма протонизации метиламина в водном растворе с помощью ядерного магнитного резонанса показали, что в основном его протонизация происходит в результате перехода протона от гидратной оболочки к амину.

В 1956 г. Кольтгоф и Брукенштейн приняли на основании различия констант диссоциации, измеренных особым индикаторным методом, следующую схему диссоциации кислоты в уксусной кислоте:



и соответственно оснований:



Эти схемы являются также частными случаями нашей общей схемы и не учитывают образования продуктов присоединения несолеобразного характера.

В 1949 г. Кольтгоф писал: «Несомненно, еще не сказано последнее слово относительно механизма кислотно-основной реакции. По крайней мере спорно, является ли первичной реакцией между основаниями и бренстедовскими кислотами прямой перенос протона. Первичная реакция между кислотами и основанием может состоять в образовании водородной связи. В основных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью кислота реагирует с растворителем — основанием с первичным образованием водородной связи. Вслед за этим происходит диссоциация с образованием сольватированного протона и основания, сопряженного с кислотой. Однако в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью кислота и основание могут реагировать с образованием устойчивого продукта присоединения через водородную связь. Даже в водной среде нередко имеют место реакции, связанные с образованием водородной связи. Таково, например, взаимодействие между водой и аммиаком.

Эти представления Кольтгофа о механизме диссоциации кислот и оснований очень близки к высказанной нами еще в 1947 г. точке зрения, однако они так же, как и предложенная им схема диссоциации, не учитывают всех процессов, происходящих в растворах.

В 1955 г. Шатенштейн на основании подробного анализа многочисленных исследований кислотно-основного взаимодействия, в том числе и наших работ, пришел к следующим выводам:

1) реакция между кислотой и основанием не сводится только к переходу протона от кислоты к основанию;

2) в процессе кислотно-основного взаимодействия важная роль принадлежит образованию молекулярного соединения кислоты с основанием;

3) молекулярное соединение образуется за счет водородной связи между водородом кислоты и электронодонорным атомом основания;

4) в возникшем водородном мостике протон может занимать разное положение между атомами кислоты и основания; предельным случаем является переход протона от кислоты к основанию;

5) полярность молекулярного соединения, полярность самой водородной связи облегчают его сольватацию полярными и поляризующимися молекулами растворителя.

Таким образом, вся совокупность имеющихся в настоящее время сведений о взаимодействии ионов и молекул растворенного вещества с растворителем, о взаимодействии ионов между собой с образованием молекул или ионных пар, полученных на основании термодинамических, электрохимических и оптических исследований растворов, подтверждают развитые нами представления о механизме диссоциации электролитов в растворах и предложенную нами схему диссоциации.

Приведенные выше высказывания Шатенштейна и Кольтгофа показывают, что к таким же представлениям приходят и другие исследователи и что, следовательно, развитые нами представления и предложенная нами схема становятся общепризнанными.

Сущность кислотно-основного взаимодействия

В зависимости от условий, например, растворителя одно и то же вещество может проявлять как кислотные, так и основные свойства. Поэтому нельзя на основании сведений о свойствах и строении вещества отнести его к кислотам или основаниям. Можно только установить, какие функции выполняет то или иное вещество в данном кислотно-основном процессе. В связи с этим сформулировать понятия кислот и оснований можно только

исходя из определения сущности и механизма кислотно-основного взаимодействия.

Сопоставление процессов диссоциации кислот, оснований и солей показывает, что кислотно-основное взаимодействие является одним из электрохимических процессов, приводящих, в конечном счете, к образованию ионов, находящихся в свободном или связанном состоянии.

Во всех электрохимических процессах первой стадией является образование неионизированного продукта присоединения диссоциирующего вещества с растворителем или другим реагентом. Этот продукт присоединения под влиянием дальнейшего взаимодействия с растворителем образует свободные или связанные ионы.

Процессы, приводящие к диссоциации кислот, в общем, не отличаются от процессов, приводящих к диссоциации любых других электролитов. Особенности кислотно-основного взаимодействия как электрохимического процесса являются следствием особых свойств протона как элементарной заряженной частицы. Вследствие этого продукт присоединения кислоты с основанием (в том числе и с растворителем) образуется за счет водородной связи. Во многих таких продуктах присоединения частично или полностью происходит протонизация основания и образуется ониева соль.

Сольватация протона отличается от сольватации остальных ионов как по механизму, так и по величине энергии этого процесса. Протон присоединяется к первой молекуле растворителя (основания) за счет координационной связи. Большая энергия сольватации протона позволяет преодолеть протонное сродство диссоциирующего вещества. В результате этого при кислотно-основном взаимодействии происходит передача протона от одного вещества (кислоты) к другому (основанию), и образованный продукт присоединения диссоциирует на ионы. В этом смысле мерой силы кислот и оснований является их протонное сродство.

Исходя из этих представлений о кислотно-основном взаимодействии, можно дать следующее определение кислот и оснований.

Кислотой называется вещество, содержащее водород и участвующее в кислотно-основном взаимодействии в качестве донора протона.

Основанием называется вещество, участвующее в кислотно-основном взаимодействии в качестве акцептора протона.

В завершенном кислотно-основном процессе происходит передача протона от кислоты к основанию, в результате чего основание протонизируется и образуется катион и анион кислоты. В растворах образуются сольватированные ионы лиония и сольватированные анионы, находящиеся в свободном или связанном состоянии. Обычно считают, что сила кислот и оснований в растворах определяется их способностью образовывать свободные ионы. Мерой этой силы является константа диссоциации кислоты на свободные ионы.

В незавершенном кислотно-основном процессе между кислотой и основанием образуется продукт присоединения за счет водородной связи. Мерой силы кислоты в этом случае является способность к поляризации протона кислотной группы, а оснований — его поляризующее действие.

ЕДИНАЯ КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 58. Приложимость закона действия масс к неводным и водным растворам солей

Экспериментальные исследования показывают, что ко многим типичным в водных растворах сильным электролитам (солям) в неводных разбавленных растворах применим закон действия масс. Одно и то же вещество в зависимости от растворителя может быть отнесено к классу сильных или слабых электролитов. Следовательно, наряду с возможностью перехода псевдоэлектролитов (кислот, например HCl) в сильные электролиты возможен и переход истинных электролитов (солей) в слабые.

Это сближает свойства слабых и сильных электролитов и говорит о том, что их диссоциацию следует рассматривать с единой точки зрения. Полная диссоциация электролитов в водных растворах является только частным, предельным случаем диссоциации электролитов с высоким значением константы диссоциации. При этом нужно сказать, что и в водных растворах можно найти соли, диссоциация которых подчиняется закону действия масс, хотя кристаллы их состоят из ионов.

Известно, что экспериментальные коэффициенты активности многих солей в водных растворах не проходят через минимум. Это обстоятельство, как было показано в ряде работ, также указывает на ассоциацию ионов или на неполную диссоциацию солей.

Приложимость закона действия масс к сильным электролитам установлена в настоящее время по отношению к многочисленным солям во многих растворителях (см. Приложение 13).

Пользуясь оптическими методами, Редлих и Хальбан установили, что константа ассоциации азотной кислоты в воде равна 20,0. Юнг и Блиц на основании спектров комбинационного рассеяния установили приложимость закона действия масс к водным растворам серной кислоты. Установлены константы диссоциации HIO_3 ($K = 0,16 - 0,18$) и H_3PO_4 ($K = 0,01$).

Сила сильных электролитов в воде заметно падает с повышением температуры. K_{HCl} при температуре 306°C ($\epsilon = 18$) равна $7,2 \cdot 10^{-2}$. Константы равновесия $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, по данным Нойеса, равны при $18^\circ\text{C} - 1,3 \cdot 10^{-2}$, при $156^\circ\text{C} - 1,15 \cdot 10^{-4}$, при $218^\circ\text{C} - 1,2 \times 10^{-5}$.

Недавно с помощью ядерного магнитного резонанса были определены константы диссоциации таких сильных кислот, как HClO_4 и HNO_3 , при различных температурах в воде. Приводим их данные:

$^\circ\text{C}$	K_{HNO_3}	K_{HClO_4}
0	48	50,0
25	27,5	38,0
70	15,0	26,0

Сила этих кислот, так же как HCl и H_2SO_4 , падает с ростом температуры.

Закон действия масс приложим и к диссоциации солей в водных растворах, если катионы этих солей не имеют оболочек инертных газов. Так, константа диссоциации TlCl равна 0,30; $\text{PbCl}^+ = 0,077$, $\text{PbBr}^+ = 0,071$, $\text{PbI}^+ = 0,035$. Еще Саханов установил приложимость закона действия масс к растворам AgNO_3 в растворах NH_4NO_3 (см. Приложение 16).

Совсем недавно, применив новый метод расчета, Фуосс и Краус установили константы диссоциации $K_{\text{асс}}^{-1}$ ряда сильных электролитов в воде: $\text{NaBrO}_3 = 2,0$, $\text{Bu}_4\text{NI} = 0,37$; $\text{Bu}_4\text{NBr} = 1,5$; *изо*- $\text{Am}_4\text{NNO}_3 = 0,83$ и т. д. (см. гл. III).

Экспериментальные и расчетные данные показывают, что наряду с известными очень слабыми электролитами, характеризующимися большим положительным значением pK , растворы которых содержат очень мало ионов и очень много недиссоциированных молекул, могут быть электролиты с отрицательными величинами pK , т. е. с константами много больше единицы. Растворы таких электролитов содержат очень мало молекул и очень много ионов. В растворах тех и других электролитов существует равновесие между ионами и недиссоциированными незаряженными частицами. Однако обнаружить малое число непроводящих частиц — молекул на фоне большого числа ионов значительно труднее, чем обнаружить малое число ионов в присутствии большого избытка молекул. Поэтому казалось, что первые не подчиняются закону действия масс. Неприложимость закона действия масс усугублялась еще сильным электролитическим взаимодействием между ионами (см. гл. III). Естественно, что подобные электролиты были выделены в особый класс — сильных электролитов. Выделение класса сильных электролитов в свое время и было сделано именно вследствие неприложимости к их диссоциации в водных растворах закона действия масс, а также вследствие установления для большинства из них ионной кристаллической решетки. Однако образование этими веществами ионной кристаллической решетки в твердом состоянии еще не исключает возможности образования ими молекул с полярными связями в парообразном состоянии, находящимися в равновесии со своими димерами. С другой стороны, многие ионные кристаллы, как оказалось, имеют элементы молекулярной решетки.

Таким образом, причины, по которым в свое время был выделен класс сильных электролитов, в настоящее время отпадают.

Следовательно, деление электролитов на сильные и слабые указывает скорее на состояние вещества в растворе, а не на принадлежность его к определенному классу электролитов. Это позволяет рассматривать сильные и слабые электролиты с единой точки зрения. Из этого, однако, не следует, что закономерности, установленные для поведения полностью диссоциированных электролитов, потеряли свое значение.

В свое время образование непроводящих частиц в растворах сильных электролитов Семенченко, Бьеррум, Фуосс и Краус объясняли возникновением ионных ассоциатов за счет кулоновского взаимодействия. При этом предполагалось, что между ассоциированными ионами могут быть различные расстояния и что они не отделены от свободных ионов потенциальными барьерами. Поэтому строгая применимость закона действия масс ко многим сильным электролитам и возможность ассоциации в растворителях с любыми (в том числе и высокими) диэлектрическими проницаемостями не может быть следствием только кулоновского взаимодействия ионов. Кулоновское взаимодействие не может объяснить индивидуальное влияние растворителей

с близкими диэлектрическими проницаемостями, но различной природы, на ассоциацию ионов, а также различие в константах ассоциации ряда солей четвертичных аммониевых оснований в растворителях с близкими диэлектрическими проницаемостями (дихлорэтан, хлористый этилиден и *o*-дихлорбензол).

Исследования Штерна и Мартеля, Джилькерсона и др. показали, что изменение энтальпии при ассоциации для разных солей различно и в ряде случаев имеет положительное значение, в то время как кулоновское взаимодействие может привести только к отрицательному эффекту. Следовательно, образование ионных пар сопровождается частичной десольватацией ионов, а кулоновское взаимодействие дополняется некулоновским. Образование ионных пар следует рассматривать как процесс образования ионных сольватированных молекул, а процесс диссоциации сильных электролитов в принципе не отличается от любого процесса диссоциации.

С другой стороны, многие данные указывают, что соли, как и кислоты и основания, наряду с сольватированными ионными парами образуют в растворе неионизированные продукты присоединения. На их образование указал еще Д. И. Менделеев. Об этом свидетельствуют и многочисленные данные физико-химического анализа и термодинамические исследования свойств растворов.

§ 59. Оптические свойства растворов солей

Исследование растворов путем изучения их оптических свойств осложняется тем, что различия в энергетическом состоянии свободных ионов и ионов, входящих в ионные двойники, невелики и, следовательно, невелики и различия в их свойствах, в том числе и оптических. К тому же оптические свойства ассоциатов нельзя сравнивать с оптическими свойствами недиссоциированного вещества в свободном состоянии, так как в растворах могут образовываться ионные молекулы, отличные от тех молекул или агрегатов ионов, которые существуют в свободном состоянии. Наконец, исследования осложняются тем, что большинство сильных электролитов не поглощают в видимой и в близкой ультрафиолетовой области спектра.

Многочисленные исследования показали, что в большинстве случаев в водных растворах образование ионных ассоциатов не сопровождается изменением спектров поглощения.

Исследования спектров нитратов и пикратов в водных растворах в присутствии добавок солей показали, что смещение спектров пикратов и нитратов подчиняется закону действия масс и является следствием образования ионных ассоциатов, а не молекул. Исследование азотной кислоты и ее солей показало наличие ионных ассоциатов и продуктов присоединения неионного характера. Эти результаты были подтверждены исследованием спектров комбинационного рассеяния света.

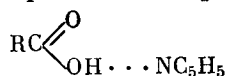
Исследование спектров поглощения пикриновой кислоты и пикрата натрия в различных растворителях показало, что в растворах пикрата существует равновесие между свободными сольватированными ионами, ионными ассоциатами и сольватированными молекулами.

Чаще всего на образование ионных ассоциатов, наряду с образованием молекул, указывают различия в величинах констант, полученных электрохимическими и оптическими методами.

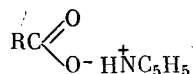
В отличие от щелочно-галогидных солей, ионы которых имеют оболочки инертных газов, соли тяжелых металлов, не имеющих оболочек инертных газов, — Cd, Hg, Cu, Ag, Co, Ni и Ti, — образуют в растворе молекулы, спектральные свойства которых значительно отличаются от свойств ионов. Оптические исследования указывают, что в более концентрированных растворах образуются и сложные ионы, например PbCl^+ , PbCl_4^{2-} , CdCl^+ , CdCl_4^{2-} , TiCl_2^+ .

Оптические исследования во многих случаях показывают отсутствие полос, характеризующих молекулы в свободном состоянии тогда, когда электрохимические данные свидетельствуют о значительной ассоциации электролита.

К сожалению, почти нет работ по исследованию ассоциации ионов в инфракрасной области. Лишь работы Барроу и других по исследованию этого явления в CHCl_3 показали, что появление новых полос связано с возникновением ассоциатов. Ими же было показано, что уксусная кислота, взаимодействуя с основанием, дает два ряда продуктов присоединения: неионного характера, в которых сохраняется частота, характерная для СО-группы, и ионного характера, в которых частота СО-группы не сохраняется (см. гл. V). В этих исследованиях было установлено, что при взаимодействии слабых кислот и фенолов с пиридином в CCl_4 и CHCl_3 образуются продукты присоединения неионизированного характера:



а при взаимодействии сильных кислот — продукты ионизированного характера:



Кислоты средней силы образуют обе формы вещества, находящиеся в равновесии между собой. На основании полученных данных можно заключить, что оптические свойства продуктов взаимодействия и ионных ассоциатов различны и что возможно их одновременное существование. Очевидно, обе формы недиссоциированных частиц разделены потенциальным барьером.

Данные Барроу подтверждают выводы, сделанные ранее из сравнения электрохимических и оптических констант диссоциации.

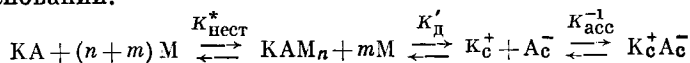
Электрохимические и оптические данные, следовательно, указывают на возможность присутствия в растворах свободных молекул, сольватированных молекул и ионных ассоциатов. Сольватированные ионные молекулы и ионные пары различаются различной степенью и различным характером сольватации молекул. В продукте присоединения молекула сольватируется в целом, в ионной паре сольватированы ионы, входящие в молекулу. В случае кислот и оснований ионные пары представляют молекулы лиониевых солей по Гантчу.

§ 60. Единая схема диссоциации электролитов

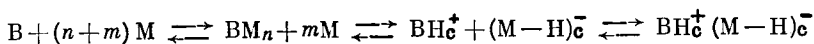
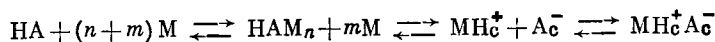
Все сказанное выше говорит о том, что диссоциацию любых электролитов следует рассматривать с единой точки зрения как процесс, происходящий в несколько последовательных стадий. Вещество КА, взаимодействуя

§ 61. Зависимость силы электролитов от констант равновесных процессов, происходящих в растворах

Установленный нами механизм диссоциации кислот, оснований и солей и предположенная универсальная схема процесса диссоциации явились основанием для вывода количественной зависимости силы электролитов (кислот, оснований и солей) от свойств растворителей. Приводим схему диссоциации солей, эквивалентную общей схеме, и схемы диссоциации кислот и оснований:



$$K_{\text{пр}} = K_{\text{д}}^* \cdot K_{\text{асс}}$$



Диссоциация кислот и оснований отличается образованием лиониевых и лиат-ионов.

Мерой силы электролитов во всех случаях для кислот, оснований и солей принимается обычная константа их диссоциации, измеренная методами электропроводности или электродвижущих сил, при которых непосредственно определяется активность (концентрация) ионов, а концентрация незаряженных частиц определяется по разности между исходной концентрацией и концентрацией ионов. Эта константа представляет отношение произведения активности заряженных частиц, образованных при диссоциации электролита (ионов), к активности недиссоциированных форм вещества.

Прежде всего установим связь между силой электролита ($K_{\text{оо}}$) и константами равновесия тех процессов, которые имеют место в растворе.

Запишем выражения констант приведенных выше равновесий.

Константа нестойкости первого равновесия равна ¹

$$K_{\text{нест}} = a_{KA}^* a_M^{*n} / a_{KAM_n}^* \quad (\text{VII},1)$$

В разбавленных растворах активность растворителя a_M^* — величина постоянная. Внося a_M^{*n} в константу, получим:

$$K_{\text{нест}} = a_{KA}^* / a_{KAM_n}^* \quad (\text{VII},1a)$$

Константа второго равновесия, также принимая во внимание постоянство a_M^* , будет равна

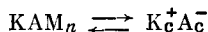
$$K_{\text{д}}' = a_{K_c^+}^* \cdot a_{A_c^-}^* / a_{KAM_n}^* \quad (\text{VII},2)$$

Константа третьего равновесия равна

$$K_{\text{асс}}^{-1} = a_{K_c^+}^* \cdot a_{A_c^-}^* / a_{K_c^+ A_c^-}^* \quad (\text{VII},3)$$

¹ Индекс (*) при a показывает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору вещества KA в растворителе M.

Константа $K_{\text{пр}}$ является константой реакции превращения неионизированного продукта присоединения в ионную пару:



Константа этого процесса

$$K_{\text{пр}} = a_{\text{К}_c^+ \text{А}_c^-}^* / a_{\text{КАМ}_n}^* \quad (\text{VII}, 4)$$

Эта последняя константа связана с константой диссоциации продукта присоединения K'_d и константой ассоциации $K_{\text{асс}}$ выражением:

$$K'_d = K_{\text{асс}}^{-1} K_{\text{пр}} \quad (\text{VII}, 5)$$

Следует заметить, что $K_{\text{асс}}$ можно выразить через K'_d и $K_{\text{пр}}$ и тогда, когда возможно непосредственное превращение продукта присоединения в ионные пары и когда такое превращение происходит только через свободные ионы.

Выражение для $K_{\text{об}}$ электролитов

Константа диссоциации кислоты $K_{\text{об}}$, определенная обычными методами, т. е. методами, которые дают возможность непосредственно оценивать активность ионов, а активность остальных веществ — по разности, представляет отношение

$$K_{\text{об}} = a_{\text{К}_c^+}^* \cdot a_{\text{А}_c^-}^* / a_{\text{недис}}^* \quad (\text{VII}, 6)$$

в котором $a_{\text{недис}}^*$ представляет произведение суммы концентраций свободных молекул кислоты, молекул продуктов присоединения и ионных пар на средний коэффициент активности всех незаряженных частиц:

$$a_{\text{недис}}^* = c_{\text{недис}} \gamma_{\text{ср}}^* = (c_{\text{КА}} + c_{\text{КАМ}_n} + c_{\text{К}_c^+ \text{А}_c^-}) \gamma_{\text{ср}}^*$$

Так как в разбавленных растворах, к которым относятся рассматриваемые термодинамические константы, концентрационные коэффициенты активности незаряженных частиц близки между собой и близки к единице, можно принять, что

$$\gamma_{\text{ср}}^* = \gamma_{\text{КА}}^* = \gamma_{\text{КАМ}_n}^* = \gamma_{\text{К}_c^+ \text{А}_c^-}^* \approx 1$$

Основываясь на этом, суммарную активность недиссоциированных веществ можно выразить как сумму их активностей:

$$a_{\text{недис}}^* = a_{\text{КА}}^* + a_{\text{КАМ}_n}^* + a_{\text{К}_c^+ \text{А}_c^-}^*$$

Тогда

$$K_{\text{об}} = a_{\text{К}_c^+}^* \cdot a_{\text{А}_c^-}^* / (a_{\text{КА}}^* + a_{\text{КАМ}_n}^* + a_{\text{К}_c^+ \text{А}_c^-}^*) \quad (\text{VII}, 6a)$$

Выразим активности $a_{\text{КА}}^*$, $a_{\text{КАМ}_n}^*$ и $a_{\text{К}_c^+ \text{А}_c^-}^*$ через активности сольватированных ионов с помощью уравнений (VII,1)—(VII,4):

$$a_{\text{КА}}^* = a_{\text{К}_c^+}^* \cdot a_{\text{А}_c^-}^* / K'_d K_{\text{нест}}^{*-1}$$

$$a_{\text{КАМ}_n}^* = a_{\text{К}_c^+}^* \cdot a_{\text{А}_c^-}^* / K'_d$$

$$a_{\text{К}_c^+ \text{А}_c^-}^* = a_{\text{К}_c^+}^* \cdot a_{\text{А}_c^-}^* / K'_d K_{\text{пр}}^{-1}$$

Подставив полученные выражения в уравнение (VII,6a), выразим обычную константу $K_{об}$ через константы приведенных выше равновесий:

$$K_{об} = \frac{a_{K_c^+}^* \cdot a_{A_c^-}^*}{(a_{K_c^+}^* \cdot a_{A_c^-}^* / K'_d K_{нест}^{*-1}) + (a_{K_c^+}^* \cdot a_{A_c^-}^* / K'_d) + (a_{K_c^+}^* a_{A_c^-}^* / K'_d K_{пр}^{-1})}$$

откуда в рассматриваемых условиях

$$K_{об} = \frac{1}{1/K'_d K_{нест}^{*-1} + 1/K'_d + 1/K'_d K_{пр}^{-1}} = \frac{K'_d}{1 + K_{нест}^* + K_{пр}} \quad (VII,7)$$

После ряда преобразований можно получить:

$$K_{об}^{-1} = (K'_d)^{-1} (1 + K_{нест}^*) + K_{асс} \quad (VII,7a)$$

Уравнение показывает, что обычная константа диссоциации $K_{об}$ является постоянной величиной, так как выражена только через постоянные величины.

Из уравнения следует, что обратная величина обычной константы диссоциации является суммой констант, характеризующих превращение ионов в недиссоциированные молекулы КА, КАМ_n и в ионные двойники $K_c^+ A_c^-$.

Для ряда частных случаев уравнение (VII,7) упрощается и принимает различные значения.

1. Если, как это имеет место в растворителях со сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью, отсутствует ассоциация ионов, т. е.

$$K_{асс} \ll (1 + K_{нест}^*) (K'_d)^{-1} \text{ и } K_{пр} \ll 1$$

то уравнение принимает вид:

$$K_{об} = K'_d / (1 + K_{нест}^*) \quad (VII,7б)$$

Здесь $K_{об}$ обозначает обычную константу без учета ассоциации.

2. Если электролит КА полностью вступил во взаимодействие с растворителем, образовав продукт присоединения КАМ_n, то $K_{нест}^*$ — мала по сравнению с единицей и уравнение принимает вид:

$$K_{об} = K'_d / (1 + K_{пр})$$

или

$$K_{об}^{-1} = (K'_d)^{-1} + K_{асс} \quad (VII,7в)$$

3. Если выполняются оба условия, т. е. $K_{асс} \ll (1 + K_{нест}^*) (K'_d)^{-1}$ и $K_{нест}^* \ll 1$, как это имеет место в растворителях с хорошей способностью к образованию продуктов присоединения и со сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью (вода, спирты), то уравнение примет вид:

$$K_{об} = K'_d \quad (VII,7г)$$

4. Если растворитель обладает значительным сродством к ионам и высокой диэлектрической проницаемостью, происходит полное превращени_е

электролита в ионы, и вещество становится сильным электролитом. В этом случае

$$(K'_d)^{-1} = 0; \quad K_{acc} = 0; \quad K'_d = \infty$$

$$K_{об}^{-1} = (K'_d)^{-1} + K_{acc} = 0; \quad K_{об} = \infty \quad (VII, 7д)$$

Обычно ошибочно принимают, что электролит становится сильным, когда $K_{об}^{-1} = 1$ ($pK = -\lg K_{об} = 0$). В действительности любой электролит становится сильным, когда $K_{об} = \infty$, т. е. когда в растворе отсутствуют молекулы $(K'_d)^{-1} = 0$ и ионные ассоциаты $K_{acc} = 0$.

5. Если растворитель характеризуется большим сродством к электролиту, благодаря которому происходит полное его превращение в ионы, но имеет низкую диэлектрическую проницаемость, обуславливающую значительную ассоциацию ионов, т. е. $K_{пр} \gg (1 + K'_{нест})$ и $(K'_{нест} + 1) K_d^{-1} \ll K_{acc}$, то уравнение принимает вид $K_{об}^{-1} = K_{acc}$ или $K_{об} = K_{acc}^{-1}$.

Следовательно, в зависимости от свойств электролита и растворителя уравнение (VII, 7) приобретает следующие частные значения:

- 1) если $K_{acc} \rightarrow 0$, то $K_{пр} \rightarrow 0$ и $K_{об} = K'_d / (1 + K'_{нест})$;
- 2) если $K'_{нест} \ll 1$, то $K_{об} = K'_d / (1 + K_{пр})$, $K_{об}^{-1} = (K'_d)^{-1} + K_{acc}$;
- 3) если $K_{acc} \rightarrow 0$, $K_{пр} \rightarrow 0$, $K'_{нест} < 1$, то $K_{об} = K'_d$;
- 4) если $K'_{нест} \ll 1$, $K'_d \rightarrow \infty$, $K_{acc} \rightarrow 0$, то $K_{об} \rightarrow \infty$;
- 5) если $K'_{нест} \ll 1$, а $K_{пр} \gg 1$, то $K_{об} = K_{acc}^{-1}$.

Сопоставление схем и уравнений равновесий диссоциации, предложенных различными авторами

В соответствии с принятыми схемами для характеристики процесса диссоциации многие исследователи применяли уравнения, которые совпадают с перечисленными выше частными случаями уравнения (VI, 7). Так, Корей характеризует процесс диссоциации в пиридине тремя константами: константой ионизации K' , эквивалентной константе превращения; константой диссоциации K'' , эквивалентной константе K_{acc}^{-1} ; общей константой $K = K' \cdot K''$. Последнее уравнение эквивалентно уравнению (VII, 5).

Берг и Петерсон в соответствии со своей схемой диссоциации аммиака (см. гл. VI) различают кажущуюся константу

$$K_{каж} = [NH_4^+] [OH^-] / [NH_4OH] + [NH_3]$$

соответствующую нашей обычной константе $K_{об}$, и истинную константу

$$K_{ист} = [NH_4^+] [OH^-] / [NH_4OH]$$

соответствующую нашей константе диссоциации K_d . Эти константы находятся в следующем соотношении:

$$K_{каж} = K_{ист} / (1 + B)$$

где

$$B = [NH_3] [NH_4OH] = K'_{нест}$$

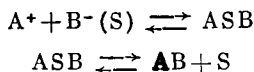
Это уравнение является частным случаем уравнения (VII,7) и в наших обозначениях запишется так:

$$K_{об} = K'_d / (1 + K_{нест}^*)$$

Они получили $K_{об} = 1,77 \cdot 10^{-5}$; $K'_d = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $K_{нест}^* = 2,6$.

Такие же соотношения между константами они нашли и при диссоциации угольной кислоты.

В конце 1954 г. Садык и Фуосс опубликовали ряд работ по исследованию ассоциации ионов сильного электролита (нитрата тетрабутиламмония) в смесях полярных растворителей с неполярными. В результате этих работ они пришли к заключению, что ассоциация ионов происходит по схеме



Другими словами, диссоциация веществ АВ происходит по схеме, разработанной нами для слабых электролитов. Вещество АВ образует продукт присоединения с растворителем, который затем диссоциирует на ионы. Считая, что непроводящая ток часть электролита определяется концентрацией вещества (AB) и (ABS), и обозначая константу нестойкости, деленную на молярность растворителя, $K_s = K_{нест}^*$, они приходят к заключению, что обычные константы диссоциации $K = K'_d / (1 + K_s)$, т. е. приходят к выражению, вполне аналогичному нашему.

Кольтоф и Брукенштейн в соответствии со своей схемой диссоциации, приведенной в гл. VI, различают константу диссоциации ионной пары

$$K_d = [H^+][X^-] / [H^+X^-]$$

и константу ионизации

$$K_i = [H^+X^-] / [HX]$$

Первая константа эквивалентна обратной величине константы ассоциации $K_d = K_{асс}^{-1}$, вторая — константе превращения $K_i = K_{пр}$. Диссоциацию кислоты они описывают общей константой диссоциации, эквивалентной нашей обычной константе

$$K_{HX} = [H^+][X^-] / ([HX] + [H^+X^-]) = K_i K_d / (1 + K_i)$$

Это выражение является частным случаем нашего выражения (VII,7) при условии, когда $K_{нест}^* \ll 1$. Действительно, записывая уравнение Кольтофа в наших обозначениях, получим:

$$K_{об} = K_{асс}^{-1} K_{пр} / (1 + K_{пр}) = K'_d / (1 + K_{пр})$$

Для оснований эти авторы также различают константу диссоциации ионных пар $K_d^B = a_{BH^+} \cdot a_{A^-} / a_{BH^+A^-}$, равную обратной величине константы ассоциации $K_d^B = K_{асс}^{-1}$, константу ионизации $K_i^B = a_{BH^+} a_{A^-} / a_B$, равную нашей константе превращения $K_i^B = K_{пр}$ и общую константу диссоциации

$$K_B = a_{BH^+} \cdot a_{A^-} / (a_B + a_{BH^+A^-}) = K_i^B K_d^B / (1 + K_i^B)$$

В наших обозначениях

$$K_B = K_{асс}^{-1} K_{пр} / (1 + K_{пр}) = K'_d / (1 + K_{пр}) = K_{об}$$

Таким образом, и это уравнение Кольтофа является частным случаем уравнения (VII,7) при условии полного превращения основания в продукт присоединения.

Индикаторным методом Кольтоф и Брукенштейн нашли, что *n,n*-диметиламиноазобензол имеет константу ассоциации $K_{асс}^{-1} = 5 \cdot 10^{-6}$, константу диссоциации молекул $K_d^B = 5 \cdot 10^{-7}$, константу превращения $K_{пр} = 0,1$ и обычную константу $K_{об} = K'_d / (1 + K_{пр}) = 4,6 \cdot 10^{-7}$. Для пиридина они нашли соответственно $K_{асс}^{-1} = 9,4 \cdot 10^{-7}$, $K_d^B = 5 \cdot 10^{-8}$, $K_{пр} = 5,37$ и $K_{об} = 7,9 \cdot 10^{-7}$.

Таблица 29. Схемы равновесий и уравнений различных авторов

В обозначениях авторов	В наших обозначениях
1. Хальбан и Литманович	
$\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	$\text{HA} + \text{M} \rightleftharpoons \text{MH}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{MH}^+ + \text{A}^-$
2. Смит и Элиот (1950)	
$\text{HX} + \text{S} \rightleftharpoons \text{SHX} \rightleftharpoons \text{SH}^+ + \text{X}^-$	$\text{HA} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HAM} \rightleftharpoons \text{MH}^+ + \text{A}^-$
3. Берг и Петерсон (1953)	
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{NH}_3 \dots \text{HOH}]^0$	$\text{B} + \text{M} \rightleftharpoons \text{BM}$
$[\text{H}_3\text{N} \dots \text{HOH}]^0 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$\text{BM} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + (\text{M}-\text{H})^-$
$B = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; K_{\text{ист}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$B = K_{\text{ист}}^*; K_{\text{ист}} = K_{\text{д}}$
$K_{\text{каж}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{NH}_3]} = \frac{K_{\text{ист}}}{1+B}$	$K_{\text{каж}} = K_{\text{об}}; K_{\text{об}} = \frac{K_{\text{д}}}{1+K_{\text{ист}}^*}$
4. Корей (1953)	
$\begin{array}{ccc} & K' & \\ n\text{HA} + n\text{C}_5\text{H}_5\text{N} & \rightleftharpoons & [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ \dots \text{A}^-]_n \\ K \updownarrow & & \updownarrow K'' \\ & n\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + n\text{A}^- & \\ & K = K'K'' & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} & K'_{\text{пр}} & \\ \text{HA} + \text{M} & \rightleftharpoons & [\text{MH}^+ \text{A}^-] \\ K_{\text{д}} \updownarrow & & \updownarrow K_{\text{acc}}^{-1} \\ & \text{MH}^+ + \text{A}^- & \\ K' = K_{\text{пр}}; K'' = K_{\text{acc}}^{-1}; K_{\text{д}} = K_{\text{пр}}K_{\text{acc}}^{-1} & & \end{array}$
5. Садик и Фуюсс (1954)	
$\text{A}^+ + \text{B}^-(\text{S}) \rightleftharpoons \text{ASB}; \text{ASB} \rightleftharpoons \text{AB} + \text{S}$	$\text{K}_c^+ + \text{A}_c^- \rightleftharpoons \text{KAM}_n$
$K_D = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-(\text{S})]}{[\text{ASB}]}$	$\text{KAM}_n \rightleftharpoons \text{KA} + n\text{M}$
$K_S = \frac{[\text{AB}]}{[\text{ASB}]} \quad K = \frac{K_D}{1+K_S}$	$K_{\text{об}} = \frac{K_{\text{д}}'}{1+K_{\text{ист}}^*}$
6. Кольтагоф и Брукенштейн (1956)	
$\text{HX} + \text{HA}_c \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ac}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ac}^+ + \text{X}^-$	$\text{HA} + \text{M} \rightleftharpoons \text{MH}_c^+ \text{A}_c^- \rightleftharpoons \text{MH}_c^+ \text{A}_c^-$
$K_i = \frac{[\text{H}^+ \text{X}^-]}{[\text{HX}]}; K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{H}^+ \text{X}^-]}$	$K_i = K_{\text{пр}}; K_d = K_{\text{acc}}^{-1}; K_{\text{HX}} = K_{\text{об}}$
$K_{\text{HX}} = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}] + [\text{H}^+ \text{X}^-]} = \frac{K_i \cdot K_d}{1+K_i}$	$K_{\text{об}} = \frac{K_{\text{acc}}^{-1} K_{\text{пр}}}{1+K_{\text{пр}}} = \frac{K_{\text{д}}'}{1+K_{\text{пр}}}$

В табл. 29 сопоставлены схемы равновесий и уравнения различных авторов.

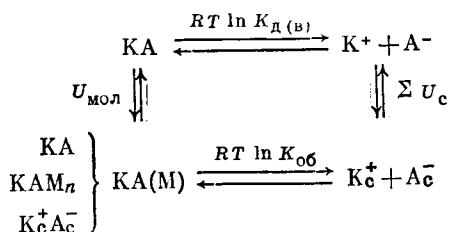
Сопоставление различных схем и уравнений с нашей схемой и нашими уравнениями показывает, что предложенные схемы и уравнения являются частными случаями нашей общей схемы равновесия (с. 308), приложимой к диссоциации кислот, оснований и солей. Из сопоставления следует, что ряд исследователей (Хальбан и Литманович, Корей, Кольтоф и Брукенштейн) не учли возможности образования продуктов присоединения неинного характера; другие исследователи (Смит и Элиот, Берг и Петерсон) не учли возможности образования ионных пар.

Выведенные этими авторами уравнения для полной константы диссоциации являются, как следует из табл. 29, частными случаями нашего общего уравнения (VII,7).

Как показывает обзор Шатенштейна, эта схема становится общепринятой.

§ 62. Вывод единого уравнения для константы диссоциации электролитов

Количественный учет влияния растворителя основывается на рассмотрении работы цикла, состоящего из переноса вещества КА из среды М в вакуум, диссоциации КА на ионы K^+ и A^- и их сольватации при переносе из вакуума в данную среду:



Работа диссоциации (изменение изобарного потенциала при диссоциации) вещества КА в среде М определяется выражением $A_d = RT \ln K_{об}$, где $K_{об} = a_{K_c^+} \cdot a_{A_c^-} / \Sigma a_{КА}$. Эта константа определяется алгебраической суммой работ (изменения изобарного потенциала) перечисленных выше процессов $U_d = U_{ср} + \Sigma U_c - U_{мол}$. Работа диссоциации (изменение изобарного потенциала) вещества КА в вакууме на ионы — энергия сродства $U_{ср} = RT \ln K_{д(в)}$, где $K_{д(в)}$ — константа диссоциации КА на ионы в вакууме: $K_{д(в)} = a_{K^+} \cdot a_{A^-} / a_{КА}$. Работа переноса молекул вещества КА из вакуума в среду М ($A_{мол}$) определяется энергией сольватации молекул (см. гл. V); работа переноса ионов ΣU_c (см. гл. IV). Суммируя перечисленные выше работы, приравняв их сумму нулю и потенцируя, получим:

$$K_{об} = K_{д(в)} \exp [(\Sigma U_c - U_{мол})/RT] \quad (\text{VII,8})$$

Величина $U_{мол}$ в первом приближении определяется энергией образования продукта присоединения КАМ_n , а также степенью превращения молекул КА в продукт присоединения и в ионные двойники. Как было показано в гл. V [см. уравнение (V,64)]

$$U_{мол} = -RT \ln [\gamma'_{0\text{КАМ}_n} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})]$$

где $\gamma'_{0\text{КАМ}_n}$ определяется энергией образования КАМ_n (V,63)

$$\ln \gamma'_{0\text{КАМ}_n} \approx \ln K_{\text{нест}}^* - (U_{\text{КА}}/RT)$$

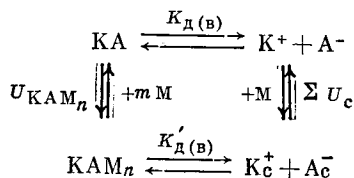
Энергия сольватации ионов выразится так [см. уравнения (IV,54) и (IV,61)]:

$$\begin{aligned} \sum U_c &= (e^2 N_A / 2) \sum (z^2 / r_n) (1 - 1/\epsilon) + \sum U_{\text{сол}} \approx \\ &\approx (e^2 / 2) N_A \sum (z^2 / r_n) (1 - 1/\epsilon) + \sum n_n (ze\mu N_A / \epsilon r_n^2) \end{aligned}$$

Подставляя $U_{\text{мол}}$ и $\sum U_c$ в уравнение (VII,8), получим:

$$\begin{aligned} K_{\text{об}} &= [K_{\text{д(в)}} \gamma'_{\text{КАМ}_n} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})] \times \\ &\times \exp \left[(e^2 N_A / 2RT) \sum (z_n^2 / r_n) (1 - 1/\epsilon) + (\sum U_{\text{сол}} / RT) \right] \end{aligned} \quad (\text{VII,8a})$$

Можно рассматривать перенос диссоциирующего вещества КАМ_n по схеме

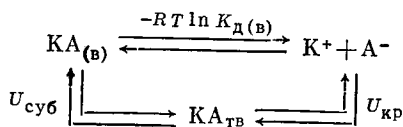


Из этого цикла $K'_{\text{д(в)}} = K_{\text{д(в)}} \exp [(\sum U_c - U_{\text{КАМ}_n}) / RT]$. Если принять, как и раньше, что $U_{\text{КАМ}_n} = -RT \ln \gamma'_{\text{КАМ}_n}$ и подставить эти выражения в уравнение (VII,7) для $K_{\text{об}}$, получим тоже уравнение (VII,8)

$$\begin{aligned} K_{\text{об}} &= -[K_{\text{д(в)}} \gamma'_{\text{КАМ}_n} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})] \exp (\sum U_c / RT) = \\ &= K_{\text{д(в)}} \exp [(\sum U_c - U_{\text{мол}}) / RT] \end{aligned} \quad (\text{VII,8б})$$

Уравнение (VII,8a) показывает, что способность электролита к диссоциации возрастает с увеличением $K_{\text{д}}$, с уменьшением $K_{\text{нест}}^*$, с уменьшением $K_{\text{пр}}$, т. е. с уменьшением ассоциации, с увеличением энергии взаимодействия иона с дипольными молекулами растворителя $U_{\text{сол}}$ и с увеличением диэлектрической проницаемости.

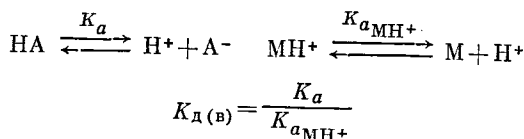
Величина $K_{\text{д(в)}}$ при диссоциации различных электролитов определяется по-разному. При диссоциации солей $U_{\text{ср}}$ равна алгебраической сумме энергии кристаллической решетки и энергии сублимации, как следует из цикла

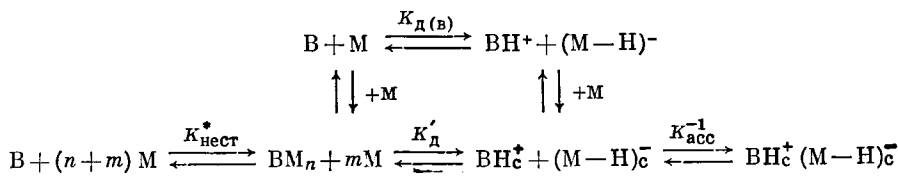
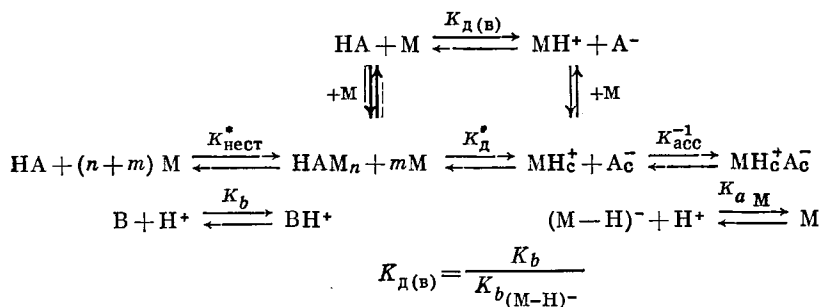


Откуда

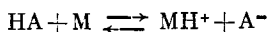
$$K_{\text{д(в)}} = \exp [-(U_{\text{кр}} - U_{\text{суб}}) / RT]$$

Подобные же схемы приложимы и к диссоциации кислот и оснований





Диссоциация кислот отличается тем, что протон присоединяется к аниону диссоциирующей кислоты HA и к первой молекуле растворителя ковалентной связью. Поэтому процесс, происходящий в вакууме, можно рассматривать как передачу протона от молекулы кислоты к молекуле растворителя по схеме



Константа этого равновесия в вакууме $K_{\text{д(в)}}^{\text{вак}}$ определяется константами двух равновесий — константой собственной кислотности кислоты в вакууме

$$K_a = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}}$$

которая определяется сродством аниона A^- к протону, и константой кислотности иона лиония, т. е. сродством к протону молекулы растворителя:

$$K_{a_{\text{MH}^+}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}} / a_{\text{MH}^+}$$

следовательно

$$K_{\text{д(в)}} = K_a / K_{a_{\text{MH}^+}} = K_a K_{b_{\text{M}}}$$

Соответственно $K_{\text{нест}}^*$ определяет изменение сродства к протону диссоциирующей кислоты под влиянием растворителя.

Для оснований константа диссоциации $K_{\text{д(в)}}$ является константой равновесия реакции $\text{V} + \text{M} \rightleftharpoons \text{VH}^+ + (\text{M}-\text{H})^-$ и представляет отношение констант основности

$$K_b = a_{\text{VH}^+} / a_{\text{V}} a_{\text{H}^+} \quad K_{b(\text{M}-\text{H})^-} = a_{\text{M}} / a_{\text{H}^+} \cdot a_{(\text{M}-\text{H})^-}$$

$$K_{\text{д(в)}} = K_b / K_{b(\text{M}-\text{H})^-} = K_b K_{a_{\text{M}}}$$

которые определяются величинами, обратными сродству к протону. Таким образом, различие в механизме диссоциации кислот и оснований от остальных электролитов обязано различию в механизме и в энергии сольватации протона. Однако это не является следствием различия в свойствах сильных и слабых электролитов, а скорее следствием различия между свойствами истинных и псевдоэлектролитов.

Так как обычно принято включать активность растворителя a_M^* в константу диссоциации кислот и оснований, выражения для $K_{д(в)}$ должны включать эту активность. Кроме того, выражения для $K_{д(в)}$ в соответствии с приведенными циклами должны учесть изменение энергии растворителя при его конденсации в жидкость — $U_{к(М)}$. Это изменение энергии может быть учтено с помощью коэффициента активности γ'_M — растворителя. При этом $\gamma'_M = \exp(U_{к(М)}/RT)$. Следовательно, в уравнение для $K_{д(в)}$ войдут произведения $a_M^* \gamma'_M = a_M$, т. е. активность жидкого растворителя, отнесенная к вакууму как к стандартному состоянию. Тогда для кислот $K_{д(в)} = (K_a/K_{a_{МН+}})a_M$ и для оснований $K_{д(в)} = K_b a_M / K_{b(М-Н)-}$.

Подставляя соответствующие выражения $K_{д(в)}$ в основное уравнение, получим выражение для констант диссоциации солей, кислот и оснований: для солей

$$K_{об} = \exp [-(U_{кр} - U_{суб})/RT] \exp [(\sum U_c - U_{мол})/RT] \quad (VII.9)$$

для кислот

$$K_{обA} = (K_a a_M / K_{a_{МН+}}) \exp [(\sum U_c - U_{мол})/RT] \quad (VII.10)$$

для оснований

$$K_{обB} = (K_b a_M / K_{b(М-Н)-}) \exp [(\sum U_c - U_{мол})/RT] \quad (VII.11)$$

Как видно, все эти уравнения аналогичны¹.

В принципе выведенные уравнения позволяют количественно оценить силу электролитов из независимых данных; однако недостаточная точность данных об энергиях кристаллической решетки, о протонном родстве и о химических энергиях сольватации ионов не дает этой возможности.

Ошибки в определении этих величин сказываются особенно сильно потому, что сила электролита рассчитывается по разности больших и близких между собой величин. При этом следует иметь в виду, что ошибка в $5,69 \times 10^3$ Дж (1,36 ккал) соответствует различию в силе электролита на один порядок. Кроме того, данные, необходимые для расчета, не являются результатом прямых измерений.

Изменение силы одного и того же электролита под влиянием растворителей определяется уже только разностью в химических энергиях сольватации ионов и молекул:

$$\Delta \ln K_{об} = \Delta \sum U_{с_{ионов}}/RT - \Delta \sum U_{с_{мол}}/RT \quad (VII.12)$$

Это относится и к изменению силы кислот и оснований, для которых химическая энергия сольватации ионов включает и энергию протонного родства молекул растворителя.

Таким образом, открывается путь оценки изменения свойств электролитов под влиянием растворителей по разности химических энергий сольватации ионов и молекул в различных растворителях. Но и этот путь не может

¹ При этом следует иметь в виду, что в уравнении (VII.10) для кислот $\sum U_c$ представляет сумму химических энергий сольватаций иона люния (а не протона) и аниона кислоты $\sum U_c = U_{с_{МН+}} + U_{с_{A-}}$. Соответственно в уравнении (VII.11) для оснований $\sum U_c = U_{с_{ВН+}} + U_{с_{(М-Н)-}}$.

быть использован, так как недостаточно данных о химических энергиях сольватации в неводных растворах. Даже в тех случаях, когда они известны, их применение затруднено тем, что свойства определяются по разности между большими и близкими между собой величинами.

В связи со сказанным единственно надежным способом является прямое определение ΔU_c или $\lg \gamma_0$, зависящих от изменения энергии (изобарного потенциала) при переносе вещества из одного раствора в другой (см. гл. IV).

§ 63. Диссоциация солей в растворах

Общее уравнение (VII,8) и уравнение для диссоциации солей (VII,9) приобретают в логарифмической форме вид:

$$\ln K_{об} = -(U_{кр} - U_{суб})/RT + (\sum U_c - U_{мол})/RT \quad (VII,12a)$$

где $-(U_{кр} - U_{суб})/RT = \ln K_{д(в)}$. ($K_{д(в)}$ — константа диссоциации ионов в вакууме).

Из уравнения (VII,9a) следует, что диссоциация солей на ионы будет тем больше, чем меньше разность между энергией кристаллической решетки и энергией сублимации соли. Так как обычно $U_{кр} \gg U_{суб}$, главную роль играет величина энергии кристаллической решетки соли.

Из полного выражения для обычной константы диссоциации

$$\ln K_{об} = \ln K_{д(в)} + \ln \gamma'_{КАМ_n} - \ln (1 + K_{нест}^* + K_{пр}) + \\ + (e^2 N_A / 2RT) \sum z_n^2 / r_n (1 - 1/\epsilon) + (\sum U_{сол} / RT) \quad (VII,12б)$$

можно установить, что диссоциация соли на ионы зависит от сродства ионов в вакууме $RT \ln K_{д(в)} = U_{ср}$ и от энергии взаимодействия ионов и молекул соли с растворителем. Чем энергия взаимодействия ионов с растворителем больше, чем энергия взаимодействия молекул меньше, тем сильнее диссоциирует соль ($\sum U_c > U_{мол}$). Более подробно из уравнения (VII,9) следует, что диссоциация соли будет тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, чем выше энергия иондипольного взаимодействия. Соответственно диссоциация соли будет тем меньше, чем больше энергия взаимодействия молекул соли с растворителем, чем ниже диэлектрическая проницаемость. Снижение диэлектрической проницаемости вызывает уменьшение энергии сольватации и увеличение ассоциации ионов, т. е. увеличение $K_{пр}$.

Диссоциация слабых солей и связь силы солей с растворимостью

Уравнение (VII,9б) в частных случаях может принимать различный вид. Если молекулы соли не образуют прочных сольватов и ионных ассоциатов, отношение $K_{нест}^*/(1 + K_{нест}^* + K_{пр}) \approx 1$, и уравнение (V,64) значительно упростится. При этом, как следует из уравнения (IV,64a), $U_{мол} \approx U_{крКА}$ и в случае диссоциации твердой соли $U_{крКА} = U_{суб}$. Подставляя найденные значения в уравнение (VII,9), получим:

$$K_{об} = \exp [(\sum U_c - U_{кр})/RT] \quad (VII,13)$$

Это уравнение показывает, что в простейших случаях константа диссоциации электролита определяется разностью между суммой химических энергий сольватации и энергией кристаллической решетки. Пропорциональность между энергией гидратации и константой диссоциации в свое время качественно установил Фаянс. Как показывают подсчеты, величина разности ($\sum U_c - U_{кр}$) для водных растворов щелочных галогенидов имеет порядок (10 ккал/моль) $41,8 \cdot 10^3$ Дж/моль. Такая энергия соответствует величинам констант на несколько порядков больше единицы. Это показывает, что в водных растворах указанные соли будут полностью диссоциированными сильными электролитами.

Как было показано в гл. IV, между растворимостью, химической энергией сольватации и энергией кристаллической решетки существует следующее соотношение:

$$\nu RT \ln a_s^* = \sum U_c - U_{кр}$$

где a_s^* — активность насыщенного раствора¹.

Отсюда следует, что между величиной константы диссоциации и растворимостью соли должна быть прямая пропорциональность. Однако в более общем случае следует учесть энергию взаимодействия недиссоциированных молекул вещества с растворителем.

Уравнение для константы диссоциации соли можно представить так:

$$K_{об} = \exp \left\{ \left[\left(\sum U_c - U_{кр} \right) - (U_{мол} - U_{суб}) \right] / RT \right\} \quad (VII,14)$$

Из этого уравнения следует, что обычная константа диссоциации определяется разностью энергии растворения ионов (т. е. избытком энергии сольватации над энергией кристаллической решетки) и энергии растворения молекул (избытком энергии сольватации молекул над энергией сублимации) вещества.

Выразив энергии растворения через растворимости

$$U_c - U_{кр} = \nu RT \ln a_{s_{ионов}}^* \quad \text{и} \quad U_{мол} - U_{суб} = RT \ln a_{s_{молекул}}^*$$

получим уравнение

$$\ln K_{об} = \nu \ln a_{s_{ионов}}^* - \ln a_{s_{молекул}}^* \quad (VII,15)$$

из которого следует, что логарифм константы диссоциации электролита зависит от разности логарифмов растворимости веществ в ионной и молекулярной формах. Собственно, последний вывод тривиален, и уравнение (VII,15) является уравнением закона действия масс, записанным для насыщенного раствора:

$$K_{об} = \Pi a_{s_{ионов}}^* / a_{s_{молекул}}^* \quad (VII,16)$$

Так как табличные данные о растворимости представляют сумму растворимости вещества в ионной и молекулярной формах, можно ожидать только качественного согласия между константой диссоциации и растворимостью вещества. Как показывает сопоставление экспериментальных данных, только для сильных электролитов наблюдается параллелизм между растворимостью

¹ Для рассматриваемого случая растворимость равна активности a_s^* .

и силой соли. Это объясняется тем, что в указанных случаях величина $\ln a_{\pm}^*$ молекул мала и что $\nu \ln a_{\pm \text{ионов}}^* \gg \ln a_{\pm \text{молекул}}^*$. С уменьшением растворимости сила электролита падает. Для слабых солей, у которых $\ln a_{\pm \text{молекул}}^*$ сравним с $\nu \ln a_{\pm \text{ионов}}^*$, существует более сложная зависимость.

Таким образом, нельзя ожидать прямой пропорциональности между растворимостью и силой электролита даже у солей. Еще сложнее эти соотношения у кислот и оснований, сила которых зависит еще и от энергии реакции обмена протона.

Уравнения для констант ассоциации электролитов

В частном случае, когда в растворе нет молекул солей, а образуются только ионные ассоциаты, $K_{\text{пр}} \gg 1 \gg K_{\text{нест}}$, из уравнения (VII,7) следует, что обычная константа является величиной, обратной константе ассоциации:

$$K_{\text{об}} = K'_{\text{д}} / K_{\text{пр}} = K_{\text{асс}}^{-1}$$

Рассмотрим, какой вид при этом приобретает уравнение (VII,9). Энергия (изменение изобарного потенциала) при растворении молекул в этом случае представляет энергию ион-дипольного взаимодействия ассоциированных ионов $U_{\text{рас}} = U_{\text{сол} \pm}$. Энергия сольватации молекул представляет сумму этой энергии и энергии сублимации молекул $U_{\text{мол}} = U_{\text{сол} \pm} + U_{\text{суб}}$. Подставляя это значение $U_{\text{мол}}$ в уравнение (VII,9а), получим:

$$\ln K_{\text{асс}}^{-1} = -U_{\text{кр}}/RT + \sum U_{\text{с}}/RT - U_{\text{сол} \pm}/RT \quad (\text{VII},17)$$

Вводя средние ионные радиусы, выражение для $\sum U_{\text{с}}$ соли с равновалентными ионами $z_+ = z_-$ можно представить так:

$$\sum U_{\text{с}} = (z^2 e^2 N_{\text{А}} / r_{\text{и}}) (1 - 1/\epsilon) + U_{\text{сол}+} + U_{\text{сол}-}$$

Подставляя это выражение в уравнение (VII,17), получим:

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{асс}}^{-1} = & -(U_{\text{кр}}/RT) + (z^2 e^2 N_{\text{А}} / RT r_{\text{и}}) (1 - 1/\epsilon) + (U_{\text{сол}+} + U_{\text{сол}-} - U_{\text{сол} \pm})/RT = \\ = & \text{const} - (z^2 e^2 N_{\text{А}} / RT \epsilon r_{\text{и}}) + (\sum U_{\text{сол}}/RT) \end{aligned} \quad (\text{VII},17a)$$

где

$$\begin{aligned} \text{const} = & -(U_{\text{кр}}/RT) + (z^2 e^2 N_{\text{А}} / RT r_{\text{и}}); \quad \sum U_{\text{сол}} = U_{\text{сол}+} + U_{\text{сол}-} - U_{\text{сол} \pm} \\ \text{и} \quad U_{\text{сол}} = & z e \mu N_{\text{А}} n / \epsilon r_{\text{и}}^2 \end{aligned} \quad (\text{VII},18)$$

Уравнение (VII,8) можно представить так:

$$RT \ln K_{\text{асс}}^{-1} = RT \ln K_{\text{д}(\text{в})} + \sum U_{\text{с}} - U_{\text{мол}} \quad (\text{VII},19)$$

Энергия сольватации ионов и ионных пар представляет разность их потенциальных энергий в вакууме и в растворе: $U_{\text{с}} = U_{\text{п}(\text{в})} - U_{\text{п}(\text{р})}$ и $U_{\text{мол}} = U_{\text{п} \pm (\text{в})} - U_{\text{п} \pm (\text{р})}$. Тогда

$$RT \ln K_{\text{асс}}^{-1} = RT \ln K_{\text{д}(\text{в})} + \sum U_{\text{п}(\text{в})} - U_{\text{п} \pm (\text{в})} - (\sum U_{\text{п}(\text{р})} - U_{\text{п} \pm (\text{р})}) \quad (\text{VII},20)$$

Если принять, что энергия сродства $U_{\text{ср}} = RT \ln K_{\text{д(в)}}$ равна разности потенциальных энергий ионных пар и ионов в вакууме $RT \ln K_{\text{д(в)}} = U_{\text{п} \pm (\text{в})} - \sum U_{\text{п} (\text{в})}$, то

$$RT \ln K_{\text{асс}}^{-1} = -\sum U_{\text{п} (\text{р})} + U_{\text{п} \pm (\text{р})}$$

Потенциальная энергия ионов в растворе $\sum U_{\text{п} (\text{р})} = (z^2 e^2 N_A / 2 \epsilon r_{\text{и}}) - U_{\text{сол}}$, соответственно ионных пар $U_{\text{п} \pm (\text{р})} = -U_{\text{сол} \pm} (z_{\pm} = 0)$. Подставляя, получим при $r_{\pm} = r_-$:

$$\ln K_{\text{асс}}^{-1} = -(z^2 e^2 N_A / RT \epsilon r_{\text{и}}) + (\sum U_{\text{сол} \pm} / RT) \quad (\text{VII}, 21)$$

где

$$\sum U_{\text{сол}} = U_{\text{сол}+} + U_{\text{сол}-} - U_{\text{сол} \pm}$$

Если изменение сольватации ионов при ассоциации не происходит, второй член уравнения равен нулю, и получается уравнение Денисона и Рамсая

$$\ln K_{\text{асс}}^{-1} = -z^2 e^2 N_A / RT r_{\text{и}} \epsilon \quad (\text{VII}, 22)$$

Из уравнения (VII,22) следует, что в простейшем случае $\ln K$ соли линейно зависит от $1/\epsilon$ растворителя. Вероятно, что зависимость будет линейной и в тех случаях, когда $\sum U_{\text{сол}} \neq 0$ [уравнение (VII,21)]. Как следует из уравнения (VII,18), энергия ион-дипольного взаимодействия также линейно зависит от $1/\epsilon$:

$$U_{\text{сол}} = n (ze\mu / \epsilon r_{\text{и}}^2) N_A$$

В связи с этим уравнениям (VII,17) и (VII,21) можно придать вид:

$$pK = \text{const} + B/\epsilon$$

где

$$B = [(z^2 e^2 / RT r_{\text{и}}) - \sum (n_{\text{и}} ze\mu / RT r_{\text{и}}^2)] N_A$$

Полученные выражения сильно отличаются от уравнения Бьеррума. Они показывают, что константы ассоциации зависят от энергии кулоновского взаимодействия между ионами и от различия в энергии взаимодействия свободных и связанных ионов с дипольными молекулами растворителей.

Таким же путем можно рассмотреть ассоциацию ионов в ионные тройники.

Для этого равновесия уравнение (VII,8) запишется так:

$$RT \ln K_3 = RT \ln K_{\text{д(в)3}} + U_{\text{с1}} + U_{\text{с2}} - U_{\text{с3}}$$

где $K_{\text{д(в)3}}$ — константа диссоциации ионных тройников на ионные пары и свободные ионы в вакууме.

Подставляя значение $U_{\text{с}}$ (для одновалентных ионов)

$$U_{\text{с1}} = (e^2 N_A / 2 r_1) (1 - 1/\epsilon) + U_{\text{сол1}}, \quad U_{\text{с3}} = (e^2 N_A / 2 r_3) (1 - 1/\epsilon) + U_{\text{сол3}}, \quad \text{и} \quad U_{\text{с2}} = U_{\text{сол2}}$$

получим

$$\begin{aligned} \ln K_3 &= \ln K_{\text{д(в)3}} + (e^2 N_A / 2 RT) (1 - 1/\epsilon) (1/r_1 - 1/r_3) + (U_{\text{сол1}} + U_{\text{сол2}} - U_{\text{сол3}}) / RT = \\ &= \text{const} - (e^2 N_A / 2 RT \epsilon) (1/r_1 - 1/r_3) + (\sum U_{\text{сол}} / RT) \end{aligned}$$

Если принять, что $r_3 = 3r_1$, получим уравнение

$$\ln K_3 = \text{const} - (e^2 N_A / 3\epsilon RT r_1) + (\sum U_{\text{сол}} / RT) \quad (\text{VII}, 21a)$$

аналогичное уравнение (VII, 21).

Так как $U_{\text{сол}}$ также линейно зависит от $1/\epsilon$, уравнению можно придать вид:

$$\ln K_3 = \text{const} - B_3/\epsilon \quad (\text{VII}, 21б)$$

Такая линейная зависимость констант диссоциации ионных тройников и вообще комплексных ионов от $1/\epsilon$ установлена экспериментально.

Если принять, так же как при выводе уравнения (VII, 21), что $RT \ln K_{д(в)} = -U_{п_1(в)} - U_{п_2(в)} + U_{п_3(в)}$, уравнение для K_3 запишется:

$$RT \ln K_3 = -U_{п_1(р)} - U_{п_2(р)} + U_{п_3(р)}$$

Подставляя значения $U_{п(р)}$, получим (при $z_{\pm} = 0$):

$$\ln K_3 = -(z^2 e^2 N_A / 2RT \epsilon) (1/r_1 - 1/r_3) + (\sum U_{\text{сол}} / RT) \quad (\text{VII}, 21в)$$

Принимая, что $r_3 = 3r_1$ и $\sum U_{\text{сол}} = 0$, получим уравнение

$$\ln K_3 = -e^2 N_A / 3RT \epsilon r_1 \quad (\text{VII}, 22a)$$

аналогичное уравнению (VII, 22). Из уравнения следует, что при той же диэлектрической проницаемости $pK_3 = -\lg K_3$ будет в 3 раза меньше, чем $pK_2 = -\lg K_2^{\text{асс}}$. Этот вывод находится в согласии с экспериментальными данными (см. гл. III).

§ 64. Зависимость силы солей от свойств растворителя

На рис. 80 представлена зависимость pK ряда солей тетразамещенных аммониевых оснований от $1/\epsilon$ растворителя. Согласно приведенным данным, $pK \text{Et}_4\text{NCl}$ и Et_4NI в ряду дифференцирующих растворителей линейно зависит от $1/\epsilon$. Величина pK в метиловом спирте, как в нивелирующем растворителе, отклоняется от этой зависимости. Такой же характер имеет зависимость для пикратов четвертичных аммониевых оснований. Зависимость pK от $1/\epsilon$ солей щелочных металлов KI и KPi в ряду дифференцирующих растворителей также линейна, точки для нивелирующих растворителей отклоняются от прямой (рис. 81). Зависимость pK солей не полностью замещенных аммониевых оснований от $1/\epsilon$, как и кислот, уже не линейна.

Линейный характер имеет зависимость pK слабой соли $\text{LaFe}(\text{CN})_6$ от $1/\epsilon$ в растворителях, имеющих одинаковую природу, — в смесях спиртов и кетонов с водой. Для кислот и оснований, как мы видели в гл. VII, линейная зависимость наблюдается только для смешанных растворителей с большим содержанием воды. С увеличением содержания неводного растворителя эта линейная зависимость нарушается.

Выведем уравнения, характеризующие изменение силы солей при переходе от растворителя к растворителю. Так как в уравнении (VII, 9) величина $(U_{\text{кр}} = -U_{\text{суб}})/RT$ не зависит от растворителя, то изменение константы

диссоциации соли определяется только изменением $\sum U_c$ и $U_{\text{мол}}$. Вычитая из уравнения (VII,12), записанного для воды, уравнение, записанное для неводного растворителя М, получим выражение

$$\lg K_{\text{об}(\text{H}_2\text{O})} - \lg K_{\text{об}(\text{M})} = [(\sum U_{c(\text{H}_2\text{O})} - \sum U_{c(\text{M})})/2,3RT] - [(U_{\text{мол}(\text{H}_2\text{O})} - U_{\text{мол}(\text{M})})/2,3RT] \quad (\text{VII},12a)$$

Выразив силу солей в $pK = -\lg K_{\text{об}}$ и подставив в уравнение (VII,12a) значения U_c и $U_{\text{мол}}$ для воды и неводного растворителя, получим уравнение

$$\Delta pK = pK_{(\text{M})} - pK_{(\text{H}_2\text{O})} = (z^2 e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_i) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) - \lg (v'_{0\text{КА}(\text{M})} / v'_{0\text{КА}(\text{H}_2\text{O})}) + \lg [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{M})} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (\text{VII},23)$$

Можно ожидать, что сила солей одной природы, например галогенидов щелочных металлов или солей тетразамещенных аммониевых оснований и различных кислот, будет изменяться при переходе от одного растворителя к другому на постоянную величину. Действительно, для солей одной природы величина $(e^2 N_A / 4,6RT) \sum (z^2 / r_i) (1/\epsilon_{M_1} - 1/\epsilon_{M_2})$ остается постоянной либо лишь незначительно изменяется в связи с различием в радиусах ионов. Мало различается и изменение энергии сольватации $\Delta \sum U_{\text{сол}} = \sum U_{\text{сол}M_2} - \sum U_{\text{сол}M_1}$. В этом случае можно ожидать одинакового изменения энергии взаимодействия различных молекул с растворителями и в связи с этим оди-

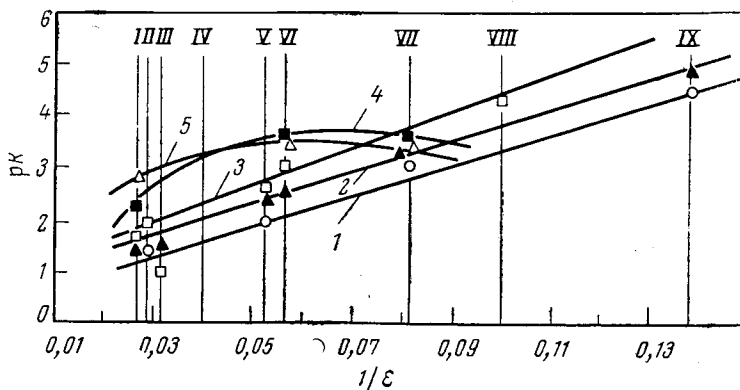


Рис. 80. Зависимость pK ряда солей от $1/\epsilon$ растворителя:

I — ацетонитрил; II — нитробензол; III — метиловый спирт; IV — этиловый спирт; V — ацетон; VI — метилэтилкетон; VII — пиридин; VIII — дихлорэтан; IX — анилин; 1 — Me_4NPI ; 2 — Et_4NI ; 3 — Et_4NCl ; 4 — $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{PI}$; 5 — EtNH_2PI .

накового изменения $v'_{0\text{КАМ}_n}$. Отсюда следует, что $\Delta pK = pK_{\text{МА}} - pK_{\text{М}_2} \approx \approx \text{const.}$ В этом случае зависимость pK в одном растворителе от pK в другом должна быть линейной функцией с углом наклона в 45° .

Действительно, такая зависимость имеет место между pK солей в ацетоне и метилэтилкетоне (рис. 82), а также в метилэтилкетоне и ацетонитриле. Однако в большинстве случаев на одной прямой располагаются только соли

одной природной группы. Такова зависимость между pK в пиридине и метилэтилкетоне (рис. 83). Такие же соотношения наблюдаются между pK в ацетоне и нитробензоле. В этом случае соли тетразамещенных аммониевых

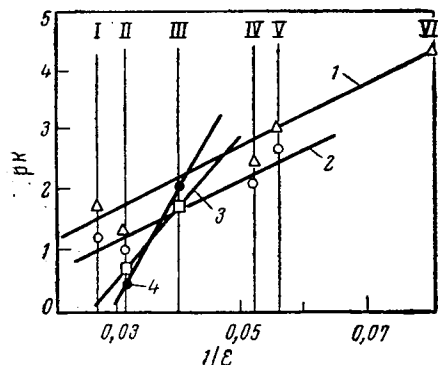


Рис. 81. Зависимость pK минеральных солей от $1/\epsilon$ растворителей:

I — ацетонитрил; II — метиловый спирт; III — этиловый спирт; IV — ацетон; V — метилэтилкетон; VI — пиридин; 1 — KPi ; 2 — KI ; 3 — $NaCl$; 4 — KBr .

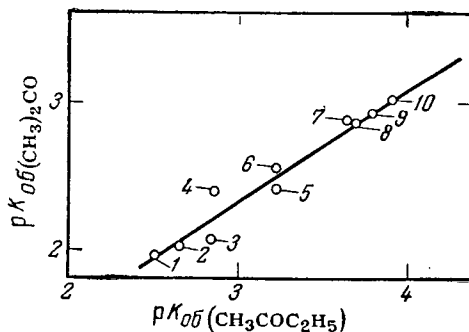


Рис. 82. Определение pK солей в ацетоне по их pK в метилэтилкетоне:

1 — Me_4NPi ; 2 — Et_4NPi ; 3 — Et_4NClO_4 ; 4 — Et_4NI ; 5 — KPi ; 6 — Et_4NCl ; 7 — $изо = BuNH_4Pi$; 8 — $NaPi$; 9 — Et_2NH_2Pi ; 10 — $LiPi$.

оснований и соли щелочных металлов располагаются на разных прямых. Для ацетона и дихлорэтана на одной прямой располагаются только пикраты, соли хлорной и азотной кислот располагаются на другой прямой. Наклон прямых при переходе к растворителям с низкой диэлектрической проницаемостью, а для минеральных солей и с высокой диэлектрической проницаемостью значительно больше 45° . Это говорит о том, что дифференцирующее действие наблюдается и в пределах одной природной группы солей. Особенно резко изменение силы солей одной природной группы наблюдается при переходе от типичных нивелирующих растворителей (метиловый спирт) к дифференцирующим (ацетон, нитробензол, дихлорэтан), когда практически одинаковые по своей силе соли в метиловом спирте отличаются в указанных растворителях на несколько порядков.

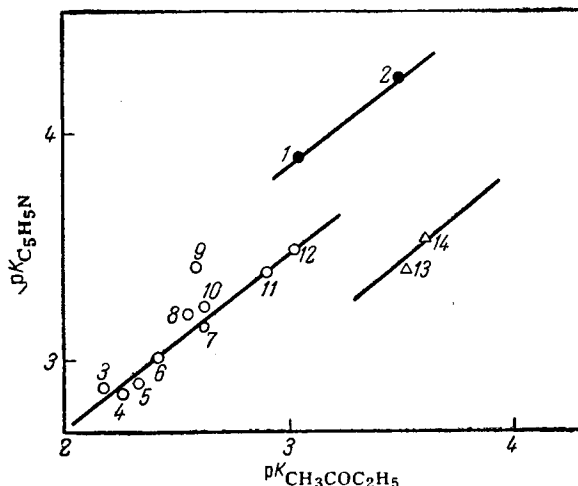


Рис. 83. Определение pK солей в пиридине по pK в метилэтилкетоне:

1 — KPi ; 2 — $NaPi$; 3 — $изо-Am_4NPi$; 4 — $изо-Pr_4NPi$; 5 — Et_4NPi ; 6 — Me_4NPi ; 7 — $EtNClO_4$; 8 — $изо-Am_4NClO_4$; 9 — $изо-Pr_4NClO_4$; 10 — Et_4NI ; 11 — Am_4NPi ; 12 — Et_4NPi ; 13 — $EtNH_2Pi$; 14 — Et_2NH_2Pi .

Расположение величин pK солей различных природных групп на разных прямых является следствием различного химического взаимодействия электролитов с растворителями. Изменение относительной силы солей в пределах одной природной группы, которое выражается в большем угле наклона этих прямых, представляет дифференцирующее действие растворителей, зависящее от их физических свойств. Оно является следствием большого различия в члене $(e^2 N_A / 4,6 RT) \sum (z^2 / r_n) (1/\varepsilon_{M_1} - 1/\varepsilon_{M_2})$ при переходе к растворителям

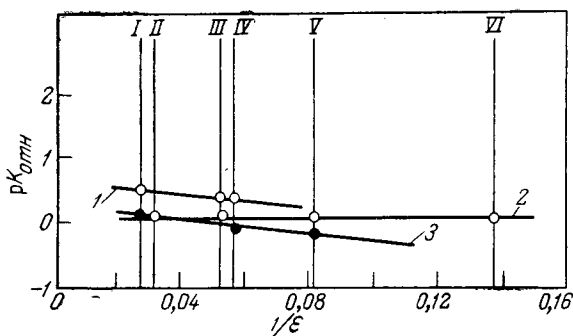


Рис. 84. Зависимость $pK_{отн}$ солей от $1/\varepsilon$ растворителей:

I — ацетонитрил; II — метиловый спирт; III — ацетон; IV — метилэтилкетон; V — пиридин; VI — анилин; 1 — KI/KPi ; 2 — Et_4NPr/Bu_4NPr ; 3 — Et_2NH_2Pr/Et_3NHPr .

с низкой диэлектрической проницаемостью для солей с различными радиусами ионов r_n . Наблюдаемая зависимость вполне идентична соответствующей зависимости между величинами pK кислот и оснований в различных растворителях, например в воде и метиловом спирте, в воде и ацетоне, рассмотренной в гл. VI.

Как было показано в гл. VI, величина отрицательного логарифма относительной силы двух кислот одной природы $pK_{отн} = -\lg K_{отн}$ линейно зависит от $1/\varepsilon$.

Исходя из уравнения (VII,8), выражение для величины pK можно записать так:

$$pK = -\lg K_{об} = -\lg K_d - (\sum U_c - U_{мол}) / 2,3RT$$

На основании этого выражения уравнение для зависимости величины $pK_{отн}$ запишется:

$$pK_{отн} = pK_2 - pK_1 = \lg (K_{d1}/K_{d2}) + [(\sum U_{c1} - \sum U_{c2}) / 2,3RT] - [(U_{мол1} - U_{мол2}) / 2,3RT] \quad (VII,24)$$

Индексы 1 и 2 относятся к сравниваемым солям.

В этом выражении при $z_1 = z_2$

$$\sum U_{c1} - \sum U_{c2} = (z^2 e^2 N_A / 2) (1 - 1/\varepsilon) [\sum (1/r_1) - \sum (1/r_2)] + \sum U_{сол1} - \sum U_{сол2}$$

и

$$U_{мол1} - U_{мол2} = \lg (\gamma_{02}/\gamma'_{01}) - \lg [(1 + K_{нест}^* + K_{пр})_2 / (1 + K_{нест} + K_{пр})_1]$$

Относительная сила $pK_{отн} = -\lg K_2/K_1$ для пикратов не только линейна, но и мало изменяется с изменением диэлектрической проницаемости (рис. 84). Это говорит о том, что в уравнении (VII,24) для $pK_{отн}$ солей все члены практически остаются неизменными.

Выведенные уравнения для изменения силы солей и других электролитов при переходе от воды к растворителю М могут быть приведены к одному виду, если их ΔU_c и $\Delta U_{мол}$ выразить через соответствующие единые коэффи-

циенты активности γ_0 (см. гл. I, IV и V). Тогда для кислот, оснований и солей получим уравнение

$$\Delta pK = 2 \lg \gamma_{0\text{ионов}} - \lg \gamma_{0\text{молекул}} \quad (\text{VII,25})$$

в котором $\lg \gamma_{0\text{ионов}}$ и $\lg \gamma_{0\text{молекул}}$ для солей имеют следующие значения:

$$\lg \gamma_{0\text{ионов}} = (e^2 N_A / 4,6 RT) 1/2 \sum (z_i^2 / r_i) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O})$$

$$\lg \gamma_{0\text{молекул}} = \lg (K_{\text{нест}}^* / K_{\text{нест}(H_2O)}^*) - \lg [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)}]$$

К сожалению, в настоящее время имеется очень мало данных о $\lg \gamma_{0\text{ионов}}$ солей, которые можно было бы сопоставить с их ΔpK . Данные о $\gamma_{0\text{молекул}}$ отсутствуют вовсе. Нам удалось только сопоставить ΔpK с $2 \lg \gamma_{0\text{ионов}}$ для KBr и NaCl в метиловом и этиловом спиртах:

	KBr	NaCl
pK		
в этиловом спирте	1,94	1,79
в метиловом спирте	0,49	0,66
ΔpK	1,45	1,13
$2 \lg \gamma_{0\text{ионов}}$	2,52	2,28
$\lg \gamma_{0\text{молекул}} = -pK + 2 \lg \gamma_{0\text{ионов}}$. . .	1,07	1,15

Сопоставление показывает, что ΔpK возрастает параллельно с увеличением $\lg \gamma_{0\text{ионов}}$. В отличие от кислот, для солей $2 \lg \gamma_{0\text{ионов}}$ не меньше, а больше ΔpK . В соответствии с этим $\lg \gamma_{0\text{молекул}}$ приобретают положительное, а не отрицательное (как у кислот) значение.

Можно также сопоставить ΔpK с приближенными значениями $\lg \gamma_{0\text{ионов}}$, рассчитанными из растворимости солей (см. гл. I и IV). Однако в связи с отсутствием данных о γ_M^* приходится рассчитывать γ_0 , принимая отношение $\gamma_M^* / \gamma_{M_2}^* = 1$. Сопоставление полученных данных о $2 \lg \gamma_0$ также указывает на положительное значение $\lg \gamma_{0\text{молекул}}$.

В заключение следует подчеркнуть, что зависимость силы солей от свойств растворителей находится в соответствии с выведенными уравнениями для диссоциации солей и для ассоциации ионов солей и что нет принципиального различия во влиянии растворителей на константы диссоциации солей и на константы ассоциации ионов солей.

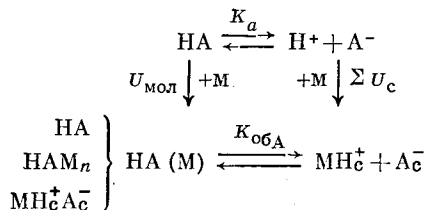
Теоретические и экспериментальные зависимости влияния растворителей на силу солей вполне аналогичны зависимостям для кислот и оснований. Все это еще раз подтверждает, что диссоциацию любых электролитов следует рассматривать с единой точки зрения и что деление электролитов на сильные и слабые указывает только на состояние веществ в растворе, а не на принадлежность их к классам сильных и слабых электролитов.

§ 65. Диссоциация кислот

Подставляя в уравнение (VII,10) значение $\sum \ddot{U}_c = U_{c_{MH+}} + U_{c_A-} + U_{\text{мол}}$, получим полное уравнение для обычной константы диссоциации кислоты (при $z = 1$):

$$K_{\text{обA}} = [K_a a_M \gamma'_{0\text{H}_2\text{AM}_n} / K_{a_{MH+}} (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})] \times \\ \times \exp \left[(e^2 N_A / 2RT) \sum (1/r_i) (1 - 1/\epsilon) + (\sum U_{\text{сол}} / RT) \right] \quad (\text{VII,26})$$

Уравнение для константы диссоциации кислот может быть выведено из цикла, аналогичного циклу для солей:



из которого следует, что

$$K_{\text{обA}} = K_a \exp \left[\left(\sum U_c - U_{\text{мол}} \right) / RT \right]$$

В этом уравнении в отличие от уравнения (VII,10) $\sum U_c = U_{\text{сн}^+} + U_{\text{сA}^-}$. Как показано в гл. IV

$$U_{\text{сн}^+} = U_{\text{ср}} + U_{\text{сМН}^+} \quad \text{и} \quad U_{\text{ср}} = -RT \ln K_{\text{аМН}^+} + RT \ln a$$

Подставляя в найденное из такого цикла уравнение $U_{\text{сн}^+}$, получим уравнение (VII,10). Вывод уравнения (VII,10) имеет своей целью подчеркнуть значение протонного сродства — основности растворителя — в диссоциации кислот на ионы и показать аналогию в диссоциации кислот и оснований.

Чтобы разобраться, как влияют отдельные величины в уравнении (VII,26) на величину обычной константы, рассмотрим сначала диссоциацию кислот в средах с высокой диэлектрической проницаемостью и с малым сродством к молекулам кислоты. В таких средах не возникает ассоциация ионов $K_{\text{асс}} = 0$, $K_{\text{пр}} \ll 1$, $K_{\text{нест}} \gg 1$ и

$$-\gamma'_{0\text{HAM}_n} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) = \exp (U_{\text{кНА}} / RT)$$

Следовательно

$$\gamma'_{0\text{HAM}_n} = K_{\text{нест}}^* \exp (-U_{\text{кНА}} / RT)$$

Активности растворителя входят в уравнение лишь в связи со способом выражения концентрации. При выражении концентрации в мольных долях $a_{\text{М}}^*$ в разбавленных растворах равны единице. В этих случаях уравнение (VII,10) для $K_{\text{обA}}$ запишется так:

$$K_{\text{обA}} = K_a / K_{\text{аМН}^+} \exp \left[\left(\sum U_c - U_{\text{кНА}} \right) / RT \right] = K_a K_{\text{бМ}} \exp \left[\left(\sum U_c - U_{\text{кНА}} \right) / RT \right]$$

Из этого уравнения ясно следует, что константа диссоциации кислоты определяется отношением констант собственной кислотности $K_a / K_{\text{аМН}^+}$ и энергией сольватации ионов $\sum U_c$.

Отношение $K_a / K_{\text{аМН}^+}$ показывает способность данного вещества к выделению протона по сравнению со способностью к выделению протона ионом лиония.

Это отношение равно произведению из константы собственной кислотности кислоты на константу собственной основности растворителя

$$K_a / K_{\text{аМН}^+} = K_a K_{\text{бМ}}$$

Таким образом, диссоциация кислоты на ионы определяется прежде всего соотношением в способности к выделению протона растворенным веществом и ионом лиония растворителя; чем она больше у растворенного вещества и чем меньше у иона лиония растворителя, тем больше константа диссоциации.

Если вещества НА и МН⁺ обладают одинаковыми способностями к выделению протона, заметной диссоциации происходить не будет.

Величина константы $K_{об}$ зависит и от энергии сольватации ионов лиония и аниона. Из уравнения следует, что чем больше энергия сольватации, чем больше величина $\sum U_c$, тем больше экспоненциальный член и тем больше константа. Наоборот, чем меньше энергия сольватации, тем соответственно меньше экспериментальный член и тем меньше константа $K_{об}$.

Величина

$$(e^2 N_A / 2RT) \sum (1/r_n) (1/\varepsilon - 1) + (\sum U_{сол} / RT)$$

показывает, какое количество энергии выделилось при растворении ионов; чем больше энергии потеряли ионы при взаимодействии с растворителем, тем меньше ее осталось у ионов и тем меньше будет их способность к взаимодействию друг с другом в данном растворителе и тем константа диссоциации будет больше; чем меньше ионы потеряли энергии при растворении, т. е. чем выше остаточная энергия ионов в растворе, тем интенсивнее они взаимодействуют между собой и тем константа становится меньше.

Из выражения (IV,54)

$$\sum U_c = (e^2 N_A / 2) \sum (1/r_n) (1 - 1/\varepsilon) + \sum U_{сол}$$

следует, что константа $K_{обА}$ будет тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя и чем больше энергия взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя. Эта величина в значительной степени определяется дипольным моментом растворителя. При прочих равных условиях величина $U_{сол} = n (ze\mu/r_n^2 \varepsilon) N_A$ тем больше, чем больше дипольный момент растворителя. Как показывают расчеты Мищенко и других, $U_{сол}$ составляет по крайней мере 70% от всей U_c . Следует оговорить, что в U_c не входит энергия образования иона лиония (она учитывается константой кислотности иона лиония $K_{a_{МН^+}}$); в нее входит только энергия дальнейшей сольватации ионов МН⁺. Как показали наши исследования, $U_{сол}$ зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Величина $U_{кНА}$ не зависит от растворителя и мало влияет на силу кислот.

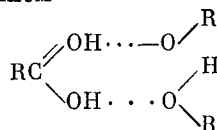
Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью являются обычно ассоциированными жидкостями с ярко выраженной способностью к образованию водородных связей. Данные физико-химического анализа, оптические и другие исследования говорят о том, что в таких растворителях даже в сравнительно концентрированных растворах, не говоря о разбавленных, растворенные кислоты полностью превращены в продукты присоединения ($K_{нест}^* \ll 1$). В этих растворителях $1 + K_{нест}^* + K_{пр} \approx 1$, и уравнение (VII,10) запишется так:

$$\begin{aligned} K_{обА} &= (K_{a_{М}} a_{М'}' / K_{a_{МН^+}}) \exp (\sum U_c / RT) = \\ &= (K_{a_{М}} K_{нест}^* / K_{a_{МН^+}}) \exp [(\sum U_c - U_{кНА}) / RT]. \end{aligned}$$

Последнее уравнение отличается от предыдущего наличием в числителе $K_{\text{нест}}^*$. Эта величина суммирует энергию образования водородной связи (или связей) и энергию деформации связи протона с диссоциирующей молекулой, например деформацию ОН-связи в молекулах кислородных кислот.

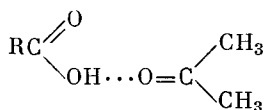
Изменение сродства к протону определяется не только и не столько образованием водородной связи между протоном кислоты и растворителем, сколько взаимодействием всей молекулы с растворителем и особенно образованием водородной связи за счет водорода молекул растворителя.

С растворителями одной природы кислоты одной химической группы образуют продукты присоединения не только одного состава, одинаковой прочности (близость $K_{\text{нест}}^*$), но одного строения и близкой полярности. Так, карбоновые кислоты образуют со спиртами продукты присоединения со следующим вероятным строением



В этом соединении способность гидроксильного водорода карбоксильной группы к диссоциации зависит от дипольного момента связи $\text{—C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \cdots \text{H} \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{array}$,

которая, в свою очередь, зависит от прочности этой связи и от дипольного момента присоединенной молекулы. Способность этой сложной молекулы к выделению иона лиония будет резко отличаться от способности к выделению иона лиония молекулой кислоты, находящейся в растворителе, не способном к взаимодействию с карбонильной группой, например от способности к выделению иона лиония продуктом присоединения такого состава:



Следовательно, под влиянием растворителей одинаковой природы изменение кислотности одной группы кислот одного и того же порядка и способность к выделению протона молекулами НА мало изменяется в пределах одной группы растворителей и кислот. В связи с тем, что фенолы одинаково взаимодействуют с растворителями, содержащими и не содержащими гидроксильные группы (только в качестве доноров протонов), изменение их собственной кислотности, т. е. сродства к протону, при переходе от одной группы растворителей к другой отличается от изменения ее у карбоновых кислот. Изменение собственной кислотности вещества определяется $K_{\text{нест}}^*$, являющейся частью $\gamma'_{\text{НАМ}_n}$, зависящей от растворителя.

Способность вещества к диссоциации будет изменяться и в связи со степенью превращения вещества в продукт присоединения. Если растворитель обладает большой основностью, то обычно константа нестойкости мала по сравнению с единицей, и в выражении $(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})$ будет играть роль только константа превращения. Из уравнения (VII,26) следует, что чем больше константа превращения, тем меньше константа диссоциации.

Константа превращения показывает отношение активности вещества в виде ионных двойников к активности недиссоциированного продукта присоединения. Если эта константа велика, то кислота находится в виде ионных двойников. В этих случаях обычная константа будет мала, несмотря на превращение веществ в ионы. Если при этом величина экспоненциального члена невелика, то вещество не диссоциирует, несмотря на превращение его в ионную форму. Это имеет место в средах с низкой диэлектрической проницаемостью.

Итак, константа $K_{об}$ будет возрастать с возрастанием диэлектрической проницаемости среды, с возрастанием энергии сольватации ионов, с возрастанием константы основности растворителя, с ростом $\gamma'_{о_{НАМ_n}}$ и, наконец, с уменьшением $K_{нест}^*$ и $K_{пр}$, т. е. с увеличением степени превращения вещества в продукт присоединения и с уменьшением степени ассоциации ионов в ионные пары.

Константа $K_{об}$ будет падать с уменьшением диэлектрической проницаемости, энергии сольватации, константы основности растворителя, с увеличением константы превращения и с уменьшением $\gamma'_{о_{НАМ_n}}$.

§ 66. Изменение силы кислот под влиянием растворителя

Для того чтобы количественно проверить уравнения (VII,10 и 26), необходимы данные о величинах констант собственной кислотности кислот, констант собственной кислотности ионов лиония растворителей, данные об энергиях сольватации ионов лиония и анионов и данные об энергии сольватации молекул.

Как следует из гл. IV и V, данные о протонном сродстве (собственной кислотности) известны для сравнительно небольшого ряда веществ и их достоверность невелика — порядка $41,86 \cdot 10^3$ — $62,8 \cdot 10^3$ Дж/моль (10 — 15 ккал/моль).

Данные об энергиях гидратации отдельных ионов известны с точностью, не превышающей 5%, т. е. с ошибкой порядка 5—10 ккал/г-ион.

Еще менее надежны данные об энергии сольватации ионов в неводных растворах.

Разница в $41,86 \cdot 10^3$ — $6,28 \cdot 10^3$ Дж (10 — 15 ккал) соответствует изменению в величинах констант на 6—10 порядков. Следовательно, использовать эти данные для количественной оценки силы кислот в данном растворителе, т. е. для подсчетов констант диссоциации, пока невозможно.

Количественную оценку уравнению (VII,26) можно произвести путем сопоставления силы кислот в различных растворителях, т. е. наблюдая изменения силы кислот при переходе от одного растворителя, взятого в качестве стандарта (обычно в качестве такого растворителя выбирается вода), к любому неводному растворителю. Тогда изменение силы кислоты может быть сопоставлено с единичными коэффициентами активности γ_o , отнесенными к водному раствору в качестве стандартного состояния и полученными из независимых данных.

Рассмотрим изменение силы кислоты при переходе от растворителя к растворителю.

Выражая силу кислоты в $pK = -\lg K_{обA}$, из уравнения (VII,10) получим:

$$pK = -\lg K_a - \lg a_M + \lg K_{aMH^+} - \left(\sum U_{c/2,3RT} \right) + (U_{мол}/2,3RT) \quad (VII,27)$$

или более полное выражение [из уравнения (VII,26)]:

$$pK = -\lg K_a + \lg K_{aMH^+} - \lg \gamma'_{HAM_n} - \lg a_M + \lg (1 + K_{нест}^* + K_{пр}) + \\ + (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_n) (1/\varepsilon - 1) - \left(\sum U_{сол/2,3RT} \right) \quad (VII,27a)$$

Разность pK в двух растворителях, например в растворителе М и в воде, уже не будет зависеть от константы собственной кислотности, а только от изменения K_{aMH^+} , $\sum U_c$ и $U_{мол}$:

$$pK_{(M)} - pK_{(H_2O)} = \lg (K_{aMH^+}/K_{aH_3O^+}) - \lg (a_M/a_{H_2O}) + \\ + \left[\left(\sum U_{c(H_2O)} - \sum U_{c(M)} \right) / 2,3RT \right] - \left[(U_{мол(H_2O)} - U_{мол(M)}) / 2,3RT \right] \quad (VII,28)$$

или более подробно:

$$pK_{(M)} - pK_{(H_2O)} = \lg (K_{aMH^+}/K_{aH_3O^+}) + \lg (a_{H_2O}/a_M) + \\ + (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_n) (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + \\ + \lg \left[(1 + K_{нест}^* + K_{пр})_{(M)} / (1 + K_{нест}^* + K_{пр})_{(H_2O)} \right] - \lg (\gamma'_{HAM_n} / \gamma'_{HA(H_2O)_n}) + \\ + \left(\Delta \sum U_{сол/2,3RT} \right) \quad (VII,28a)$$

Заменяя $\lg (K_{aMH^+}/K_{aH_3O^+}) + \lg (a_{H_2O}/a_M)$ на выражение $\lg K_r + \lg (a_{H_2O}^*/a_M^*)$ (см. гл. IV), получим:

$$pK_M - pK_{H_2O} = \lg K_r + \lg (a_{H_2O}^*/a_M^*) + (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_n) (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + \\ + \lg \left[(1 + K_{нест}^* + K_{пр})_{(M)} / (1 + K_{нест}^* + K_{пр})_{(H_2O)} \right] - \lg (\gamma'_{HAM_n} / \gamma'_{HA(H_2O)_n}) + \\ + \left(\Delta \sum U_{сол/2,3RT} \right) \quad (VII,28б)$$

в котором

$$\Delta \sum U_{сол} = \sum U_{солH_2O} - \sum U_{солM}$$

Согласно теории Бренстеда, изменение силы кислот одного зарядного типа при переходе от одного растворителя к другому должно быть постоянным. Действительно, из уравнения Бренстеда следует:

$$pK_{(M)} - pK_{(H_2O)} = \lg K_{aMH^+} - \lg K_{aH_3O^+} + (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_n) (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + \\ + \lg (a_{H_2O}^*/a_M^*) = \lg K_r + (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_n) (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + \lg (a_{H_2O}^*/a_M^*) = \text{const } (0)$$

т. е. что $pK_{(M)} = pK_{(H_2O)} + \text{const } (0)$ и $pK_{(M)}$ является линейной функцией $pK_{(H_2O)}$.

Однако, как показали многочисленные экспериментальные данные, такая линейная зависимость наблюдается лишь для кислот одной природной группы и только в этом случае величина $\text{const } (0)$ в уравнении Брен-

стеда остается неизменной. Это находится в согласии с уравнением (VI.27), так как только для кислот одной природы последние три члена в уравнении (VII, 27a) одинаковы. Таким образом, уравнение Бренстеда является частным случаем уравнения (VII, 27a).

Сумма первых четырех членов представляет сумму $\lg \gamma_0$ ионов A^- и MH^+ в неводном растворителе, отнесенных к бесконечно разбавленному водному раствору как к стандарту.

Как известно

$$\lg \left[(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)} \right] - \lg (K_{\text{нест}(M)}^* / K_{\text{нест}(H_2O)}^*) = -\lg \gamma_{0\text{молекул}}$$

Следовательно, и для кислот можно написать [ср. с уравнением (VII, 25)]:

$$\Delta pK = pK_{(M)} - pK_{(H_2O)} = 2 \lg \gamma_{0\text{ионов}} - \lg \gamma_{0\text{молекул}}$$

Это уравнение можно вывести также непосредственно из рассмотрения переноса кислоты из одного растворителя (например, воды) в другой (неводный) растворитель с помощью единичных коэффициентов активности γ_0 , отнесенных к бесконечно разбавленному водному раствору как к стандарту.

Действительно, влияние растворителей на обычную константу диссоциации можно выразить уравнением

$$K_{\text{об}A(H_2O)} = K_{\text{об}AM} \left(\gamma_{0MH^+} \cdot \gamma_{0A^-} / \gamma_{0\text{молекул}} \right)$$

откуда

$$pK_{(M)} - pK_{(H_2O)} = 2 \lg \gamma_{0\text{ионов}} - \lg \gamma_{0\text{молекул}}$$

В гл. IV было установлено, что $\lg \gamma_{0\text{ионов}}$ кислот определяется выражением:

$$\lg \gamma_{0\text{ионов}} = 1/2 \lg K_r + 1/2 \lg (a_{H_2O}^* / a_M^*) + (e^2 N_A / 4,6RT) \cdot 1/2 \sum (1/r_i) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O}) + \\ + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 4,6RT)$$

в котором $K_r = (a_{H_2O}^* \cdot a_M^*) / (a_{MH^+} \cdot a_{H_2O}^*)$ представляет константу обмена протона между ионом лиония и ионом гидроксония: $MH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M$, измеренную в среде M. Величину $\lg \gamma_{0\text{ионов}}$ мы расчленили на величину

$$\lg \gamma_{0\text{осн}} = 1/2 \lg K_r + 1/2 \lg (a_{H_2O}^* / a_M^*)$$

зависящую только от реакции обмена протона, и на величину

$$\lg \gamma_{0\text{эл}} = 1/2 (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_i) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 4,6RT)$$

зависящую от электростатического взаимодействия ионов с растворителем. Там же были рассмотрены методы экспериментального определения величины $\lg \gamma_0$ и рассмотрены ее составные части $\lg \gamma_{0\text{осн}}$ и $\lg \gamma_{0\text{эл}}$. В гл. V было установлено также, что величина $\lg \gamma_{0\text{молекул}}$ определяется выражением

$$\lg \gamma_{0\text{молекул}} = \lg \left(\gamma'_{\text{НАМ}n} / \gamma'_{\text{НА}(H_2O)n} \right) - \lg \left[(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)} \right]$$

и рассмотрены методы определения этих величин.

Подставляя величины $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ и $\lg \gamma_{\text{молекул}}$ в уравнение (VII,28а), получим уравнение:

$$\begin{aligned} pK_{(M)} - pK_{(H_2O)} = \Delta pK = \\ = \underbrace{\lg K_r + \lg \frac{a_{H_2O}^*}{a_M^*}}_{2 \lg \gamma_{\text{осн}}} + \underbrace{\frac{e^2 N_A}{4,6RT} \sum \frac{1}{r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_M} - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}} \right)}_{2 \lg \gamma_{\text{эл}}} + \frac{\Delta \sum U_{\text{сол}}}{2,3RT} + \\ + \underbrace{\lg \frac{(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)}}{(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)}}}_{\lg \gamma_{\text{молекул}}} + \lg \frac{\gamma'_{\text{оНАМ}_n}}{\gamma'_{\text{оНА (H}_2\text{O)}_n}} \end{aligned} \quad (\text{VII,29})$$

В записи этого уравнения произведено сопоставление членов уравнения с величинами $\lg \gamma_{\text{ионов}}$, $\lg \gamma_{\text{осн}}$, $\lg \gamma_{\text{эл}}$ и $\lg \gamma_{\text{молекул}}$.

При выводе уравнения (VII,28) принято, что

$$\lg K_r + \lg (a_{H_2O}/a_M) \approx \lg K_r + \lg (a_{H_2O}^*/a_M^*)$$

Эти величины мало отличаются друг от друга (см. гл. IV); кроме того, $\lg \gamma_0$ определяется независимым путем, поэтому различия в $\lg \gamma_{\text{осн}}$, измеренных в вакууме и в среде М, компенсируются соответствующим изменением в $\lg \gamma_{\text{эл}}$, так как $\lg \gamma_{\text{осн}} + \lg \gamma_{\text{эл}} = \lg \gamma_0$.

Из уравнения (VII,29) вытекает, что одинаковое действие растворителей на кислоты одной природной группы и различное действие по отношению к кислотам разных природных групп объясняется отличием в энергии сольватации ионов $U_{\text{сол}}$ и изменением кислотности недиссоциированных молекул $[\lg \gamma_{\text{оНАМ}_n} - \lg \gamma'_{\text{оНА (H}_2\text{O)}_n}]$, которое становится особенно значительным при переходе от растворителя одной природы к растворителю другой природы.

Изменение относительной силы кислот в разных растворителях

Уравнение (VII,29) позволяет не только количественно установить влияние растворителей на силу кислот, но и определить их влияние на соотношение в силе кислот.

Из уравнения (VII,10) следует, что

$$pK_{\text{отн}} = -\lg K_{\text{отн}} = -\lg (K_{\text{обА}_2}/K_{\text{обА}_1}) = pK_2 - pK_1$$

Так как катион у всех кислот один, из уравнения (VII,27), получим:

$$pK_{\text{отн}} = \lg (K_{\text{А}_1}/K_{\text{А}_2}) + [(U_{\text{сА}_1} - U_{\text{сА}_2})/2,3RT] - [(U_{\text{мол}_1} - U_{\text{мол}_2})/2,3RT] \quad (\text{VII,30})$$

где

$$U_{\text{сА}_1} - U_{\text{сА}_2} = (e^2 N_A / 2) (1 - 1/\epsilon) (1/r_1 - 1/r_2) + U_{\text{сол}_1} - U_{\text{сол}_2}$$

$$U_{\text{мол}_1} - U_{\text{мол}_2} = \lg (\gamma'_{02}/\gamma'_{01}) - \lg [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_2 / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_1]$$

Уравнение (VII,30) для $pK_{\text{отн}}$ отличается от уравнения Бренстеда учетом изменения энергии взаимодействия анионов сравниваемых кислот с полярными молекулами растворителей, т. е. членом $(U_{\text{сол}A_1} - U_{\text{сол}A_2})/2,3RT$, и учетом различия в энергии взаимодействия недиссоциированных молекул кислот с молекулами растворителя $(U_{\text{мол}1} - U_{\text{мол}2})/2,3RT$.

Рассматривая при оценке влияния растворителей на силу кислот только изменение энергии обмена протона и изменение диэлектрической проницаемости растворителя, Бренстед пришел к выражению

$$pK_{\text{отн}} = -\lg K_{\text{отн}} = -\lg (K_{\text{HA}_2\text{M}}/K_{\text{HA}_1\text{M}}) = \lg (K_{a1}/K_{a2}) + \\ + (e^2 N_A / 2,3RT\epsilon) (1/r_1 - 1/r_2) = \text{const} - W(1/\epsilon)$$

согласно которому $pK_{\text{отн}}$ линейно зависит от $1/\epsilon$. В действительности эта зависимость наблюдается только для кислот одной химической природы в ряду растворителей одного строения. Уравнение (VII,30) показывает, что в общем случае $pK_{\text{отн}}$ не является линейной функцией $1/\epsilon$.

Только в тех случаях, когда влияние растворителей на недиссоциированные молекулы одинаково и энергия сольватации ионов одинакова (отсутствие дифференцирующего действия), как это имеет место по отношению к кислотам одной природы и в ряду растворителей одного строения, последние три члена становятся равными нулю, и величина pK линейно зависит от $1/\epsilon$.

В предыдущей главе были рассмотрены различные типы дифференцирующего действия растворителей на силу кислот. Предлагаемая трактовка процесса диссоциации кислот и уравнение (VII,27) полностью охватывают эти типы дифференцирующего действия.

Первым типом является дифференцирующее действие кислых растворителей на силу сильных кислот. Из уравнения (VII,27) следует, что дифференцирующее действие проявляется в растворителях с малой основностью и, следовательно, с большой величиной $K_{a\text{МН}+}$, благодаря которой разность $(\lg K_a - \lg K_{a\text{МН}+})$ становится малой даже при диссоциации веществ с большой величиной K_a , т. е. сильных кислот. При этом сильные кислоты проявляют свои индивидуальные свойства, зависящие от величины K_a . В очень кислых растворителях у кислот с малой K_a эта разность может стать отрицательной, и кислота уже не будет проявлять кислых свойств (карбоновые кислоты в кислых растворителях).

Следует, однако, подчеркнуть, что дифференцирующее действие кислых растворителей в действительности наблюдается только тогда, когда их диэлектрическая проницаемость невелика (см. гл. V и VI). Очевидно, что и у кислых растворителей дифференцирующее действие связано с ассоциацией ионов, возникающей в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

Вторым типом дифференцирующего действия является изменение относительной силы кислот различных природных групп под влиянием любых растворителей, особенно не содержащих гидроксильных групп. При переходе к таким дифференцирующим растворителям сила кислот одной природной группы изменяется примерно одинаково, но отлично от изменения силы кислот другой природной группы. Такое действие является

следствием того, что величины $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ и $\lg \gamma_{\text{молекул}}$ близки для кислот одной природы и сильно отличаются для кислот различной природы. Изменение активности ионов разной природы объясняется изменением энергии сольватации анионов. Изменение коэффициентов активности недиссоциированных молекул объясняется различием в энергии присоединения к ним молекул растворителей, которое становится особенно значительным при переходе от растворителя одной природы к растворителю другой природы.

Третьим типом является дифференцирующее действие основных растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью. Величина этого дифференцирующего действия полностью зависит от различия в ассоциации ионов в ионные двойники и численно определяется значением констант ассоциации ионов.

Количественная оценка влияния растворителей на силу кислот из независимых данных

Уравнение (VII,25), характеризующее влияние растворителя на силу кислот, позволяет не только качественно установить, как зависит сила кислот от свойств растворителя, но и количественно оценить изменение силы кислот при переходе от одного растворителя к другому из независимых данных.

Необходимые для этого $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ и $\lg \gamma_{\text{молекул}}$ можно найти независимыми от определения pK методами, рассмотренными в гл. IV и V. Кроме того, возможна количественная оценка отдельно $\lg \gamma_{\text{осн}}$ и $\lg \gamma_{\text{эл}}$, а в некоторых случаях и $\Delta U_{\text{сол}}$, поэтому можно установить, как влияет на силу кислот изменение основности, диэлектрической проницаемости и сольватации ионов и молекул.

В работе совместно с В. Н. Измайловой мы провели такое сопоставление для ряда кислот различной природы в нивелирующих (метиловый спирт и смесь диоксана с водой при $\epsilon = 19,1$) и в дифференцирующих (ацетон) растворителях. Исследовались алифатические карбоновые кислоты (уксусная и монохлоруксусная), ароматические карбоновые кислоты (бензойная и салициловая), замещенные фенолы (2,4- и 2,6-динитрофенолы).

Для количественной характеристики дифференцирующего действия растворителей на силу кислот величина изменения относительной силы кислот, выраженная в величинах $pK_{\text{отн}} = -\lg K_{\text{отн}} = -\lg (K_{\text{об}A_2}/K_{\text{об}A_1})$ ($K_{\text{об}A_1}$ — как всегда, константа бензойной кислоты), была сопоставлена с изменением величины $\lg \gamma$ ионов и молекул этих же кислот.

Величина $\Delta pK_{\text{отн}}$ определялась по разности соответствующих величин ΔpK . Действительно

$$\begin{aligned} \Delta pK_B - \Delta pK_x &= (pK_{B(M)} - pK_{B(H_2O)}) - (pK_{x(M)} - pK_{x(H_2O)}) = \\ &= pK_{\text{отн}(M)} - pK_{\text{отн}(H_2O)} = \Delta pK_{\text{отн}} \end{aligned}$$

В табл. 30 приведены данные для смеси диоксана с водой [воды 31,5 и диоксана 68,5% (масс.)] с $\epsilon = 19,1$.

В табл. 31 и 32 приведены данные для метилового спирта и ацетона, диэлектрические проницаемости которых 31,5 и 19,1 соответственно. Из этих

Таблица 30. Количественная оценка влияния нивелирующего растворителя на силу кислот

(Вода—смесь диоксана с водой)

Кислоты	ΔpK	$2lg \gamma_{ионов}$	$\Delta pK - 2lg \gamma_{ионов} = -lg \gamma_{молекул}$	$2lg \gamma_{осн}$	$2lg \gamma_{э\lambda}$	$\Delta pK_{отн}$	$\Delta 2lg \gamma_{ионов}$	$\Delta 2lg \gamma_{молекул}$
Уксусная	3,44	2,50	0,94	0,50	2,0	0,20	-0,66	0,86
Монохлоруксусная	3,32	2,88	0,44	0,50	2,38	0,32	-1,04	1,36
Бензойная	3,64	1,84	1,80	0,50	1,34	0,00	0,00	0,00
Салициловая	3,07	1,34	1,73	0,50	0,84	0,57	0,50	0,07
2,4-Динитрофенол	2,38	0,00	2,38	0,50	0,50	1,26	1,84	0,58
2,6-Динитрофенол	2,02	0,12	1,90	0,50	0,38	0,62	1,72	0,10

Таблица 31. Количественная оценка влияния нивелирующего растворителя на силу кислот

(Вода—метиловый спирт)¹

Кислоты	ΔpK	$2lg \gamma_{ионов}$	$\Delta pK - 2lg \gamma_{ионов} = -lg \gamma_{молекул}$	$2lg \gamma_{осн}$	$2lg \gamma_{э\lambda}$	$\Delta pK_{отн}$	$\Delta 2lg \gamma_{ионов}$	$\Delta 1lg \gamma_{молекул}$
Уксусная	4,94	3,72	1,22	2,38	1,34	0,26	-0,50	0,76
Монохлоруксусная	4,94	3,92	1,02	2,38	1,54	0,26	-0,70	0,96
Бензойная	5,20	3,22	1,98	2,38	0,84	0,00	0,00	0,00
Салициловая	4,96	2,62	2,34	2,38	0,24	0,24	0,60	-0,36
2,4-Динитрофенол	3,83	1,50	2,33	2,38	-0,88	1,37	1,72	-0,35
2,6-Динитрофенол	3,90	2,22	1,68	2,38	-0,16	1,30	1,00	0,30

таблиц можно сделать следующие выводы. Уменьшение силы кислот наименьшее в смеси диоксана с водой. В метиловом спирте сила кислот уменьшается в большей степени, хотя его диэлектрическая проницаемость выше. Это объясняется тем, что изменение основности при переходе от воды к метиловому спирту значительно больше, чем при переходе к смеси диоксана с водой ($lg \gamma_{осн}$ для смеси — 0,5, для метилового спирта — 2,38). Хотя в ацетоне изменение основности меньше, чем у метилового спирта, сила кислот уменьшается еще в большей степени преимущественно за счет значительного увеличения $lg \gamma_{э\lambda}$ ионов. Во всех трех растворителях изменение силы алифатических карбоновых кислот определяется почти полностью

Таблица 32. Количественная оценка влияния дифференцирующего растворителя на силу кислот
(Вода — ацетон)

Кислоты	ΔpK	$2lg \gamma_{ионов}$	$\Delta pK - 2lg \gamma_{ионов} = -lg \gamma_{молекул}$	$2lg \gamma_{осн}$	$2lg \gamma_{эгл}$	$\Delta pK_{отн}$	$\Delta 2lg \gamma_{ионов}$	$\Delta lg \gamma_{молекул}$
Уксусная	7,79	7,08	0,71	1,68	5,40	-0,04	-2,54	2,50
Монохлоруксусная	6,94	6,54	0,40	1,68	4,86	0,81	-2,10	2,91
Бензойная	7,75	4,54	3,21	1,68	2,86	0,00	0,00	0,00
Салициловая	6,56	3,82	2,72	1,68	2,14	0,19	0,72	0,47
2,4-Динитрофенол	4,74	2,14	2,60	1,68	0,46	3,01	2,40	0,61
2,6-Динитрофенол	4,96	2,10	2,86	1,68	0,42	2,79	2,44	0,35

$lg \gamma_{ионов}$. Сила ароматических карбоновых кислот уже в значительной степени зависит от $lg \gamma_{молекул}$. Изменение силы нитрофенолов главным образом зависит от $lg \gamma_{молекул}$.

Из таблиц следует, что $lg \gamma_{эгл}$ играют наибольшую роль при переходе к ацетону и наименьшую роль при переходе к метиловому спирту в соответствии с его большей диэлектрической проницаемостью. Сопоставление $\Delta pK_{отн}$ с $\Delta 2lg \gamma_{ионов} = 2lg \gamma_{ионов} (Б) - 2lg \gamma_{ионов} (Х)$ показывает, что изменение $2lg \gamma_{ионов}$ больше, чем изменение $\Delta pK_{отн}$ во всех трех растворителях и особенно при переходе от воды к ацетону.

Таким образом, влияние растворителя на изменение энергии ионов и молекул больше, чем на изменение энергии системы в целом. Большее дифференцирующее действие растворителей по отношению к ионам и молекулам взаимно компенсируется в случае карбоновых кислот, так как дифференцирующее действие растворителей по отношению к недиссоциированным молекулам и ионам этих кислот направлено в противоположные стороны. Особенно ярко это проявляется при переходе от воды к ацетону.

Ацетон является типичным дифференцирующим растворителем. Действительно, относительная сила карбоновых кислот и динитрофенолов изменяется в ацетоне в 1000 раз. Изменение $2lg \gamma_{ионов}$ еще больше: $\Delta 2lg \gamma_{ионов}$ изменяется от -2,54 для уксусной кислоты до +2,44 для 2,6-динитрофенола. Относительная энергия ионов карбоновых кислот и фенолов изменяется на $2,8 \cdot 10$ Дж/моль (6,8 ккал/моль).

Однако резкое различие в изменении энергии ионов несколько компенсируется изменением энергии недиссоциированных молекул этих же кислот в ацетоне. Отсутствие заметного дифференцирующего действия ацетона на отношение силы уксусной и монохлоруксусной кислоты к силе бензойной кислоты является результатом компенсации этих двух эффектов. Так, для уксусной кислоты $\Delta 2lg \gamma_{ионов} = -2,54$ и $\Delta lg \gamma_{молекул} = 2,50$.

Таким образом, влияние растворителя на ионы и молекулы кислот одной природной группы взаимно компенсируется. В отличие от этого в случае кислот различных природных групп, к которым ацетон и другие растворители проявляют дифференцирующее действие, $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ и $\lg \gamma_{\text{молекул}}$ не компенсируют друг друга. Дифференцирующее действие растворителей наступает в тех случаях, когда такая компенсация во влиянии растворителя на энергию ($\lg \gamma_0$) ионов и молекул отсутствует.

Большое различие во влиянии растворителей на энергию ионов и молекул по сравнению с их влиянием на силу кислот в целом объясняется взаимодействием растворителей с неполярным радикалом кислот, входящих как в состав молекул, так и ионов.

Взаимная компенсация $\lg \gamma_0$ ионов и молекул при подсчетах влияния растворителей на силу кислот и на относительную их силу (для кислот с одинаковыми носителями протонов) говорит о том, что энергии и взаимодействия растворителей с радикалом, входящим в состав аниона и молекулы одной и той же кислоты, близки между собой.

Из табл. 30—32 следует, что влияние ароматических радикалов на изменение энергии ионов и молекул больше, чем алифатических радикалов.

Причиной отсутствия компенсации во влиянии растворителей на энергию ионов и, следовательно, причиной дифференцирующего действия является различие в энергии взаимодействия растворителей с кислотными группами кислот различной природы и с различно поляризованными ионами, образованными этими кислотами.

Интересно сравнить $\lg \gamma_{\text{молекул}}$, подсчитанные по разности ($\Delta pK - 2 \lg \gamma_{\text{ионов}}$) (табл. 33) с $\lg \gamma_{\text{молекул}}$, рассчитанными из растворимости по уравнению $\gamma_{\text{молекул}} = s_{(\text{H}_2\text{O})}/s_{(\text{M})}$.

Как показывает сопоставление, эти величины имеют один и тот же знак и порядок. Их сравнительно плохое совпадение является результатом суммирования всех экспериментальных ошибок в величинах $\lg \gamma_{\text{молекул}}$, рассчитанных по разности, а главным образом пренебрежения концентрационными коэффициентами активности γ^* насыщенных растворов кислот в неводных растворителях. При такой большой растворимости, как у

Таблица 33. Сопоставление величин $\lg \gamma_{\text{молекул}}$, рассчитанных по разности $\Delta pK - 2 \lg \gamma_{\text{ионов}}$ и из растворимости

Кислоты	$\lg \gamma_{\text{молекул}}$			
	в CH_3OH		в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	
	по разности	из растворимости	по разности	из растворимости
Бензойная	—1,98	—2,35	—3,21	—2,19
Салициловая	—2,34	—2,50	—2,72	—2,45
2,4-Динитрофенол	—2,36	—2,99	—2,60	—3,70
2,6-Динитрофенол	—1,68	—2,85	—2,86	—4,89

бензойной (775 г на 1000 г метилового спирта и 573 г на 1000 г ацетона), салициловой кислот и нитрофенолов, коэффициенты активности γ^* могут существенно отличаться от единицы.

Для того чтобы установить, какой член в уравнении для $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ играет наибольшую роль во влиянии ацетона на изменение силы кислот, а также на его дифференцирующее действие, сравним силы кислот и величины $2\lg \gamma_{\text{ионов}}$ для ацетона и смеси диоксана с водой с одинаковой диэлектрической проницаемостью, равной 19,1 (табл. 34).

Из данных табл. 34 следует, что для алифатических карбоновых кислот ΔpK практически определяется почти полностью величинами $2\lg \gamma_{\text{ионов}}$, отнесенных к смеси диоксана с водой в качестве стандарта. Для бензойной и салициловой кислот влияние $2\lg \gamma_{\text{ионов}}$ уже далеко не полностью определяет изменение силы кислот.

Так как в данном случае сравниваются растворители с одинаковыми диэлектрическими проницаемостями (19,1), в уравнении (VII,27) член, зависящий от величины диэлектрической проницаемости, равен нулю, а $\lg \gamma_{\text{осн}}$ для этого перехода является постоянной величиной, равной 1,18 ($\lg \gamma_{\text{осн, ацетон}} - \lg \gamma_{\text{осн, смесь}}$), поэтому различие в $2\lg \gamma_{\text{ионов}}$ полностью определится различием энергии сольватации ионов молекулами растворителя

Таблица 34. Количественная оценка влияния нивелирующих и дифференцирующих растворителей на силу кислот
(Ацетон — смесь диоксана с водой)

Кислоты	ΔpK	$2\lg \gamma_{\text{ионов}}$	$\Delta pK - 2\lg \gamma_{\text{ионов}} =$ $= - \lg \gamma_{\text{молекул}}$	$2\lg \gamma_{\text{осн}}$	$\frac{\Delta \sum U_{\text{сол}}}{2,3RT}$ $2\lg \gamma_{\text{э,л}}$
Уксусная	4,35	4,58	—0,23	1,18	3,50
Монохлоруксусная . .	3,62	3,66	—0,04	1,18	2,48
Бензойная	4,11	2,70	1,41	1,18	1,52
Салициловая	3,49	2,48	1,01	1,18	1,30
2,4-Динитрофенол . . .	2,36	2,14	0,22	1,18	0,96
2,6-Динитрофенол . . .	2,74	1,98	0,76	1,18	0,80

Эти величины, выраженные в логарифмических единицах и приведенные в последней графе таблицы, изменяются от 3,5 для уксусной кислоты до 0,8 для 2,6-динитрофенола. Это показывает, что различное влияние ацетона на силу кислот при переходе от смеси диоксана с водой (смешанный растворитель обладает химическими свойствами, близкими к воде, но диэлектрической проницаемостью ацетона) определяется прежде всего отличием в энергии сольватации (взаимодействия) анионов кислот с дипольными

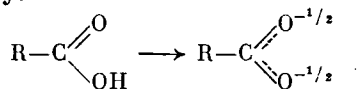
молекулами растворителя, так как катион у всех кислот один и тот же. В связи с ранее сказанным следует заметить, что член $\Delta \sum U_{\text{сол}}/2,3 RT$ учитывает также различие в энергии взаимодействия неполярных радикалов с этими двумя растворителями.

Однако, как показывает сопоставление этих величин для анионов фенола и анионов ароматических карбоновых кислот с одинаковыми радикалами, $\Delta U_{\text{сол}}$ не исчерпывается различием во взаимодействии растворителей с радикалами.

Таким образом, дифференцирующее действие ацетона и, вероятно, других дифференцирующих растворителей на силу кислот является результатом различия в энергии взаимодействия молекул и анионов (катион у всех кислот один и тот же) кислот разной природы с полярными молекулами растворителей и определяется химическими особенностями последних.

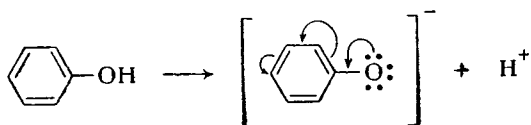
Сила электролитов и поляризуемость ионов

Энергии взаимодействия молекул растворителя с неполярным радикалом молекулы кислоты и иона, образованного из этой молекулы, близки между собой, а так как изменение силы кислот определяется величиной $(2 \lg \gamma_{\text{ионов}} - \lg \gamma_{\text{молекул}})$, то отличия в величине этой энергии для кислот не сказываются на изменении их относительной силы. Энергии взаимодействия растворителя с молекулами кислот разной природы определяются индивидуальными особенностями во взаимодействии полярной части молекул с дипольными молекулами растворителей. Влияние растворителя на изменение энергии ионов объясняется особенностями их структуры и отличиями энергии их взаимодействия с дипольными молекулами растворителей. Например, различие в энергии взаимодействия ионов карбоновых кислот и фенолов объясняется тем, что карбоновые кислоты при ионизации изменяют свою структуру:

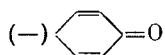


В анионе уксусной кислоты заряд распределяется между двумя кислородами карбоксильной группы.

Между структурой молекулы фенола и фенильным ионом соотношение таково:



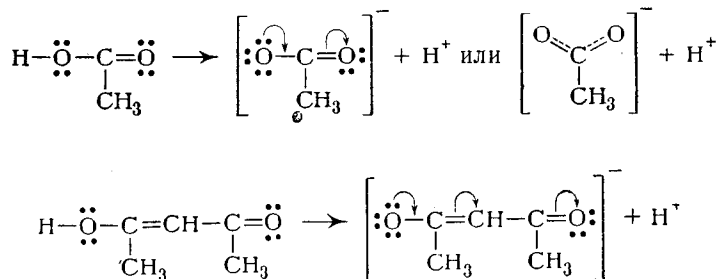
в ионе фенола происходит смещение заряда на бензольное кольцо, и структура фенолят-иона приближается к структуре хинона



Эти изменения структуры определяют изменения энергии взаимодействия растворителей с молекулами и ионами кислот разной природы.

В связи со сказанным сопоставим влияние растворителей на силу карбоновых кислот и кетоенолов.

Сравним строение молекул и анионов уксусной кислоты и ацетилацетона:



Строение кетоенолов и карбоновых кислот как в молекулярной, так и в ионной формах подобно. Различие состоит в том, что у кетоенолов гидроксильные и карбонильные группы разделены углеводородной цепью с конъюгированной связью; кетоенолы являются кислотами, несмотря на то что карбоксильной группы у них нет. Как у иона уксусной кислоты, так и у иона ацетилацетона отрицательный заряд может быть расположен у любого кислорода.

В действительности заряд поделен между обоими кислородами — он находится на всем ионе в целом. Чем больше расстояние между карбонильными группами, тем меньше локализован заряд. Так как у карбоновых кислот заряд более локализован, чем у кетоенолов, можно ожидать, что влияние растворителя на карбоновые кислоты будет большим, чем на кетоенолы, поскольку у этих ионов плотность электронного облака будет большей.

В связи с этим можно ожидать, что растворители будут дифференцировать силу карбоновых кислот и кетоенолов. На рис. 85 представлен график зависимости pK кислот в данном растворителе от pK в воде. Из рисунка видно, что карбоновые кислоты образуют одну прямую, кетоенолы — другую, кетонные формы кетоенолов — третью. Фенолы располагаются на кривой для енолов. Следовательно, дифференцирующее действие растворителей зависит в первую очередь от строения аниона кислоты — от характера распределения в нем заряда.

Соотношение в силе карбоновых кислот и енолов изменяется на 2 единицы pK , т. е. в 100 раз.

Из рисунка видно также различное влияние растворителя на енольную и кетонную формы кетоенолов. Так как анионы енольных и кетонных форм идентичны, дифференцирующее действие растворителей на их силу обязано различию в энергии взаимодействия их молекул с различными растворителями. Это различие составляет 0,8—1,0 единиц pK , т. е. сила кислот изменяется в 5—10 раз.

При переходе от воды к смеси диоксана с водой соотношение в силе карбоновых кислот и кетонных форм кетоенолов изменяется на 2,5—3 единицы pK , т. е. в 1000 раз. Так как строение енольных форм и карбоновых

кислот подобно — и те и другие имеют гидроксильную и карбонильную группы, можно предположить, что различие в энергии взаимодействия молекул карбоновых кислот и кетонов составляет ту же величину $-0,8$ рК. Тогда различие в энергии взаимодействия ионов карбоновых кислот и кетоенолов составит 2 единицы рК.

Таким образом, соотношение в силе кислот изменяется в 100 раз за счет различия в энергии взаимодействия анионов и только в 10 раз за счет различия в энергии взаимодействия молекул. Изменение соотношения в силе карбоновых кислот и фенолов составляет 3 единицы рК, из них изменение энергии ионов обуславливает изменение в 2—2,5 единицы рК, а различие в энергии взаимодействия молекул только 0,5—0,8.

Следовательно, влияние растворителей на силу кислоты зависит от распределения заряда на ее анионе — чем меньше локализован заряд, тем слабее влияние растворителя. Мерой локализации заряда в анионах, подобных по строению, является их поляризуемость. В свою очередь величина поляризуемости для элементарных ионов может быть количественно оценена величинами молекулярной рефракции свободных ионов, рассчитанных Фаянсом.

Можно ожидать, что чем меньше локализован заряд в анионе кислоты, т. е. чем больше рефракция анионов, тем сильнее кислота и тем в меньшей степени будет ослабляться ее сила при переходе к менее полярным растворителям с низкими диэлектрическими проницаемостями.

На рис. 86 сопоставлена сила галогеноводородных кислот в уксусной кислоте ($\epsilon = 6$), в пиридине ($\epsilon = 12,5$) и аммиаке ($\epsilon = 21$) с величиной рефракции свободных анионов. Из рис. 86 следует, что во всех трех растворителях сила кислот возрастает с увеличением рефракции ионов, причем тем больше, чем ниже диэлектрическая проницаемость растворителя. Наибольшее возрастание наблюдается в уксусной кислоте ($\epsilon = 6$).

Из рис. 86 также следует, что при переходе от растворителя к растворителю уменьшение силы кислот тем меньше, чем больше поляризуемость ионов. Такая зависимость силы электролита от поляризуемости анионов наблюдается не только для кислот, но и для солей. Величина рК галогенидов четвертичных оснований (Et_4N^+) в метилэтилкетоне, вторичных и третичных оснований в нитрометане ($\text{Et}_2\text{NH}_2^+\text{Et}_3\text{NH}^+$) линейно зависит от поляризуемости анионов и галогенов.

Хотя величина ионной рефракции, вероятно, не передает величину поляризуемости анионов органических кислот, тем не менее в ряду кислот

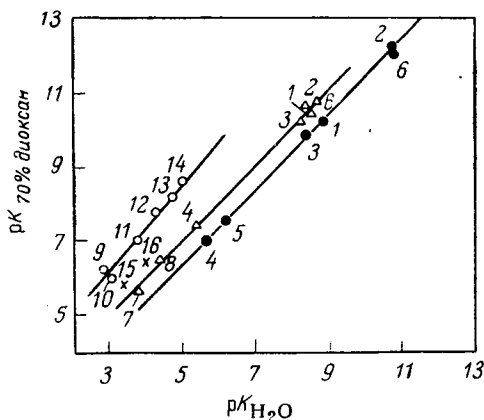


Рис. 85. Определение рК кислот в 70%-ном растворе диоксана по рК в воде:

- 1 — ацетилацетон; 2 — ацетоуксусный эфир; 3 — бензоилацетон; 4 — формилциклопентан; 5 — метилиндендиол; 6 — бензоилуксусный эфир; 7 — троповая кислота; 8 — аскорбиновая кислота; 9 — монохлоруксусная кислота; 10 — салициловая кислота; 11 — муравьиная кислота; 12 — бензойная кислота; 13 — уксусная кислота; 14 — масляная кислота; 15 — 2,6-динитрофенол; 16 — 2,4-динитрофенол.

одной природы изменение ионной рефракции однозначно характеризует изменение поляризуемости анионов.

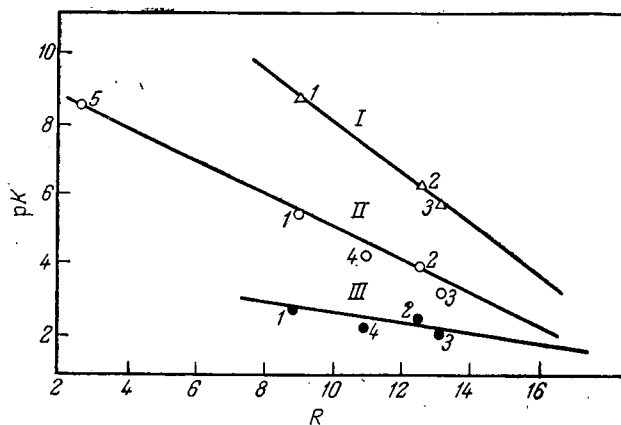


Рис. 86. Зависимость величины pK галогенводородных и других кислот в уксусной кислоте (I), пиридине (II) и аммиаке (III) от величины рефракции анионов:

1 — Cl^- ; 2 — Br^- ; 3 — SiO_4^{4-} ;
4 — NO_3^- ; 5 — F^- .

В соответствии с этим исследования показали, что pK уксусной кислоты и ее галогензамещенных линейно зависит от величин рефракции этих ионов.

Влияние ассоциации ионов на силу кислот

Растворитель с высокой основностью и высокой диэлектрической проницаемостью (например, гидразин) превращает любые, даже слабые, кислоты в истинные электролиты. Превращение кислот в истинные электролиты имеет место и в основных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (например, в пиридине). Об этом свидетельствует образование солей этими основаниями (например, аммиаком, пиридином, анилином) и кислотами и их полная ионизация в средах с высокой диэлектрической проницаемостью (например, в воде). Однако в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, в отличие от сред с высокой диэлектрической проницаемостью, $K_{асс}^{-1}$ не равна нулю. Это вызывает ослабление силы кислот. Сила кислот в этих растворителях будет определяться в значительной степени ассоциацией ионов.

В данном растворителе все кислоты имеют одинаковый катион — ион лиония; различие в ассоциации ионов кислот зависит от различия в свойствах и прежде всего в радиусах их анионов. В средах с низкой диэлектрической проницаемостью это приводит к дифференциации силы кислот, особенно в растворителях с малой способностью к сольватации.

Теоретически влияние растворителей в этом случае может быть оценено по уравнениям, выведенным для характеристики влияния растворителей на константы ассоциации солей [уравнения (VII,17) и (VII,21)], так как и в этом случае в растворе нет свободных молекул и продуктов присоединения, а присутствуют только ионные ассоциаты. Можно ожидать, что по порядку величин константы ассоциации кислот будут близки к константам ассоциации солей. В действительности константы кислот несколько ниже, чем солей с неорганическими катионами или солей четвертичных аммониевых оснований, но близки к константам солей моно-,

ди- и тризамещенных аммониевых оснований, содержащих водород, способный к образованию водородной связи. В пиридине ($\epsilon = 12,5$) величина pK тетраэтиламмонийпикрата равна 2,9, диэтиламмонийпикрата — 3,57, пиридинпикрата (раствора пикриновой кислоты в пиридине) — 3,65, т. е. того же порядка, что и диэтиламмонийпикрата. Это уменьшение pK происходит за счет образования водородной связи между ионами. Величины pK других сильных кислот в этом же растворителе невелики и сильно дифференцированы.

По порядку величин константы диссоциации сильных кислот близки к обратным константам ассоциации солей (см. табл. 27).

Очевидно, и дифференцирующее действие кислых растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью связано с возникающей в них ассоциацией ионов. О роли ассоциации в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью можно судить по поведению хлорной кислоты в уксусной. В уксусной кислоте константа превращения хлорной кислоты $K_{пр} = 1,0$, обычная константа $K_{ос} = 1,1 \cdot 10^{-5}$; константа диссоциации $K_d = 0,5 \cdot 10^{-5}$ и константа ассоциации того же порядка $K_{асс}^{-1} = 0,5 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, число молекул и ионных пар одинаково.

Исследования спектров поглощения азотной кислоты показали наличие в растворе не только молекул, но и ионных пар. В растворителе, содержащем 80% диоксана и 20% воды, степень диссоциации 0,05 н. HNO_3 , определенная оптическим методом, была равна 0,8, а методом электропроводности — 0,078. Соответственно, оптическая константа равна $0,9 \cdot 10^{-1}$, а константа заведомо более сильного электролита $N(n-Am)_4 NO_3$, определенная по электропроводности, т. е. общая константа, была равна только $2 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, азотная кислота в (80%-ном) диоксане находится преимущественно в виде ионных пар. Такие же соотношения наблюдаются в растворах пикриновой кислоты в смесях диоксана с водой.

Таким образом, диссоциация кислот подчиняется тем же закономерностям, что и диссоциация солей. Однако зависимость диссоциации кислот от свойств растворителя много сложнее. Важную роль играет сродство растворителей к протону и способность их образовывать продукты присоединения с молекулами кислот за счет водородных связей.

Выведенные уравнения для зависимости силы кислот и относительной силы кислот от свойств растворителей хорошо описывают экспериментально найденные закономерности. На основании выведенных уравнений изменение силы кислот под влиянием растворителей может быть подсчитано из независимых данных.

§ 67. Диссоциация оснований

Выше было выведено уравнение для константы диссоциации оснований (VII,14):

$$K_{осB} = (K_b a_M / K_{b(M-H)^-}) \exp \left[(\sum U_c - U_{мол}) / RT \right]$$

где K_b — константа собственной основности основания; $K_{b(M-H)^-}$ — константа собственной основности ионов лиата.

$$K_b = a_{BH^+} / a_B a_{H^+} \quad K_{b(M-H)^-} = a_M / a_{(M-H)^-} \cdot a_{H^+}$$

Константу основности можно выразить и через константу кислотности, обратную этой величине:

$$K_a = 1/K_b \text{ и } K_{aM} = 1/K_{b(M-H)^-}$$

где K_a — константа собственной кислотности катионной кислоты; K_{aM} — константа собственной кислотности молекулы растворителя.

После подстановки $\sum U_c = U_{c_{BH^+}} + U_{c_{(M-H)^-}} + U_{\text{мол}}$ уравнение (VII,14) примет вид:

$$K_{обв} = [K_b \gamma'_{BM_n} a_M / K_{b(M-H)^-} (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})] \times \\ \times \exp \left[(e^2 N_A / 2RT) \sum (1/r_{ii}) (1 - 1/\epsilon) + (\sum U_{\text{сол}} / RT) \right] \quad (\text{VII,31})$$

В ряде частных случаев уравнения упрощаются. В средах с высокой диэлектрической проницаемостью, не образующей прочных соединений с основанием, $K_{\text{нест}}^* > 1 > K_{\text{пр}}$ и

$$\gamma'_{BM_n} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) \longrightarrow \exp(-U_{KB} / RT)$$

В этом случае (см. с. 326)

$$K_{обв} = K_b a_M / K_{b(M-H)^-} \exp \left[(\sum U_c - U_{KB}) / RT \right] \quad (\text{VII,31a})$$

Из этого выражения следует, что константа диссоциации основания в первую очередь определяется отношением константы основности или кислотности $K_b / K_{b(M-H)^-} = K_{aM} / K_a$, т. е. различием в сродстве к протону молекул основания и ионов лиата. Кроме того, диссоциация основания зависит от энергии сольватации ионов BH^+ и $(M-H)^-$. Величина U_{KB} не зависит от растворителя.

В тех случаях, когда растворитель имеет высокую диэлектрическую проницаемость и значительную кислотность, легко образуются продукты присоединения недиссоциированного характера, которые затем в зависимости от силы основания диссоциируют в большей или меньшей степени. В этих средах ассоциация ионов не наступает и $K_{\text{асс}} \ll 1$, соответственно $K_{\text{нест}}^* \ll 1$, а $(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) \approx 1$. Тогда согласно уравнению (V,63) выражение для $K_{обв}$ примет вид:

$$K_{обв} = (K_b a_M K_{\text{нест}}^* / K_{b(M-H)^-}) \exp \left[(\sum U_c - U_{KB}) / RT \right] = K_d' \quad (\text{VII,31б})$$

Из уравнения (VII,31б) следует, что в этом случае обычная константа будет равна константе диссоциации продукта присоединения.

Величина $K_{\text{нест}}^*$ оснований играет ту же роль, что при диссоциации кислот. Величина $K_{\text{нест}}^*$ зависит от суммарной энергии образования водородной связи, а именно — энергии, выделяющейся при образовании собственно водородной связи, и энергии, затрачиваемой на деформацию (ослабление) связи протона с молекулой растворителя. В этом смысле образование водородной связи является начальной стадией диссоциации основания. Однако большей энергии присоединения соответствует малая величина $K_{\text{нест}}^*$, уменьшающая обычную константу диссоциации. Если при этом растворитель обладает низкой диэлектрической проницаемостью, заметную роль начинает играть ассоциация ионов, $K_{\text{пр}}$ увеличивается.

Пренебрегая $K_{\text{нест}}^*$ в члене $(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})$, получим после преобразования уравнения (VII,11) выражение

$$\begin{aligned} K_{\text{обВ}}^{-1} &= \left[K_{b(\text{М-Н})} - (1 + K_{\text{пр}}) / K_{b\gamma_{\text{ВМ}_n}'} a_{\text{М}} \right] \exp \left(- \sum U_c / RT \right) = \\ &= \left(K_{b(\text{М-Н})} / K_{b\gamma_{\text{ВМ}_n}'} a_{\text{М}} \right) \exp \left(- \sum U_c / RT \right) + \\ &+ \left(K_{b(\text{М-Н})} - K_{\text{пр}} / K_{b\gamma_{\text{ВМ}_n}'} a_{\text{М}} \right) \exp \left(- \sum U_c / RT \right) = (K_{\text{д}}')^{-1} + K_{\text{асс}} \quad (\text{VII,31в}) \end{aligned}$$

Из этого уравнения следует, что общая константа будет зависеть как от неполной диссоциации продукта присоединения, так и от возникающей ассоциации ионов. Первый член представляет обратную константу диссоциации продукта присоединения ВМ_n , а второй — $K_{\text{асс}}$. Если ассоциация ионов очень велика $K_{\text{пр}} \gg 1$, тогда действительно уравнение (VII,7), т. е.

$$K_{\text{обВ}} = K_{\text{д}}' / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) = K_{\text{д}}' / K_{\text{пр}} = K_{\text{асс}}^{-1}$$

В этом случае диссоциацию основания следует рассматривать по уравнениям, выведенным ранее для ассоциации солей [уравнения (VII,7) и (VII,21)].

Из уравнений (VII,11) и (VII,21) следует, что константа диссоциации основания зависит от диэлектрической проницаемости. Чем выше диэлектрическая проницаемость, тем больше величина $(1 - 1/\epsilon)$, тем больше $\sum U_c$ и тем значительнее константы диссоциации $K_{\text{об}}$. Снижение диэлектрической проницаемости приводит к уменьшению энергии ионов (уменьшение U_c) и к возникновению их ассоциации (увеличение $K_{\text{пр}}$). Оба эти обстоятельства снижают константу диссоциации основания. Наконец, константа диссоциации зависит от энергии ион-дипольного взаимодействия $U_{\text{сол}}$: чем выше эта энергия, тем константа диссоциации больше.

§ 68. Изменение силы оснований при переходе от растворителя к растворителю

Для того чтобы получить выражение для pK основания $pK_{\text{В}} = -\lg K_{\text{обВ}}$, прологарифмируем выражение (VII,11) и возьмем его с обратным знаком:

$$pK_{\text{В}} = -\lg K_b - \lg a_{\text{М}} + \lg K_{b(\text{М-Н})} - \sum U_c / 2,3RT + U_{\text{мол}} / 2,3RT \quad (\text{VII,32})$$

или в развернутой форме:

$$\begin{aligned} pK_{\text{В}} &= -\lg K_b - \lg \gamma_{\text{ВМ}_n}' - \lg a_{\text{М}} + \lg K_{b(\text{М-Н})} - \lg (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{М})} + \\ &+ (e^2 N_{\text{А}} / 4,6RT) \sum (1/r_n) (1/\epsilon_{\text{М}} - 1) - (\sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \quad (\text{VII,32a}) \end{aligned}$$

Как и в случае кислот, здесь нельзя определить абсолютных величин констант собственной основности или кислотности. Поэтому для оценки правильности полученных выражений следует рассматривать изменение констант при переходе от одного растворителя к другому. Для этого найдем

выражение для изменения pK основания при переходе от растворителя к растворителю.

Величина ΔpK основания представляет собой разность между выражениями для pK в среде M и в воде.

Для нахождения $\Delta pK_B = pK_{B(M)} - pK_{B(H_2O)}$ запишем уравнение (VII,32a) для воды и вычтем его из выражения для pK_B в среде M . Константа K_b в этих уравнениях не зависит от растворителя, при вычитании член K_b сократится:

$$\Delta pK_B = \lg(K_{b(M-H)} / K_{b(OH^-)}) - \lg(a_M / a_{H_2O}) - (\Delta \sum U_c / 2,3RT) + (\Delta U_{\text{мол}} / 2,3RT) \quad (\text{VII},33)$$

или в развернутом виде, принимая во внимание (V,64) и

$$\lg(\gamma_{0_{BM}} / \gamma'_{0_{B(H_2O)}}) \approx \lg(K_{\text{нест}(M)}^* / K_{\text{нест}(H_2O)}^*)$$

получим

$$\begin{aligned} \Delta pK_B = & \lg(K_{b(M-H)} / K_{b(OH^-)}) - \lg(a_M / a_{H_2O}) - \lg(K_{\text{нест}(M)}^* / K_{\text{нест}(H_2O)}^*) + \\ & + \lg[(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)}] + (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_i) \times \\ & \times (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \end{aligned} \quad (\text{VII},34)$$

где $\Delta \sum U_{\text{сол}} = \sum U_{\text{сол}(H_2O)} - \sum U_{\text{сол}(M)}$.

Величина $\lg(K_{b(M-H)} / K_{b(OH^-)})$ в уравнениях (VII,33) и (VII,34) может быть заменена логарифмом отношения констант кислотности растворителей:

$$\lg(K_{b(M-H)} / K_{b(OH^-)}) = \lg(K_{aH_2O} / K_{aM})$$

Уравнение (VII,34) аналогично уравнению (VII,29), которое было ранее выведено для кислот. Рассмотрение его показывает, что два первых и два последних члена представляют собой в сумме коэффициенты активности ионов, а остальные два члена — коэффициент активности недиссоциированных молекул оснований, отнесенных к воде в качестве стандартной среды. Это уравнение коротко можно записать в виде уравнения (VII,25)

$$\Delta pK_B = 2 \lg \gamma_{0_{\text{ионов}}} - \lg \gamma_{0_{\text{молекул}}}$$

в котором

$$\begin{aligned} 2 \lg \gamma_{0_{\text{ионов}}} = & \lg(K_{a(H_2O)} / K_{a(M)}) - \lg(a_M / a_{H_2O}) + (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_i) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O}) + \\ & + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \end{aligned}$$

а

$$\lg \gamma_{0_{\text{молекул}}} = \lg(K_{\text{нест}(M)}^* / K_{\text{нест}(H_2O)}^*) - \lg[(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)}]$$

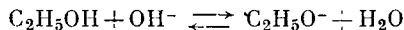
Отношение $\lg(K_{b(M-H)} / K_{b(OH^-)}) = \lg K'_{r(B)}$ представляет собой константу реакции обмена протонов между ионами лиата в вакууме $(M-H)^- + H_2O \rightleftharpoons M + OH^-$

$$K'_{r(B)} = a_M \cdot a_{OH^-} / a_{(M-H)^-} \cdot a_{H_2O} \quad (\text{VII},35)$$

Теперь можно записать выражение для ΔrK_B так:

$$\begin{aligned} \Delta rK_B = & \lg K'_r (в) - \lg (a_M/a_{(H_2O)}) + (e^2 N_A / 4,6 RT) \sum (1/r_{и}) (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + \\ & + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3 RT) + \lg (K_{\text{нест}}^* (H_2O) / K_{\text{нест}}^* (M)) + \\ & + \lg [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)}] \end{aligned} \quad (\text{VII},36)$$

Величину K'_r нельзя измерить в вакууме, а можно измерить таким же образом, как и константу K_r обмена между ионами лиония, в среде М. Например, для того чтобы измерить константу обмена K'_r между ионом гидроксила и этоксила



к раствору этилата натрия (или другого щелочного металла) добавляют воду и измеряют изменение свойств ионов.

Приближенно можно представить, что величина

$$\lg K'_r (в) - \lg (a_M/a_{H_2O}) \approx \lg K'_r - \lg (a_M^*/a_{H_2O}^*).$$

причем a_M представляет активность растворителя в среде М¹.

Тогда уравнение (VII,36) примет вид:

$$\begin{aligned} \Delta rK_B = & \lg K'_r - \lg (a_M^*/a_{H_2O}^*) + (e^2 N_A / 4,6 RT) \sum (1/r_{и}) (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + \\ & + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3 RT) - \lg (K_{\text{нест}}^* (M) / K_{\text{нест}}^* (H_2O)) + \\ & + \lg [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)}] \end{aligned} \quad (\text{VII},36a)$$

Введем теперь обозначения:

$$\lg K'_r - \lg (a_M^*/a_{H_2O}^*) = 2 \lg \gamma_{0\text{кис}}$$

$$(e^2 N_A / 4,6 RT) \sum (1/r_{и}) (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3 RT) = 2 \lg \gamma_{0\text{эл}}$$

Получим:

$$\Delta rK_B = 2 \lg \gamma_{0\text{кис}} + 2 \lg \gamma_{0\text{эл}} - \lg \gamma_{0\text{мол}} \quad (\text{VII},37)$$

Приближенно $-\lg K'_r = pK'_r$ можно оценить, исходя из константы обмена ионов лиония K_r и изменения ионного произведения среды. Сопоставление вычисленных значений ΔrK_B , $\lg \gamma_{0\text{кис}}$ и $\lg \gamma_{0\text{эл}}$ при переходе к метиловому, этиловому и бутиловому спиртам показывает, что в ряду растворителей одной природы различие между ΔrK_B и $2 \lg \gamma_0 = 2 \lg \gamma_{0\text{кис}} + \lg \gamma_{0\text{эл}}$ сравнительно невелико.

Сила оснований

Силу оснований принято характеризовать не с помощью констант диссоциации оснований, а с помощью так называемых кислотных констант, которые представляют собой отношение величин констант ионного произведения среды K_n^* к константам основания:

$$K_{\Lambda_{\text{осн}}} = K_n^* / K_{\text{осн}} \quad (\text{VII},38)$$

¹ Практически под величиной a_M^* и $a_{H_2O}^*$ понимают число молекул растворителя в 1000 г.

и выражать эту константу так же, как и у кислот, в величинах

$$pK_A = -\lg K_{A_{\text{осн}}} = -\lg (K_n^*/K_{\text{обВ}})$$

Следовательно

$$pK_A = -\lg K_n^* - (-\lg K_{\text{обВ}}) = pI - pK_B$$

Подставив в это выражение pK_B , получим:

$$pK_A = pK_n + \lg K_b + \lg a_M - \lg K_{b(M-H)} - (\sum U_c/2,3RT) - (\sum U_{\text{мол}}/2,3RT) \quad (\text{VII},39)$$

Изменение констант кислотности ΔpK_A с изменением растворителя равно

$$\Delta pK_A = \Delta pK_n - \Delta pK_B$$

Подставляя значение величины ΔpK_B из уравнения (VII,36), получим:

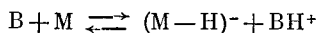
$$\begin{aligned} \Delta pK_A = & \Delta pK_n - \lg K_r' + \lg (a_M^*/a_{H_2O}^*) + \lg (K_{\text{нест}}^*(M)/K_{\text{нест}}^*(H_2O)) - \\ & - \lg [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)} / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(H_2O)}] - \\ & - (e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_i) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O}) - (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \end{aligned}$$

Из этого уравнения следует, что ΔpK_A определяется в значительной степени изменением показателя ионного произведения растворителя ΔpK_n . По существу, ΔpK_A определяется разностью в показателях ионного произведения и показателях констант диссоциации оснований. Изменение этих величин компенсирует друг друга, благодаря чему ΔpK_A для констант катионных кислот, как правило, невелика.

Для того чтобы сопоставить влияние растворителей на силу незаряженных и катионных кислот, выведем уравнение для зависимости констант диссоциации катионных кислот $K_{A_{\text{осн}}}$ от свойств растворителей и уравнение для характеристики изменения силы катионных кислот при переходе от растворителя к растворителю.

Для вывода уравнения, характеризующего $K_{A_{\text{осн}}}$, рассмотрим вновь реакцию обмена протона в вакууме и сопоставим ее с константой аутопротолиза — реакцией диссоциации растворителя в вакууме.

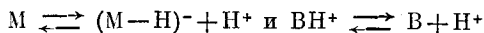
Выражение для константы обмена протона между основаниями в вакууме



будет иметь вид:

$$K_{д(в)_{\text{осн}}} = a_{(M-H)^-} \cdot a_{BH^+} / a_M \cdot a_B$$

Это равновесие было представлено в виде двух сопряженных равновесий:



константы которых могут быть выражены через константы кислотности

$$K_{aM} = a_{H^+} \cdot a_{(M-H)^-} / a_M \quad (\text{VII},40)$$

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_B / a_{BH^+} \quad (\text{VII},41)$$

или через величины, обратные им, — константы основности.

Константа двойного протолитического равновесия, как мы видели, выражается отношением этих констант:

$$K_{\text{д (в) осн}} = K_{\text{ам}} / K_{\text{а}} \quad (\text{VII}, 42)$$

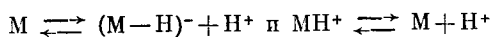
или

$$K_{\text{д (в) осн}} = K_{\text{б}} / K_{\text{б (М-Н)-}} \quad (\text{VII}, 43)$$

Константа аутопротолиза растворителя в вакууме по реакции $\text{М} + \text{М} \rightleftharpoons (\text{М}-\text{Н})^- + \text{МН}^+$ может быть выражена так:

$$K_{\text{н (в)}} = a_{\text{МН}^+} \cdot a_{(\text{М-Н})^-} / a_{\text{М}}^2 \quad (\text{VII}, 44)$$

Это равновесие можно представить также результатом двух сопряженных процессов:



константа первого процесса выразится уравнением (VII,40), а второго

$$K_{\text{аМН}^+} = a_{\text{Н}^+} \cdot a_{\text{М}} / a_{\text{МН}^+} \quad (\text{VII}, 45)$$

Константа $K_{\text{н (в)}}$ выразится через эти константы так:

$$K_{\text{н (в)}} = K_{\text{ам}} / K_{\text{аМН}^+} \quad (\text{VII}, 46)$$

Введем константу $K_{\text{н (в)}}^*$, равную ионному произведению в вакууме:

$$K_{\text{н (в)}}^* = a_{\text{МН}^+} \cdot a_{(\text{М-Н})^-} \quad (\text{VII}, 47)$$

откуда

$$K_{\text{н (в)}}^* / a_{\text{М}}^2 = K_{\text{ам}} / K_{\text{аМН}^+} \quad (\text{VII}, 48)$$

Константа $K_{\text{н}}^*$ ионного произведения вещества М в жидком состоянии выразится так:

$$K_{\text{н}}^* = a_{\text{МН}^+}^* \cdot a_{(\text{М-Н})^-}^* \quad (\text{VII}, 49)$$

Изменение свободной энергии реакции аутопротолиза между молекулами растворителя в вакууме и в жидкости отличается на величину химической энергии сольватации ионов лиония МН^+ и ионов лиата $(\text{М}-\text{Н})^-$:

$$RT \ln K_{\text{н}}^* = RT \ln K_{\text{н (в)}}^* + U_{\text{сМН}^+} + U_{\text{с(М-Н)-}} \quad (\text{VII}, 50)$$

Следовательно, между константами $K_{\text{н (в)}}^*$ и $K_{\text{н}}^*$ имеет место соотношение

$$\begin{aligned} K_{\text{н}}^* &= K_{\text{н (в)}}^* \exp [(U_{\text{сМН}^+} + U_{\text{с(М-Н)-}}) / RT] = \\ &= (K_{\text{ам}} / K_{\text{аМН}^+}) a_{\text{М}}^2 \exp [(U_{\text{сМН}^+} + U_{\text{с(М-Н)-}}) / RT] \end{aligned} \quad (\text{VII}, 51)$$

Перейдем к решению вопроса о величине $K_{\text{А осн}}$. Согласно (VII,38)

$$K_{\text{А осн}} = K / K_{\text{обВ}}$$

Для этого подставим в уравнение (VII,38) выражение K_i^* из уравнения (VII,51) и выражение для $K_{обБ}$ из уравнения (VII,11). Тогда получим:

$$\begin{aligned} K_{A_{осн}} &= \frac{(K_{aM}/K_{aMH+}) a_M^2 \exp [(U_{сМН+} + U_{с(М-Н)-})/RT]}{(K_{aM} a_M / K_a) \exp [(U_{сВН+} + U_{с(М-Н)-} - U_{мол})/RT]} = \\ &= (K_a a_M / K_{aMH+}) \exp [(U_{сМН+} - U_{сВН+} + U_{мол})/RT] = \\ &= (K_{bM} a_M / K_p) \exp [(U_{сМН+} - U_{сВН+} + U_{мол})/RT] \end{aligned} \quad (VII,52)$$

Из этого уравнения следует, что константа $K_{A_{осн}}$ мало зависит от химической энергии сольватации ионов, в уравнение входит не сумма, а разность химических энергий сольватации двух одинаково заряженных катионов, полученных в результате присоединения протона к двум нейтральным молекулам. Если принять, что $U_{сМН+} = U_{сВН+}$, уравнению (VII,52) можно придать вид:

$$K_{A_{осн}} = (K_a a_M / K_{aMH+}) \exp (U_{мол}/RT) \quad (VII,53)$$

Это уравнение отличается от соответствующего бренстедовского уравнения для катионных кислот учетом энергии взаимодействия молекул оснований с растворителем.

Если в уравнение (VII,52) подставить значение U_c и $U_{мол}$, то получим уравнение

$$K_{A_{осн}} = [K_a a_M (1 + K_{нест}^* + K_{пр}) / K_{aMH+} \cdot \gamma'_{0_{ВМ_n}}] \times$$

$$\times \exp \{ (z^2 N_A / 2RT) (1/r_{МН+} - 1/r_{ВН+}) (1 - 1/\epsilon) + [(U_{солМН+} - U_{солВН+})/RT] \} \quad (VII,54)$$

соответственно выражение для pK_A примет вид:

$$pK_{A_{осн}} = \lg K_{aMH+} - \lg K_a - \lg a_M - [(U_{сМН+} - U_{сВН+})/2,3RT] - (U_{мол}/2,3RT) \quad (VII,55)$$

или более подробно:

$$\begin{aligned} pK_{A_{осн}} &= \lg K_{aMH+} - \lg K_a - \lg a_M - \lg (1 + K_{нест}^* + K_{пр}) + \\ &+ \lg \gamma'_{0_{ВМ_n}} - (e^2 N_A / 4,6RT) \cdot (1/r_{МН+} - 1/r_{ВН+}) (1 - 1/\epsilon_M) - \\ &- [(U_{солМН+} - U_{солВН+})/2,3RT] \end{aligned} \quad (VII,56)$$

Из этих уравнений наглядно следует, что сила катионных кислот будет в меньшей степени зависеть от диэлектрической проницаемости, чем от энергии сольватации ионов и молекул, так как в это уравнение входит не сумма, а разность членов, зависящих от $1/\epsilon$.

Изменение силы оснований с растворителем

Согласно уравнению (VII,55), изменение силы катионных кислот $\Delta pK_A = pK_{A(М)} - pK_{A(H_2O)}$ выразится так:

$$\begin{aligned} \Delta pK_A &= \lg (K_{aMH+} / K_{aH_2O+}) - \lg (a_M / a_{H_2O}) + (\Delta U_{сМН+} / 2,3RT) - \\ &- (\Delta U_{сВН+} / 2,3RT) + (\Delta U_{мол} / 2,3RT) \end{aligned} \quad (VII,57)$$

где

$$\Delta U_{\text{сМН}^+} = (U_{\text{с(Н}_2\text{О)}} - U_{\text{с(М)}})_{\text{МН}^+}$$

$$\Delta U_{\text{сВН}^+} = (U_{\text{с(Н}_2\text{О)}} - U_{\text{с(М)}})_{\text{ВН}^+}$$

$$\Delta U_{\text{мол}} = U_{\text{мол(Н}_2\text{О)}} - U_{\text{мол(М)}}$$

Если принять, что члены, представляющие разность энергий взаимодействия двух катионов ВН^+ и МН^+ с водой и растворителем, равны нулю и заменить отношение $K_{\text{аМН}^+}/K_{\text{аН}_2\text{О}^+}$ на $K_r(\text{в})$, получим выражение:

$$\Delta pK_A = \lg K_r(\text{в}) - \lg(a_{\text{М}}/a_{\text{Н}_2\text{О}}) + [(U_{\text{мол(Н}_2\text{О)}} - U_{\text{мол(М)}})/2,3RT] \quad (\text{VII},58)$$

Как было показано раньше

$$\lg K_r(\text{в}) - \lg(a_{\text{М}}/a_{\text{Н}_2\text{О}}) \approx \lg K_r - \lg(a_{\text{М}}^*/a_{\text{Н}_2\text{О}}^*) = 2\lg \gamma_{0\text{осн}}$$

откуда

$$\Delta pK_A = \lg K_r - \lg(a_{\text{М}}^*/a_{\text{Н}_2\text{О}}^*) + [(U_{\text{мол(Н}_2\text{О)}} - U_{\text{мол(М)}})/2,3RT] \quad (\text{VII},58a)$$

Принимая во внимание, что $(U_{\text{мол(Н}_2\text{О)}} - U_{\text{мол(М)}})/2,3RT = \lg \gamma_{0\text{молекул}}$, уравнение для pK_A можно выразить так:

$$\Delta pK_A = 2\lg \gamma_{0\text{ионов}} + \lg \gamma_{0\text{молекул}} \quad (\text{VII},59)$$

Из этого уравнения следует, что изменение силы катионных кислот в первую очередь определяется изменением основности растворителя, так как $\lg \gamma_{0\text{молекул}}$ имеет обычно отрицательное значение. При большом различии в основности растворителей, например при переходе от воды к уксусной кислоте или к аммиаку, сила катионных кислот изменяется значительно. Малое изменение их силы можно ожидать только при переходе от растворителя к растворителю с близкой основностью.

Уравнение (VII,59) показывает, что ΔpK_A не зависит явно от диэлектрической проницаемости растворителя, хотя уже величина $\lg \gamma_{0\text{молекул}}$ включает константу $K_{\text{пр}}$, зависящую от ассоциации ионов.

Учитывая, что $\Delta U_{\text{сМН}^+}/2,3RT = \lg \gamma_{0\text{МН}^+}$, а $\Delta U_{\text{сВН}^+}/2,3RT = \lg \gamma_{0\text{ВН}^+}$, полное уравнение для ΔpK_A можно выразить через $\lg \gamma_0$ так:

$$\Delta pK_A = 2\lg \gamma_{0\text{осн}} + (\lg \gamma_{0\text{МН}^+} - \lg \gamma_{0\text{ВН}^+}) + \lg \gamma_{0\text{молекул}} \quad (\text{VII},60)$$

Величины $\lg \gamma_0$ ионов ВН^+ и МН^+ зависят от диэлектрической проницаемости растворителей. Но так как в уравнение входит разность $\lg \gamma_0$, то ΔpK_A не сильно зависит от диэлектрической проницаемости.

В гл. VI уже отмечалось, что с изменением растворителя мало изменяется не только отношение $K_{\text{и}}^*/K_{\text{обВ}}$, но и отношение ионного произведения среды к константе незаряженных кислот, т. е. отношение

$$K_{\text{и}}^*/K_{\text{обВ}} = K_T \quad (\text{VII},61)$$

Рассмотрим зависимость этого отношения от свойств среды. Для этого в выражение (VII,61) подставим выражение для $K_{\text{и}}^*$ из уравнения (VII,51) и выражение для $K_{\text{обВ}}$ из уравнения (VII,10), представив его так:

$$K_{\text{обВ}} = (K_{\text{аМ}}/K_{\text{аМН}^+}) \exp [(U_{\text{сМ}^{++}} + U_{\text{сА}^-} - U_{\text{мол}})/RT]$$

После подстановки получим выражение

$$K_T = (K_{a_M} a_M / K_a) \exp \{ (U_{c(M-H)} - U_{cA-} + U_{\text{мол}}) / RT \} \quad (\text{VII}, 62)$$

Из этого уравнения следует, что отношение ионного произведения среды к константе незаряженной кислоты зависит не от сумм энергий сольватации ионов, а от их разности, но в отличие от оснований — от разности энергий двух анионов, а не катионов. Если эти энергии близки ($U_{c(M-H)} \approx U_{cA-}$), уравнение упрощается:

$$K_T = (K_{a_M} a_M / K_a) \exp (-U_{\text{мол}} / RT) \quad (\text{VII}, 62a)$$

Изменение этих констант с растворителем, выраженное в pK , имеет вид:

$$\Delta pK_T = pK_{(M)} - pK_{(H_2O)} = \lg (K_{a(H_2O)} / K_{a(M)}) + \lg (a_{H_2O} / a_M) + (U_{\text{мол}}(H_2O) - U_{\text{мол}}(M)) / 2,3 RT \quad (\text{VII}, 63)$$

так как

$$\lg (K_{a(H_2O)} / K_{a(M)}) - \lg (a_M / a_{H_2O}) \approx \lg K'_r - \lg (a_M^* / a_{H_2O}^*) = \lg \gamma_{0\text{кис}}$$

а

$$(U_{\text{мол}}(H_2O) - U_{\text{мол}}(M)) / 2,3 RT = \lg \gamma_{0\text{молекул}}$$

получим выражение

$$\Delta pK_T = 2 \lg \gamma_{0\text{кис}} + \lg \gamma_{0\text{молекул}} \quad (\text{VII}, 64)$$

показывающее, что изменение pK_T определяется в первую очередь изменением кислотности растворителей и различием в энергии взаимодействия молекул кислот с растворителем.

Дифференцирующее действие растворителей на силу оснований

В уравнении (VII,60) величина $2 \lg \gamma_{0\text{осн}}$ одинакова для всех кислот и зависит только от выбранной пары растворителей; величина $\lg \gamma_{0\text{МН}}$ также идентична для всех кислот; следовательно, различие во влиянии растворителя на силу катионных кислот (дифференцирующее действие) может проявиться в связи с различием в энергии взаимодействия ионов BH^+ и молекул B с растворителем.

Для выяснения дифференцирующего действия растворителей рассмотрим относительную константу двух оснований, выразив ее в $pK_{\text{отн}} = -\lg (K_{\text{об}B_2} / K_{\text{об}B_1}) = pK_{B_2} - pK_{B_1}$. Подставив значения pK_{B_1} и pK_{B_2} , получим выражение

$$pK_{\text{отн}} = \lg (K_{b_1} / K_{b_2}) + [(U_{cB_1H^+} - U_{cB_2H^+}) / 2,3 RT] - [(U_{\text{мол}_1} - U_{\text{мол}_2}) / 2,3 RT] \quad (\text{VII}, 65)$$

В этом уравнении

$$U_{cB_1H^+} - U_{cB_2H^+} = (ze^2/2) (1 - 1/\epsilon) \cdot (1/r_1 - 1/r_2) + U_{\text{сол}_1} - U_{\text{сол}_2}$$

$$U_{\text{мол}_1} - U_{\text{мол}_2} = \ln (\gamma'_{0B_2M_n} / \gamma'_{0B_1M_n}) + \ln [(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_1 / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_2]$$

Величины, характеризующие свойства растворителя $-a_M$ и $K_{b(M-H)}$, при этом сокращаются.

Из этих уравнений следует, что изменение соотношения в силе катионных кислот под влиянием растворителей можно ожидать в связи с различием в энергии взаимодействия недиссоциированных молекул основания

с растворителем и в связи с различием в энергии взаимодействия дипольных молекул растворителя с ионами основания.

Соответственно $\Delta rK_{\text{отн}} = rK_{\text{отн(М)}} - rK_{\text{отн(Н}_2\text{О)}}$ определяется выражением:

$$\Delta rK_{\text{отн}} = (\Delta U_{\text{св}_1\text{Н}^+} - \Delta U_{\text{св}_2\text{Н}^+} - \Delta U_{\text{мол}_1} + \Delta U_{\text{мол}_2}) / RT \quad (\text{VII}, 66)$$

где

$$\Delta U_{\text{св}_1\text{Н}^+} / 2,3RT = (U_{\text{св}_1\text{Н}^+\text{М}} - U_{\text{св}_1\text{Н}^+\text{Н}_2\text{О}}) / 2,3RT = -\lg \gamma_{0\text{св}_1\text{Н}^+}$$

соответственно

$$\Delta U_{\text{св}_2\text{Н}^+} / 2,3RT = -\lg \gamma_{0\text{св}_2\text{Н}^+}$$

$$\Delta U_{\text{мол}_1} / 2,3RT = -\lg \gamma_{0\text{Б}_1} \quad \Delta U_{\text{мол}_2} / 2,3RT = -\lg \gamma_{0\text{Б}_2}$$

откуда

$$\Delta rK_{\text{отн}} = (\lg \gamma_{0\text{св}_2\text{Н}^+} - \lg \gamma_{0\text{св}_1\text{Н}^+}) - (\lg \gamma_{0\text{Б}_2} - \lg \gamma_{0\text{Б}_1}) \quad (\text{VII}, 67)$$

Первый член этого уравнения показывает изменение коэффициентов активности и, следовательно, энергии катионов двух оснований при переходе от растворителя к растворителю, а второй член — изменение энергии молекул при переходе от одного растворителя к другому. Таким образом растворители дифференцируют силу катионных кислот так же, как и незаряженных кислот.

Из уравнений (VII,59)—(VII,63) следует, что, в отличие от предположения Гаммета, сила катионных кислот изменяется в различной степени при переходе от одного растворителя к другому. Главным типом дифференцирующего действия является изменение относительной силы основания при переходе от растворителя одной химической природы к растворителю другой химической природы. Это дифференцирующее действие зависит от различия в способности основания образовывать водородные связи с молекулами растворителя и от различия в энергии сольватации ионов.

Основания, способные к образованию водородной связи в качестве доноров протона (содержащие водород) и не способные к их образованию (не содержащие водорода), по-разному взаимодействуют с растворителями и это взаимодействие сопровождается различным выделением энергии. Энергия сольватации ионов основания зависит от их химической природы. Можно ожидать большого различия во влиянии растворителя на алифатические и ароматические основания, которое будет следствием различного распределения заряда в катионе.

Если молекула, из которой образовался катион, представляет собой систему с легко подвижными двойными связями, то делокализация заряда будет значительной, и влияние растворителя в этом случае будет отличным от влияния на катионы, у которых заряд локализован. Например, ацетон дифференцирует не только силу кислот, но и силу оснований, особенно если они относятся к различной степени замещенным аммониевым основаниям. Исследования алифатических и ароматических оснований, пиридиновых и хинолиновых оснований в ацетоне и его смесях с водой показывают, что на графике зависимости rK в ацетоне от rK в воде (рис. 87) каждой группе оснований соответствует своя прямая и что влияние растворителя тем меньше, чем больше катион, чем подвижнее его структура, чем в большей степени делокализован заряд в катионе. То же наблюдается, хотя и менее ярко, при переходе к этиловому спирту.

Однако этим не исчерпывается дифференцирующее действие растворителей на силу основания. Как и по отношению к кислотам, здесь обнаруживается несколько типов такого действия.

В кислых и амфотерных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью многие основания полностью превращены в лиат-соли, т. е. полностью диссоциированы, благодаря чему они становятся одинаково сильными основаниями, их сила нивелируется (см. табл. 24). В этом

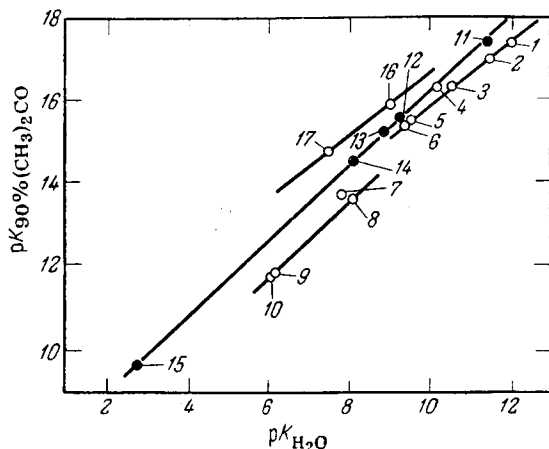


Рис. 87. Определение pK оснований в 90%-ном ацетоне по pK в воде:

1 — *o*-нитроанилин; 2 — *m*-нитроанилин; 3 — *m*-хлоранилин; 4 — *n*-броманилин; 5 — анилин; 6 — *m*-метиланилин; 7 — наркотин; 8 — папаверин; 9 — морфин; 10 — кодеин; 11 — α -бромпиридин; 12 — хинолин; 13 — пиридин; 14 — α -никотин; 15 — пиридин; 16 — диметиланилин; 17 — диэтиланилин.

случае и константа ассоциации $K_{асс}$ равна нулю. При переходе к основным растворителям, у которых $\lg K_{ам}$ много меньше суммы остальных членов в уравнении (VII,32), логарифм константы основания уже меньше нуля. В зависимости от того, какова основность (или кислотность) основания, pK_B приобретает различные значения. Ранее одинаковые в своей силе основания теперь приобретают индивидуальные свойства. Сила оснований в этих растворителях не только ослабляется, но и дифференцируется.

Если в кислых растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, например в муравьиной кислоте (см. табл. 24), происходит выравнивание силы оснований, в кислых растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью происходит ослабление и некоторая дифференциация силы оснований.

В муравьиной кислоте ($\epsilon = 57$) большинство оснований становится одинаково сильными, полностью диссоциированными. В уксусной кислоте ($\epsilon = 6$) большинство оснований превращается в свою ионную форму; но благодаря низкой диэлектрической проницаемости в ней происходит заметная ассоциация ионов. В результате основания имеют меньшую силу.

В зависимости от радиуса катиона основания ассоциация происходит в различной степени; при близких ионных радиусах основания становятся одинаково сильными, но не полностью диссоциированными. При заметном различии в ионных радиусах при низкой диэлектрической проницаемости растворителя происходит дифференцирование силы оснований за счет различия в ассоциации. Это третий возможный тип дифференцирующего действия.

Конечно, ассоциация в таких случаях может происходить не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет водородной связи с образованием продуктов взаимодействия неионного характера.

Эти же продукты могут образоваться и путем прямого присоединения основания к молекулам растворителя. На образование продуктов присоединения неионного характера указывает исследование спектров комбинационного рассеяния растворов анилина и *о*-нитроанилина в муравьиной и уксусной кислотах. Исследования показали, что в этих растворителях почти не проявляются изменения в частотах, которые происходят при превращении основания в ионную форму.

Согласно теории Бренстеда, различие во влиянии растворителя на силу незаряженных и катионных кислот определяется $2\lg \gamma_{\text{оэл}}$. В действительности это различие больше. Для того чтобы выяснить этот вопрос, сравним ΔpK для незаряженных и катионных кислот, разложив $\sum \lg \gamma_{\text{ионов}}$ на $\lg \gamma_0$ отдельных ионов.

Коротко эти выражения можно записать так:

$$\Delta pK = 2\lg \gamma_{\text{оосн}} + \lg \gamma_{\text{оМН}^+} + \lg \gamma_{\text{оА}^+} - \lg \gamma_{\text{оМолНА}} = \text{const } (0)$$

$$\Delta pK_A = 2\lg \gamma_{\text{оосн}} + \lg \gamma_{\text{оМН}^+} + \lg \gamma_{\text{оМолВ}} - \lg \gamma_{\text{оВН}^+} = \text{const } (+1)$$

откуда

$$\begin{aligned} \text{const } (0) - \text{const } (+1) &= \lg \gamma_{\text{оА}^+} - \lg \gamma_{\text{оВН}^+} - (\lg \gamma_{\text{оМолНА}} + \lg \gamma_{\text{оМолВ}}) \approx \\ &\approx 2\lg \gamma_{\text{оэл}} - 2\lg \gamma_{\text{молекул}} \end{aligned} \quad (\text{VII}, 68)$$

Из этого уравнения следует, что, в отличие от уравнения Бренстеда, разность в константах, определяющая положение двух прямых — pK незаряженных и pK катионных кислот, зависит не только от величин $2\lg \gamma_{\text{оэл}}$ аниона и катиона, но и от величины $\lg \gamma_0$ недиссоциированных молекул кислот и оснований.

При переходе от воды к неводному растворителю величина электростатического взаимодействия ионов с растворителем уменьшается, а энергия ионов увеличивается. Наоборот, энергия сольватации молекул НА и В с переходом от воды к неводному растворителю увеличивается, а энергия (изобарный потенциал) молекул уменьшается; а так как различие в константах определяется разностью $2\lg \gamma_{\text{оэл}} - \sum \lg \gamma_{\text{омолекул}}$, то величина Δconst , значительно больше, чем это следует из теории Бренстеда. Нужно, однако, иметь в виду, что в действительности влияние растворителей на силу оснований не так уже сильно отличается от влияния на незаряженные кислоты,

Таблица 35. Константы диссоциации оснований

Основания	pK_A	pK_B	pK_A	pK_B	pK_A	pK_B	pK_A	pK_B
	в H_2O		в CH_3OH		в C_2H_5OH		в C_4H_9OH	
Анилин	4,62	9,38	6,00	0,87	5,7	13,4	3,75	15,88
<i>о</i> -Метиланилин	4,39	9,61	5,90	10,97	5,6	12,5	—	—
<i>м</i> -Метиланилин	4,68	9,37	6,20	10,67	5,9	13,2	—	—
<i>п</i> -Метиланилин	5,12	8,88	6,60	4,27	6,24	12,83	—	—
Пиридин	5,21	8,81	5,55	11,23	4,27	14,83	—	—
Этиламин	10,75	3,25	—	—	11,99	7,11	11,49	9,0

хотя, как правило, оно несколько меньше и составляет, например, для метилового спирта около 1,5 вместо 4 единиц pK для незаряженных кислот, для этилового 4 вместо 5,5 и для бутилового от 5 до 6 — так же, как и для карбоновых кислот (табл. 35).

Таким образом, теоретические выводы и экспериментальные данные показывают, что влияние растворителя на силу кислот и оснований одно-типно и подчиняется одним и тем же закономерностям.

§ 69. Влияние растворителей на силу анионных кислот

Рассмотрим влияние растворителей на силу отрицательно заряженных — анионных кислот. Экспериментальные данные говорят о том, что соотношение первой и второй констант диссоциации двухосновных кислот под влиянием растворителей изменяется мало.

Из общего выражения Бренстеда было выведено выражение для различия в силе анионных кислот в двух растворителях:

$$K_{(M)} - pK_{(H_2O)} = \lg K_{a_{MH^+}} - \lg K_{a_{H_2O^+}} + 2(e^2 N_A / 4,6RT) \sum (1/r_n) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O}) + \lg (a_{H_2O}^* / a_M^*) = \text{const} (-1)$$

которое отличается от выражения для незаряженных кислот величиной члена, зависящего от диэлектрической проницаемости. В последнем выражении он в 2 раза больше. Различие между $\text{const} (-1)$ для анионных кислот и $\text{const} (0)$ для незаряженных кислот, согласно теории Бренстеда, определяется членом, зависящим от диэлектрической проницаемости:

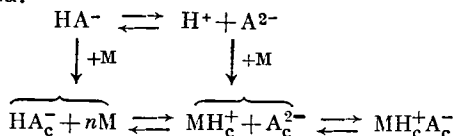
$$\text{const} (0) - \text{const} (-1) = (e^2 N_A / 4,6RT) \cdot \sum (1/r_n) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{H_2O})$$

Если принять во внимание члены, учитывающие зависимость энергии от сольватации ионов дипольными молекулами растворителя, то $\Delta \text{const} = 2 \lg \gamma_{0_{эл}}$.

Таким образом, можно ожидать, что изменение соотношения в силе первой и второй константы диссоциации двухосновных кислот по порядку величины будет равно $2 \lg \gamma_{0_{эл}}$, т. е. в первом приближении для метилового спирта — 1,44, для этилового — 1,86 и бутилового — 2,06 единицы pK .

Действительно, в ряде случаев изменение соотношения первой и второй констант имеет этот порядок, но в большинстве случаев Δconst меньше, чем $2 \lg \gamma_{0_{эл}}$. Это может быть объяснено тем, что изменение энергии ионов определяется не только изменением диэлектрических свойств растворителей, но и изменением в энергии сольватации ионов молекулами растворителей. Эти различия могут быть особенно велики для одно- и двухвалентных ионов.

Рассмотрим влияние растворителя на силу анионных кислот с помощью приведенного ниже цикла:



Из цикла следует, что константы диссоциации кислоты HA^- на ионы MH_c^+ и A_c^{2-} определяются уравнением

$$K'_{\text{дHA}^-} = (K_{\text{аHA}^-} \cdot a_{\text{M}} / K_{\text{аMH}^+}) \exp [(U_{\text{сMH}^+} + U_{\text{сA}_c^{2-}} - U_{\text{сHA}^-}) / RT] \quad (\text{VII},69)$$

где $K_{\text{аHA}^-}$ — константа собственной кислотности анионной кислоты HA^- .

В соответствии с установленным ранее

$$U_{\text{сMH}^+} = (e^2 N_{\text{A}} / 2r_{\text{MH}^+}) (1 - 1/\epsilon) + U_{\text{солMH}^+}$$

$$U_{\text{сHA}^-} = (e^2 N_{\text{A}} / 2r_{\text{HA}^-}) (1 - 1/\epsilon) + U_{\text{солHA}^-}$$

$$U_{\text{сA}_c^{2-}} = (4e^2 N_{\text{A}} / 2r_{\text{A}_c^{2-}}) (-1/\epsilon) + U_{\text{солA}_c^{2-}}$$

Подставляя эти величины в уравнение (VII,69), получим:

$$\begin{aligned}
 K'_{\text{дHA}^-} &= (K_{\text{аHA}^-} a_{\text{M}} / K_{\text{аMH}^+}) \exp [(e^2 N_{\text{A}} / 2RT) \times \\
 &\times (1/r_{\text{MH}^+} - 1/r_{\text{HA}^-} + 4/r_{\text{A}_c^{2-}}) (1 - 1/\epsilon) + (\sum U_{\text{сол}} / RT)] \quad (\text{VII},70)
 \end{aligned}$$

где $\sum U_{\text{сол}} = U_{\text{солMH}^+} + U_{\text{солA}_c^{2-}} - U_{\text{солHA}^-}$.

В логарифмической форме, если принять, что $r_{\text{HA}^-} = r_{\text{MH}^+}$, уравнение примет вид:

$$\begin{aligned}
 \lg K'_{\text{д}} &= \lg (K_{\text{аHA}^-} / K_{\text{аM}}) + \lg a_{\text{M}} + (4e^2 N_{\text{A}} / 4,6RT r_{\text{A}_c^{2-}}) (1 - 1/\epsilon) + \\
 &+ (\sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \quad (\text{VII},70a)
 \end{aligned}$$

Из этого уравнения следует, что сила анионных кислот, как и всех остальных типов кислот, зависит от отношения констант кислотности диссоциирующей анионной кислоты и растворителя. Для анионных кислот зависимость от диэлектрической проницаемости выражена сильнее, чем у незаряженных кислот; множитель при борновском члене для анионных кислот равен 4, а не 2; $\sum U_{\text{сол}}$ равна разности между суммой энергии сольватации двухвалентного аниона и иона лиония и энергией сольватации одновалентного иона.

Из уравнения (VII,69) следует, что сила анионных кислот несколько иначе зависит от свойств растворителя, чем сила незаряженных кислот. Для сравнения зависимости силы анионных кислот от свойств растворителя с такой же зависимостью силы незаряженных кислот найдем выражение для их относительной силы $\lg (K_{\text{н,А}} / K_{\text{нА}^-})$. Для этого запишем величину $\lg K'_{\text{д}}$ — первой константы диссоциации двухосновной кислоты:

$$\begin{aligned}
 \lg K'_{\text{дH}_2\text{A}} &= \lg K_{\text{аH}_2\text{A}} + \lg a_{\text{M}} - \lg K_{\text{аMH}^+} + (U_{\text{сMH}^+} / 2,3RT) + (U_{\text{сHA}^-} / 2,3RT) - \\
 &- (U_{\text{мол}} / 2,3RT)
 \end{aligned}$$

и вычтем из этого выражения величину $\lg K'_{\text{дНА}^-}$ — анионной кислоты:

$$\lg K'_{\text{дНА}^-} = \lg K_{\text{аНА}^-} + \lg a_{\text{М}} - \lg K_{\text{аМН}^+} + (U_{\text{сМН}^+}/2,3RT) + (U_{\text{сА}^{2-}}/2,3RT) + \\ + (U_{\text{сНА}^-}/2,3RT)$$

тогда получим:

$$\lg (K'_{\text{дН}^+_{2\text{А}}}/K'_{\text{дНА}^-}) = \lg (K_{\text{аН}^+_{2\text{А}}}/K_{\text{аНА}^-}) + (2U_{\text{сНА}^-}/2,3RT) - \\ - (U_{\text{сА}^{2-}}/2,3RT) - (U_{\text{мол}}/2,3RT) \quad (\text{VII},71)$$

Подставляя значение $U_{\text{сНА}^-}$ и $U_{\text{сА}^{2-}}$ и учитывая, что $r_{\text{НА}^-} = r_{\text{А}^{2-}}$, получим:

$$\lg (K'_{\text{дН}^+_{2\text{А}}}/K'_{\text{дНА}^-}) = \lg (K_{\text{аН}^+_{2\text{А}}}/K_{\text{аНА}^-}) - (e^2 N_{\text{А}}/2,3RT r_{\text{А}^{2-}} (1 - 1/\epsilon) + \\ + [(2U_{\text{солНА}^-} - U_{\text{солА}^{2-}})/2,3RT] - (U_{\text{мол}}/2,3RT) \quad (\text{VII},71\text{а})$$

Величина относительной константы зависит от взаимодействия между протоном во второй кислотной группе и появившимся отрицательным зарядом. По Вейстгеймеру и Кирквуду

$$\lg (K_{\text{аН}^+_{2\text{А}}}/K_{\text{аНА}^-}) = e^2 \sigma N_{\text{А}}/2,3RT \epsilon_E \rho \quad (\text{VII},72)$$

где σ — фактор вероятности, равный 4; ρ — расстояние между вторым протоном и «отрицательным зарядом»; ϵ_E — эффективная диэлектрическая проницаемость, определяемая диэлектрической проницаемостью растворителя ϵ и диэлектрической проницаемостью диссоциирующего вещества и зависящая от того, в какой степени силовые линии между протоном и отрицательным зарядом проходят через растворитель и растворенную кислоту.

Следует сказать, что это влияние растворителя не исключает найденных ранее эффектов. По существу, отношение $e^2 N_{\text{А}}/2,3 RT \epsilon_E \rho$ определяет изменение собственной кислотности НА^- под влиянием возникшего отрицательного заряда, т. е. $\lg (K_{\text{аН}^+_{2\text{А}}}/K_{\text{аНА}^-})$.

Подставляя это соотношение, получим уравнение

$$\lg (K'_{\text{дН}^+_{2\text{А}}}/K'_{\text{дНА}^-}) = (4e^2 N_{\text{А}}/2,3RT \epsilon_E \rho) - (e^2 N_{\text{А}}/2,3RT r_{\text{А}^{2-}}) (1 - 1/\epsilon) + \\ + [(2U_{\text{солНА}^-} - U_{\text{солА}^{2-}})/2,3RT] - (U_{\text{мол}}/2,3RT) \quad (\text{VII},73)$$

Из уравнения (VII,73) следует, что различие между первой и второй константами будет уменьшаться с увеличением диэлектрической проницаемости и что отношение констант диссоциации будет определяться не величиной эффективной диэлектрической проницаемости, а диэлектрической проницаемостью, близкой к диэлектрической проницаемости растворителя, так как второй член зависит уже только от диэлектрической проницаемости растворителя. Этот вывод находится в соответствии с экспериментальными данными. Различие в константах зависит не только от диэлектрической проницаемости, но и от различия в энергии сольватации одно- и двухвалентных ионов. По мере увеличения радиуса и расстояния между зарядами в молекуле двухосновных кислот величина ρ будет становиться близкой к радиусу r и $\epsilon_E \rightleftharpoons \epsilon_{\text{М}}$ и оба члена, зависящие от диэлектрической проницаемости, будут уменьшаться. Кроме того, по мере увеличения расстояния ρ энергия сольватации двухвалентного аниона молекулами растворителя

будет приближаться к энергии сольватации двух одновалентных анионов, особенно если они разделены связью, не способной к конъюгации; в этом случае

$$2U_{\text{сол}A-} = U_{\text{сол}A^{2-}}$$

Все это приводит к тому, что по мере увеличения расстояния между группами, являющимися носителями кислотных свойств, первая и вторая константы двухосновных кислот сближаются и соотношение между ними все меньше и меньше зависит от растворителя.

Заканчивая рассмотрение единой количественной теории диссоциации электролитов, следует заметить, что она основана на том положении, что в неводных растворах, а во многих случаях и в водных растворах, диссоциация любых электролитов подчиняется закону действия масс. В связи с этим было принято, что деление электролитов на сильные и слабые указывает только на состояние их в растворе, а не на принадлежность их к определенному классу веществ. Процесс диссоциации любых электролитов — кислот, оснований и солей — рассматривался с единой точки зрения как процесс, проходящий в несколько последовательных стадий.

В отличие от большинства количественных теорий диссоциации электролитов, рассматривающих растворитель как среду, в которой происходит взаимодействие ионов, в изложенной теории выводы количественных закономерностей основывались на рассмотрении взаимодействия ионов и молекул с растворителем. На основании учета энергии взаимодействия ионов и молекул с растворителем было выведено общее уравнение, количественно характеризующее зависимость силы любого электролита от свойств растворителя. Уравнения зависимости силы солей, кислот и оснований от свойств растворителей являются частными случаями этого общего уравнения.

Выведенные уравнения в соответствии с экспериментальными данными показывают, что влияние растворителей на силу кислот, оснований и солей подчиняется одним и тем же закономерностям. Диссоциация любых электролитов кислот, оснований и солей зависит от индивидуальных свойств электролитов (от энергии кристаллической решетки, энергии сублимации, а в случае кислот и оснований — еще и от сродства к протону молекул основания и аниона кислоты) и от химических свойств растворителя (химической энергии сольватации ионов, энергии сольватации молекул, а в случае кислот и оснований — еще и от протонного сродства молекулы растворителя и его аниона). Этим объясняется многообразный характер влияния растворителей на силу электролитов.

§ 70. Иониты как высокомолекулярные полиэлектролиты

Установление зависимости положения электрохимического равновесия от свойств растворенного вещества и растворителя, основанное на учете энергии взаимодействия ионов и незаряженных частиц с растворителем, является универсальным приемом и может быть применимо к изучению любого электрохимического равновесия в растворах.

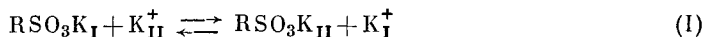
Этот прием можно применить к равновесию ионного обмена и вывести уравнения, характеризующие зависимость ионообменного равновесия от свойств ионообменника и растворителя.

В настоящем параграфе остановимся на применении общей теории диссоциации электролитов к нерастворимым полиэлектролитам — ионитам.

Иониты являются высокомолекулярными полиэлектролитами. Катиониты в водородной форме — высокомолекулярные кислоты с неподвижным высокомолекулярным анионом. Аниониты в основной форме — основания с неподвижным высокомолекулярным катионом. Солевые формы катионитов и анионитов — соли с макроанионами или макрокатионами соответственно.

Равновесие ионного обмена

Обмен иона K_I на ион K_{II} происходит в ионите, который набухает в растворителе М. Например, при обмене на сульфосмолу происходит реакция



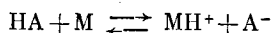
константа которой выразится уравнением

$$K_{обм} = a_{K_I}^* a_{RSO_3K_{II}} / a_{K_{II}}^* a_{RSO_3K_I} \quad (VII,74)$$

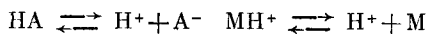
Этот процесс ионного обмена можно рассматривать как результат двух сопряженных процессов:



Диссоциация полиэлектролитов не может произойти в сколько-нибудь заметной степени без замены одного иона на другой, так как она приводит к возрастанию заряда, препятствующего дальнейшей диссоциации. Диссоциация этих полиэлектролитов может происходить только при наличии сопряженных процессов диссоциации, подобно тому, как процесс диссоциации растворимой кислоты, например кислоты HA , в растворителе М, происходящий по реакции



является результатом двух сопряженных процессов:



ни один из которых отдельно неосуществим. Константа диссоциации кислоты, как мы видели, определяется отношением констант этих двух сопряженных процессов:

$$K_d = K_{A_{HA}} / K_{A_{MH^+}}$$

В соответствии с этим константа реакции ионного обмена, т. е. реакции (I), может быть выражена через константы реакций (II) и (III).

Константа реакции (II) определится уравнением:

$$a_{RSO_3^-}^* \cdot a_{K_I}^* / a_{RSO_3K_I}^* = K_c \quad (VII,75)$$

реакции (III):

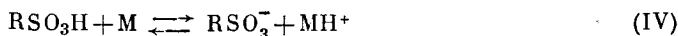
$$a_{\text{RSO}_3^-}^* \cdot a_{\text{K}_{\text{II}}}^* / a_{\text{R}^+\text{SO}_3\text{K}_{\text{II}}}^* = K_{\text{C}_2} \quad (\text{VII}, 75a)$$

откуда константа реакции ионного обмена $K_{\text{обм}}$ определяется отношением констант K_{C_1} и K_{C_2} :

$$K_{\text{обм}} = K_{\text{C}_1} / K_{\text{C}_2} = a_{\text{K}_1}^* a_{\text{RSO}_3\text{K}_{\text{II}}}^* / a_{\text{K}_{\text{II}}}^* a_{\text{RSO}_3\text{K}_1}^* \quad (\text{VII}, 76)$$

Диссоциация ионита сопровождается преодолением ионами фазового потенциала. Однако сумма работ по преодолению фазового потенциала ионами, выходящими из ионита и входящими в него $\sum \varphi z F$, равна нулю. Сам потенциал φ на границе набухшего геля и растворителя, вероятно, очень невелик.

Выражение для констант обмена иона водорода на ион металла или иона лиата на анион несколько сложнее, так как диссоциация кислот и оснований, в том числе и нерастворимых высокомолекулярных кислот и оснований, является результатом реакции с растворителем, например:



Константа этого равновесия, принимая активность растворителя величиной постоянной, выразится уравнением

$$K_{\text{K}} = a_{\text{MH}^+}^* \cdot a_{\text{RSO}_3^-}^* / a_{\text{RSO}_3\text{H}}^* \quad (\text{VII}, 77)$$

Эта константа может быть выражена через константы двух сопряженных процессов:



и



константы которых запишутся так:

$$K_{\text{A}_{\text{RH}}} = a_{\text{H}^+}^* \cdot a_{\text{RSO}_3^-}^* / a_{\text{RSO}_3\text{H}}^* \quad (\text{VII}, 78)$$

$$K_{\text{A}_{\text{MH}^+}} = a_{\text{H}^+}^* \cdot a_{\text{M}}^* / a_{\text{MH}^+}^* = 1 / K_{\text{b}_{\text{M}}}$$

Откуда константа диссоциации кислотной формы K_{K} ионита, принимая $a_{\text{M}}^* = \text{const}$, определяется уравнением

$$K_{\text{K}} = K_{\text{A}_{\text{RH}}} / K_{\text{A}_{\text{MH}^+}} = K_{\text{A}_{\text{RH}}} K_{\text{b}_{\text{M}}} \quad (\text{VII}, 79)$$

Таким образом, константа диссоциации кислой формы ионита, в отличие от солевой, зависит от основности растворителя.

Константа равновесия обмена иона водорода на ион металла по реакции

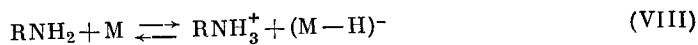


выразится через эти константы так:

$$K_{\text{обм}} = a_{\text{MH}^+}^* \cdot a_{\text{RSO}_3\text{K}_1}^* / a_{\text{K}_1^+}^* \cdot a_{\text{RSO}_3\text{H}}^* = K_{\text{A}_{\text{RH}}} / K_{\text{A}_{\text{MH}^+}} \cdot K_{\text{C}} = K_{\text{A}_{\text{RH}}} \cdot K_{\text{b}_{\text{M}}} / K_{\text{C}} \quad (\text{VII}, 80)$$

Следовательно, константа обмена ионов водорода на ионы металла зависит от основности растворителя.

Константа диссоциации основной формы анионита по реакции



$$K_{\text{осн}} = a_{(\text{M}-\text{H})}^* \cdot a_{\text{RNH}_3^+}^* / a_{\text{RNH}_2}^* \cdot a_{\text{M}}^* \quad (\text{VII},81)$$

может быть выражена через константы двух сопряженных процессов:



и



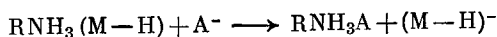
$$K_{\text{BR}} = a_{\text{RNH}_3^+}^* / a_{\text{RNH}_2}^* a_{\text{H}^+}^* = 1 / K_{\text{ARNH}^+} \quad (\text{VII},82)$$

$$K_{\text{B}(\text{M}-\text{H})^-} = a_{\text{M}}^* / a_{(\text{M}-\text{H})^-}^* \cdot a_{\text{H}^+}^* = 1 / K_{\text{AM}}$$

Отсюда константа диссоциации основной формы ионитов

$$K_{\text{осн}} = K_{\text{BR}} / K_{\text{B}(\text{M}-\text{H})^-} = K_{\text{BR}} K_{\text{AM}} \quad (\text{VII},83)$$

соответственно константа процесса обмена ионов лиата на анионы



$$K_{\text{обм}} = a_{(\text{M}-\text{H})^-}^* \cdot a_{\text{RNH}_3 \text{A}}^* / a_{\text{A}^-}^* \cdot a_{\text{RNH}_3 (\text{M}-\text{H})}^* \quad (\text{VII},84)$$

определяется отношением констант двух сопряженных процессов: константы основной ($K_{\text{осн}}$) и солевой (K_{C}) форм ионита ($a_{\text{RNH}_3 (\text{M}-\text{H})}^* = a_{\text{RNH}_2}^*$ и $a_{\text{M}}^* = \text{const}$):

$$K_{\text{C}} = a_{\text{A}^-}^* \cdot a_{\text{RNH}_3^+}^* / a_{\text{RNH}_3 \text{A}}^* \quad (\text{VII},85)$$

Таким образом

$$K_{\text{обм}} = K_{\text{осн}} / K_{\text{C}} = K_{\text{BR}} / K_{\text{B}(\text{M}-\text{H})^-} \cdot K_{\text{C}} = K_{\text{BR}} K_{\text{AM}} / K_{\text{C}} \quad (\text{VII},86)$$

Следовательно, константа обмена ионов лиата на анионы зависит от кислотности растворителя, но в отличие от обмена водорода на катион [уравнение (VII,80)] с увеличением кислотности растворителя константа обмена не уменьшается, а увеличивается.

Вывод основных уравнений ионного обмена

Как было показано раньше (VII,8), константа диссоциации любых электролитов — кислот, оснований и солей — может быть описана уравнением

$$K_{\text{об}} = K_{\text{д}(\text{в})} \exp \left[\left(\sum U_{\text{с}} - U_{\text{мол}} \right) / RT \right]$$

Для солей константа $K_{\text{д}(\text{в})} = a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{КА}}$ определяется [энергией кристаллической решетки и энергией сублимации вещества. Для кислот и оснований константа $K_{\text{д}(\text{в})}$ определяется отношением собственных констант диссоциации (констант кислотности или основности) вещества и растворителя в вакууме.

Если теперь каждую из констант сопряженных процессов диссоциации ионитов представить через величины, характеризующие энергию взаимо-

действия ионов и молекул с растворителем (изменение изобарного потенциала), как это было сделано раньше по отношению к растворимым кислотам, то можно установить, как будет зависеть константа ионного обмена $K_{обм}$, а следовательно, и селективность от свойств ионита и растворителя.

Если принять, что для ионитов $K_{д(в)}$ представляет константу диссоциации данной формы ионита в вакууме, U_c — химическую энергию сольватации ионов в растворе, $U_{мол}$ — энергию взаимодействия данной формы ионита с растворителем, то с помощью этих величин можно выразить константы ионного обмена. Например, при обмене катиона K_I на катион K_{II} константа ионного обмена выразится отношением констант диссоциации двух солевых форм:

$$K_{обм} = K_{C_1} / K_{C_2} = K_{об_1} / K_{об_2}$$

отсюда

$$K_{обм} = (K_{д(в)_1} / K_{д(в)_2}) \exp [(\sum U_{c_1} - \sum U_{c_2}) / RT] \exp [-(U_{мол_1} - U_{мол_2}) / RT] \quad (VII,87)$$

где $K_{д(в)_1} / K_{д(в)_2}$ представляет отношение констант диссоциации двух форм ионитов в вакууме и зависит от сродства ионов к иониту.

Так как оба иона находятся в равновесии с одним и тем же макроанионом, то

$$\sum U_{c_1} - \sum U_{c_2} = U_{сК_I} - U_{сК_{II}}$$

Энергия взаимодействия недиссоциированных молекул ионита с растворителем представляет в этом случае энергию набухания данной формы ионита. Следовательно, $U_{мол_1} - U_{мол_2} = U_{н_1} - U_{н_2}$ представляет разницу в энергии набухания двух форм ионитов. Величина U_n представляет суммарную энергию набухания как за счет сольватации ионогенных групп, так и за счет сольватации самого ионита.

Таким образом, константа ионного обмена между двумя солевыми формами катионитов запишется так:

$$K_{обм} = (K_{д(в)_1} / K_{д(в)_2}) \exp [(U_{сК_I} - U_{сК_{II}}) / RT] \exp [-(U_{н_1} - U_{н_2}) / RT] \quad (VII,88)$$

Из приведенных выше выражений для констант обмена катионов или анионов между солевыми формами ионитов можно сделать следующие выводы.

Во-первых, константа обмена зависит от соотношения в константах $K_{д(в)_2}$ и $K_{д(в)_1}$, которые определяются энергией сродства катионов или анионов к ионогенным группам. Различие в энергии сродства особенно велико при обмене одновалентного иона на двухвалентный, при замене иона, имеющего оболочку инертного газа, на сильно поляризуемый ион, не имеющий оболочки инертного газа, например при обмене ионов натрия на ионы серебра.

Во-вторых, константа ионного обмена зависит от различия в энергии сольватации ионов в растворе. Чем энергии сольватации иона K_I больше энергии иона K_{II} , тем больше константа ионного обмена и тем меньше адсорбируется ион K_I .

В-третьих, константа зависит от различия в энергии набухания разных форм ионитов. Константа ионного обмена тем больше, а величина адсорбции тем меньше, чем в большей степени набухает данная форма ионита. Если

рассматривать солевые формы ионитов как сильные высокомолекулярные полиэлектролиты, то взаимодействие катионов с ионогенными группами можно рассматривать как ионную ассоциацию.

Константа ассоциации ионов в растворах может быть представлена уравнением (VII,21).

$$\ln K_{\text{асс}}^{-1} = -(z^2 e^2 N_A / RT \epsilon \rho_1) + (\sigma U_{\text{сол}} / RT)$$

Подставив это уравнение в уравнение (VII,76), получим для обмена одновалентных ионов:

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{обм}} = \ln (K_{\text{C}_1} / K_{\text{C}_2}) = \ln (K_{\text{асс}_1}^{-1} / K_{\text{асс}_2}^{-1}) = & -(e^2 N_A / RT \epsilon) (1/\rho_1 - 1/\rho_2) + \\ & + [(\sigma U_{\text{сол}_1} - \sigma U_{\text{сол}_2}) / RT] \end{aligned}$$

так как анион у обеих форм катионита один и тот же, уравнению можно придать вид:

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{обм}} = & -(e^2 N_A / RT \epsilon) (1/\rho_1 - 1/\rho_2) + [(U_{\text{сол}_1} K_{\text{I}} - U_{\text{сол}_2} K_{\text{II}}) / RT] - \\ & - [(U_{\text{сол}_1 \pm} - U_{\text{сол}_2 \pm}) / RT] \end{aligned} \quad (\text{VII},89)$$

где ρ_1 и ρ_2 — расстояния между ионогенной группой и ионами K_{I} и K_{II} соответственно; $U_{\text{сол}_1 K_{\text{I}}}$ и $U_{\text{сол}_2 K_{\text{II}}}$ — энергия ион-дипольного взаимодействия ионов с молекулами растворителя в растворе; $U_{\text{сол}_\pm}$ — то же в ионите.

Величина константы обмена и избирательность ионита по отношению к иону K_{II} будут тем больше, чем больше ассоциация ионов K_{II} с макроанионами ионита по сравнению с ассоциацией ионов K_{I} . Из уравнения (VII,89) следует, что преимущественная адсорбция ионов K_{II} будет достигаться в случае, если $1/\rho_2 > 1/\rho_1$, а $\rho_2 < \rho_1$. Кроме того, константа обмена зависит от различия в энергии ион-дипольного взаимодействия обменивающихся ионов в растворе ($U_{\text{сол}_1} - U_{\text{сол}_2}$) и в ионите $U_{\text{сол}_1 \pm} - U_{\text{сол}_2 \pm}$. Если предположить, что энергия сольватации ионогенных групп в обеих солевых формах одинакова, то второй и третий члены в уравнении (VII,89) могут быть представлены так:

$$\begin{aligned} (U_{\text{сол}_1} - U_{\text{сол}_2}) / RT - (U_{\text{сол}_1 \pm} - U_{\text{сол}_2 \pm}) / RT = & (U_{\text{сол}_1} (\text{раствор}) - U_{\text{сол}_1} (\text{ионит})) / RT - \\ & - (U_{\text{сол}_2} (\text{раствор}) - U_{\text{сол}_2} (\text{ионит})) / RT = (\Delta U_{\text{сол}_1} - \Delta U_{\text{сол}_2}) / RT \end{aligned}$$

Таким образом, константа ионного обмена зависит от степени изменения сольватации ионов при переходе иона из раствора в ионит. Чем больше $\Delta U_{\text{сол}}$, тем больше избирательность ионита по отношению ко второму иону.

При обмене разновалентных ионов следует учесть стехиометрические соотношения. В случае разновалентных ионов уравнение для константы обмена выразится через константы ассоциации так:

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{обм}} = \ln (K_{\text{C}_2}^{1/z_1} / K_{\text{C}_1}^{1/z_2}) = \ln (K_{\text{асс}_2}^{-1/z_1} / K_{\text{асс}_1}^{-1/z_2}) = & -(e^2 N_A / RT \epsilon) (z_1/\rho_1 - z_2/\rho_2) + \\ & + (\Delta U_{\text{сол}_1} - \Delta U_{\text{сол}_2}) / RT \end{aligned} \quad (\text{VII},90)$$

Если принять, что $\Delta U_{\text{сол}_1} = 0$, $\Delta U_{\text{сол}_2} = 0$, то в этом простейшем случае константа ионного обмена определится уравнением

$$\ln K_{\text{обм}} = -(e^2 N_A / RT \epsilon) (z_1/\rho_1 - z_2/\rho_2) \quad (\text{VII},90a)$$

Это уравнение показывает, что преимущественно адсорбируются ионы с меньшим радиусом и большим зарядом.

При обмене одновалентного иона на двухвалентный константа ионного обмена запишется так:

$$K_{\text{обм}} = a_{\text{K}_I}^* \cdot a_{\text{RSO}_3\text{K}_{II}}^{*1/2} / a_{\text{K}_{II}}^{*1/2} \cdot a_{\text{RSO}_3\text{K}_I}^*$$

Если пренебречь изменением степени сольватации ионов, то получим:

$$\ln K_{\text{обм}} = (e^2 N_A / RT \epsilon) (2/\rho_2 - 1/\rho_1) \quad (\text{VII}, 90\text{б})$$

Из этого уравнения следует преимущественная адсорбция двухвалентных ионов по сравнению с одновалентными. При равенстве расстояний ρ логарифм константы обмена одновалентного иона на двухвалентный в 2 раза больше.

Влияние растворителей на константу обмена катионов

Изменение константы обмена при переходе от воды к неводному раствору выразится уравнением

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{обм}}(\text{M}) - \ln K_{\text{обм}}(\text{H}_2\text{O}) = & - [(U_{\text{CK}}(\text{H}_2\text{O}) - U_{\text{CK}}(\text{M}))/RT] + \\ & + [(U_{\text{CK}_{II}}(\text{H}_2\text{O}) - U_{\text{CK}_{II}}(\text{M}))/RT] + [(U_{\text{H}_I}(\text{H}_2\text{O}) - U_{\text{H}_I}(\text{M}))/RT] - \\ & - [(U_{\text{H}_2}(\text{H}_2\text{O}) - U_{\text{H}_2}(\text{M}))/RT] \end{aligned} \quad (\text{VII}, 91)$$

Из этого уравнения следует, что изменение логарифма константы обмена определяется разностью в энергиях сольватации катионов K_I и K_{II} и соответственно разностью в энергиях набухания U_{H} двух солевых форм ионита RK_I и RK_{II} .

В гл. IV для характеристики изменений энергии сольватации ионов были введены величины $\ln \gamma_0$:

$$\ln \gamma_0 = \Delta U_c / RT = (U_{\bullet}(\text{H}_2\text{O}) - U_c(\text{M}))/RT$$

Для характеристики влияния растворителя на состояние ионита введем коэффициенты активности f_0 , определяемые изменением энергии (изобарного потенциала) при переносе высокомолекулярного электролита из неводной фазы в воду. Эта энергия представляет разность энергий сольватации (набухания) ионита в водной и неводной фазах:

$$\ln f_0 = (U_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}) - U_{\text{H}}(\text{M}))/RT$$

Вводя эти обозначения, уравнение (VII, 91) можно представить так:

$$K_{\text{обм}}(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{обм}}(\text{M}) (\gamma_0 \text{K}_I / \gamma_0 \text{K}_{II}) (f_0 \text{RK}_{II} / f_0 \text{RK}_I) \quad (\text{VII}, 92)$$

Это же уравнение может быть получено и непосредственно из выражения для закона действия масс, при обмене ионов, если выразить константу обмена через единые активности.

Таким образом, различие между константой ионного обмена в неводном растворителе и в воде определяется нулевыми коэффициентами активности ионов в ионите и в растворе. Определить изменение константы можно, если известны величины коэффициентов активности γ_0 и f_0 .

Рассмотрим влияние растворителя на обмен ионов металлов. Из уравнения (VII,90) для обмена равновалентных ионов получим:

$$\ln K_{\text{обм}}(\text{M}) - \ln K_{\text{обм}}(\text{H}_2\text{O}) = (ze^2 N_A / RT) (1/\rho_2 - 1/\rho_1) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{VII},93)$$

а для обмена разновалентных ионов, например для обмена одно- на двухвалентные ионы, — уравнение

$$\ln K_{\text{обм}}(\text{M}) - \ln K_{\text{обм}}(\text{H}_2\text{O}) = (e^2 N_A / RT) (2/\rho_2 - 1/\rho_1) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{VII},93a)$$

Из обоих уравнений следует, что влияние растворителя тем больше, чем больше различие в величинах наибольшего сближения ионов (радиусов ионов) и чем больше различие в зарядах ионов. Влияние растворителя пропорционально величине $1/\varepsilon$ растворителя. Уменьшение диэлектрической проницаемости смещает равновесие в сторону увеличения адсорбции разновалентных ионов и ионов с малыми радиусами.

Более полное выражение для влияния растворителей на ионный обмен включает изменение энергии ион-дипольного взаимодействия:

$$\ln K_{\text{обм}}(\text{M}) - \ln K_{\text{обм}}(\text{H}_2\text{O}) = (e^2 N_A / RT) (z_2/\rho_2 - z_1/\rho_1) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) - \left(\sum \Delta U_{\text{сол}} / RT \right) \quad (\text{VII},94)$$

в котором $\sum \Delta U_{\text{сол}} = (\Delta U_{\text{сол}_1} - \Delta U_{\text{сол}_2})_{(\text{M})} - (\Delta U_{\text{сол}_1} - \Delta U_{\text{сол}_2})_{(\text{H}_2\text{O})}$. Как было указано в гл. IV, в ряду растворителей одной природной группы величины $\Delta U_{\text{сол}} = U_{\text{сол}}(\text{H}_2\text{O}) - U_{\text{сол}}(\text{M})$ линейно зависят от $1/\varepsilon$, поэтому и более полное выражение также указывает, что изменение логарифма константы ионного обмена должно быть линейной функцией $1/\varepsilon$. В таком ряду растворителей, как было показано в гл. IV

$$U_{\text{сол}} \approx n \left(ze\mu / \varepsilon r_{\text{H}}^2 \right) N_A$$

Следовательно, $\sum \Delta U_{\text{сол}}$ зависит от различия в радиусах ионов в растворе и от расстояния наибольшего сближения их в ионите и, наконец, от различия в числах сольватации. С падением диэлектрической проницаемости $\sum \Delta U_{\text{сол}}$ будет возрастать. Если соотношения в числах сольватации и в радиусах в среде и в ионите не изменяются, константа не будет зависеть от энергии ион-дипольного взаимодействия. Кроме того, $\Delta U_{\text{сол}}$ зависит от величины дипольного момента молекул растворителя. Чем дипольный момент молекул растворителя больше, а диэлектрическая проницаемость меньше, тем больше изменение константы. Следует ожидать большего влияния растворителей, дифференцирующих силу солей, на увеличение селективности ионного обмена. Так как концентрация ионов в единице объема в ионите больше, чем в растворе, влияние растворителя на состояние ионов в ионите будет больше, чем в растворе.

Обмен ионов одинаковой валентности в неводных растворителях

Изменение положения ионообменного равновесия при обмене ионов одинаковой валентности определяется уравнением (VII,94). Первый член этого уравнения выражает изменение свойств обменивающихся ионов в рас-

творе при переходе от воды к неводным растворителям, второй — изменение состояния обменивающихся ионов при переходе из раствора в ионит. В этом случае, если влияние второго члена уравнения невелико, положение равновесия при снижении диэлектрической проницаемости растворителя будет смещаться в сторону преимущественной сорбции менее сольватированных ионов.

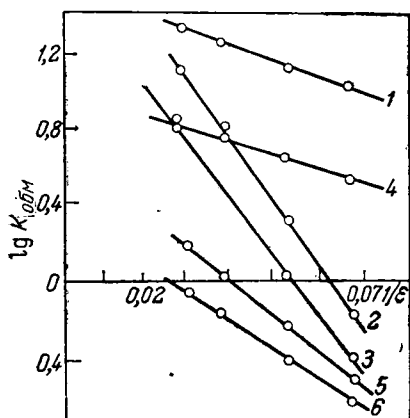


Рис. 88. Зависимость $\lg K_{обм}$ от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя в ряду безводных спиртов (метиловом, этиловом, бутиловом и изоамиловом) при обмене ионов в системах $Na^+ - Cs^+$ и $K^+ - Cs^+$ на ионитах КУ-1 и КУ-2:

1 — обмен в системе $Na^+ - Cs^+$ на ионите КУ-1; 2 — обмен в системе $Na^+ - Cs^+$ на ионите КУ-2 с 2% ДВБ; 3 — обмен в системе $Na^+ - Cs^+$ на ионите КУ-2 с 12% ДВБ; 4 — обмен в системе $K^+ - Cs^+$ на ионите КУ-1; 5 — обмен в системе $K^+ - Cs^+$ на ионите КУ-2 с 2% ДВБ; 6 — обмен в системе $K^+ - Cs^+$ на ионите КУ-2 с 12% ДВБ.

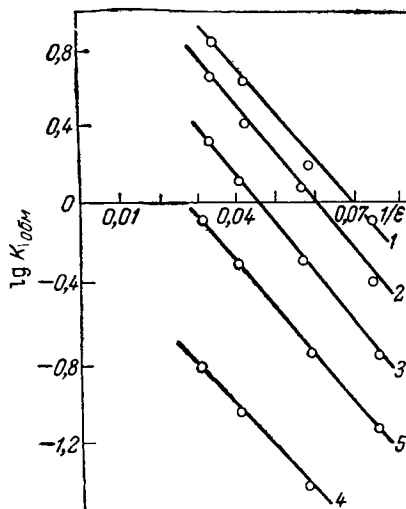


Рис. 89. Зависимость $\lg K_{обм}$ от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя в ряду безводных спиртов (метиловом, этиловом, бутиловом и изоамиловом) при обмене ионов в системе $Li - Cs^+$ на ионитах КУ-1, КУ-2, РФ:

1 — обмен на ионите КУ-1; 2 — обмен на ионите КУ-2 с 2% ДВБ; 3 — обмен на ионите КУ-2 с 4% ДВБ; 4 — обмен на ионите КУ-2 с 24% ДВБ; 5 — обмен на ионите РФ.

По данным об энергиях сольватации, радиусы ионов цезия в воде и в спиртах должны быть меньше радиусов ионов натрия, калия и лития в тех же растворителях. Поэтому в большинстве случаев при исследовании систем $Na^+ - Cs^+$ и $K^+ - Cs^+$ в ряду безводных спиртов: метиловом, этиловом, бутиловом (рис. 88) положение равновесия смещено в сторону преимущественной сорбции ионов цезия. Однако при снижении диэлектрической проницаемости растворителя $\lg K_{обм}$ уменьшается.

На ионите КУ-2, набухаемость которого в ряду безводных спиртов изменяется сильнее, чем ионита КУ-1, значение $K_{обм}$ соответственно меньше. Очевидно, состояние равновесия в этих системах в той или иной степени зависит и от параметров, входящих во второй член уравнения (VII,94).

В системе $Li^+ - Cs^+$ сорбция ионов цезия еще меньше, чем в предыдущих системах при обмене в том же ряду безводных спиртов. Снижение диэлектри-

ческой проницаемости растворителя увеличивает способность ионов лития к ассоциации. Причем ассоциация в ионите, где ионы лития находятся в более концентрированном состоянии, преобладает над ассоциацией в растворе, что и обуславливает увеличение сорбции ионов лития при снижении диэлектрической проницаемости растворителя, как это видно из рис. 89. На ионитах с жесткой структурой, где ассоциация ионов лития в ионите вследствие их малой набухаемости в еще большей степени отличается от ассоциации в растворе, равновесие более заметно смещено в сторону увеличения сорбции ионов лития.

Следует отметить, что во всех исследуемых системах изменение $\lg K_{\text{обм}}$ являлось линейной функцией от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя.

Влияние растворителей одной природы при обмене на водородных формах ионитов

При обмене на водородных формах ионитов положение равновесия в значительной степени определяется основностью растворителя. В растворителях одной природы основность меняется мало и влияние этого фактора

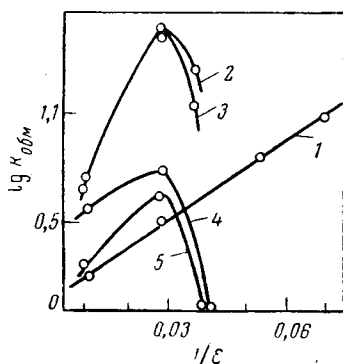


Рис. 90. Зависимость $\lg K_{\text{обм}}$ от обратной величины диэлектрической проницаемости при обмене ионов в системе $\text{MNH}^+ - \text{Cs}^+$ в воде и в безводных спиртах (метиловом, этиловом, бутиловом и изоамиловом) на ионитах:

1 — КУ-1, 2 — СФ; 3 — КБ-4П2; 4 — РФ. 5 — РФ.

водных спиртах. Результаты титрования показали, что снижение основности при этом не оказывает заметного влияния на силу сульфокатионитов и значительно уменьшает силу катионитов, содержащих OH^- и COOH -группы. В соответствии с этим и изменение основности в ряду растворителей одной природы должно оказывать заметное влияние на положение ионообменного равновесия лишь при обмене на слабокислотных иони-

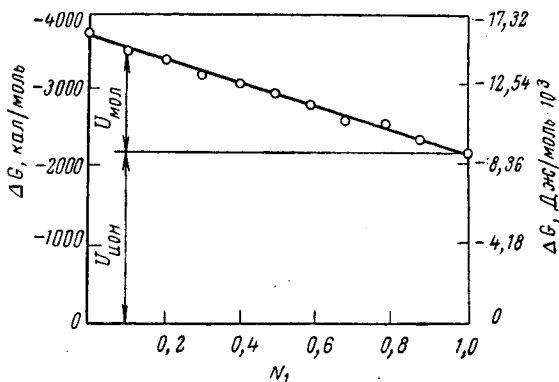


Рис. 91. Ориентировочный расчет $U_{\text{нон}}$ и $U_{\text{мол}}$ при обмене иона морфина на ион водорода в катионите КУ-1.

должно проявляться в меньшей степени.

Сопоставим силу ионитов на примере титрования ряда ионитов в воде растворами гидроксида лития и растворами метилата, этилата и бутилата лития в без-

тах. Результаты опытов по обмену ионов в системе $\text{Mn}^+ - \text{Cs}^+$ на ионитах КУ-1, РФ, СФ, КБ-4П2, КФУ находятся в полном соответствии с этим предположением (рис. 90). На ионите КУ-1, который в нейтральной среде действует только как сульфокатионит, изменение $K_{\text{обм}}$ находится в линейной зависимости от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя, ибо в этом случае обмен ионов становится подобен солевому обмену. Водородную форму ионита при этом можно представить так: $\text{RSO}_3^- \text{Mn}^+$. Увеличение сорбции ионов цезия в ряду вода — спирт значительно больше, чем ионов лития.

На остальных ионитах при переходе от воды к спиртам сорбция ионов цезия затрудняется. При этом линейная зависимость $\lg K_{\text{обм}}$ от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя нарушается, так как в данном случае на положение равновесия уже влияет основность растворителя, которая не является линейной функцией обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя.

Оценка величины энергии, вносимой молекулярными силами в общую энергию сорбции органических ионов

Исследование температурной зависимости $K_{\text{обм}}$ органических ионов позволило провести расчет зависимости изобарного изотермического потенциала от мольной доли органического иона в ионите и на основании этого ориентировочно оценить величину энергии, вносимой молекулярными силами в общую величину энергии адсорбции органических ионов на ионитах.

Принцип расчета молекулярной ($U_{\text{мол}}$) и ионной ($U_{\text{ион}}$) составляющих энергий сорбции органических ионов на ионитах приведен на рис. 91, на котором представлена зависимость ΔG от мольной доли органического иона в ионите для обмена иона морфина на ион водорода на ионите КУ-1. Из рисунка видно, что $U_{\text{мол}}$ может быть рассчитана как разность между ΔG при данной мольной доле N_1 и ΔG при $N_1 = 1$. При $N_1 = 1$ ΔG следует считать величиной, соответствующей только энергии взаимодействия органического иона с ионогенной группой сорбента, так как при полном использовании органическим ионом емкости сорбента поверхность ионита вблизи ионогенной группы практически полностью занята неполярными радикалами органических ионов, и молекулярная составляющая энергии адсорбции органического иона ничтожна.

Это находит свое экспериментальное подтверждение в том, что при приближении мольной доли органического иона в ионите к единице $K_{\text{обм}}$ этого иона остается практически постоянной.

Экспериментальные данные о влиянии растворителя на ионный обмен

Как было показано, $\lg K$ диссоциации растворимых солей и даже кислот в ряду спиртов и в смесях спиртов с водой (до 80% спирта) линейно зависит от $1/\epsilon$ (см. гл. VI и VII). Можно ожидать, что так же будут влиять эти растворители и на константы ионного обмена. Линейная зависимость между $\lg K_{\text{обм}}$ и $1/\epsilon$ наблюдалась А. Т. Давыдовым и Р. Ф. Скоб-лионов при обмене катионов металлов на глауконите в спирто-водных и диоксано-водных растворах и Е. А. Матеровой, Т. П. Гринберг и И. Н. Верт на вофатите С, а также на сульфокатионите СБС в ацетоно-водных растворах.

Линейную зависимость $\ln K_{обм}$ на сульфокатионите от $1/\epsilon$ в смесях спирта с водой и ацетона с водой наблюдали также Крессман и Китченер.

Линейную зависимость изменения свободной энергии ионного обмена от $1/\epsilon$ наблюдал Сакаки Томихоко. Сансони связывает степень ионного обмена минеральных ионов в ацетоне, пиридине и других растворителях с изменением сольватации ионов в связи с изменением диэлектрической проницаемости и дипольного момента молекул растворителя. К подобным же выводам приходит Гейбль и Стройбл.

Обмен на кислотных и основных формах ионитов

При обмене ионов водорода на катионы уравнение для константы обмена примет вид:

$$K_{обм} = (K_{aR} K_{eM} / K_d) \exp [(U_{cMH} - U_{cK}) / RT] \exp [(U_{nRH} - U_{nRK}) / RT] \quad (VII,95)$$

Из этого уравнения следует, что существенную роль играет основность растворителя. В зависимости от нее катионит может принимать свойства сильной или слабой кислоты. Константа обмена зависит также от различия в энергии сольватации ионов лиония MH^+ и участвующего в обмене катиона K . Это объясняется тем, что характер связи водорода в ионите сильно отличается от характера связи иона металла.

Подставим в уравнение (VII,95) константы обмена иона водорода на катион

$$K_{обм(M)} = a_{MH}^+ \cdot a_{RK}^+ / a_K^+ \cdot a_{RH}^+$$

получим:

$$\ln K_{обм(M)} = \ln (K_{aR} / K_d) + \ln K_{eM} + [(U_{cMH} - U_{cK}) / RT] - [(U_{nRH} - U_{nRK}) / RT] \quad (VII,95a)$$

Вычитая из (VII,95a) такое же уравнение для воды, получим:

$$\begin{aligned} \ln K_{обм(M)} - \ln K_{обм(H_2O)} = & \ln (K_{eM} / K_{eH_2O}) - [(U_{cH_2O} - U_{cMH}) / RT] + \\ & + [(U_{cK(H_2O)} - U_{cK(M)}) / RT] + [(U_{nRH(H_2O)} - U_{nRH(M)}) / RT] - \\ & - [(U_{nRK(H_2O)} - U_{nRK(M)}) / RT] \end{aligned} \quad (VII,96)$$

Уравнение (VII,96) отличается от уравнения (VII,93) членом $\ln (K_{eM} / K_{eH_2O})$, характеризующим изменение основности растворителя. Второй и третий члены уравнения (VII,96) являются функциями $1/\epsilon$.

Из уравнения следует, что если $K_{eM} < K_{eH_2O}$, т. е. если основность растворителя меньше, чем воды, константа $K_{обм(M)}$ будет уменьшаться, и адсорбироваться будут преимущественно ионы водорода. Наоборот, если $K_{eM} > K_{eH_2O}$, константа обмена будет увеличиваться, и ионы водорода будут замещаться на катионы. Можно выразить это положение и так, что в кислых растворителях с малым сродством к протону кислые свойства ионита и обмен ионов водорода на ионы металла будут подавляться; наоборот, в основных растворителях с высоким сродством к протону кислые свойства и обмен ионов водорода на катионы будут усиливаться. Это обстоятельство будет особенно заметно при исследовании влияния растворителя на карбоксильные катиониты или на константу обмена ионов на стекле.

Опыты, проведенные с помощью радиоактивных индикаторов, действительно показали, что величина адсорбции и константа обмена ионов H^+

или Cs^+ на сульфокатионите КУ-1 и на карбоксильном катионите КФУ мало изменяются в метиловом спирте, сильно возрастают в гидразине (благодаря низкой кислотности этого растворителя) и, наоборот, резко падают в муравьиной кислоте (благодаря высокой кислотности этого растворителя). Карбоксильный катионит в муравьиной кислоте полностью теряет свои ионообменные свойства — он перестает быть кислотой.

Конечно, влияние растворителя на обмен ионов водорода на катионы не исчерпывается только влиянием основности растворителя; как и при обмене любых катионов, играет роль диэлектрическая проницаемость, снижение которой является дополнительным фактором, изменяющим кислотность катионитов. При обмене ионов водорода на катионы играет также большую роль изменение набухаемости различных форм ионита в различных растворителях. Этот эффект здесь более значителен, чем при обмене катионов металлов, так как характер связи ионов водорода в ионите отличается от характера его связи с ионами металлов.

Обмен ионов водорода на катионы Li^+ , Na^+ и K^+ в ряду смесей спирта с водой линейно зависит от $1/\epsilon$. Это является следствием постоянства основности растворителя. Обмен иона водорода на катион в этом случае, как следует из уравнения (VII,96), становится подобным обмену двух катионов (уравнение VII,93). В смесях ацетона с водой уже не наблюдается линейной зависимости. Это связано с дифференцирующими свойствами ацетона.

Рассмотрим влияние растворителей на обмен ионов лиата ($\text{M}-\text{H}$)⁻ на анионы A^- .

Константа обмена ионов в этом случае определится выражением

$$\ln K_{\text{обм}} = \ln (K_{\text{сR}} / K_{\text{д(В)}}) + \ln K_{\text{аМ}} + [(U_{\text{с(М-Н)}} - U_{\text{сА}}) / RT] - \\ - [(U_{\text{нRH}} - U_{\text{нРА}}) / RT] \quad (\text{VII},97)$$

Вычитая из уравнения для растворителя М такое же уравнение для воды, получим уравнение, характеризующее изменение константы обмена с растворителем:

$$\ln K_{\text{обм(М)}} - \ln K_{\text{обм(Н}_2\text{О)}} = \ln (K_{\text{аМ}} / K_{\text{аН}_2\text{О}}) + [(U_{\text{с(М-Н)}} - U_{\text{сОН}}) / RT] - \\ - [U_{\text{сА}}(\text{М}) - U_{\text{сА}}(\text{Н}_2\text{О})] / RT - [(U_{\text{нRH}}(\text{М}) - U_{\text{нRH}}(\text{Н}_2\text{О})) / RT] - \\ - [U_{\text{нРА}}(\text{М}) - U_{\text{нРА}}(\text{Н}_2\text{О})] / RT \quad (\text{VII},98)$$

Из этого уравнения следует, что изменения констант ионного обмена зависят в основном от различия в константах кислотности растворителей или констант основности ионов лиата, для которых действительно соотношение

$$K_{\text{сОН}} / K_{\text{с(М-Н)}} = K_{\text{аМ}} / K_{\text{аН}_2\text{О}}$$

Константа обмена будет возрастать и степень обмена ионов ($\text{M}-\text{H}$)⁻ на анионы будет увеличиваться в тех случаях, когда $K_{\text{аМ}} > K_{\text{аН}_2\text{О}}$, и будет уменьшаться в тех случаях, когда $K_{\text{аМ}} < K_{\text{аН}_2\text{О}}$. Кроме изменения основности, эта константа обмена будет зависеть, как и любые другие константы обмена, и от других свойств растворителей — прежде всего от их диэлектрических проницаемостей.

Экспериментальные исследования адсорбции ионов брома и ионов SO_4^{2-} на анионите средней силы, проведенные с помощью радиоактивных индикаторов, показали, что емкость и константы обмена возрастают в муравьиной кислоте, которая усиливает его основные свойства, и падают в основном растворителе — гидразингидрате, который ослабляет его основность. Более того, в гидразине анионит частично изменяет свою основную функцию на кислотную и адсорбирует катионы Cs^+ .

Другим примером изменения кислотной функции ионита на основную является поведение стеклянной поверхности. В щелочных растворах набухший гель кремневой кислоты на поверхности стекла ведет себя как катионит, в кислых растворах — как анионит (подробнее см. гл. IX).

Ионный обмен с участием органических ионов

Ионный обмен с участием органических ионов имеет ряд особенностей. Адсорбция больших органических ионов на синтетических ионитах происходит не только за счет электростатического взаимодействия с ионогенными группами ионитов по обычному ионообменному механизму, но и за счет взаимодействия неполярной части органического иона с неполярной поверхностью ионита вблизи ионогенной группы по механизму молекулярной адсорбции. Энергия обмена органических ионов, определяющая константу обмена, является суммой электростатической энергии и энергии молекулярной адсорбции.

Особенности адсорбции с участием органических ионов могут быть рассмотрены на основании общего уравнения (VII,87)

$$K_{\text{обм}} = (K_{\text{д(в)R}} / K_{\text{д(в)K}}) \exp [(U_{\text{сR}} - U_{\text{сK}}) / RT] \exp [-(U_{\text{молRR}} - U_{\text{молRK}}) / RT]$$

если учесть химическую энергию сольватации органических ионов в растворе и взаимодействие органических ионов с ионитом.

Взаимодействие ионита с растворителем, содержащим органические ионы, сопровождается выделением дополнительной энергии при адсорбции этих ионов за счет сил молекулярной адсорбции. Поэтому

$$U_{\text{молRK}} = U_{\text{нRK}} + U_{\text{сPR}}$$

где $U_{\text{нRK}}$ — энергия набухания смолы; $U_{\text{сPR}}$ — сродство органического радикала к иониту.

Сродство при адсорбции вещества из раствора примерно равно разности адсорбционных потенциалов вещества $U_{\text{нR}}$ и растворителя $U_{\text{пМ}}$, т. е.

$$U_{\text{молRR}} = U_{\text{нRR}} + U_{\text{нR}} - U_{\text{пМ}}$$

Подставив это выражение в уравнение для константы обмена, получим:

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{обм}} = & \ln (K_{\text{д(в)R}} / K_{\text{д(в)K}}) + [(U_{\text{сR}} - U_{\text{сK}}) / RT] - \\ & - [U_{\text{нRR}} - U_{\text{нRK}}) / RT] - (U_{\text{нR}} - U_{\text{пМ}} - U_{\text{сPR}}) / RT \end{aligned} \quad (\text{VII,99})$$

Первые три члена аналогичны соответствующим членам в уравнении для обмена минеральных ионов. Особенности адсорбции органических ионов характеризуются четвертым членом. Так как, в соответствии с тео-

рией Поляни и экспериментальными данными, величина $U_{срR} = U_{пR} - U_{пM}$ падает по мере заполнения адсорбционной емкости органическими ионами, «константа» ионного обмена возрастает и в пределе при условии $U_{ср} \rightarrow 0$ достигает величины константы обмена минеральных ионов. В соответствии с этим константа обмена органических ионов на неорганические

$$K_{обм} = (a_{R+}^*/a_{H+}^*) (a_{RH}^*/a_{RR}^*)$$

обычно меньше, чем константа обмена минеральных ионов, и органические ионы преимущественно адсорбируются из растворов. С заполнением емкости ионита органическим ионом «константа» возрастает и адсорбция органических ионов теряет свои преимущества (рис. 92).

Изменение константы ионного обмена со степенью заполнения емкости одним из ионов наблюдается не только при обмене органических ионов на минеральные. Этот эффект следует ожидать во всех тех случаях, когда природа связи вытесняемого и адсорбирующегося иона различна. Такое явление наблюдается при замене ионов водорода на ионы металла на слабокислотных карбоксильных ионитах или на поверхности стекла. В этом случае замена соседних неполярных связей $\equiv C-OH$ или $\equiv SiOH$ на полярные $\equiv C-O-K^+$ и $\equiv SiO^-K^+$ ослабляет способность водорода соседних гидроксильных групп к диссоциации. Кроме того, $K_{обм}$ будут изменяться на ионитах со смешанными функциями. В связи с этим выражение

$$(a_{R+}^*/a_{K+}^*)_{раствор} \cdot (a_{RK}^*/a_{RR}^*)_{ионит}$$

следует называть в таких случаях не константой ионного обмена, а коэффициентом распределения. Вероятно, этим термином, как более общим, следует называть приведенное выше отношение активности или концентрации во всех случаях ионного обмена и вводить термин «константа» только при условии, если коэффициент распределения действительно не зависит от степени заполнения емкости сорбента.

Если предположить, что взаимодействие органических катионов с ионитом можно так же рассматривать, как ассоциацию ионов, то для характеристики коэффициентов распределения можно воспользоваться уравнением

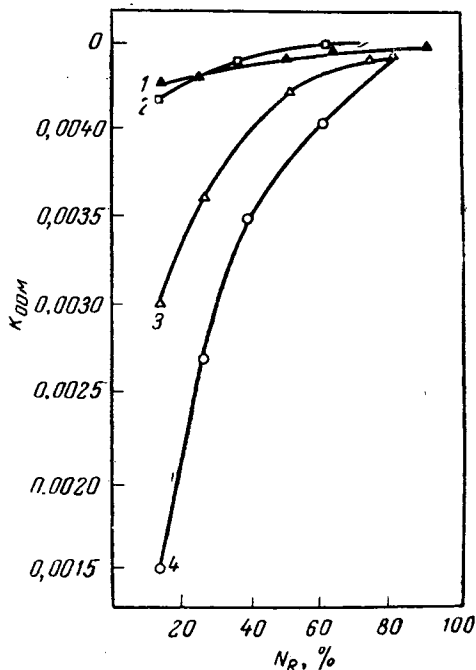


Рис. 92. Зависимость $K_{обм}$ органических катионов на ионы водорода на сульфокатионите КУ-1 от степени заполнения адсорбционной емкости (N_R) органическими ионами:

1 — бруцин; 2 — анилин; 3 — морфин; 4 — кодеин.

смешанными функциями. В связи

(VII,90), но дополнить его разностью адсорбционных потенциалов адсорбируемого вещества и растворителя. При этом получим уравнение

$$\ln K_{обм} = (e^2 N_A / RT \varepsilon) (z_K / \rho_K - z_R / \rho_R) + [(\Delta U_{солK} - \Delta U_{солR}) / RT] - (U_{пR} - U_{пM}) / RT \quad (VII,100)$$

Для обмена органического иона на двухвалентный катион, пренебрегая изменением ион-дипольного взаимодействия, получим выражение

$$\ln K_{обм} = (e^2 N_A / RT \varepsilon) (2 / \rho_K - 1 / \rho_R) - [(U_{пR} - U_{пM}) / RT] \quad (VII,101)$$

В связи с тем, что выражение $(z_K / \rho_K - z_R / \rho_R)$ в этом случае больше, чем при обмене равновалентных ионов, $\ln K_{обм}$ значительно больше, а адсорбция органических ионов, например, на кальциевой форме ионита всегда относительно меньше, чем на натриевой форме. Однако при малом заполнении емкости все же адсорбция органического иона всегда больше адсорбции одновалентного минерального иона.

Эти заключения находят подтверждение в результатах экспериментального исследования адсорбции органических ионов на водородной, натриевой и кальциевой формах ионитов, например катионита КУ-1.

При обмене органических ионов на ионы водорода следует учесть также основность растворителя. Уравнение для «константы» — коэффициента ионного распределения в этом случае примет вид:

$$\ln K_{обм} = \ln (K_{aR} K_{eM} / K_{д(в)R}) + (e^2 N_A / 2RT) (1 / r_{MH^+} - 1 / r_{R^+}) (1 - 1 / \varepsilon) + [(U_{солMH^+} - U_{солR^+}) / RT] - [(U_{пRH} - U_{пRR}) / RT] - [U_{пR} - U_{пM}] / RT \quad (VII,102)$$

Для вывода уравнения зависимости «константы» катионного обмена от свойств растворителя вычтем из уравнения для константы обмена в среде М [уравнение (VII,99)] такое же выражение для константы в воде. Произведя перегруппировку членов, получим:

$$\ln K_{обм(M)} - \ln K_{обм(H_2O)} = (U_{сR(M)} - U_{сR(H_2O)}) / RT - (U_{сK(M)} - U_{сK(H_2O)}) / RT - (U_{пRR(M)} - U_{пRR(H_2O)}) / RT + (U_{пRK(M)} - U_{пRK(H_2O)}) / RT + (U_{пM} - U_{пH_2O}) / RT \quad (VII,103)$$

Из уравнения (VII,103) следует, что изменение константы определяется изменением энергии сольватации органических и минеральных ионов в растворах, изменением в энергии набухания обеих форм ионитов в неводном растворителе и в воде и, наконец, различием адсорбционных потенциалов двух растворителей.

Если для характеристики влияния растворителей на обмен между двумя солевыми формами воспользоваться уравнением (VII,100), получим следующее выражение:

$$\ln K_{обм(M)} - \ln K_{обм(H_2O)} = (e^2 N_A / RT) (z_K / \rho_K - z_R / \rho_R) (1 / \varepsilon_M - 1 / \varepsilon_{H_2O}) + (\Delta U_{солR^+ (M)} - \Delta U_{солR^+ (H_2O)}) / RT - (\Delta U_{солK^+ (M)} - \Delta U_{солK^+ (H_2O)}) / RT + (U_{пM} - U_{пH_2O}) / RT \quad (VII,104)$$

Из этого уравнения следует, что при переходе к неводному раствору коэффициент распределения будет возрастать, так как: 1) величина $(z_K/\rho_K - z_R/\rho_R)$, как правило, имеет положительное значение ($\rho_R > \rho_K$); 2) величина $(1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O})$ также положительна (у неводных растворителей $\varepsilon_M < \varepsilon_{H_2O}$); $U_{пм}$, т. е. адсорбционный потенциал органического растворителя, чаще всего больше, чем адсорбционный потенциал ($U_{пH_2O}$) воды. Что касается членов, характеризующих изменение ион-дипольного взаимодействия свободных и ассоциированных ионов в воде и неводном растворителе, то нет оснований считать, что эти изменения для обоих ионов будут сильно отличаться друг от друга.

Уравнение (VII,104) может быть записано в таком виде:

$$\ln K_{обм (M)} - \ln K_{обм (H_2O)} = (e^2 N_A / RT) (z_K / \rho_K - z_R / \rho_R) \times \\ \times (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + [(U_{пм} - U_{пH_2O}) / RT] \quad (VII,104a)$$

Например, для обмена органического иона на ион кальция это уравнение примет вид:

$$\ln K_{обм (M)} - \ln K_{обм (H_2O)} = (e^2 N_A / RT) (2/\rho_{Ca^{2+}} - 1/\rho_R) \times \\ \times (1/\varepsilon_M - 1/\varepsilon_{H_2O}) + [(U_{пм} - U_{пH_2O}) / RT] \quad (VII,104b)$$

Отсюда следует, что увеличение коэффициента ионного распределения и уменьшение величины адсорбции органического иона из неводных сред будут при обмене на двухвалентный ион еще больше, чем при обмене минеральных ионов. Экспериментальные исследования показывают, что при одинаковой степени заполнения емкости коэффициент распределения при обмене морфина на кальций возрастает при переходе от воды к метиловому спирту почти в 1000 раз, в то время как константа ионного обмена ионов цезия на ионы кальция только в 10 раз (рис. 93). Зависимость $\lg K_{обм}$ от $1/\varepsilon$ уже не линейна, так как $\Delta U_{п}$ не зависит от диэлектрической проницаемости. Величина $(\Delta U_{пм} - U_{пH_2O})$ в уравнении не остается постоянной; с изменением степени заполнения адсорбционного объема органическими ионами адсорбционные потенциалы различно изменяются с изменением емкости, поэтому влияние растворителя на коэффициент распределения зависит от степени заполнения емкости адсорбента органическими ионами. Если с изменением степени заполнения $U_{пм}$ становится сравнимой с $U_{пR}$ или больше нее, то будет происходить изменение знака $(U_{пR} - U_{пм})$. В этом случае константа с увеличением степени заполнения емкости органическим ионом будет не возрастать, а падать.

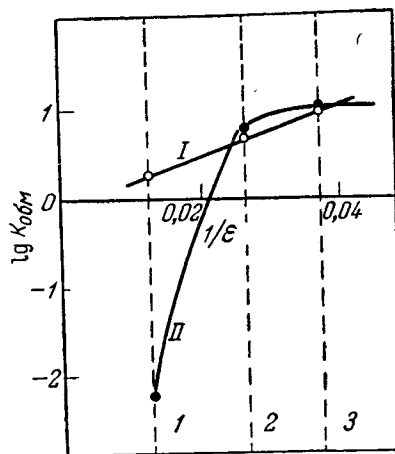


Рис. 93. Зависимость $\lg K_{обм}$ ионов Cs^{2+} на ионы Cs^{+} (I) и на ионы морфина (II) от $1/\varepsilon$ растворителей:

1 — вода; 2 — метиловый спирт; 3 — этиловый спирт.

Исследования показывают, что $\lg K_{обм}$ по мере увеличения степени заполнения емкости N_R в воде возрастает больше, чем в смесях спирта с водой, а в безводном метиловом спирте уменьшается.

Сопоставим уравнения, предложенные для характеристики зависимости констант ионного обмена от свойств ионитов, обменивающихся ионов и среды.

Грегор (1951):

$$RT \ln K'_2 = \pi (v_2 - v_1)$$

где v — объем ионита.

Самсонов (1956):

$$RT \ln K = \sum \mu_0 + n_s \Delta \Phi_s$$

где n_s — изменение числа сольватации ионов при адсорбции 1 моль ионов; $\Delta \Phi_s$ — изменение свободной энергии на 1 моль.

Бойд, Шуберт, Адамсон (1947):

$$RT \ln K = N_A e^2 / 2a_0$$

где a_0 — дебаевский радиус.

Сакаки Томихоко (1955):

$$RT \ln K (H/N) = B + (C_M / \epsilon a_m)$$

где a_m — расстояние наибольшего сближения.

Панченко и Горшков (1957):

$$\ln K = (\Delta F_{неэл} / RT) + (N_A e^2 / 2\epsilon RT) \times \\ \times \left(\frac{1}{K_I^+} - \frac{1}{K_{II}^+} \right)$$

где $\Delta F_{неэл}$ — изменение некулоновского взаимодействия.

Измайлов (1958) — уравнение (VII,102):

$$\ln K_{обм} = \ln (K_{aR} K_{eM} / K_{aR}) + (e^2 N_A / 2RT) (1/r_{MH} - 1/r_{R+}) (1 - 1/\epsilon) - \\ - [(U_{солMH} - U_{солR+}) / RT] - [(U_{RRH} - U_{RRR}) / RT] - [(U_{pR} - U_{pM}) / RT]$$

Из сопоставления следует, что все они являются частными случаями этого уравнения. Уравнение Грегора учитывает только изменение степени набухания при замене одного иона на другой, т. е. учитывает только четвертый член уравнения (VII, 102). Уравнение Самсонова в явной форме учитывает только изменение ион-дипольного взаимодействия при обмене ионов, т. е. учитывает третий и частично четвертый член уравнения (VII,102). Уравнение Бойда, Шуберта, Адамсона и уравнение Сакаки Томихоко учитывают только изменение диэлектрической проницаемости. Наконец, уравнение Панченкова и Горшкова, выведенное ими для характеристики обмена иона водорода на ионы металлов, учитывает третий, четвертый и пятый члены уравнения (VII,102) и эквивалентно частному случаю для обмена ионов металла при условии, когда взаимодействие между ионами и ионогенными группами можно рассматривать как ионную ассоциацию. Ни одно ранее предложенное уравнение не учитывает влияния основности растворителей на обмен иона водорода и ионов лития и ни одно уравнение не учитывает молекулярно-адсорбционные свойства ионитов.

Таким образом, последовательное рассмотрение ионитов как высокомолекулярных полиэлектролитов приводит к установлению зависимости между положением ионообменного равновесия и свойствами обменивающихся ионов и среды. Ранее установленные зависимости констант ионного обмена от соотношения радиусов ионов, от изменения набухаемости ионов, а также зависимости ионообменного равновесия от свойств среды описываются выведенными уравнениями.

Подобно растворимым электролитам в зависимости от свойств растворителя, высокомолекулярные полиэлектролиты могут приобретать свойства кислот, оснований или солей, быть сильными и слабыми электролитами. Это позволяет, пользуясь рационально выбранным растворителем, достигать необходимой селективности как при адсорбции, так и при десорбции.

Особенности высокомолекулярных полиэлектролитов заключаются в том, что их способность к диссоциации может быть реализована лишь при замене одного иона на другой, и в том, что на электрохимические явления накладываются явления адсорбционные. Эти особенности проявляются в том, что диссоциация одной формы ионита зависит от его превращения в другую, особенно когда характер связи ионов в обеих формах различен, а также в том, что поглощение ионов, особенно органических, обуславливается не только электростатическим взаимодействием с их ионогенными группами, но и адсорбционным взаимодействием неполярных радикалов ионов с поверхностью ионита вблизи ионогенных групп адсорбента за счет молекулярных сил. Обе причины приводят к непостоянству «констант» ионного обмена.

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Величина электродвижущей силы тесно связана с состоянием электролитов в растворах. Поэтому измерения э. д. с. широко применяются при исследовании многих свойств сильных и особенно слабых электролитов; при определении констант диссоциации, констант гидролиза, ионного произведения среды, буферной емкости и т. д. Большое значение имеет измерение э. д. с. для определения рН. В тесной связи с изучением электродвижущих сил находятся вопросы стандартизации рН в водных и особенно в неводных растворах. Широкое применение имеет измерение электродвижущих сил в аналитической химии при потенциометрическом и полярографическом анализе и т. д.

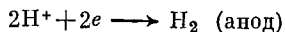
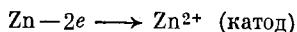
В этой главе мы рассмотрим зависимость электродвижущей силы (э. д. с.) цепей с переносом и без переноса от свойств растворителя, концентрации и свойств растворенного электролита.

§ 71. Элементы и электроды

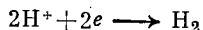
Химический источник тока, или гальванический элемент (цепь), состоит из двух электродов, которые соединены между собой с помощью ионного проводника. Для получения тока электроды гальванического элемента соединяются между собой металлическим — электронным — проводником. Каждый полуэлемент состоит из электронного и ионного проводников, на границе раздела которых возникают электродные потенциалы.

Гальванические элементы можно разделить на два класса: необратимые и обратимые.

Примером необратимого элемента может служить элемент Вольта $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$. При прямом протекании процесса, т. е. в тех случаях, когда элемент дает ток, происходят реакции:



При обратном процессе, когда э. д. с. внешнего источника тока превосходит на бесконечно малую величину э. д. с. элемента, протекают реакции:



не являющимися процессами, обратными первым. Такой элемент работает необратимо. Как правило, в таких элементах возможно протекание реакции и при условии разомкнутой внешней цепи, т. е. в условиях, когда элемент не дает тока.

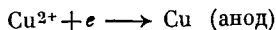
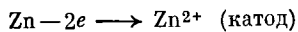
Признаки обратимой работы гальванического элемента состоят в следующем:

1. Гальванический элемент работает обратимо, если электрохимические процессы, в результате которых возникает ток, обратимы. Это означает, что реакции, происходящие

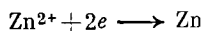
при приложении к элементу э. д. с. извне (при обратном течении тока), обратны тем, которые происходили при прямом течении процесса.

2. При работе такого элемента величина его э. д. с. должна быть лишь на бесконечно малую величину больше приложенной извне э. д. с. В тех случаях, когда элемент дает значительный ток, некоторая часть электрической энергии тратится на нагревание, и элемент не дает максимальной работы. Когда же расходуется ток, бесконечно малый по величине, система практически находится в состоянии равновесия. В этих условиях получается максимальная электрическая работа, равная изменению изобарно-изотермического потенциала системы, если элемент работает при постоянных температурах и давлении. В этих случаях $zEF = -\Delta G$.

Примером обратимого элемента может служить элемент Даниэля — Якоби $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$. При прямом протекании процесса, когда элемент дает ток, протекают реакции:



При обратном течении процесса, когда приложенная извне э. д. с. на бесконечно малую величину больше э. д. с. элемента, протекают обратные реакции:



При размыкании внешней цепи в таком обратимо работающем элементе ни один из металлов не подвергается химическим изменениям: реакции в элементе не протекают. Обратимые элементы состоят из обратимых электродов — полуэлементов. Известно несколько типов, или родов, таких электродов.

Электроды первого рода состоят из металла, погруженного в раствор, который содержит ионы этого металла (например, медный электрод состоит из меди, погруженной в раствор соли меди). К этому типу электродов относится водородный электрод, представляющий собой платину, насыщенную газообразным водородом, опущенную в раствор, содержащий ионы водорода. Платина в этом случае играет роль инертного носителя.

Электроды второго рода состоят чаще всего из металла, плохо растворимой соли этого металла и раствора хорошо растворимой соли другого металла с тем же анионом, что и у плохо растворимой соли. Эти электроды обратимы не только к катионам металла, но и к общему аниону солей. К таким электродам относятся распространенные электроды сравнения: каломельный электрод, хлорсеребряный электрод и др.

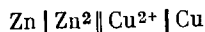
Кроме того, имеются окислительно-восстановительные полуэлементы, состоящие из инертного металла (не образующего в данных условиях ионов), опущенного в раствор, содержащий ионы высшей и низшей степени окисления.

Потенциал полуэлемента определяется по отношению к нормальному водородному электроду. Нормальным водородным электродом является электрод, состоящий из платины, насыщенной газообразным водородом под давлением в одну атмосферу и опущенный в раствор, содержащий ионы водорода с активностью, равной единице. Потенциал такого электрода принят равным нулю.

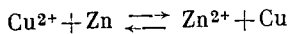
Нормальным потенциалом любого полуэлемента является э. д. с., возникающая между электродом, опущенным в раствор, содержащий ионы, к которым он обратим (с активностью этих ионов, равной единице), и нормальным водородным электродом.

Из этих электродов-полуэлементов составляются элементы — цепи. Цепи, составленные из двух полуэлементов, могут быть с жидкостной границей (цепи с переносом) и без жидкостной границы (цепи без переноса).

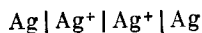
Электродвижущая сила цепи с переносом может быть обязана энергии химической реакции и осмотической работе. Например, в цепи с переносом



состоящей из двух металлических электродов, источником работы является реакция восстановления меди цинком

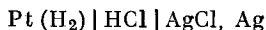


а в цепи

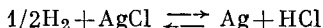


источником тока является работа выравнивания концентраций ионов серебра. Такая цепь носит название концентрационного элемента с переносом.

В качестве примера цепи без переноса рассмотрим цепь



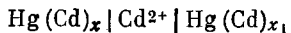
В этой цепи нет границы между двумя растворами; два электрода опущены в один и тот же раствор. Источником работы является энергия химической реакции взаимодействия водорода с хлористым серебром с выделением серебра и хлористого водорода:



Эта цепь отличается от цепей с переносом тем, что в ней один электрод, являющийся электродом первого рода, обратим к катионам, а другой — второго рода, обратим к анионам.

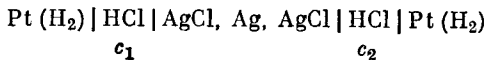
Химическую цепь без переноса, состоящую из двух электродов, обратимых только к катионам или только к анионам, составить нельзя.

Другим родом элементов без переноса являются концентрационные цепи без переноса. В отличие от концентрационных цепей с переносом, в этих цепях концентрации веществ различаются не в растворах, а в электродах. Примером может служить цепь, составленная из двух амальгамных электродов, имеющих различную концентрацию растворенного в ртути металла. Электродвижущая сила этого элемента обязана работе выравнивания концентрации в амальгамах. Например, в цепи



уравнивается концентрация кадмия.

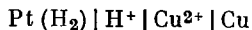
Концентрационную цепь без переноса можно составить из четырех электродов, например



В этой цепи c_1 и c_2 не равны между собой. В такой концентрационной цепи не один, а два элемента. Источником работы этой цепи является выравнивание концентраций хлористого водорода.

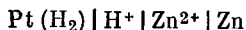
Система знаков полуэлементов и цепей основана на том, что изменение изобарно-изотермического потенциала равно $-\Delta G = zFE$. В связи с этим основным термодинамическим условием записи знаков является следующее: электродвижущая сила всякого отдельного элемента всегда считается положительной как бы ни была записана цепь.

Для потенциала полуэлемента принимают тот знак, который он имеет в паре с водородным электродом, если водородный электрод записан слева в цепи. В цепи



при $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cu}^{2+}}$ положительный полюс находится на меди. Это значит, что электрод Cu^{2+}/Cu имеет положительный заряд.

В цепи



при $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Zn}^{2+}}$ цинк является отрицательным полюсом цепи и для цинкового электрода Zn^{2+}/Zn принимают знак минус. Нормальный потенциал Cu^{2+}/Cu электрода 0,344 В, а Zn^{2+}/Zn равен -0,718 В. Следует обратить внимание на то, что знак полуэлемента принимают разным в зависимости от порядка его записи. Если электрод записан в обратном порядке, то для него принимают противоположный знак. Например, для Cu/Cu^{2+} электрода следует принять потенциал равным -0,344 В, а для Zn/Zn^{2+} электрода — равным +0,718 В. Знак потенциала полуэлемента зависит не только от того, каков знак полуэлемента в цепи с водородным электродом, но и от направления записи цепи. При этих правилах знаков электродвижущая сила элемента равна сумме численных значений электродных потенциалов и всегда положительна независимо от знака суммы.

Имеются сводные таблицы нормальных потенциалов полуэлементов. В этих таблицах всегда указан знак по отношению к нормальному водородному электроду и обязательно обусловлено, в каком направлении записан электродный процесс. Следует на это обратить внимание, так как в разных справочниках знаки записаны по-разному.

§ 72. Механизм возникновения потенциалов

К началу XX века в электрохимии господствовала химическая теория в таком виде, какой придал ей Нернст. Согласно теории Нернста, металл, приведенный в соприкосновение с раствором, либо посылает в него ионы, если его «упругость» растворения больше, чем осмотическое давление ионов в растворе, либо, наоборот, на металле будут выделяться ионы, если осмотическое давление их будет выше, чем «упругость» растворения. Таким образом, возникает заряд на электродах. По Нернсту, этот процесс является единственным источником электродвижущей силы. Если «упругость» растворения равна осмотическому давлению, то в таком «нулевом» растворе

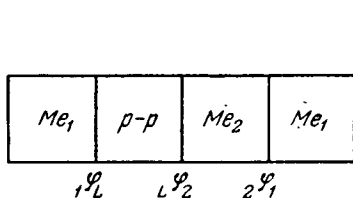


Рис. 94. Схема правильно разомкнутой цепи.

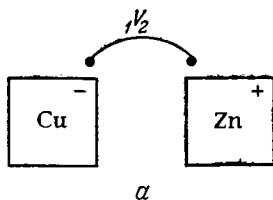
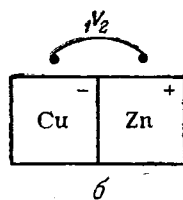


Рис. 95. Схема перехода электронов.



не будет перехода ионов, и металлы не будут заряжаться. Между металлами, погруженными в «нулевые» растворы, согласно Нернсту, не должно быть разности потенциалов. Потенциал металла в этих условиях по отношению к нормальному водородному электроду есть абсолютный потенциал по теории Нернста. В качестве «абсолютного нуля потенциала» приняли потенциал максимума электрокапиллярной кривой ртути, так как при этом заряд поверхности ртути равен нулю.

Согласно теории Нернста, э. д. с. цепи рассматривалась как разность двух скачков потенциалов φ_1 и φ_2 на границе электродов с раствором, т. е.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (\text{VIII}, 1)$$

Преимущество теории Нернста состояло в возможности вывода количественного выражения для зависимости э. д. с. от концентрации ионов.

Однако дальнейшие экспериментальные исследования установили недостаточность теории Нернста. Исследования Фрумкина показали, что э. д. с. элементов не равны нулю и в тех случаях, когда электроды находятся в нулевых растворах, т. е. не несут на себе заряда. Таким образом, согласно Фрумкину, отсутствие двойного электрического слоя на поверхности раздела металл — раствор не означает отсутствия скачка потенциала. Потенциал может возникать за счет адсорбции растворенных молекул или ориентации молекул растворителя. Потенциалы максимума электрокапиллярных кривых различных металлов не совпадают между собой. Между двумя металлами, находящимися при потенциалах максимумов электрокапиллярных кривых, возникает э. д. с. Потенциалы «нулевого» заряда металлов располагаются в ряд, близкий к ряду контактных потенциалов этих металлов в вакууме. Полного совпадения при этом, как и следует ожидать, не получается в связи с тем, что ориентация молекул растворителя, обладающих

постоянными или наведенными дипольными моментами, создает дополнительный скачок потенциала на границе металл — раствор.

Работы Фрумкина и его школы показали, что потенциал в точке максимума электрокапиллярной кривой ртути зависит от растворителя и наличия в растворах поверхностно-активных веществ.

Существенной ошибкой Нернста оказалось основное предположение теории, что э. д. с. равна разности двух скачков потенциала [уравнение (VIII,1)].

Рассмотрим схему (рис. 94) правильно разомкнутой цепи, т. е. цепи, заканчивающейся одним и тем же металлическим проводником. Из схемы следует, что э. д. с. состоит не из двух, а обязательно из трех скачков потенциала: на границе металл I — раствор ${}_1\varphi_L$, раствор — металл II ${}_1\varphi_2$ и металл II — металл I ${}_2\varphi_1$.

Представления Нернста оказываются верными только в том случае, если предположить, что потенциал на границе металл — металл ${}_1\varphi_2$ равен нулю. Однако нет видимых доказательств того, что этот потенциал в действительности равен нулю. Он был бы равен нулю только в том случае, если бы сумма работ выхода электронов из металла в вакуум была бы равна сумме работ переноса электронов через поверхностный скачок потенциала. Но, как известно из теории металлического состояния, работа выхода электронов из металла обусловлена в значительной части химическими силами, а не только электростатическими.

Таким образом, величина электродвижущей силы правильно разомкнутой цепи равна сумме трех потенциалов:

$$E = {}_L\varphi_1 - {}_L\varphi_2 + {}_1\varphi_2 \quad (\text{VIII},2)$$

Известно, что возникновение вольта-потенциала между двумя металлами в вакууме связано с образованием ионов при электронной эмиссии из металлов. Более того, явление электронной эмиссии обуславливает экспериментальную возможность определения величины вольта-потенциалов. В 1916 г. И. Лангмюр обратил внимание на соответствие между рядом металлов по работам выхода электронов, т. е. рядом Вольта, и электрохимическим рядом напряжения. Действительно, наиболее отрицательные потенциалы наблюдаются у щелочных металлов, имеющих наименьшую работу выхода электронов. Однако это совпадение только качественное, так как при этом не учитывается зависимость потенциалов электродов от концентрации ионов. Следует подчеркнуть, что нельзя измерить разность электрических потенциалов точек, расположенных в различных фазах. Можно измерить только разность потенциалов точек, лежащих в одной фазе, так как переход заряженной частицы через границу фаз сопровождается работой, равной разности химических потенциалов веществ в двух фазах. Разность электрических потенциалов может быть измерена только между точками, лежащими в одной фазе, потому что при этом разность химических потенциалов равна нулю. Так, разность потенциалов цепи всегда измеряют у двух одинаковых металлических проводников.

Рассмотрим процессы, происходящие между пластинками меди и цинка в вакууме. За счет термоэлектронной эмиссии, имеющей место при любых температурах, над обоими металлами наблюдается некоторое давление электронного газа. У цинка работа выхода электронов меньше, и поэтому

давление электронного газа над цинком будет больше, чем над медью, в результате чего происходит переход электронов от цинка к меди. Цинк при этом зарядится положительно, а медь, принявшая электроны, зарядится отрицательно. Переход электронов в вакууме прекратится, когда разность потенциалов точек, находящихся у поверхности цинка и меди, уравнивает разность работ выхода электронов (рис. 95, а). Эта разность потенциалов не изменится, если два металла будут приведены в соприкосновение, так как иначе получили бы *perpetuum mobile* (рис. 95, б). Разность потенциалов между двумя точками в вакууме и есть контактный потенциал, или вольта-потенциал. Величина этого потенциала определяется разностью работ выхода электронов из двух металлов и представляет разность их потенциалов, измеренную между точками в одной фазе — в фазе электронного газа в вакууме.

Для выяснения соотношения между вольта-потенциалом и потенциалом на границе фаз рассмотрим переход заряда по замкнутому пути между двумя металлами, находящимися в контакте.

На рис. 96 показан замкнутый контур, по которому происходит перенос заряда. Так как сумма всех работ при переходе электрона по замкнутому контуру равна нулю, имеем:

$${}_1V_2 = {}_1\varphi_2 + {}_2\varphi_0 - {}_1\varphi_0 \quad (\text{VIII},3)$$

Падение потенциалов ${}_1\varphi_0$ и ${}_2\varphi_0$ определяется от точки, лежащей внутри металла, до точки, лежащей на некотором расстоянии от поверхности, на котором прекращается действие сил зеркального электрического отражения, т. е. на расстоянии 10^{-6} см.

Сумма работ переноса электронов по замкнутому контуру равна нулю. Когда металлы, приведенные к контакту, находятся в равновесии, работа переноса электронов из одного металла в другой равна нулю ${}_1\alpha_{0_e} = 0$. Следовательно, учитывая знак заряда электрона, имеем:

$${}_1\alpha_{0_e} - {}_1V_2F - {}_2\alpha_{0_e} = 0$$

где ${}_1\alpha_{0_e}$ — работа выхода электронов из первого металла в вакуум; ${}_2\alpha_{0_e}$ — работа выхода электронов из второго металла в вакуум.

Отсюда

$${}_1V_2 = ({}_1\alpha_{0_e} - {}_2\alpha_{0_e})/F \quad (\text{VIII},4)$$

Таким образом, величина контактного потенциала определяется разностью работ выхода электронов из обоих металлов.

Работа выхода электронов определяется разностью их химических потенциалов и скачком потенциала на границе металл — вакуум, т. е.

$${}_1\alpha_{0_e} = \mu_1 - \mu_0 - {}_1\varphi_0F$$

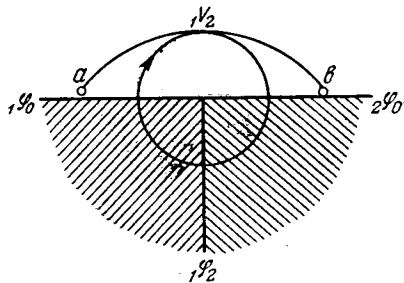


Рис. 96. Схема замкнутого контура:

${}_1V_2$ — вольта-потенциал; ${}_1\varphi_0$ — потенциал на границе металл I — вакуум; ${}_2\varphi_0$ — потенциал на границе металл II — вакуум; ${}_1\varphi_2$ — потенциал на границе металл I — металл II.

И соответственно

$$2\alpha_0 = \mu_2 - \mu_0 - 2\varphi_0 F$$

где μ_0 — химический потенциал электронов в вакууме; μ_1 и μ_2 — химические потенциалы электронов в первом и втором металле.

Подставляя эти выражения в уравнение (VIII,4) и сравнивая полученное выражение с уравнением (VIII,3), получим:

$$1\varphi_2 = (\mu_1 - \mu_2)/F \quad (\text{VIII},5)$$

Таким образом, ни один потенциал на границах раздела не равен нулю.

Вольта-потенциал может быть обнаружен экспериментально в ряде явлений: при ионизации воздуха между металлами радиоактивным излучением; при размыкании и замыкании металлов (опыты Вольта); между нагретыми металлами в вакууме, так как при нагревании электронная эмиссия настолько увеличивается, что обуславливает достаточную проводимость между металлами.

Легко видеть, что схема измерения вольта-потенциала, когда между двумя пластинками из металлов обеспечена проводимость, а э. д. с. измеряется каким-либо прибором, подобна схеме измерения э. д. с. в гальваническом элементе. Эта аналогия станет еще большей, если представить, что два куска металла опущены в диэлектрик и в диэлектрике измерен потенциал одного металла против другого.

Измерение э. д. с. этой же пары металлов в обычной цепи осложняется тем, что величина электродвижущей силы будет зависеть также и от концентрации ионов металла в растворе. Электродвижущая сила будет обусловлена, кроме контактных потенциалов, переходом ионов из металла в раствор или обратно, т. е. теми явлениями, которые рассматривает теория Нернста. Это вызывает дополнительные скачки потенциалов.

Иная картина наблюдается, если будут взяты «нулевые» растворы, в которых отсутствуют эти переходы. Разность потенциалов между металлами, опущенными в «нулевые» растворы, равна контактному потенциалу металлов.

Нужно оговориться, что скачок потенциала на границе металл — вода в «нулевом» растворе, т. е. в отсутствие ионного двойного слоя, благодаря адсорбции растворенных молекул и ориентации молекул воды не будет точно равен разности потенциалов на границе металл — вакуум. Это влияние аналогично влиянию адсорбционных слоев на работу выхода электронов в вакууме, широко используемому в электронной технике.

Таким образом, разность потенциалов в водных растворах в отсутствие двойных ионных слоев отвечает контактному потенциалу, который имел бы место при погружении металлов в воду, если бы вода была изолятором. При других концентрациях, не отвечающих «нулевым» растворам, э. д. с. будет отличаться от только что рассмотренной на величину скачков потенциала в ионных двойных слоях. При этом ионные двойные слои образуются всегда так, что обусловленная ими э. д. с. удовлетворяет требованиям термодинамики. Из этого следует, что адсорбция каких-либо молекул на электродах, приводящая к изменению контактного потенциала — к изменению ионных двойных слоев, происходит всегда так, что электродвижущая сила остается прежней. Влияние адсорбции на потенциал двух металлов, погру-

женных в один и тот же раствор, должно быть таким, чтобы взаимно компенсировать друг друга.

Следовательно, э. д. с. цепи определяется контактным потенциалом между металлами в данном растворителе как в изоляторе (в «нулевых» растворах) и разностью потенциалов в ионных двойных слоях.

Рассмотрим границу металл — раствор подобно тому, как ранее рассматривалась граница металл — металл (рис. 97).

При прохождении заряда по замкнутому контуру работа равна нулю. Из этого следует, что ¹

$${}_M V_L = {}_M \varphi_L + {}_L \varphi_0 - {}_M \varphi_0 \quad (\text{VIII},6)$$

Если металл находится в равновесии с раствором, то разность химических потенциалов иона в металле и растворе должна уравниваться величиной электрического потенциала на границе металл — раствор, т. е.

$${}_M \varphi_L = (\mu_L - \mu_1) / zF \quad (\text{VIII},7)$$

Согласно В. А. Плескову, контактный потенциал между раствором и металлом определяется разностью работ выхода иона из раствора ${}_L \alpha_{0_H}$ и из металла ${}_M \alpha_{0_H}$ в вакуум, т. е.

$${}_M V_L = ({}_L \alpha_{0_H} - {}_M \alpha_{0_H}) / zF \quad (\text{VIII},8)$$

или, в частном случае, для первого металла ${}_1 V_L = ({}_1 \alpha_{0_H} - {}_1 \alpha_{0_H}) / zF$ подобно тому, как контактная разность потенциалов двух металлов определяется работой выхода электронов ²:

$${}_1 V_2 = ({}_1 \alpha_{0_e} - {}_2 \alpha_{0_e}) / zF$$

Работа выхода ионов из раствора равна реальной энергии сольватации ионов, взятой с обратным знаком, и равна изменению изобарно-изотермического потенциала при этом процессе: ${}_L \alpha_{0_H} = \Delta G_p = -U_{c_p}$. Под величиной реальной энергии сольватации ионов U_{c_p} следует понимать сумму работ, возникающих при переносе ионов из вакуума в раствор. Это сумма химической работы сольватации U_c и работы преодоления потенциала на границе раствор — вакуум, т. е.

для катионов

$$U_{c_p} = U_c - zF {}_L \varphi_0 \quad (\text{VIII},9)$$

и для анионов

$$U_{c_p} = U_c + zF {}_L \varphi_0 \quad (\text{VIII},10)$$

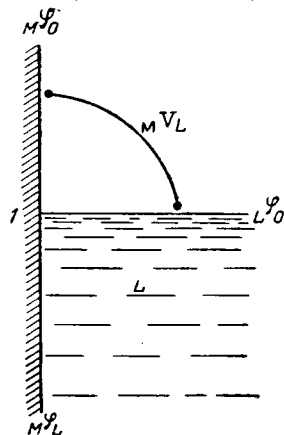


Рис. 97. Схема возникновения потенциала на границе металл — раствор.

¹ Индекс М при φ и V обозначает металл.

² Следует заметить, что разность работ выхода ионов равна с обратным знаком разности работ выхода электронов ${}_L \alpha_{0_H} - {}_M \alpha_{0_H} = {}_M \alpha_{0_e} - {}_L \alpha_{0_e}$.

Эти соотношения следуют из того, что

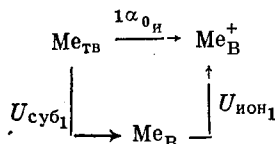
$$-U_{cp} = {}_L\alpha_{0H} = \mu_L - \mu_0 + {}_L\Phi_0 zF \quad (\text{VIII}, 11)$$

и

$$\mu_L - \mu_0 = -U_c$$

Для всех ионов соли в целом, т. е. для катионов и анионов, сумма реальных энергий сольватации равна сумме химических энергий сольватации: $\sum U_{cp} = \sum U_c = -\sum \Delta G_c$.

Работа выхода иона из первого металла может быть определена из следующего простого цикла:



откуда

$${}_1\alpha_{0H} = U_{\text{суб}} + U_{\text{ион}} \quad (\text{VIII}, 12)$$

где $U_{\text{суб}}$ и $U_{\text{ион}}$ — энергии сублимации и ионизации металла.

Подставляя полученные значения величин ${}_1\alpha_{0H}$ и ${}_L\alpha_{0H}$ в уравнение для вольта-потенциала металл — раствор, получим:

$${}_1V_L = (-U_{cp} - U_{\text{суб}1} - U_{\text{ион}1})/zF \quad (\text{VIII}, 13)$$

Рассмотрим правильно разомкнутую цепь (см. рис. 94). Так как величина э. д. с. цепи всегда положительна, такая форма записи не сказывается на конечных результатах.

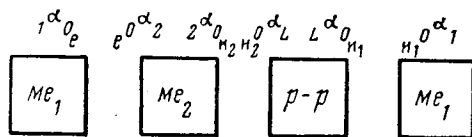


Рис. 98. Схема переноса электронов через вакуум.

При прохождении одного фарадея электричества через эту цепь совершается работа, равная zFE (где E — э. д. с. цепи). Эта суммарная работа складывается из работ следующих процессов: 1) перенос электронов из второго металла в первый, 2) перенос ионов из второго металла в раствор, 3) перенос ионов

из раствора в первый металл. Суммарная работа остается той же, если представить раствор и металлы разъединенными и рассмотреть работу переноса электронов и ионов не непосредственно из одной фазы в другую, а через вакуум. Наглядно такой процесс легко представить схемой (рис. 98). В верхней строчке этой схемы показаны соответствующие работы выхода ионов и электронов, сумма которых равна работе гальванической цепи.

$$zFE = {}_e0\alpha_1 + {}_2\alpha_{0e} + {}_2\alpha_{0H_2} + {}_{H_2}0\alpha_L + {}_L\alpha_{0H_1} + {}_{H_1}0\alpha_1$$

Если учесть, что ${}_e0\alpha_1 = -{}_1\alpha_{0e}$; ${}_{H_1}0\alpha_1 = -{}_1\alpha_{0H_1}$ и ${}_{H_2}0\alpha_L = -{}_L\alpha_{0H_2}$, получим

$$zFE = ({}_2\alpha_{0e} - {}_1\alpha_{0e}) + ({}_L\alpha_{0H_1} - {}_1\alpha_{0H_1}) - ({}_L\alpha_{0H_2} - {}_2\alpha_{0H_2})$$

откуда

$$E = (2\alpha_{0e} - 1\alpha_{0e})/zF + (1\alpha_{0H_1} - 1\alpha_{0H_1})/zF - (1\alpha_{0H_2} - 2\alpha_{0H_2})/zF \quad (\text{VIII}, 14)$$

Заменяя разности работ выхода соответствующими вольта-потенциалами, получим:

$$E_1 = 2V_1 + 1V_L - 2V_L \quad (\text{VIII}, 15)$$

Таким образом, сумма работ в цепи представляет сумму вольта-потенциалов, а не сумму электродных потенциалов.

Установим смысл уравнения (VIII, 15) в отсутствие перехода ионов. Для этого рассмотрим металлы, находящиеся в точках нулевого заряда

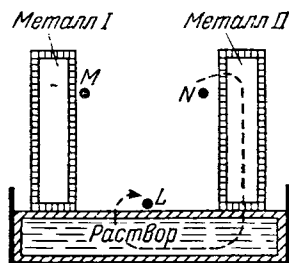


Рис. 99. Схема возникновения потенциала.

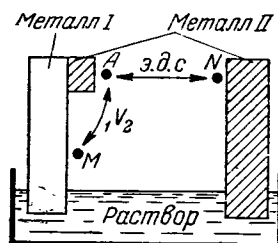


Рис. 100. Схема правильно разомкнутой цепи с двумя металлами в нулевых точках.

(рис. 98). В точках нулевого заряда скачок потенциала на границе металл — раствор будет определяться двойными слоями: одним, расположенным целиком в металле, и другим, расположенным целиком в растворе (заштрихованные слои). Так как оба слоя существовали до контакта, в первом приближении можно считать, что скачок потенциала на границе фаз, $m\phi_L$ складывается из двух поверхностных скачков потенциала металл — вакуум $m\phi_0$ и раствор — вакуум $l\phi_0$, т. е.

$$m\phi_L = m\phi_0 + l\phi_L = m\phi_0 - l\phi_0$$

Если бы это соотношение действительно выполнялось, то разность потенциалов между металлом и раствором была бы равна нулю, т. е. потенциал между точками N и L был бы равен нулю. Так как при перемещении заряда по пути, указанному стрелкой, пересекается электродная поверхность 2 раза, то при условии, что $m\phi_L = m\phi_0 - l\phi_0$, получается $mV_L = 0$. Однако Фрумкин подчеркивает, что равенство $m\phi_L = m\phi_0 - l\phi_0$ не должно выполняться строго, так как скачки потенциалов будут изменяться под влиянием контакта фаз в результате изменения ориентации молекул воды. Действительно, для незаряженного ртутного электрода разность потенциалов между точками N и L (см. рис. 99) равна 0,33 В. Тем не менее Фрумкин считает, что изменение скачка потенциала в поверхности металла под влиянием растворителя невелико, и поэтому величину mV_L в первом приближении можно принять для всех металлов постоянной, т. е. $mV_L = \text{const}$. Из постоянства mV_L для всех металлов следует, что величина электродвижущей силы правильно разомкнутой цепи, составленной из

металлических электродов, находящихся в точках нулевого заряда, равна вольта-потенциалу:

$$E = {}_2V_1 \quad (\text{VIII}, 16)$$

Из постоянства ${}_mV_L$ следует также, что точки M и N вблизи поверхности двух металлов являются эквипотенциальными.

Для наглядности рассмотрим схему (рис. 100) правильно разомкнутой цепи с двумя металлами в нулевых точках. Из рисунка следует, что при условии ${}_mV_L = \text{const}$ точки M и N эквипотенциальны, откуда э. д. с. и контактный потенциал являются разностью потенциалов между точкой A и эквипотенциальными точками M и N , и, следовательно, $E = {}_2V_1$.

Если теперь металлы не будут находиться в «нулевых» растворах, на их поверхности появятся заряды и вызванные ими потенциалы ε_1 и ε_2 , тогда величина

$$E = {}_2V_1 + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (\text{VIII}, 17)$$

Таким образом, согласно теории Фрумкина, величина э. д. с. определяется вольта-потенциалом между металлами и потенциалами в двойных слоях на границах металл — раствор. Нужно, однако, иметь в виду, что это уравнение является следствием приравнивания вольта-потенциалов различных металлов на границе с раствором, т. е. предположения, что ${}_mV_L = \text{const}$.

Сделанные выводы можно проверить, сопоставив разность потенциалов нулевых зарядов двух металлов с разностью вольта-потенциалов этих же металлов.

Потенциалы металлов в нулевых растворах по отношению к стандартному электроду, так называемые потенциалы нулевого заряда, или нулевые точки металлов, по Фрумкину, могут быть измерены разными методами, которые основаны на наблюдении за зависимостью адсорбционных явлений от заряда поверхности.

Первый метод основан на том, что для жидких металлов по известному уравнению Липмана — Гельмгольца

$$e = -\partial\sigma/\partial E \quad (\text{VIII}, 18)$$

где e — заряд поверхности; σ — поверхностное натяжение; E — потенциал.

Это уравнение может быть получено путем подстановки в уравнение Гиббса

$$\Gamma = -(1/RT) (d\sigma/d\ln c) \quad (\text{VIII}, 19)$$

выражения для $d\ln c$ из уравнения для потенциала $E = E_0 + (RT/zF)$, учитывая, что $zF\Gamma = e$ (e — заряд поверхности). Поверхностное натяжение жидкого металла, например ртути или амальгамы, в зависимости от потенциала E проходит, как правило, через максимум. В точке максимума $d\sigma/dE = 0$, следовательно, в этой точке $e = 0$ и потенциал E , измеренный против нормального водородного электрода, соответствует потенциалу нулевого заряда.

Вторым методом, разработанным А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой, является исследование адсорбции потенциалопределяющих ионов. При погружении пластинки металла в раствор, содержащий соль с потенциалопределяющим ионом и соль с любым другим ионом, будет происходить положительная или отрицательная адсорбция в зависимости от соотношения в концентрации ионов в данном растворе c и в нулевом растворе c_0 . При $c = c_0$ не будет наблюдаться ни положительная, ни отрицательная адсорбция. Потенциал, который имеет металл при этой концентрации, соответствует потенциалу нулевого заряда.

Третий метод разработан П. А. Ребиндером и Е. К. Венгстром. Он основан на измерении поверхностной прочности. Согласно теории, развитой Ребиндером, всякое воздействие, приводящее к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела, вызы-

вадет понижение поверхностной прочности. Следовательно, потенциал, соответствующий максимальной прочности металла, соответствует потенциалу нулевого заряда.

Четвертый метод основан на определении емкости двойного слоя у поверхности металла. В отсутствие заряда емкость двойного слоя максимальна (см. Приложение 17, 18).

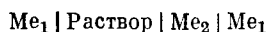
Разности потенциалов нулевых точек близки, но не совпадают в точности с вольта-потенциалами металлов. Это является следствием того, что потенциалы, возникающие за счет адсорбции на поверхности разных металлов, близки между собой, но не совпадают.

Таким образом, установлено, что э. д. с. цепи состоит из контактного потенциала на границе металлов ${}_2V_1$ и потенциалов двойных слоев на границах металл — раствор.

§ 73. Зависимость электродвижущей силы от свойств растворителя

Вывод основного уравнения

Рассмотрим зависимости электродвижущих сил гальванических элементов от свойств металлов и растворителя. Величина электродвижущей силы цепи



определяется уравнением (VIII,2).

Вольта-потенциал на границе металл — раствор (см. рис. 97) определяется уравнением (VIII,6), или, в частном случае, для первого металла уравнением

$${}_1V_L = {}_1\varphi_L - {}_1\varphi_0 + {}_L\varphi_0 \quad (\text{VIII,6a})$$

Это выражение для потенциала ${}_1V_L$ позволяет найти величину потенциала на границе металл — раствор. Действительно, из уравнения (VIII,6a) следует, что ${}_1\varphi_L = {}_1V_L + {}_1\varphi_0 - {}_L\varphi_0$ и соответственно ${}_L\varphi_1 = -{}_L\varphi_L = {}_L\varphi_0 - {}_1\varphi_0 - {}_1V_L$. Заменяя ${}_1V_L$ из уравнения (VIII,13), имеем:

$${}_L\varphi_1 = {}_L\varphi_0 - {}_1\varphi_0 - [(z_1 \cdot {}_1\alpha_{0e} - U_{\text{суб}1} - U_{\text{ион}1} - U_{\text{ср}1})/z_1F] \quad (\text{VIII,20})$$

так как $U_{\text{ср}} = U_c - zF \cdot {}_L\varphi_0$, получим:

$${}_L\varphi_1 = \{ [(-z_1 \cdot {}_1\alpha_{0e} + U_{\text{суб}1} + U_{\text{ион}1})/z_1F] - {}_1\varphi_0 \} + (U_{c1}/z_1F) \quad (\text{VIII,21})$$

Величины, взятые в скобки, относятся только к металлу и не зависят от химической работы растворения. Величина U_c зависит не только от природы металла, но и от растворителя и концентрации раствора.

Для рассмотрения э. д. с. цепи, состоящей из двух металлов, опущенных в раствор своих ионов, следует записать такое же уравнение для второго металла:

$${}_L\varphi_2 = \{ [(-z_2 \cdot {}_2\alpha_{0e} + U_{\text{суб}2} + U_{\text{ион}2})/z_2F] - {}_2\varphi_0 \} + (U_{c2}/z_2F)$$

Величина э. д. с. цепи без переноса или цепи с переносом, у которой диффузионным потенциалом можно пренебречь, равна $E = {}_1\varphi_2 + {}_L\varphi_1 - {}_L\varphi_2$. Подставляя полученные значения ${}_L\varphi_1$ и ${}_L\varphi_2$, будем иметь:

$$E = {}_1\varphi_2 + \{ [(U_{\text{суб}1} + U_{\text{ион}1} - z_1 \cdot {}_1\alpha_{0e})/z_1F] - {}_1\varphi_0 \} + (U_{c1}/z_1F) - \\ - \{ [(U_{\text{суб}2} + U_{\text{ион}2} - z_2 \cdot {}_2\alpha_{0e})/z_2F] - {}_2\varphi_0 \} - (U_{c2}/z_2F) \quad (\text{VIII,22})$$

После преобразования при $z_1 = z_2$, получим:

$$E = \{[(U_{\text{суб}1} + U_{\text{ион}1}) - (U_{\text{суб}2} + U_{\text{ион}2})]/zF\} + {}_1\Phi_2 + {}_2\Phi_0 - {}_1\Phi_0 + \\ + [({}_2\alpha_0 - {}_1\alpha_0)/F] + [(U_{\text{с}1} - U_{\text{с}2})/zF] \quad (\text{VIII}, 23)$$

так как (см. уравнения VIII,3 и VIII,4)

$${}_1V_2 = ({}_1\alpha_0 - {}_2\alpha_0)/F$$

и

$${}_1V_2 = {}_1\Phi_2 + {}_2\Phi_0 - {}_1\Phi_0$$

получим окончательно:

$$E = [(U_{\text{суб}1} + U_{\text{ион}1}) - (U_{\text{суб}2} + U_{\text{ион}2})]/zF + (U_{\text{с}1} - U_{\text{с}2})/zF \quad (\text{VIII}, 24)$$

Таким образом, при выводе все пограничные потенциалы сократились. Оказывается, что э. д. с. зависит только от свойств металлов и химических работ сольватации. Преобразуем это уравнение так:

$$E = [(U_{\text{суб}1} + U_{\text{ион}1} + U_{\text{с}1}) - (U_{\text{суб}2} + U_{\text{ион}2} + U_{\text{с}2})]/zF \quad (\text{VIII}, 24a)$$

Из этого уравнения становится ясным, что э. д. с. зависит от двух алгебраических сумм энергий¹, относящихся к двум металлам, образующим цепь; при этом изменение энергии для каждого металла зависит от разности энергий, израсходованной на превращение металла в ион ($U_{\text{суб}} + U_{\text{ион}}$) и полученной при сольватации иона металла $U_{\text{с}}$. Эти величины имеют большое значение для термодинамики растворов. Данные о них позволяют установить изменение энергии при переходе отдельного иона из металла в раствор и расчленить суммарную энергию переноса ионов на две величины соответственно каждому металлу. Это дает возможность установить термодинамические коэффициенты активности γ_0 отдельных ионов.

Так как для данной цепи, состоящей из двух определенных металлов, величины $U_{\text{суб}}$ и $U_{\text{ион}}$ не зависят от растворителя и концентрации раствора и так как $U_{\text{с}}$ представляет энергию сольватации ионов в растворе, в котором их активность равна единице ($E = E_0$), уравнению для э. д. с. можно придать такой вид:

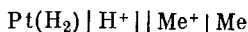
$$E_0 = \text{const} + (U_{\text{с}1} - U_{\text{с}2})/zF \quad (\text{VIII}, 25)$$

где

$$\text{const} = [(U_{\text{суб}1} - U_{\text{суб}2}) + (U_{\text{ион}1} - U_{\text{ион}2})]/zF$$

Рассмотрим, какой вид примет выражение (VIII,24) для э. д. с. различных цепей. Мы уже касались этого вопроса в гл. V при подсчетах энергии сольватации ионов.

Для цепи с переносом



пренебрегая диффузионными потенциалами, можно сказать, что справедливо уравнение (VIII.2).

Потенциал ${}_1\Phi_1$, учитывая газообразную природу водорода², запишем так

¹ Под величиной $U_{\text{суб}}$ и $U_{\text{ион}}$ в этих уравнениях принимается изменение изобарного потенциала, а не энтальпии (см. гл. IV).

² В соответствии с принятой в книге системой знаков электродных потенциалов индекс 1 относится к платине, насыщенную водородом, а индекс 2 — к металлу.

$$L\Phi_1 = \{ [(-1\alpha_0 + 1/2U_{\text{дн}_2} + U_{\text{ионн}})/F] - 1\Phi_0 \} + (U_{\text{сн}+}/F)$$

Потенциал $L\Phi_2$, как и ранее, выразится уравнением:

$$L\Phi_2 = \{ [-2\alpha_0 + U_{\text{субМе}} + U_{\text{ионнМе}}]/F \} - 2\Phi_0 + (U_{\text{сМе}+}/F)$$

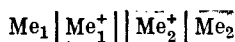
Подставляя эти выражения в уравнение (VIII,2) и произведя те же преобразования, что и при выводе уравнения (VIII,24), получим для цепи (I):

$$E_0 = \{ (1/2U_{\text{дн}_2} + U_{\text{ионн}}) - (U_{\text{субМе}} + U_{\text{ионнМе}}) \} / F + (U_{\text{сн}+} - U_{\text{сМе}+}) / F \quad (\text{VIII,26})$$

В этих уравнениях: $U_{\text{ионн}}$ — энергия ионизации атомов водорода; $U_{\text{дн}_2}$ — энергия диссоциации молекул водорода на атомы.

Как было показано в гл. IV, этим уравнением можно воспользоваться для подсчетов разности энергий сольватации ионов водорода и ионов металлов.

Соответственно величинами э. д. с. цепи



можно воспользоваться для подсчетов разности химических энергий сольватации ионов Me_1^+ и Me_2^+ , так как в этом случае

$$E_0 = \text{const} + [(U_{\text{с}_1} - U_{\text{с}_2}) / F]$$

Для цепи без переноса, содержащей электрод второго рода, например галогеносеребряный электрод $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{H}^+ \Gamma^- | \text{Ag}\Gamma, \text{Ag}$, уравнение (VIII,26) запишется так:

$$E_0 = \{ (1/2U_{\text{дн}_2} + U_{\text{ионн}}) - (U_{\text{субAg}} + U_{\text{ионнAg}}) \} / F + (U_{\text{сн}+} - U_{\text{сAg}+}) / F \quad (\text{VIII,26a})$$

так как изменение энергии (изобарного потенциала) при растворении в насыщенном растворе равно нулю, можно записать:

$$U_{\text{сAg}+} + U_{\text{с}\Gamma-} = U_{0\text{Ag}\Gamma}$$

Откуда

$$U_{\text{сAg}+} = U_{0\text{Ag}\Gamma} - U_{\text{с}\Gamma-}$$

Получим:

$$E_0 = \{ (1/2U_{\text{дн}_2} + U_{\text{ионн}}) - (U_{\text{субAg}} + U_{\text{ионнAg}} + U_{0\text{Ag}\Gamma}) \} / F + (U_{\text{сн}+} + U_{\text{с}\Gamma-}) / F \quad (\text{VIII,27})$$

Для цепи $\text{Na} | \text{NaCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$ выражение для E_0 примет вид:

$$E_0 = \{ (U_{\text{субNa}} + U_{\text{ионнNa}}) - (U_{\text{субAg}} + U_{\text{ионнAg}} + U_{0\text{AgCl}}) \} / F + (U_{\text{сNa}+} + U_{\text{сCl}-}) / F \quad (\text{VIII,27a})$$

Для цепи без переноса $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{H}\Gamma | (\Gamma_2) \text{Pt}$, содержащей газовый галогидный электрод, получается уравнение

$$E_0 = \{ (1/2U_{\text{дн}_2} + U_{\text{ионн}}) + (1/2U_{\text{д}\Gamma_2} + E_{\Gamma}) \} / F + (U_{\text{сн}+} + U_{\text{с}\Gamma-}) / F \quad (\text{VIII,27б})$$

Всем уравнениям для цепей, содержащих электроды, обратимые к катионам и анионам, можно придать вид:

$$E_0 = \text{const} + (\sum U_{\text{с}} / zF) \quad (\text{VIII,27в})$$

Таким образом, стандартная электродвижущая сила цепи без переноса определяется суммой постоянной величины, определяющейся только свойствами металла и соли, и переменной величины, зависящей от свойств растворителя и ионов, т. е. от суммы химических работ сольватации катиона и аниона. Последняя величина зависит для данной пары ионов только от свойств растворителя.

Влияние растворителей на э. д. с. цепей без переноса

Величина химической работы сольватации определяется в первом приближении выражением (IV,55)

$$U_c = (z^2 e^2 N_A / 2r_n) (1 - 1/\epsilon) + (n \mu e z / r_n) N_A$$

если растворение происходит в растворе с активностью растворенного вещества, равной единице.

Величину U_c можно выразить и так:

$$U_c = (z^2 e^2 N_A / 2r_n) (1 - 1/\epsilon) + U_{\text{сол}}$$

в котором $U_{\text{сол}}$ суммирует энергию всех видов взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя за исключением борновского члена.

При условии $a^* = 1$, пользуясь едиными нулевыми коэффициентами активности γ'_0 , отнесенными к вакууму как к стандартному состоянию, U_c можно представить так: $U_c = -RT \ln \gamma'_0$ (см. гл. IV), тогда

$$E_0 = \text{const} - (RT/zF) \nu \ln \gamma'_0 \quad (\text{VIII}, 28)$$

Учитывая, что $F = eN_A$ и

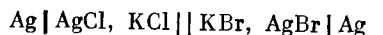
$$\sum U_c = (z^2 e^2 N_A / 2) \sum (1/r_n) (1 - 1/\epsilon) + \sum U_{\text{сол}}$$

уравнение (VIII,27в) можно представить в виде

$$E_0 = \text{const} + (ze/2) \sum (1/r_n) (1 - 1/\epsilon) + (\sum U_{\text{сол}} / zF) \quad (\text{VIII}, 29)$$

Из уравнения следует, что величина нормального потенциала одной и той же цепи без переноса зависит от величины диэлектрической проницаемости растворителя и $\sum U_{\text{сол}}$.

Еще в 1927 г. А. И. Бродский теоретически предположил линейную зависимость между э. д. с. и величиной $1/\epsilon$. Экспериментальные исследования цепей, состоящих из двух электродов второго рода



и других (рис. 101), показали, что величина э. д. с. в первом приближении линейно зависит от $1/\epsilon$, но строгого согласия с теорией не оказалось. Бродский объяснил эти отклонения изменением радиусов ионов при переходе от растворителя к растворителю.

Электродвижущая сила тем выше, чем выше диэлектрическая проницаемость среды и чем больше энергия сольватации ионов дипольными молекулами растворителя.

В связи с тем, что определение U_c отдельных ионов встречает ряд теоретических и экспериментальных затруднений, большое значение приобретает сравнение величин э. д. с. в двух растворителях, например в неводном растворителе и в воде. Изменение э. д. с. при переходе от воды к неводному растворителю определяется разностью энергий сольватации:

$$\Delta E = E_0(\text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{M}) = (\sum U_{c(\text{H}_2\text{O})} - \sum U_{c(\text{M})})/zF \quad (\text{VIII},30)$$

Так как согласно уравнению (IV,52)

$\lg \gamma_{0\text{ионов}} = (U_{c(\text{H}_2\text{O})} - U_{c(\text{M})})/2,3RT$ или $\sum U_{c(\text{H}_2\text{O})} - \sum U_{c(\text{M})} = 2,3RT \nu \lg \gamma_{0\text{ионов}}$ можно записать:

$$\Delta E = (2,3RT/zF) \nu \lg \gamma_{0\text{ионов}} \quad (\text{VIII},31)$$

Откуда

$$\nu \lg \gamma_{0\text{ионов}} = \frac{\Delta E}{2,3RT/zF} = \frac{E_0(\text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{M})}{2,3RT/zF} \quad (\text{VIII},31a)$$

В этом уравнении коэффициенты активности γ_0 отнесены уже к воде как стандартному состоянию. (Уравнение для $\lg \gamma_0$ было выведено нами раньше при рассмотрении термодинамики цепей без переноса в гл. I.)

Подставляя в уравнение (VIII,30) $\sum U_{c(\text{M})}$ и $\sum U_{c(\text{H}_2\text{O})}$ или просто выражение для $\nu \lg \gamma_0$, получим зависимость E_0 от свойств растворителей:

$$E_0(\text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{M}) = (ze/2) \sum (1/r_n) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}}/zF) \quad (\text{VIII},32)$$

Из этого уравнения следует, что только первый член линейно зависит от $1/\epsilon$, так как $U_{\text{сол}}$ не связана с диэлектрической проницаемостью растворителя.

Если принять, как это было сделано нами в гл. IV при рассмотрении зависимости растворимости солей от свойств растворителей, что $U_{\text{сол}} \approx n (ze\mu N_A/r_n^2\epsilon)$, то уравнению (VIII,32) можно придать такой вид:

$$E_0(\text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{M}) = (ze/2) \sum (1/r_n) (1/\epsilon_M - 1/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + \sum (n/r_n^2) (\mu_{\text{H}_2\text{O}}/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{M}}/\epsilon_{\text{M}}) \quad (\text{VIII},33)$$

Объединяя все члены, относящиеся к водному раствору, в одну постоянную, уравнение (VIII,33) можно представить так:

$$E_0(\text{M}) = \text{const} - (2,3\nu RT/zF) [(\beta - \beta'\mu)/\epsilon] \quad (\text{VIII},34)$$

в котором

$$\beta = (e^2 N_A / 4,6RT) (1/\nu) \sum (z_n^2/r_n) \text{ и } \beta' = (e N_A / 2,3RT) (1/\nu) \sum (n_n z_n / r_n^2)$$

Как правило, с уменьшением диэлектрической проницаемости э. д. с. цепей без переноса падают (рис. 102).

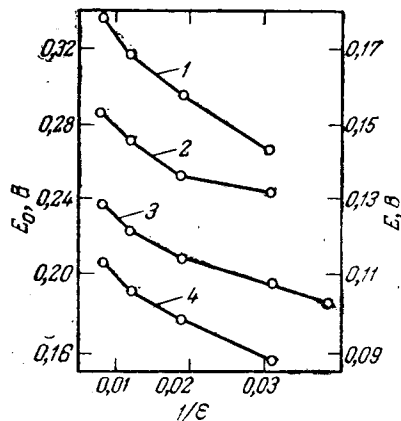


Рис. 101. Зависимость электродвижущей силы от диэлектрической проницаемости в смесях воды с этиловым спиртом, по данным А. И. Бродского (левая ордината — потенциалы электродов E_0 , отнесенные к водородному электроду, правая ордината — потенциалы цепей):

1 — Hg_2Cl_2 ; 2 — AgCl/AgBr ; 3 — $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{Br}_2$; 4 — Hg_2Br_2 .

Зависимость величины E_0 цепей без переноса, содержащих водородные электроды, уже не линейна благодаря особому механизму сольватации ионов водорода и большой энергии этого процесса (рис. 103).

Рассмотрим влияние растворителей на э. д. с. цепи без переноса, содержащей водородный электрод.

Для цепи $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ как следует из уравнения (VIII,27в), выражение для нормального потенциала запишется:

$$E_0 = \text{const} + \left(\sum U_{\text{ионов HCl}} / F \right) \quad (\text{VIII},35)$$

$\sum U_{\text{ионов HCl}}$ при условии $a^* = 1$ (рассматривая нормальные потенциалы) можно представить уравнением

$$\sum U_{\text{ионов HCl}} = -2,3RT (\lg \gamma'_{\text{H}^+} + \lg \gamma'_{\text{Cl}^-})$$

Подставляя это выражение в уравнение (VIII,35), получим:

$$E_0 = \text{const} - (2,3RT/F) (\lg \gamma'_{\text{H}^+} + \lg \gamma'_{\text{Cl}^-}) \quad (\text{VIII},36)$$

где γ'_0 — коэффициенты активности ионов, отнесенные к вакууму.

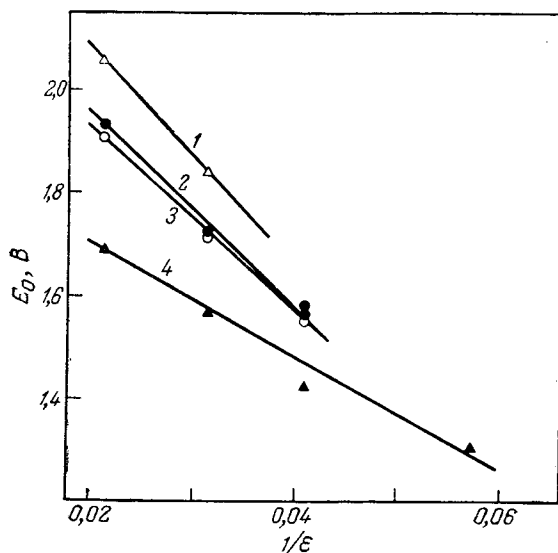


Рис. 102. Зависимость э. д. с. цепей без переноса $\text{Hg}(\text{Me})_x|\text{MeI}|\text{AgI}, \text{Ag}$ от $1/\epsilon$ в ряду спиртов: 1 — NaCl ; 2 — KBr ; 3 — NaBr ; 4 — NaI .

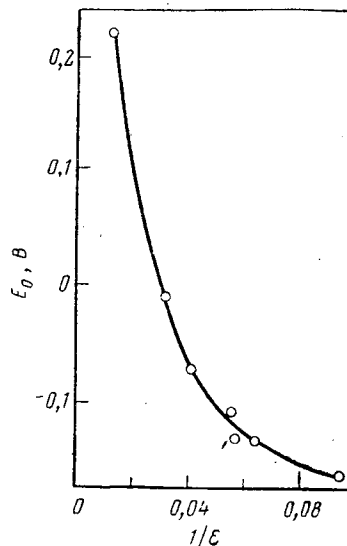


Рис. 103. Зависимость э. д. с. цепи без переноса $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ от $1/\epsilon$ в ряду спиртов.

Подставляя в выражение (VIII,35) значение $\sum U_{\text{с}(\text{H}_2\text{O})}$ и $\sum U_{\text{с}(\text{M})}$ или значение $\lg \gamma'_0$ ионов кислоты в уравнение (VIII,36), получим выражение для зависимости величины э. д. с. от свойств растворителя для цепей, содержащих водород. Это выражение будет отличаться от предыдущего тем, что протон, в отличие от остальных ионов, реагирует с растворителем, образуя ион lyonия по реакции



Согласно изложенному в гл. IV, для ионов водорода действительно уравнение (IV,70)

$$\lg \gamma'_{\text{H}^+} = \lg K_{a_{\text{MH}^+}} - \lg a_{\text{M}} + (e^2 N_A / 4,6RT r) (1/\varepsilon - 1) - (U_{\text{сол}} / 2,3RT)$$

Приняв $\lg \gamma'_{\text{Cl}^-}$, по уравнению (V,58), имеем:

$$\begin{aligned} 2 \lg \gamma'_{\text{ионов HCl}} &= \lg K_{a_{\text{MH}^+}} - \lg a_{\text{M}} + (e^2 N_A / 4,6RT) \times \\ &\times \sum (1/r_{\text{H}}) (1/\varepsilon - 1) - (\sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \end{aligned}$$

Подставляя в уравнение (VIII,36), получим для нормального потенциала цепи:

$$\begin{aligned} E_0 &= \text{const} - (RT/F) \ln K_{a_{\text{MH}^+}} + (RT/F) \ln a_{\text{M}} - \\ &- (e/2) \sum (1/r_{\text{H}}) (1/\varepsilon - 1) + (\sum U_{\text{сол}} / F) \end{aligned} \quad (\text{VIII},37)$$

где $K_{a_{\text{MH}^+}}$ — константа кислотности ионов лиония; a_{M} — активность растворителя, если концентрация выражена в моляльностях.

Так как $K_{a_{\text{MH}^+}}$ недоступна для непосредственного измерения, представляет интерес вывести уравнение, характеризующее изменение нормального потенциала цепи при переходе от растворителя к растворителю.

Из уравнений (VIII,35) и (VIII,36) следует, что

$$E_0(\text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{M}) = (\sum U_{\text{с}}(\text{H}_2\text{O}) - \sum U_{\text{с}}(\text{M})) / F = (2 \cdot 2,3RT / F) \lg \gamma'_{\text{ионов HCl}} \quad (\text{VIII},38)$$

Как известно из гл. V [уравнение (V,75a)] для ионов кислоты

$$\begin{aligned} 2 \lg \gamma'_{\text{ионов}} &= \lg K_r + \lg (a_{\text{H}_2\text{O}}^* / a_{\text{M}}^*) + (e^2 N_A / 4,6RT) \times \\ &\times \sum (1/r_{\text{H}}) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \end{aligned}$$

(где активности $a_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и a_{M}^* определяются числом молей в 1000 г растворителя). Подставляя это выражение, получим для э. д. с. цепей, содержащих водородный электрод, уравнение

$$\begin{aligned} E_0(\text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{M}) &= (2,3RT / F) \lg K_r + (2,3RT / F) \lg (a_{\text{H}_2\text{O}}^* / a_{\text{M}}^*) + \\ &+ (e^2 N_A / 4,6RT) \sum_i (1/r_{\text{H}}) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + (\Delta \sum U_{\text{сол}} / 2,3RT) \end{aligned} \quad (\text{VIII},39)$$

Это же уравнение может быть получено непосредственно из уравнения (VIII,37).

Уравнение (VIII,39), в отличие от уравнения для цепей, не содержащих водородного электрода, содержит член $(2,3RT / F) \lg K_r + (2,3RT / F) \lg (a_{\text{H}_2\text{O}}^* / a_{\text{M}}^*)$, зависящий от различия в основности растворителя; поэтому зависимость э. д. с. от $1/\varepsilon$ растворителя уже будет не линейна.

Такая нелинейная зависимость э. д. с. цепи без переноса $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ от $1/\varepsilon$ подтверждается данными Харнеда для смесей метилового, этилового спиртов и диоксана с водой.

Не линейна также зависимость от $1/\varepsilon$ э. д. с. этой цепи в ряду спиртов, по данным Измайлова и Александрова (см. рис. 103).

Особенностями во взаимодействии протонов с растворителем объясняется также значительное изменение э. д. с. цепей, содержащих водородный электрод, при добавках небольших количеств воды к неводным средам. Добавление 1% воды к этиловому спирту снижает э. д. с. цепи $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ больше чем на 0,1 В, при общем изменении э. д. с. при переходе от воды к спирту примерно на 0,3 В.

Как следует из приведенных выше уравнений, изменение нормальных потенциалов цепей без переноса при переходе от растворителя к растворителю определяется только изменением энергии ионов. Это обуславливает возможность использовать электродвижущую силу цепей без переноса для оценки величины γ_0 ионов и молекул.

Влияние растворителей на э. д. с. цепи с переносом

Рассмотрим влияние растворителей на E_0 цепей, обратимых к двум катионам или анионам, т.е. цепей с переносом. Согласно уравнению (VIII,25), без учета диффузионного потенциала

$$E_0 = \text{const} + [(U_{c_1} - U_{c_2})/zF]$$

откуда

$$E_0 = \text{const} - (2,3RT/zF) (\lg \gamma'_{0_1} - \lg \gamma'_{0_2}) \quad (\text{VIII},40)$$

Подставив в это уравнение величины γ'_0 для двух катионов, получим после преобразования для одновалентных солей и при активности $a^* = 1$:

$$E_0 = \text{const} + (ze/2) (1 - 1/\varepsilon) (1/r_1 - 1/r_2) + [(U_{\text{сол}_1} - U_{\text{сол}_2})/zF] \quad (\text{VIII},41)$$

Изменения E_0 цепи, обратимой к двум катионам под влиянием растворителя, определится выражением

$$E_0 (\text{H}_2\text{O}) - E_0 (\text{M}) = (ze/2) (1/r_1 - 1/r_2) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + [(\Delta U_{\text{сол}_1} - \Delta U_{\text{сол}_2})/zF] \quad (\text{VIII},42)$$

Следует обратить внимание на то, что ΔE_0 цепи, обратимой к двум катионам, определяется не суммой влияний растворителя на оба иона, как в цепях без переноса, а разностью этих влияний. Поэтому исследование влияний растворителя на свойства ионов следует производить в цепях без переноса.

Для цепей, содержащих водородный электрод, например $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+|\text{Me}^+|\text{Me}$, потенциал цепи будет зависеть от основности растворителя. Подставляя в уравнение (VIII,40) выражение для $\lg \gamma'_0$ ионов MH^+ и Me^+ , приведенные в гл. IV, получим выражение

$$E_0 = \text{const} - (RT/F) \ln K_{\text{aMH}^+} + (RT/F) \ln a_{\text{M}} - \\ - (e/2) (1/\varepsilon - 1) (1/r_{\text{H}} - 1/r_{\text{Me}}) + [(U_{\text{солH}^+} - U_{\text{солMe}^+})/F] \quad (\text{VIII},43)$$

а для изменения E_0 цепей с переносом при переходе от растворителя к растворителю выражение

$$E_0 (\text{H}_2\text{O}) - E_0 (\text{M}) = (RT/F) \ln K_r + \ln (a_{\text{H}_2\text{O}}^*/a_{\text{M}}^*) + \\ + (e/2) (1/\varepsilon_{\text{M}} - 1/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) (1/r_{\text{H}} - 1/r_{\text{Me}}) + [(\Delta U_{\text{солH}^+} - \Delta U_{\text{солMe}^+})/F] \quad (\text{VIII},44)$$

Во всех этих уравнениях не учтен диффузионный потенциал.

Согласно уравнению (VIII,44), следует ожидать значительных изменений потенциалов полуэлементов с изменением растворителей и особенно в связи с изменением основности растворителей. Изменение основности характеризуется величиной $\lg \gamma_{\text{осн}} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg (a_{\text{H}_2\text{O}}^* / a_{\text{M}}^*)$ и, следовательно, зависит от величины $K_r = a_{\text{M}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^* / a_{\text{MH}}^* \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^*$. Если основность растворителя М меньше основности воды, то K_r больше единицы, $\lg \gamma_{\text{осн}}$ имеет положительное значение и разность $E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{M})}$ будет положительной. Наоборот, если основность растворителя М больше основности воды, то $K_r < 1$, $\lg \gamma_{\text{осн}} < 0$ и $E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{M})}$ будет величиной отрицательной.

В табл. 36, заимствованной из обзора Плескова, приведены величины E_0 для аммиака, гидразина, ацетонитрила, муравьиной кислоты, воды, метилового и этилового спиртов. Из этих данных следует, что различия в потенциалах $\text{Li}^+ | \text{Li}$ и $\text{Na}^+ | \text{Na}$ электродов в воде и метиловом спирте, а также в воде

Таблица 36. Нормальные потенциалы (в В) различных элементов в водных и неводных растворах (из обзора В. А. Плескова)

(Потенциал водородного электрода при $p=1$ принят равным нулю)

Элемент	$E(\text{NH}_3)$	$E(\text{N}_2\text{H}_4)$	$E(\text{HCOOH})$	$E(\text{CH}_3\text{CN})$	$E(\text{H}_2\text{O})$	$E(\text{CH}_3\text{OH})$	$E(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$
Li^+, Li	-2,24	-2,20	-3,48	-3,23	-2,96	-3,095	-3,04
Na^+, Na	-1,85	-1,83	-3,42	-2,87	-2,71	-2,778	-2,675
K^+, K	-1,98	-2,00	-3,36	-3,16	-2,92	-2,920	-2,847
Rb^+, Rb	-1,93	-2,01	-3,45	-3,17	-2,93	—	—
Cs^+, Cs	-1,95	—	-3,44	-3,16	-2,93	-3,15	—
Ca^+, Ca	-1,64	-1,91	-3,20	-2,75	-2,77	—	—
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$	-0,53	-0,41	-1,25	-0,74	-0,76	-0,74	-0,64
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}$	-0,20	-0,10	-0,75	-0,47	-0,40	-0,43	-0,38
H^+, H_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}$	+0,32	0,35	-0,72	-0,12	-0,13	-0,20	-0,15
Cu^+, Cu	+0,41	0,22	—	-0,36	+0,52	—	—
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$	+0,43	—	-0,14	-0,26	+0,34	0,34	0,21
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}$	0,75	—	—	+0,25	+0,80	0,74	0,76
Ag^+, Ag	0,83	0,77	-0,17	+0,23	+0,80	0,764	0,749
I^-, I_2	1,45	—	—	—	+0,54	0,357	0,305
Br^-, Br_2	1,83	—	—	—	1,07	0,837	0,777
Cl^-, Cl_2	2,03	—	0,99	—	1,34	1,116	1,048

и этиловом спирте невелики. Величина $E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{M})}$ составляет соответственно 0,135 В и 0,068 В для метилового и 0,080 и -0,035 В для этилового спиртов. Эти изменения потенциалов не находятся в согласии с величинами ΔE , вычисленными на основании величин $\lg \gamma_{\text{осн}}$. Подсчеты дают $\Delta E_0 = 0,073$ для метилового и 0,091 В для этилового спиртов. Из этого следует, что изменение э. д. с., вызванное изменением диэлектрической проницаемости растворителя и его способности к ион-дипольному взаимодействию, сравнимо с изменением э. д. с., вызванным изменением основности.

Можно ожидать, что изменение основности будет однозначно определять знак изменения потенциалов полуэлементов в растворителях, основность

которых сильно отличается от основности воды. Действительно, разность ($E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{HCOOH})}$) всегда положительна и имеет следующие численные значения: для $\text{Li}^+|\text{Li}$ электрода $+0,520$ В, для $\text{Na}^+|\text{Na}$ $+0,710$ В, для $\text{K}^+|\text{K}$ $+0,440$ В, для $\text{Rb}^+|\text{Rb}$ и $\text{Cs}^+|\text{Cs}$ $+0,520$ и $+0,510$ В. Соответственно для аммиака и гидразина $E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{M})}$ имеет отрицательное значение: для аммиака $\text{Li}^+|\text{Li}$ $-0,720$ В, $\text{Na}^+|\text{Na}$ $-0,860$ В, $\text{K}^+|\text{K}$ $-0,940$ В и $\text{Rb}^+|\text{Rb}$ $-1,000$ В. Таков же порядок величин для гидразина.

Потенциалы полуэлементов, обратимых к анионам, представляют собой э. д. с. цепей без переноса типа $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HГ}|\text{Pt}(\text{Г}_2)$ и могут служить для определения величин $\lg \gamma_0$ кислот. Произведенные на основании величин ($E_{0(\text{H}_2\text{O})} - E_{0(\text{M})}$) подсчеты $\lg \gamma_{0\text{ионовHCl}}$ в метиловом и этиловом спиртах дали соответственно величины 2,05 и 2,62 вместо величин 1,97 и 2,52, полученных из э. д. с. цепи $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$.

Подсчеты для аммиака дают соответственно для величины $\lg \gamma_{0\text{HCl}} = -5,85$, $\lg \gamma_{0\text{HBr}} = -6,44$ и $\lg \gamma_{0\text{HI}} = -7,62$. Величины γ_0 различаются между собой на 1,5 порядка и показывают, что активность галогеноводородных кислот в аммиаке примерно на 7 порядков ниже, чем в воде.

Из разности потенциалов металлических и газовых галогенных электродов в воде и аммиаке можно вычислить $\lg \gamma_0$ галогенидов щелочных металлов в аммиаке (табл. 37).

Таблица 37. Значения $\lg \gamma_0$ в аммиаке

Анион	Катион					
	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻	-5,85	-0,93	+1,62	+2,23	+2,81	+2,71
Br ⁻	-6,44	-0,25	+0,88	+1,61	+2,12	+1,95
I ⁻	-7,62	-0,76	0,00	+0,68	+1,1	+0,93

Из данных табл. 37 следует, что $\lg \gamma_0$ галогеноводородных кислот в аммиаке на 5—8 единиц меньше, чем галогенидов щелочных металлов. Это говорит о том, что большее, чем у воды, сродство аммиака к протону играет главную роль в изменении энергии ионов кислот при переходе от воды к аммиаку. Следует также заметить положительное значение $\lg \gamma_0$ ионов солей, что соответствует более низкой диэлектрической проницаемости аммиака по сравнению с водой.

Единая шкала потенциалов в водных и неводных растворах

В. А. Плесков высказал предположение, что с увеличением радиусов катионов различие в энергии их сольватации в различных растворителях будет стремиться к нулю. На основании этих соображений Плесков предложил пользоваться в качестве стандартного электрода во всех растворителях цезиевым электродом.

Сопоставление данных о свободных энергиях сольватации отдельных ионов, в общем, подтверждает это предположение. Однако различия в энер-

гиях сольватации Cs^+ остаются все еще значительными (см. гл. IV). Близки в различных растворителях и энергии сольватации иона иода, что находится в соответствии с его наибольшим радиусом. В связи с этим иодный электрод может быть также единым электродом сравнения.

Однако данные об энергиях сольватации отдельных ионов (см. § 32), и в том числе протонов, в различных растворителях исключают необходимость в таком едином электроде сравнения, так как позволяют вычислить изменение потенциала водородного и других электродов при их переходе из одной среды в другую, приняв потенциал нормального водородного электрода в воде равным нулю.

В гл. IV мы уже касались этого вопроса. Данные об изменении энергии сольватации ионов водорода $U_{\text{сн}+(\text{H}_2\text{O})} - U_{\text{сн}+(\text{M})}$ и соответствующие этому изменению величины $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$ в аммиаке, муравьиной кислоте, метилом и этиловом спиртах были рассчитаны на основании данных об энергиях сольватации ионов водорода в различных средах. Подсчет энергии сольватации ионов водорода и других ионов был произведен на основании данных об э. д. с. цепей, обратимых к двум катионам (см. табл. 36), и цепей без переноса, обратимых к катионам и анионам (см. табл. 14).

В гл. IV было показано, что теоретическое соотношение $\lg \gamma_{\text{OH}^+} = -2 \lg \gamma_{\text{O}_{\text{сн}}} + \lg \gamma_{\text{O}_{\text{эл}}}$ дает совпадающие с экспериментальными данными величины $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$. Это позволяет найти $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$ в тех растворителях, для которых неизвестны данные о $\Delta U_{\text{сн}^+}$. На основании уравнения $\Delta E_{\text{OH}^+} = E_{\text{OH}^+(\text{H}_2\text{O})} - E_{\text{OH}^+(\text{M})} = (RT/F) \lg \gamma_{\text{OH}^+}$ рассчитаны величины потенциалов водородного электрода в различных средах при условии, что его потенциал в воде равен нулю.

Используя величины $E_{\text{OH}^+(\text{H}_2\text{O})}$, можно создать единую шкалу потенциалов, отнесенных к потенциалу водородного электрода в водном растворе как к единому стандартному электроду. В табл. 38 приведена такая шкала потенциалов.

Таблица 38. Нормальные потенциалы электродов (в В) в водных и неводных растворах отнесенные к нормальному потенциалу водородного электрода в воде ($E_{\text{OH}^+(\text{H}_2\text{O})} = 0$)

Электрод	E_{NH_3}	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	$E_{\text{сн}_3\text{OH}}$	$E_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	E_{HCOOH}
Li^+, Li	-3,24	-2,95	-2,90	-2,79	-2,96
Na^+, Na	-2,85	-2,71	-2,58	-2,43	-2,90
K^+, K	-2,98	-2,92	-2,72	-2,60	-2,85
Rb^+, Rb	-2,93	-2,93	—	—	-2,93
Cs^+, Cs	-2,95	-2,93	-2,95	—	-2,92
$\text{Ca}^{2+}, \text{Ca}$	-2,64	-2,72	—	—	-2,68
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$	-1,53	-0,76	-0,54	-0,39	-0,73
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}$	-1,20	-0,40	-0,23	-0,13	-0,23
H^+, H_2	-1,00	0	+0,20	+0,25	+0,52
Ag^+, Ag	-0,18	+0,80	+0,96	+1,00	+0,69
I^-, I_2	+0,45	+0,54	+0,56	+0,55	—
Br^-, Br_2	+0,83	+1,07	+1,04	+1,03	—
Cl^-, Cl_2	+1,03	+1,34	+1,32	+1,30	+1,51

Из приведенных данных следует, что наибольшее изменение потенциала с изменением среды наблюдается у водородного электрода. Его потенциал изменяется при переходе от аммиака к муравьиной кислоте на 1,52 В, тогда как изменение потенциалов других электродов значительно меньше и в общем не превышает 0,5 В. Только у металлов, образующих с данным растворителем прочные комплексные ионы, наблюдаются большие изменения. Это относится к цинковому, кадмиевому и серебряному электродам в аммиаке. Обращает также на себя внимание практическое постоянство разности потенциалов между наиболее благородным электродом Cl^- , Cl_2 и наименее благородным Li^+ , Li .

Пользуясь потенциалами, представленными в табл. 38, можно подсчитать э. д. с. цепи, состоящей из двух различных электродов или одного и того же электрода в различных растворителях.

Измерить такую разность потенциалов экспериментально возможно, если устранить потенциал на границе контакта двух растворов в различных растворителях. Если эти два растворителя смешиваются, то необходимо подобрать такой раствор электролита в одном из сравниваемых растворителей или в третьем растворителе, который удовлетворял бы следующим требованиям:

а) числа переноса ионов этого электролита были бы равны во всех растворителях, участвующих в образовании цепи;

б) свободные химические энергии сольватации катионов и анионов выбранного электролита в этих растворителях были бы равны между собой и были бы близки в различных растворителях.

При этих условиях перенос ионов через границу не будет сопровождаться работой, и, следовательно, потенциал на границе контакта будет равен нулю.

Из данных о подвижности ионов и приведенных выше данных об энергиях сольватации следует, что, вероятно, таким электролитом может быть CsI в водном и неводном растворах. Еще более надежным будет раствор соли с большим органическим анионом и катионом. Например, соли четвертичного аммониевого основания и аниона йода или органической кислоты с большим радикалом, подобным по строению радикалу катиона четвертичного аммониевого основания.

§ 74. Единство характера влияния растворителей на свойства электролитов

Сопоставим влияние растворителей на величины э. д. с. цепей без переноса с ранее рассмотренным влиянием растворителей на свойства электролитов. Изменение таких свойств, как растворимость (особенно сильных электролитов), сила электролитов, а также изменение э. д. с. цепей без переноса с изменением растворителя, определяется во всех случаях изменением энергии сольватации ионов электролита ΔU_c ($\Delta \sum U_c = \sum U_{c(\text{H}_2\text{O})} - \sum U_{c(\text{M})}$) при переходе от воды к неводному растворителю. Сила слабых электролитов зависит, кроме того, и от изменения энергии сольватации молекул $\Delta U_{\text{мол}}$ ($\Delta U_{\text{мол}} = U_{\text{мол}(\text{H}_2\text{O})} - U_{\text{мол}(\text{M})}$).

Для наглядности на рис. 104 сопоставлены уравнения для расчета изменения растворимости сильного электролита с уравнением, характеризую-

ющим изменение силы электролита, и с уравнением для определения изменения э. д. с. Сопоставление показывает единство уравнений и единство причин изменения свойств электролитов с изменением растворителей. Основной

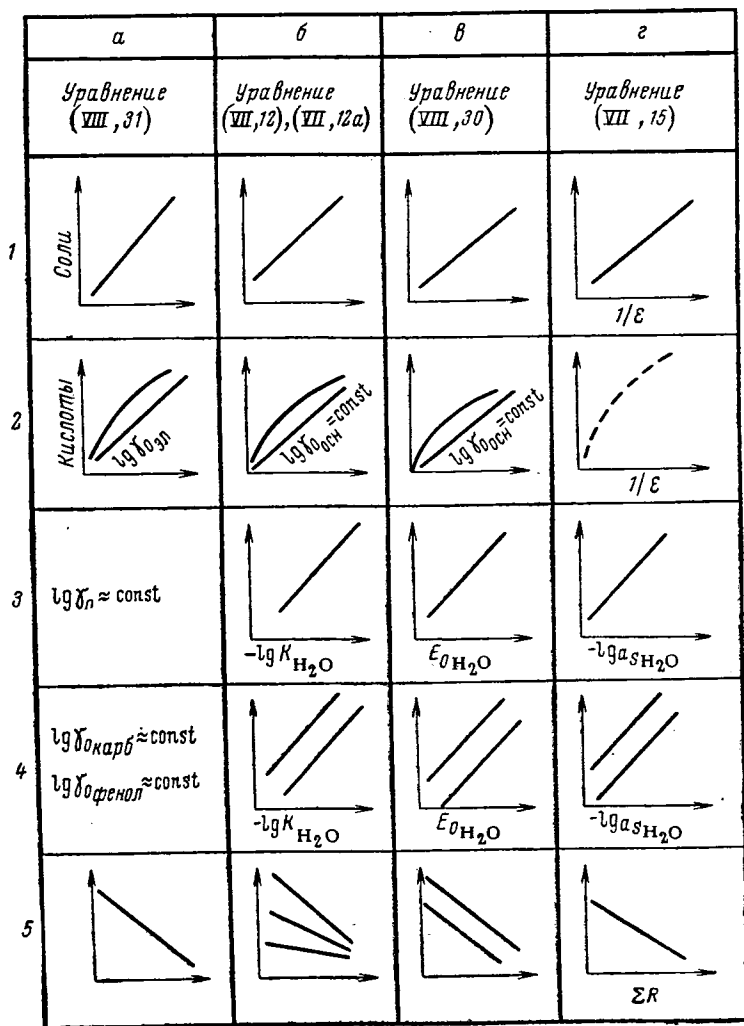


Рис. 104. Сопоставление уравнения для изменения растворимости сильного электролита с уравнением для изменения силы электролита и уравнением для изменения э. д. с.

причиной изменения свойств являются изменения энергии сольватации ионов $\Delta \sum U_c$ и молекул $\Delta U_{\text{мол}}$ при переходе от одного растворителя к другому. От этих же причин зависит и изменение констант ионного обмена. В свою очередь, изменения всех свойств электролитов с изменением растворителя могут быть представлены в виде функций единых нулевых коэффициентов активности, которые, как известно, определяются изменением

химической энергии сольватации ионов ($\lg \gamma_0 = \Delta \sum U_c / \nu \cdot 2,3RT$) или соответственно молекул ($\lg \gamma_{\text{молекула}} = \Delta U_{\text{молекула}} / 2,3RT$) (см. рис. 104).

Эти зависимости изменения свойств электролитов с изменением растворителя, выраженные в виде функций $\lg \gamma_0$, подобны зависимостям изменения свойств электролитов с концентрацией (растворимость, сила, э. д. с. и т. д.), выраженным в виде функций от концентрационных коэффициентов активности γ^* (см. гл. II).

С помощью $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ и $\lg \gamma_{\text{молекула}}$ можно количественно оценить изменение свойств электролитов с изменением свойств среды. Изменение любых свойств электролитов сильных и слабых кислот, оснований и солей с изменением свойств среды характеризуется теми же закономерностями, которыми характеризуется зависимость $\lg \gamma_{\text{ионов}}$ и $\lg \gamma_{\text{молекула}}$ от свойств среды. Это наглядно показано на рис. 104.

Так как в ряду растворителей одной природы $\lg \gamma_0$ солей линейно зависит от $1/\epsilon$ (см. гл. IV); то линейно зависят от $1/\epsilon$ и логарифм растворимости (гл. IV), и силы солей (гл. VII), и э. д. с. (гл. VIII) — см. рис. 104 (1а, 1б, 1в).

В отличие от солей $\lg \gamma_0$ ионов кислот даже в ряду растворителей одной природы не является линейной функцией $1/\epsilon$ (см. рис. 104, 2а). Как мы видели, это является следствием особенностей сольватации протонов. Не линейна зависимость от $1/\epsilon$ и э. д. с. цепей, содержащих водородный элемент (см. рис. 104, 2, б и в); не линейной должны быть зависимости от $1/\epsilon$ и растворимости сильных кислот. Только в тех случаях, если основность ряда растворителей с различной диэлектрической проницаемостью остается неизменной, как, например, в смесях неводных растворителей с водой при большом ее содержании, наблюдается линейная зависимость свойств от $1/\epsilon$.

Как было показано в гл. IV, величины $\lg \gamma_0$ ряда электролитов одной природы близки между собой, поэтому и свойства этого ряда электролитов в неводном растворителе линейно зависят от их свойств в воде. Это наблюдается для зависимости силы электролитов ($-\lg K$), растворимости ($\lg a_s$) и э. д. с. (E_0) (см. рис. 104, 3б, в и г).

Так как $\lg \gamma_0$ электролитов одной природы близки между собой, но отличаются от $\lg \gamma_0$ ряда электролитов другой природы, которые также близки между собой, на графике зависимости свойств этих двух групп электролитов от их свойств в воде будут наблюдаться две прямые (см. рис. 104, 4б, в, г).

Как было показано нами, $\lg \gamma_0$ ряда электролитов одной природы являются линейной функцией суммарной поляризуемости ионов — их суммарной рефракции (см. рис. 104, 5а), в соответствии с этим линейно зависят от суммарной рефракции $-\lg K$, $\lg a_s$ и э. д. с. цепей без переноса (см. рис. 104, 5б, в, г).

Таким образом, выведенные уравнения и экспериментальные данные показывают, что влияние растворителей на растворимость, силу и другие свойства электролитов, а также на величину э. д. с. цепей без переноса единообразно. Изменение свойств любых электролитов при их переносе из среды в среду определяется изменением химической энергии сольватации ионов и изменением энергии сольватации молекул при таком переносе. Количественно изменение любых свойств может быть оценено с помощью единичных нулевых коэффициентов активности γ_0 .

КИСЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Трудно найти такую отрасль производства или такую область науки, в которых не пользовались бы величиной рН. Величина рН применяется для характеристики биологических процессов; процессов жизнедеятельности, протекающих в животных и растительных организмах. В сельском хозяйстве рН применяют для характеристики кислотности почв, засухоустойчивости и морозостойкости растений и т. д. Величиной рН пользуются в гидрохимии и гидрогеологии. В химии рН широко используется для характеристики различных процессов. В аналитической химии рН используется для характеристики гидролиза, буферного действия, титрования и т. д.

Величина рН используется для контроля производства в пищевой (хлебопечение, молочная, сахарная, консервная промышленность и т. д.), в медицинской (синтез лекарственных веществ, процессы экстракции, адсорбции и т. д.), в легкой (производство бумаги, процессы отбели и крашения тканей), в химической (процессы синтеза, производство пластмасс, искусственного волокна и др.), в нефтяной промышленности и т. д. В последнее время рН используется при автоматическом регулировании многих производств.

При оценке рН следует учитывать свойства измеряемого раствора, так как в противном случае можно получить значения рН, сильно отличающиеся от истинных. Обычно при измерении рН буферных растворов ошибки невелики, но при измерении небуферных и солевых растворов могут возникнуть большие ошибки.

Хотя рН уже давно применяются для оценки кислотности, однако вопросы стандартизации этой величины до сих пор еще не решены. В результате отсутствия единых приемов стандартизации и единого метода расчетов рН стандартных растворов, рН одного и того же водного раствора, измеренные в различных лабораториях, обычно различаются в пределах 0,1 единицы. Еще больше эти расхождения при измерении рН неводных растворов. В то же время требования к точности измерений этой величины непрерывно возрастают. Они становятся особенно высокими, когда рН используется для автоматического регулирования процессов.

§ 75. Стандартизация величины рН

Анализируя методы определения рН в водных и неводных средах, можно прийти к заключению, что ни один метод не дает возможности однозначно оценить значение искомой величины рН. Наиболее широко применяемый

сейчас для измерения рН метод э. д. с. содержит два источника ошибок:

- 1) погрешности, связанные с определениями рН стандартных растворов;
- 2) погрешности, вызванные наличием диффузионных потенциалов на границе раздела стандартный — исследуемый раствор, так как для этих измерений всегда используются цепи с переносом.

Измерение рН индикаторным методом также дает погрешности, связанные с выбором стандарта и с солевыми ошибками индикаторов.

Эти погрешности нельзя полностью устранить, а лишь можно уменьшить путем улучшения метода оценки рН стандартов и правильного их выбора. Для того чтобы лучше разобраться в сущности указанных здесь погрешностей, остановимся кратко на истории вопроса.

Совсем недавно под величиной рН понимали отрицательный логарифм концентрации водородных ионов $p_{\text{сН}} = -\lg c_{\text{Н}^+}$ — величину, которую можно с достаточной точностью рассчитать для ряда растворов. Так, в водном растворе сильной кислоты концентрация водородных ионов может быть приравнена к общей концентрации кислоты в связи с ее полной диссоциацией. Но величина концентраций вряд ли может быть полезной для практики, так как с одной стороны, в большинстве исследуемых растворов ее нельзя определить экспериментально, а с другой — знание этой величины не дает возможности вычислить термодинамические свойства растворов, которые находятся в простой зависимости не от концентрации ионов водорода, а от их активности. В связи с этим под рН теперь окончательно принято понимать отрицательный логарифм не концентрации, а активности ионов водорода $p_{\text{аН}} = -\lg a_{\text{Н}^+}$.

В настоящее время наиболее распространенной шкалой рН является шкала Зёренсена¹ — $p_{\text{сН}}$. Значение $p_{\text{сН}}$ Зёренсена лежит между величинами $p_{\text{сН}}$ и $p_{\text{аН}}$ и отличается от величины $p_{\text{аН}}$ примерно на 0,04 единицы. Для определения $p_{\text{сН}}$ растворов Зёренсен использовал ячейку

$\text{Pt}(\text{H}_2) \left| \begin{array}{c} \text{HCl} \\ \text{KCl} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ \text{нас} \end{array} \left| \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \right| \text{Hg}$, из э. д. с. которой он определил, с помощью стандартного раствора, состоящего из смеси HCl и KCl, потенциал каломельного электрода. Для расчета рН стандартных растворов Зёренсен умножил аналитическую концентрацию кислоты на классическую степень диссоциации, найденную из измерений электропроводности $c_{\text{Н}^+} = \alpha c_{\text{НА}}$. В свете современных представлений классическая степень диссоциации не может служить для расчета концентраций ионов водорода в растворах сильных электролитов и для расчетов их активности. В связи с этим величина рН, определяемая выражением²

$$p_{\text{сН}} = p_{\text{сН}}^{\text{ст}} + [(E - E_{\text{ст}} + E_{\text{д}})/0,059]$$

и включающая погрешности, связанные с определением рН стандартного раствора, и погрешности за счет потенциала жидкостного соединения (правда, уменьшенные введением мостика из хлористого калия), также не может служить объективной характеристикой кислотности растворов.

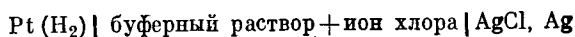
Рассмотрим возможности оценки $p_{\text{аН}}$ стандартного раствора. Величина $p_{\text{аН}} = -\lg \alpha_{\text{Н}^+} = -\lg c_{\text{Н}^+} \gamma_{\text{Н}^+}$ не может быть рассчитана даже

¹ Мы пользуемся обозначениями, принятыми National Bureau of Standards: $p_{\text{сН}}$ — шкала рН, основанная на концентрации ионов H^+ , $p_{\text{аН}}$ — шкала рН Зёренсена.

² Коэффициент $0,059 = 2,3 RT/F$ при температуре 25 °С.

в том случае, если известна концентрация ионов водорода в стандартном растворе, так как значение коэффициента активности отдельного иона определить невозможно. В связи с этим невозможно определить и точное значение p_aH стандартного раствора конечной концентрации на основании термодинамических данных, не прибегая к каким-либо допущениям при вычислении коэффициентов активности ионов водорода. Избавиться от погрешности при определении p_aH стандарта можно лишь в том случае, если в качестве стандартного выбран настолько разбавленный раствор сильной кислоты, что в нем коэффициенты активности равны единице. Но такой раствор не обладает всеми свойствами стандарта, так как он имеет ничтожную буферную емкость. Кроме того, при измерении рН с помощью такого раствора ошибки за счет диффузионных потенциалов будут тем больше, чем меньше концентрация стандарта.

Обзор отечественной и иностранной литературы показывает, что для определения p_aH стандартных растворов можно использовать цепи без переноса с тем, чтобы при оценке рН исключить ошибки, связанные с наличием потенциалов на жидкостных границах. Американское национальное бюро стандартов рекомендует использовать для этой цели цепь типа:



Измерения с такими цепями целесообразно проводить для определения p_aH стандартов, используемых для калибровки рН-метров.

Измерение э. д. с. этой цепи дает возможность точно определить величину

$$p_wH = -\lg c_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} = [(E - E_0) F / 2,3RT] + \lg c_{Cl^-} \quad (IX,1)$$

Для определения p_aH буферного раствора, не содержащего ионов хлора, сначала путем экстраполяции величин p_wH , определенных при различных содержаниях ионов хлора в исследуемом буферном растворе, находят величину p_wH_0 , отличающуюся от p_aH буфера на величину $\lg \gamma_{Cl^-}$, а затем, исправляя p_wH_0 , находят истинное значение p_aH :

$$p_aH = p_wH_0 + \lg \gamma_{Cl^-} \quad (IX,2)$$

Этот прием дает возможность определить p_aH с такой точностью, с какой возможна оценка величины коэффициентов активности иона хлора.

Оценка $\lg \gamma_{Cl^-}$ может быть сделана различными путями:

- 1) на основании предположения, что коэффициент активности иона хлора равен среднему коэффициенту активности HCl в растворе чистой соляной кислоты с тем же значением ионной силы, что и в буферном растворе;
- 2) по уравнению Дебая;
- 3) по экспериментально определяемой величине

$$\lg f_{\pm} = \lg (\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-} / \gamma_{A^+})$$

на основании изменения рН раствора двухосновной кислоты с изменением ионной силы.

Эти три варианта приводят к трем различным значениям p_aH , получаемым из следующих уравнений:

$$p_aH = p_wH_0 + \lg \gamma_{\pm HCl} \quad (IX,3)$$

$$p_aH = p_wH_0 - [A \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I})] \quad (IX,4)$$

$$p_aH = p_wH_0 + 1/2 \lg f_r \quad (IX,5)$$

Приведенные уравнения не дают истинного значения p_aH буферного раствора, и поэтому трудно сказать, какое из них предпочтительнее. Однако, пользуясь первым и последним, мы можем выразить p_aH раствора с помощью экспериментально определяемых величин.

Таблица 39. Значения p_aH буферных растворов при температуре 25 °С, вычисленных из э. д. с. цепи без переноса

Буферная система	с, м	I	p _a H				p _a H ячейки с жидким кон- тактом
			lg γ _{Cl} = - $\frac{A \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}$		γ _{Cl} = = γ ± HCl	γ _{Cl} = 1/2 f _r	
			a _H = 0,4 нм	a _H = 0,6 нм			
Уксусная кислота + + ацетат калия	0,01	0,01	4,714	4,717	4,716	—	4,700
	0,10	0,10	4,648	4,663	4,663	—	4,670
Гидрофталат калия	0,05	0,05	4,002	4,011	4,010	—	4,000
	0,01	0,04	5,169	5,177	5,174	5,170	—
Гидрофталат + фталат калия	0,02	0,08	5,098	5,111	5,109	5,100	—
	0,05	0,20	4,991	5,013	5,019	4,996	—
	0,10	0,40	4,907	4,940	4,960	4,919	—
Дигидрофосфат калия + + моногидрофосфат натрия	0,005	0,02	7,017	7,022	7,020	7,018	7,026
	0,01	0,04	6,956	6,964	6,961	6,958	6,963
	0,025	0,10	6,858	6,981	6,873	6,858	6,858
	0,05	0,20	6,789	6,789	6,796	6,767	—
	0,10	0,40	6,663	6,716	6,660	—	—
Бура	0,01	0,02	9,177	9,182	9,180	—	—
	0,025	0,05	9,172	9,181	9,179	—	—

Из приведенных в табл. 39 данных следует, что различия в p_aH , полученных указанными способами, при ионных силах буферных растворов до 0,04 не превышают 0,01 единицы pH , т. е. практически не зависят от метода расчета. При ионных силах порядка 0,4 они достигают 0,05 единицы pH .

При использовании стандартных буферных растворов для калировки pH -метров вновь появляются погрешности за счет различия диффузионных потенциалов, возникающих на границе жидкость электрода сравнения (стандартный раствор) — исследуемый раствор, так как эти измерения производят в цепях с переносом.

Практика показывает, что измерения pH приходится производить в таких растворах, которые ни по ионной силе, ни по ионному составу не

соответствуют стандарту. Попытки уменьшить различие в жидкостных потенциалах введением солевых мостиков не всегда приводят к желаемым результатам. Ориентировочные подсчеты показывают, что различия в диффузионных потенциалах могут в особо неблагоприятных случаях достигать десятка милливольт, т. е. 0,1—0,2 единицы рН. К сожалению, при калибровке приборов трудно предвидеть, какого состава и какой ионной силы растворы будут измеряться. Поэтому при выборе ионных сил буферных стандартных смесей следует ориентироваться на наиболее распространенные массовые измерения. При измерении рН небуферных растворов и растворов, содержащих большие количества солей, следует изготавливать специальные стандарты.

Так как измерения в лаборатории сводятся к измерению потенциала электрода, опущенного в неизвестный раствор, против каломельного электрода, то рекомендуется измерять потенциалы примерно десяти буферных растворов от рН = 2 до рН = 14 против 0,1 н. каломельного электрода и по полученным значениям потенциалов нанести шкалу потенциометра.

Если теперь в этой цепи произвести измерения неизвестного раствора, то по величине потенциала на шкале потенциометра можно установить рН этого раствора.

Вопрос о составе буферных растворов в последние годы приковывает к себе большое внимание. Оказалось, что наиболее надежными и воспроизводимыми буферными растворами являются растворы кислых, малорастворимых молей двухосновных кислот. Эти соли плохо растворимы, благодаря чему легко получается их насыщенный раствор с определенным соотношением концентрации кислоты и соли. В настоящее время для всей шкалы рН удается подобрать такие стандартные буферные растворы, представляющие чаще всего насыщенные растворы кислых двухосновных солей органических кислот.

§ 76. Кислотность неводных растворов. Шкала рН_p

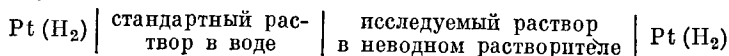
Важным вопросом является определение рН в неводных и смешанных растворителях. Этот вопрос имеет практическое значение, так как в пищевой промышленности, промышленности пластмасс, фотокинопромышленности и других отраслях промышленности широко используют измерения рН в неводных растворах.

При определении рН в неводных растворах делается еще большее количество ошибок, чем при определении рН в водных растворах.

При решении проблемы о кислотностях неводных растворов следует поставить два вопроса. Как поступать при сравнении кислотности двух растворов в одном и том же растворителе? Например, как оценить, насколько один спиртовой раствор кислее другого? Как поступать при сравнении кислотности растворов в двух разных растворителях? Например, как оценить кислотность растворов одной и той же сильной или слабой кислоты в воде и спирте? Эта задача отличается принципиально от задачи сравнения между собой кислотности в пределах одного растворителя.

Очень часто измерения рН в неводных растворах производят по отношению к водному каломельному электроду, потенциал которого определяется

по водному стандарту. При этом фактически измерения сводят к измерению э. д. с. цепи:



Вычисленные из этих измерений значения рН не представляют собой точных величин, так как они осложнены не только диффузионными, но и фазовыми потенциалами, возникающими на границе раздела водный стандартный раствор — неводный исследуемый раствор. Если при измерении в одном растворителе имеется возможность снизить значения диффузионных потенциалов, то в случае измерений в разных средах скачок потенциала на границе раздела нельзя ни устранить, ни оценить, в связи с чем ошибки при измерениях оказываются неопределенными.

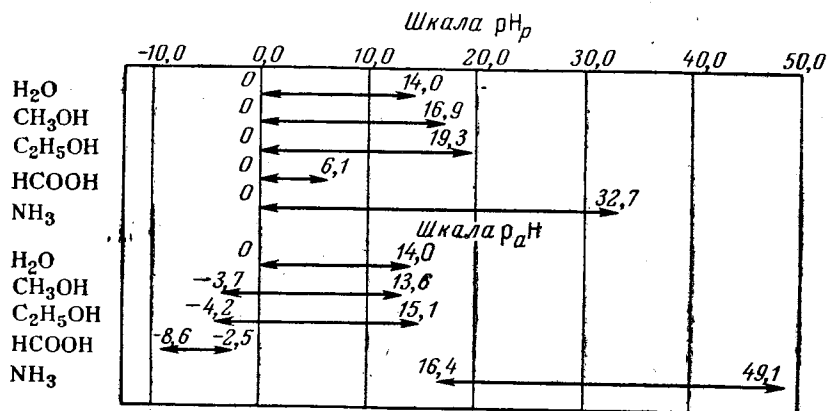


Рис. 105. Шкала рН_р и шкала р_аН в различных растворителях.

Таким образом, значения рН неводных растворов не могут быть получены путем непосредственного сопоставления потенциалов индикаторных электродов в водных и неводных растворах, а следовательно, и рН-метр, калиброванный по водным стандартам, не может дать правильных значений рН неводного раствора.

По вопросу о стандартизации рН в неводных растворах нет единого мнения. Тем не менее расширение этого вопроса становится все более насущным в связи с широким распространением неводных растворителей, и особенно их смесей с водой, в промышленности и аналитической практике.

Задача сравнения кислотности в пределах одного неводного растворителя принципиально не отличается от задачи определения рН в водных растворах. Величина рН определяется отрицательным логарифмом активности ионов водорода в данном растворителе М:

$$\text{pH}_p = -\lg a^* = -\lg c\gamma^* \quad (\text{IX},6)$$

т. е. отрицательным логарифмом произведения концентрации ионов лиония на соответствующий концентрационный коэффициент активности. Коэффициент активности относится к бесконечно разбавленному раствору в данной среде как к стандарту.

Переходя от воды в неводному растворителю, переходят от кислотности, выраженной в концентрациях или активностях одного иона — иона гидроксония, к кислотности, выраженной в концентрациях или активностях другого иона — иона лиония. Действительно, в воде носителем кислотных свойств является ион H_3O^+ . Когда по отношению к водному раствору мы говорим, что его $pH = 5$, это значит, что активность ионов H_3O^+ равна 10^{-5} . В спиртовом растворе носителем кислотных свойств являются ионы этоксония $C_2H_5OH_2^+$, в аммиаке носителем кислотных свойств — соответственно ионы аммония NH_4^+ и т. д.

При оценке pH растворов в пределах одного растворителя следует учитывать протяженность шкалы pH : в воде вся шкала pH равна 14,0, но в этиловом спирте 19,3, в муравьиной кислоте 6,1 и т. д. (рис. 105).

Стандартизация pH в неводных растворах может быть выполнена так же, как и в водных растворах, т. е. путем изготовления стандартных растворов в том же растворителе, что и исследуемый раствор. Однако в этом случае возникает ряд затруднений. Например, коэффициенты активности сильных кислот значительно больше отличаются от единицы, чем в водных растворах; сильные в воде кислоты становятся в неводных растворах слабыми; хуже растворимы соли; значительно меньше имеется данных о коэффициентах активности. В настоящее время единственным веществом, с помощью которого может быть произведена стандартизация pH в неводных растворах, является хлористый водород, так как для него имеются данные о коэффициентах активности в большинстве широко используемых растворителей и в их смесях с водой. В качестве электрода сравнения при измерениях в неводных растворах может быть использован хлорсеребряный электрод в растворе HCl , который вполне пригоден для измерений в ряде чистых неводных растворителей и их смесях с водой.

Измеренная по отношению к стандарту в данном растворителе величина pH не является абсолютной мерой кислотности неводного раствора и может быть использована для характеристики кислотности только в пределах данного растворителя. Это следует из того, что начало шкалы кислотности $p_aH_p = 0$ не соответствует равенству абсолютных активностей ионов водорода во всех растворителях. Величины p_aH нейтральных растворов в разных растворителях не совпадают друг с другом, так как протяженность шкал, зависящая от ионного произведения растворителя, различна. В верхней части рис. 105 в качестве примера приведены шкалы pH_p в воде и некоторых неводных средах. В воде шкала pH изменяется от 0 до 14; нейтральным раствором называется раствор с $pH = 7$. Если раствор имеет $pH = 0$, это раствор кислоты с активностью ионов H^+ , равной единице; если раствор имеет $pH = 14$, это раствор щелочи с активностью ионов OH^- , равной единице, но это не значит, что не может быть растворов в воде с pH меньше нуля и больше 14.

Раствор, у которого $pH = 15$, означает раствор щелочи с активностью, равной 10, растворы с $pH = -1$ являются растворами кислоты с активностью, равной 10.

В воде между одноактивным раствором кислоты и одноактивным раствором щелочей изменение pH равно 14, это является следствием того, что ионное произведение воды равно 10^{-14} . В метиловом спирте ионное произведение

равно $10^{-16,5}$. Это значит, что между одноактивным раствором щелочи и одноактивным раствором кислоты изменение рН будет составлять 16,5 единицы. У нейтрального раствора рН будет не 7, как в воде, а 8,3. Этиловый спирт имеет шкалу протяженностью 19,3 единицы; следовательно, рН нейтрального раствора будет составлять 9,7. В аммиаке шкала имеет протяженность 32,7 единицы и нейтральный раствор в нем будет иметь $\text{pH} = 16,3$.

Таким образом, нужно иметь в виду, как относится величина рН данного раствора к рН нейтрального раствора.

Поэтому предложено отмечать показатель рН индексом, равным рН нейтральной точки. В воде рН следует отмечать индексом 7 — pH_7 , в этиловом спирте индексом 9,7 — $\text{pH}_{9,7}$ и т. д.

Мы уже говорили о невозможности определения рН в цепях, содержащих водный и неводный растворы. Измерение рН должно производиться в цепи, содержащей только один растворитель; стандартный и измеряемый растворы должны быть в одном и том же растворителе. При измерении рН в спирте стандартные растворы должны быть также спиртовыми.

Это положение не исключает практического применения водного стандарта. Можно пользоваться водным каломельным электродом и в этих случаях, но его потенциал следует измерять по отношению к неводному стандарту. В принципе стандартизация шкалы pH_r всегда должна быть произведена по отношению к неводному раствору ионов водорода.

§ 77. Единая шкала кислотности

Для решения ряда практически важных вопросов возникает необходимость сопоставления кислотности растворов в различных растворителях, приведение значений pH_r к единому началу отсчета. Можно было бы полагать, что измерения, произведенные на рН-метре, откалиброванном по водным стандартам, должны давать значения рН по отношению к единому стандарту, так как электрод сравнения остается неизменным и измеряемая э. д. с. представляет собой разность потенциалов электродов, обратимых по отношению к ионам водорода, опущенных в стандартный водный и исследуемый неводный растворы. Однако, как уже говорилось, наличие фазового потенциала не позволяет находить значения pH_r , отнесенные к единому водному стандарту.

Как же сравнивать кислотность в двух различных растворителях? Как решить вопрос о том, какой раствор кислее — водный с $\text{pH} = 3$ или спиртовой с тем же $\text{pH}_r = 3$? Вопрос о сопоставлении кислотности представляет большие трудности как принципиального, так и экспериментального характера. Эти затруднения пытались решать разными методами. Самой правильной является постановка вопроса о кислотности неводных растворов Бренстеда. Бренстед предлагает во всех растворах считать мерой кислотности абсолютную активность протона или величину, ей пропорциональную, — химический потенциал протона:

$$\mu_{\oplus} = \mu_{0\oplus} + RT \ln a_{\oplus} \quad (\text{IX.7})$$

Принципиально определение абсолютной активности протона вполне возможно. Как было сказано ранее (см. гл. VII), константа собственной кислотности кислоты равна активности протона, умноженной на активность

основания и деленной на активность кислоты. При этом речь идет об абсолютной активности, т. е. об активности, отнесенной к единому стандартному состоянию (VI,5):

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_B / a_A$$

Заменяя абсолютные активности произведениями активностей, отнесенных к бесконечно разбавленному раствору в данной среде М, и единых коэффициентов активности γ'_0 , получим выражение

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_B^* \cdot \gamma'_{0B} / a_A^* \cdot \gamma'_{0A} \quad (IX,8)$$

Откуда

$$a_{H^+} = K_a (a_A^* \cdot \gamma'_{0A} / a_B^* \cdot \gamma'_{0B}) \quad (IX,9)$$

Из этого выражения вытекает, что если бы можно было действительно найти константу собственной кислотности какой-то кислоты в вакууме и найти γ'_{0A} и γ'_{0B} , то можно было бы определить активность протона. Величины α_A^* и a_B^* можно определить экспериментально. Можно найти, сколько в данном растворителе кислоты и сколько основания, т. е. установить, в какой степени данная кислота продиссоциирована, найти концентрационные коэффициенты активности γ'_A и γ'_B и найти активность a^* .

Основные затруднения состоят в определении единых коэффициентов активности γ'_{0A} кислоты и соответственно основания γ'_{0B} .

Мерой этих абсолютных коэффициентов активности является энергия переноса вещества из вакуума в данную среду, т. е. энергия их сольватации.

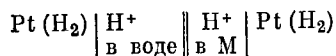
Следовательно, для того чтобы использовать в качестве единой меры кислотности активность протона, нужно знать собственную константу кислотности кислоты и знать энергии переноса кислоты и основания из вакуума в данную среду.

В настоящее время эти величины известны только очень приближенно, поэтому такой путь определения истинной активности протона еще не может быть осуществлен.

В гл. IV говорилось о так называемом протонном сродстве — работе присоединения протона к данному веществу в вакууме. Если известно протонное сродство, то из него всегда можно вычислить константу собственной кислотности. Следовательно, некоторые возможности определения активности протона этим путем уже намечаются. Если раньше константа собственной кислотности была фиктивной мерой силы кислоты, то сейчас ее можно рассматривать как реальную меру. Применение этого метода затруднено только недостаточной точностью в определении протонного сродства и γ'_0 .

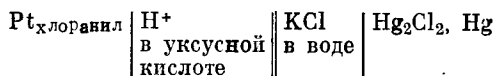
Метод Михаэлиса. Шкала pH_{HAc} Конанта и Хелла

Трудности в определении активности протона привели к тому, что было предложено много других методов оценки кислотности в неводных растворах. Первой была попытка Михаэлиса и Митцутани, которые предложили оценивать кислотность в неводных растворах, измеряя э. д. с. цепи, включающей диффузионный и фазовый потенциал



и на основании э. д. с. этой цепи вычислять кислотность. Если бы не было диффузионного, и особенно фазового, потенциалов, то эту цепь, действительно, можно было бы применять для оценки кислотности, потому что потенциалы электродов различаются настолько, насколько различаются между собой активности ионов лиония в этих двух растворах. На самом деле э. д. с. этой цепи определяется не только разностью активности ионов лиония, но и величиной фазового потенциала, который обычно направлен против потенциала, обусловленного различной активностью протонов. Поэтому метод Михаэлиса и Митцутани непригоден для оценки абсолютной кислотности.

Конант и Хелл, исследуя кислотность в уксусной кислоте как растворителе, предложили измерять кислотность в такой цепи:



Хлоранил представляет собой эквимолекулярную смесь $\text{C}_6(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ и $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$. С помощью этого вещества можно измерять кислотность очень кислых растворов. В воде потенциал хлоранилового электрода против каломельного равен 0,418 В. Конант и Хелл для своей цели приняли, что потенциал хлоранилового электрода против каломельного равен не 0,418, а 0,566. Они считали, что разница на 0,148 В соответствует фазовому потенциалу, который возникает на границе уксусной кислоты и водного раствора, и изменению нормального потенциала хлоранилового электрода. Но это предположение произвольно. Эта разница очень плохо оправдана. Конант и Хелл приняли ее на том основании, что в результате введения поправки константа диссоциации пиридина в уксусной кислоте равна константе диссоциации уксусной кислоты в воде. Равенство констант принято ими на основании изучения электропроводности растворов. Однако это предположение сомнительно.

Кислотность, определенную по Конанту и Хеллу, принято обозначать $\text{pH}_{\text{Нас}}$.

Определение кислотности методом Гамметта

Основываясь на том, что, как свидетельствуют экспериментальные данные, константы кислотности оснований (катионных кислот) сравнительно мало изменяются при переходе от растворителя к растворителю (см. гл. VI), Гамметт предложил оценивать кислотность любых растворов по степени превращения индикатора основания в его ионную форму.

Известно, что величина pH водных растворов может быть определена при помощи индикаторов. В основе индикаторного метода лежит уравнение

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg (a_{\text{A}_i} / a_{\text{HA}_i}) \quad (\text{IX}, 10)$$

где a_{A_i} и a_{HA_i} — активности ионной и молекулярной формы индикатора.

В случае, если индикатором является основание, уравнение приобретает вид:

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{A} + \lg (a_{\text{B}_i} / a_{\text{BH}_i})$$

где a_{B_i} и a_{BH_i} — активности индикатора основания и его иона.

Различия в окраске основания и катионной кислоты, соответствующей этому основанию, или кислоты и аниона этой кислоты позволяют установить кислотность. Метод основан на том, что по окраске оценивают концентрацию кислой и основной форм индикатора. Сравнение окраски в данном растворе с окраской раствора, содержащего предельную форму индикатора в условиях, когда индикатор полностью превращен либо в кислоту, либо в основание, производится в колориметре. Особенно удобны для этих целей одноцветные индикаторы, у которых одна из форм окрашена, а другая не окрашена.

Не будем подробно останавливаться на методике индикаторного определения рН. Отметим только, что при правильном осуществлении этот метод определения рН достаточно точен. Однако применение индикаторного метода не исключает ошибок, связанных со стандартизацией рН. Кроме того, индикаторный метод имеет ряд специфических ограничений, с которыми следует считаться.

Во-первых, если раствор содержит окислители или восстановители, то пользоваться колориметрическим методом следует с осторожностью, так как при этом может произойти окисление индикатора, и окраска (и ее интенсивность) будет изменяться не за счет изменения рН, а за счет окисления индикатора. К тому же многие вещества одновременно являются кислотно-основными и окислительно-восстановительными индикаторами и реагируют на наличие в растворах окислительно-восстановительных систем.

Во-вторых, индикаторы ограниченно применимы в небуферных системах, так как каждый индикатор — это или кислота, или основание, и прибавление их к небуферным системам создает определенную кислотность. В этих случаях фактически измеряется та величина рН, которая создалась в результате растворения индикатора.

В-третьих, окраска индикатора изменяется в зависимости от ионной силы раствора.

В-четвертых, многие индикаторы реагируют с белками, поэтому в белковых системах, в биологических средах индикаторный метод может привести к так называемым белковым ошибкам.

Возвратимся к основному вопросу — к определению единой кислотности. Согласно Гамметту, окраска одного индикатора изменяется в различных растворителях только в связи с изменением абсолютной кислотности растворов, а константа индикатора основания в любом растворителе остается неизменной. Соотношение основной и кислой форм индикатора изменяется только в связи с изменением кислотности раствора. Свою функцию кислотности Гамметт обозначает H_0 , так как индикаторы основания не имеют электрического заряда. По Гамметту

$$H_0 = pK_A + \lg(c_B/c_{BH^+}) \quad (IX.11)$$

где pK_A — показатель константы диссоциации индикатора как катионной кислоты в воде. Эта константа принимается неизменной.

В дальнейшем были введены другие функции кислотности. В тех случаях, когда применяется в качестве индикатора незаряженная кислота и соответствующее ей основание имеет отрицательный заряд, функцию кислотности обозначают $H_{(-)}$.

Метод Гамметта чрезвычайно прост и не связан с измерением потенциалов, не имеет осложнений в связи с возникновением потенциалов на границе двух фаз. Поэтому он представляет значительный интерес и нашел широкое применение.

Однако последние работы показали, что нет оснований считать, что в действительности величина H_0 передает кислотность неводных растворов. Предположение о том, что константа индикатора не изменяется при переходе от растворителя к растворителю, очень сомнительно.

Предположение Гамметта о неизменности констант кислотности индикаторов-оснований равносильно предположению, что константы кислотности оснований выражены через абсолютные активности, отнесенные к водному раствору как к стандарту.

Искомой величиной является абсолютная активность ионов лиония $a_{\text{МН}^+}$, отнесенная к водному раствору протонов (ионов гидроксония) как к стандарту. Константа кислотности основания через абсолютные активности выразится так:

$$K_{A_{\text{осн}}} = a_{\text{В}^+ (\text{М})} (a_{\text{В}} / a_{\text{ВН}^+}) \quad (\text{IX},12)$$

Заменив в уравнении (IX,12) величины $a_{\text{В}}$ и $a_{\text{ВН}^+}$ выражениями $a = c\gamma_0\gamma^*$, получим:

$$K_{A_{\text{осн}}} = a_{\text{Н}^+ (\text{М})} (c_{\text{В}} \cdot \gamma_{\text{В}}^* \cdot \gamma_{0\text{В}} / c_{\text{ВН}^+} \cdot \gamma_{\text{ВН}^+}^* \cdot \gamma_{0\text{ВН}^+}) \quad (\text{IX},13)$$

где $a_{\text{Н}^+ (\text{М})}$ — искомая абсолютная активность сольватированного протона, отнесенная к его состоянию в бесконечно разбавленном водном растворе.

На основании уравнения (IX,13) для $K_{A_{\text{осн}}}$ запишем выражение для pK_A :

$$pK_A = -\lg K_{A_{\text{осн}}} = -\lg a_{\text{Н}^+ (\text{М})} (c_{\text{В}} \cdot \gamma_{\text{В}}^* \cdot \gamma_{0\text{В}} / c_{\text{ВН}^+} \cdot \gamma_{\text{ВН}^+}^* \cdot \gamma_{0\text{ВН}^+}) \quad (\text{IX},14)$$

Подставив это выражение в уравнение (IX,11), получим:

$$\begin{aligned} H_0 &= \lg (c_{\text{В}} / c_{\text{ВН}^+}) - \lg a_{\text{Н}^+ (\text{М})} - \lg (\gamma_{\text{В}}^* / \gamma_{\text{ВН}^+}^*) - \lg (\gamma_{0\text{В}} / \gamma_{0\text{ВН}^+}) - \lg (c_{\text{В}} / c_{\text{ВН}^+}) = \\ &= -\lg a_{\text{Н}^+ (\text{М})} - \lg (\gamma_{\text{В}}^* / \gamma_{\text{ВН}^+}^*) - \lg (\gamma_{0\text{В}} / \gamma_{0\text{ВН}^+}) \end{aligned} \quad (\text{IX},15)$$

Предположение Гамметта будет действительно правильным, если окажется, что H_0 будет равно только логарифму активности протонов в данном растворителе, отнесенному к единому стандартному состоянию, т. е. к бесконечно разбавленному водному раствору. Но для этого нужно, чтобы выражение

$$\lg (\gamma_{0\text{В}} / \gamma_{0\text{ВН}^+}) (\gamma_{\text{В}}^* / \gamma_{\text{ВН}^+}^*)$$

было равно нулю.

Упростим нашу задачу: представим, что растворы настолько разбавлены, что отношение концентрационных коэффициентов активности $\gamma_{\text{В}}^* / \gamma_{\text{ВН}^+}^*$ равно единице. Но и тогда в выражении остается отношение единичных коэффициентов активности γ_0 ; они не зависят от концентрации. В этом случае выражение для H_0 примет вид:

$$H_0 = -\lg a_{\text{Н}^+ (\text{М})} + \lg (\gamma_{0\text{ВН}^+} / \gamma_{0\text{В}}) \quad (\text{IX},16)$$

Из этого выражения следует, что H_0 не равно логарифму активности протона, а отличается от него на величину логарифма отношения коэффициентов активности γ_0 заряженной и незаряженной форм индикатора, т. е. зависит от того, какова энергия взаимодействия с растворителем иона и нейтральной молекулы индикатора. При стандартизации по отношению к бесконечно разбавленному водному раствору величины γ_{0B} и γ_{0BH^+} определяются работой переноса ионов BH^+ и соответственно молекул B из среды M в воду. Таким образом, предположение, что H_0 равно $-\lg a_{H^+(M)}$ будет справедливо только в том случае, если влияние растворителя на катион основания и молекулу основания индикатора одинаково.

Но все количественные данные, имеющиеся по этому поводу, говорят о том, что это не так.

Шварценбах пытался сравнить ход изменения величины H_0 и величины $H_{(-)}$ в зависимости от свойств растворителей. В соответствии со сказанным ранее величина $H_{(-)}$ будет выражена через единые коэффициенты активности так:

$$H_{(-)} = -\lg a_{H^+(M)} + \lg (\gamma_{0HA}/\gamma_{0A-}) \quad (IX.17)$$

По Шварценбаху, аналогия заключается в том, что коэффициенты активности γ_{0BH^+} и γ_{0B} , так же как и коэффициенты активности γ_{0HA} и γ_{0A-} , представляют коэффициенты активности веществ, отличающихся только одним зарядом.

Предположение Шварценбаха сводится к тому, что отношение коэффициентов $\gamma_{0HA}/\gamma_{0A-}$ будет равно отношению $\gamma_{0BH^+}/\gamma_{0B}$.

Оказалось, что это далеко не так. Исследование этих функций кислотности в 0,002 н. растворе HCl в смесях спирта с водой показало для функции H_0 иную зависимость от содержания спирта, чем для функции $H_{(-)}$. Это вполне естественно. В гл. VII были приведены многочисленные данные, согласно которым γ_0 для кислоты и ее аниона, безусловно, не равны между собой и их отношение не равно единице. Следовательно, $H_{(-)}$ не передает истинной кислотности раствора. Появление заряда на молекуле основания в результате присоединения протона вызывает также резкое изменение энергии взаимодействия незаряженной молекулы индикатора и ее иона с растворителем. Все это говорит о том, что нельзя приравнивать изменение H_0 к изменению кислотности. Задача может быть решена, если будут известны γ_0 для B и BH^+ , только тогда H_0 можно исправить и найти истинную величину $-\lg a_{H^+(M)}$.

Таким образом, ни H_0 , ни $H_{(-)}$ не оценивают правильно единую кислотность растворов.

Очень существенным недостатком метода Гамметта является также необходимость использования нескольких индикаторов при определении кислотности. Согласно теории индикаторов, заметить изменение окраски, по которой судят об изменении H_0 , можно только тогда, когда будет присутствовать не меньше 10% одной формы индикатора в присутствии 90% другой; можно заметить окраску вещества BH^+ , когда оно будет составлять более 10% от вещества B , и наоборот. С помощью одного индикатора можно определить изменение кислотности только в пределах 2 единиц pH и H_0 .

В воде шкала pH = 14; следовательно, нужно иметь семь индикаторов для оценки кислотности.

Мы установили, что метод Гамметта непригоден для определения абсолютной кислотности. Рассмотрим, насколько он пригоден для определения кислотности в пределах одного неводного растворителя.

Нельзя принимать, как это делает Гамметт, что в неводных растворах соотношение между константами индикаторов остается таким же, как и в воде. В гл. VI и VII говорилось о дифференцирующем действии растворителей. Оно сводится к тому, что относительная сила кислот или оснований изменяется при переходе от одного растворителя к другому.

Разность в pK двух индикаторов основания B_1 и B_2 определится выражением

$$pK_{A_1} - pK_{A_2} = -\lg(a_{H^+ (M)} \cdot a_{B_1} / a_{B_1 H^+}) (a_{B_2 H^+} / a_{B_2} \cdot a_{H^+ (M)}) \quad (IX,18)$$

Введем концентрационные активности a^* и коэффициенты активности γ_0 ; тогда получим:

$$pK_{A_1} - pK_{A_2} = -\lg(a_{B_1}^* \cdot a_{B_2 H^+}^* / a_{B_1 H^+}^* \cdot a_{B_2}^*) - \lg(\gamma_{0B_1} \cdot \gamma_{0B_2 H^+} / \gamma_{0B_1 H^+} \cdot \gamma_{0B_2}) \quad (IX,19)$$

Из уравнения (IX,19) следует, что разность pK определяется не только соотношением активностей a^* , но и соотношением коэффициентов активности γ_0 . Нет никаких оснований утверждать, что

$$\gamma_{0B_1} / \gamma_{0B_1 H^+} = \gamma_{0B_2} / \gamma_{0B_2 H^+}$$

и, следовательно, соотношение pK_A не остается неизменным.

Это обстоятельство затрудняет использование метода Гамметта и в пределах одного растворителя. Необходима экспериментальная проверка pK индикаторов в каждом растворителе.

Есть и третий недостаток метода Гамметта, заключающийся в том, что иногда окраска индикатора изменяется не в связи с изменением соотношения между разными формами индикаторов BH^+ и B , а в связи с тем, что окраска одной из форм индикатора изменяется под влиянием растворителя. Однако главный недостаток метода Гамметта состоит в том, что влияние растворителей на заряженную и незаряженную формы индикатора не одинаково, в связи с чем H_0 не передает истинной кислотности неводных растворов.

В настоящее время для оценки кислотности кроме функций H_0 и $H_{(-)}$ предложены функция $H_{(+)}$, основанная на зависимости положения равновесия реакции $BH^{2+} \rightleftharpoons B^+ + H^+$ от кислотности, а также функция кислотности I_0 , основанная на зависимости положения равновесия реакции $RON + H^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O$ (R^+ — ион карбония, RON — арилкарбинол) от кислотности.

Каждая функция кислотности определяется значением соответствующих величин pK и отношением концентраций кислотной и основной форм индикатора:

$$H_0 = pK_{BH^+} + \lg(c_B / c_{BH^+}) \quad H_{(-)} = pK_{BH} + \lg(c_{B^-} / c_{BH})$$

$$I_0 = pK_{R^+} + \lg(c_{RON} / c_{R^+}) \quad H_{(+)} = pK_{BH^{2+}} + \lg(c_{B^+} / c_{BH^{2+}})$$

Соотношение между этими функциями кислотности и величиной истинной единой кислотности $pA = -\lg a_{H^+}$ определяется следующими выражениями:

$$H_0 = pA + \lg (\gamma_{0BH^+}/\gamma_{0B}) \quad H_{(-)} = pA + \lg (\gamma_{0BH^+}/\gamma_{0B})$$

$$I_0 = pA + \lg (\gamma_{0R^+}/\gamma_{0ROH}) + \lg a_{H_2O}$$

$$H_{(+)} = pA + \lg (\gamma_{0BH^+}/\gamma_{0B})$$

из которых следует, что они не совпадают между собой и что ни одна из них не передает истинной кислотности.

Метод нормального потенциала Плескова

Исследуя потенциалы щелочных металлов — лития, натрия, калия, рубидия, цезия, — Плесков установил, что э. д. с. цепи $Rb|Rb^+||Cs^+|Cs$ оказывается неизменной во многих растворителях. На основании этого Плесков высказал предположение о том, что потенциал цезиевого или рубидиевого электродов следует считать неизменным в различных растворителях, т. е. считать, что э. д. с. $Pt(H_2)|H^+||Cs^+|Cs$ при переходе от одного растворителя к другому изменяется не за счет цезиевого электрода, а только за счет водородного электрода.

Однако неизменность разности потенциалов рубидия и цезия не означает, что каждый из этих потенциалов не изменяется при переходе от растворителя к растворителю — они изменяются, но в одинаковой степени.

Этот вывод был сделан на том основании (см. гл. IX), что изменение потенциала цепи $Hg(Cs)|CsCl|AgCl, Ag$ при переходе от воды к спирту близко к изменению потенциала цепи $Pt(H_2)|HCl|AgCl, Ag$. В этих цепях анионы одинаковы; следовательно, изменения потенциалов водородного и цезиевого электродов (во всяком случае при переходе от воды к спиртам) близки между собой. Поэтому не было оснований предполагать, что изменение потенциала цепи $Pt(H_2)|H^+|Cs^+|Cs$ во всех растворителях обязано только водородному электроду; изменение потенциала обязано и водородному и цезиевому электродам. Это говорит о том, что в общем нельзя основывать оценку кислотности в неводных растворах на предположении Плескова.

Предположение Плескова (см. гл. VIII) оправдывается по отношению к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью и резко отличной от воды основностью (аммиак и муравьиная кислота), однако нельзя распространить этот результат на другие растворители без экспериментальной проверки.

Строго, единая кислотность, которую мы обозначаем pA , отнесенная к воде в качестве единого стандартного состояния, определяется величиной отрицательного логарифма активности иона MH^+ :

$$pA = -\lg a_{H^+(M)} \quad (IX,20)$$

где $a_{H^+(M)}$ — абсолютная активность иона MH^+ , отнесенная к активности протона в разбавленном водном растворе в качестве единого стандартного состояния.

Такая оценка кислотности является термодинамически строго обоснованной. Единая активность ионов лиония, отнесенная к воде в качестве стандартного состояния, может быть выражена так:

$$a_{H^+ (M)} = a_{MH^+}^* \cdot \gamma_{OH^+} = c_{MH^+} \cdot \gamma_{MH^+}^* \cdot \gamma_{OH^+}$$

Подставляя эту величину в уравнение (IX,20), получим:

$$pA = -\lg a_{MH^+}^* = \lg \gamma_{OH^+} \quad (IX,21)$$

в котором активность a^* отнесена к бесконечно разбавленному раствору ионов в неводной среде, а коэффициент γ_{OH^+} отнесен к воде в качестве стандартного состояния.

Величина $-\lg a_{MH^+}^*$ называется pH_p . Она может быть измерена для любого неводного раствора против стандарта в том же самом неводном растворе. В определении этой величины затруднений нет.

Следовательно

$$pA = pH_p - \lg \gamma_{OH^+} \quad (IX,22)$$

Это однозначное определение величины pA .

Применение средних коэффициентов активности γ_0 ионов для оценки единой шкалы кислотности

Для оценки единой шкалы кислотности можно воспользоваться средними коэффициентами активности ионов сильной соляной кислоты.

В гл. V была подробно рассмотрена теоретическая интерпретация и методы определения $\gamma_{0 \text{ ионов}}$. При этом было установлено, что γ_0 могут быть однозначно определены только для суммы ионов электролита в целом. Эти величины хорошо известны для ионов ряда сильных кислот, особенно для HCl, во многих растворителях. Например, для этилового спирта $2\lg \gamma_{0 \text{ ионов}} = 5,02$. Однако какая часть величины 5,02 составляет $\lg \gamma_{OH^+}$ и какая часть $\lg \gamma_{0Cl^-}$, мы не знаем. В связи с этим было предложено поступать так: принять, что средний коэффициент активности ионов кислоты равен коэффициенту активности ионов лиония, т. е. предположить, что

$$\lg \gamma_{OH^+} = \lg \gamma_{0Cl^-}$$

Из этого предположения следует, что величина pA определяется выражением

$$pA = pH_p - \lg \gamma_{0 \text{ ионов HCl}} \quad (IX,23)$$

Такой прием вносит определенную ошибку, обусловленную различием в величинах $\lg \gamma_0$ протонов и анионов кислот, однако сравнение $\lg \gamma_0$ для разных кислот показало, что эти величины близки между собой; например, в этиловом спирте $\lg \gamma_{0 \text{ ионов HCl}} = 2,5$, $\lg \gamma_{0 \text{ HBr}} = 2,8$, $\lg \gamma_{0 \text{ H}_2\text{SO}_4} = 2,5$ и т. д. Это же наблюдается и для других растворителей (см. гл. IV).

Эксперименты показывают, что величины $\lg \gamma_0$ ионов кислот в спиртах лишь несколько отличаются от величины $\lg \gamma_0$ ионов солей. Поэтому нельзя предполагать, что изменение энергии сольватации ионов лиония резко отличается от изменения энергии сольватации остальных катионов. Во вся-

ком случае, величина $\lg \gamma_0$ ионов кислот является вполне однозначной и, вероятно, оценивает изменение кислотности с большей надежностью, чем величины H_0 , $H_{(-)}$, $pH_{\text{нас}}$ и т. д.

Нахождение единой кислотности pA с помощью $\lg \gamma_0$ протонов

Все перечисленные выше методы не позволяют однозначно оценить кислотность неводных растворов в единой шкале. Вопрос об этой шкале может быть решен только на основании данных о величинах химической энергии сольватации протонов в различных растворителях. В настоящее время эти данные получены на основании подсчетов сумм и разностей химических энергий сольватации ионов в неводных растворах из данных об электродвижущих силах цепей без переноса и с переносом в неводных растворах. Путем экстраполяции величин суммарной энергии сольватации ионов водорода и ионов галогенов (ионы галогеноводородных кислот) и разностей энергий сольватации ионов водорода и ионов щелочных металлов, как было сказано в гл. IV, была определена энергия сольватации протона и других ионов в различных растворителях.

Из этих энергий были вычислены $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$.

В настоящее время имеется небольшое число надежных данных о $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$ в ряде спиртов, в смесях метилового и этилового спиртов с водой, в муравьиной кислоте и в аммиаке. На основании этих данных можно получить представления о кислотности, выраженной в единой шкале.

При переходе от водного к неводному раствору следует считаться с тем, что протяженность шкалы различна для разных растворителей. Для того чтобы оценить абсолютную кислотность, кроме протяженности шкалы нужно знать, как смещено начало шкалы кислотности одного растворителя по отношению к шкале кислотности воды.

Использование $\lg \gamma_0$ протонов в различных растворителях в качестве единой меры изменения кислотности в разных растворителях однозначно характеризует величину смещения шкал кислотности.

Обозначим начало шкалы для воды через 0; шкала для этилового спирта имеет протяженность 19,3; если $\lg \gamma_{\text{OH}^+} = 4,2$, то очевидно, что шкала в этиловом спирте начинается в области $-4,2$ и заканчивается при $pA = 15,1$. У метилового спирта $\lg \gamma_{\text{OH}^+} = 3,3$, а вся шкала 16,9; шкала для него расположится от $-3,3$ до $+13,6$; $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$ в муравьиной кислоте $\gamma_{\text{OH}^+} = 8,6$, вся шкала равна 6,1, она расположена между $-8,6$ и $-2,5$. У аммиака протяженность шкалы 32,7; она смещена по отношению к воде на 16,4 единицы, начало шкалы будет при $pA = 16,4$, а конец при $pA = 49,1$. Из этих сопоставлений следует, что самый щелочной раствор в муравьиной кислоте будет кислее самого кислого раствора в воде (см. рис. 105) и самый кислый раствор в аммиаке щелочнее самого щелочного раствора в воде.

Относительное расположение шкалы pH_p позволяет оценить отношение между единой кислотностью растворов и величиной pH_p . Из рис. 105 следует, что раствор кислоты в спирте, в котором активность $a^* = 1$ ($pH_p = 0$), кислее соответствующего водного раствора на 4,2 единицы.

Однако не нужно думать, что всякий раствор кислоты в этиловом спирте будет кислее, чем в воде. В действительности pA нормального раствора соляной кислоты в этиловом спирте не будет равна $-4,2$, так как в нем величина γ^* значительно меньше величины γ^* в воде.

Таким образом, в этиловом спирте, с одной стороны, $\lg \gamma_{\text{OH}^+}$ положителен, и это приводит к уменьшению pA и увеличению кислотности. С другой стороны, $\lg \gamma^*$ отрицательны и по абсолютной величине больше, чем у воды, а это приводит к увеличению pH_p и к уменьшению кислотности. В 1 н. растворе HCl в этиловом спирте величина $\gamma^* = 0,157$. В результате этого pA

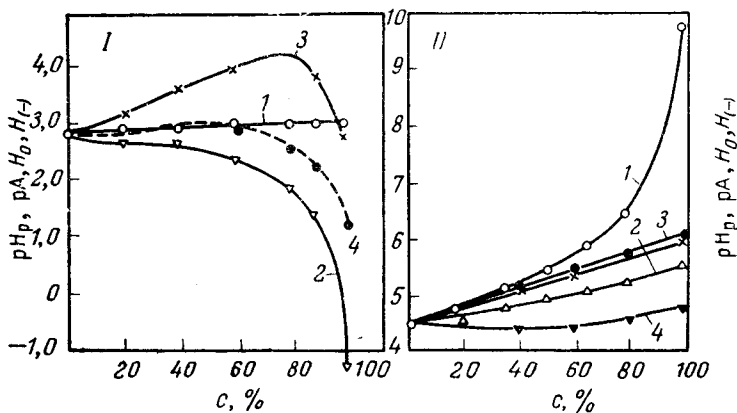


Рис. 106. Изменение pH_p (I), pA (II), H_0 (III) и $H_{(-)}$ (IV) растворов HCl (I) и ацетатного буфера (II) в растворах этилового спирта в воде.

1 н. раствора HCl в этиловом спирте будет не $-4,2$, а значительно меньше (только $-3,3$), но все же раствор в этиловом спирте значительно кислее, чем в воде.

Можно сказать, что в этиловом спирте каждый ион лиония становится активнее, но число ионов лиония становится меньше.

Еще резче это будет проявляться в спиртовых растворах уксусной кислоты: с одной стороны, кислотность ионов лиония $C_2H_5OH_2^+$ по сравнению с водой увеличивается на 4,2 единицы, но, с другой стороны, константа диссоциации кислоты при переходе от воды к этиловому спирту уменьшается на 5,6 порядка, и оба эффекта в значительной степени компенсируются. Величина pA ацетатного буферного раствора только 5,5. Повышение абсолютной кислотности будет особенно большим только в разбавленных растворах сильных кислот, в которых $\gamma^* = 1$.

Для иллюстрации на рис. 106 приведены данные для pH и pA разбавленных растворов сильной соляной кислоты (0,002 н. $HCl + 0,008$ н. $NaCl$) и буферных растворов, состоящих из 0,02 н. HAc и 0,01 н. $NaAc + 0,0005$ н. $NaCl$ в смесях этилового спирта с водой.

Из рис. 106 следует, что pH_p разбавленных растворов соляной кислоты практически не изменяются при переходе от воды к спиртам. Наоборот, pA резко падают. В отличие от этого pH_p ацетатного буфера сильно возра-

стают в связи со значительным ослаблением силы кислоты. Величина рА этого буфера изменяется мало и не уменьшается, как в в случае растворов HCl, а несколько возрастает. Из рис. 106 следует также, что ни H_0 , ни $H_{(-)}$ не передают действительного хода зависимости единой кислотности с изменением растворителя. Более того, $H_{(-)}$ одного и того же раствора, измеренная с помощью различных индикаторов [2,4-динитрофенол ($H_{(-)}$) и димедон ($H_{(-)}$)], расходятся. В этиловом спирте они отличаются более чем на единицу рА. Еще большее расхождение между рА, H_0 и $H_{(-)}$ для растворов сильных кислот, где они разнятся на 2—4 единицы.

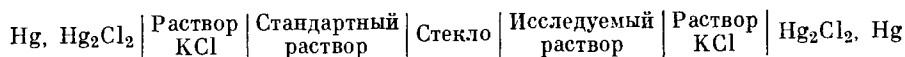
§ 78. Свойства стеклянного электрода

Для измерения кислотности растворов все более и более широко применяется стеклянный электрод. Это объясняется тем, что по сравнению с другими электродами он наиболее прост в обращении и в меньшей степени подвержен влиянию посторонних примесей в растворах.

Впервые обратимость потенциала стеклянной мембраны к ионам водорода наблюдали Габер и Климансевич (1909—1910 гг.). Исследуя электрокинетические явления на поверхности стекла, они определили величину термодинамического потенциала стеклянной поверхности и нашли, что этот потенциал является функцией рН раствора. Эти наблюдения Габера и Климансевича послужили основанием для ряда работ по теории и практике применения стеклянных мембран для определения рН растворов.

Электрод Габера представляет собой стеклянный шарик диаметром 1—1,5 см из стеклянной пленки толщиной 0,01 мм и тоньше. Необходимость применения тонкого слоя стекла обусловлена его высоким сопротивлением. Для измерения потенциала стеклянного электрода необходимо, чтобы сопротивление его было сравнительно небольшим и не превышало нескольких десятков МОм.

Обычно для измерения рН составляют цепь



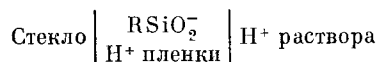
Исследуемый раствор соединяется с каломельным электродом. Из стеклянного шарика, наполненного HCl или KCl, ток отводится или хлорсеребряным электродом, или каломельным электродом. Иногда стеклянный шарик наполняют ацетатным или каким-нибудь другим буферным раствором, добавляют хингидрон и опускают гладкий платиновый электрод для отвода тока.

Так как сопротивление стеклянного электрода велико, то для измерения э. д. с. применяется высокочувствительная аппаратура, позволяющая определить потенциал с точностью до 1 мВ при сопротивлении цепи порядка нескольких десятков и сотен мегом, т. е. при силе тока в цепи порядка $10^{-7} \div 10^{-8}$ А. Применяют приборы с чувствительными гальванометрами, электрометрами электромагнитных и электростатических систем.

Стеклянный электрод перед его применением специально подготавливается. Подготовка заключается в том, что он вымачивается в воде или в слабом растворе кислоты. При этом из поверхностного слоя стекла выщелачиваются ионы натрия, в небольшой степени — ионы кальция, и на

поверхности стекла образуется гелеобразная пленка из набухшего SiO_2 . Такая гелеобразная пленка действует как твердый буферный раствор, содержащий постоянное количество ионов водорода, а потенциал подготовленного таким образом стекла обратим к водородным ионам.

Набухшая пленка, образовавшаяся на поверхности стекла, содержит анионы кремневой кислоты, связанные со скелетом стекла, и ионы водорода. Ионов водорода очень мало, так как кремневая кислота весьма слабая ($K = 10^{-12}$), тем не менее в набухшей пленке сохраняется постоянная концентрация ионов водорода. Если в наружном растворе изменится концентрация водородных ионов, то потенциал на поверхности стекла при неизменной концентрации ионов водорода в стеклянной мембране будет функцией только концентрации ионов водорода в растворе:



Вывод уравнения зависимости потенциала стеклянного электрода от pH основан на предположении равенства при равновесии электрохимических потенциалов водородных ионов в стекле и электрохимических потенциалов ионов водорода в растворе. Такое предположение может быть сделано по отношению к любому электрохимическому равновесию на границе любых двух фаз, независимо от механизма действия электрода.

Выведем уравнение для потенциала стеклянного электрода:

$$\mu_{\text{H}^+ \text{ ст}} = \mu_{\text{H}^+ \text{ Л}} \quad \text{или} \quad \mu_{\text{ст}} = \psi_{\text{ст}} F - \psi_{\text{Л}} F + \mu_{\text{Л}}$$

Подставляя выражение для $\mu = \mu_0 + RT \ln a_{\text{H}^+}$, получим:

$$\psi_{\text{ст}} F + \mu_{0\text{ст}} + RT \ln a_{\text{H}^+ \text{ ст}} = \psi_{\text{Л}} F + \mu_{0\text{Л}} + RT \lg a_{\text{H}^+ \text{ Л}}$$

Разница двух пограничных потенциалов ψ представляет величину потенциала электрода:

$$E = F(\psi_{\text{ст}} - \psi_{\text{Л}}) = \mu_{0\text{Л}} - \mu_{0\text{ст}} - RT \ln a_{\text{H}^+ \text{ ст}} + RT \ln a_{\text{H}^+ \text{ Л}}$$

Так как $\mu_{0\text{ст}}$, $\mu_{0\text{Л}}$ и $a_{\text{H}^+ \text{ ст}}$ (активность ионов водорода в стекле) величины постоянные, то сумма первых трех членов будет величиной постоянной, т. е.

$$E = \text{const}/F + (RT/F) \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{IX}, 24)$$

Если измерения сделаны против нормального водородного электрода, то, приравняв $\text{const}/F = E_0$, получим:

$$E = E_0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{XI}, 25)$$

При переходе к величине pH

$$E = E_0 - 0,059 \text{pH}$$

Обычно величина E_0 даже для электродов, изготовленных из одного сорта стекла, несколько изменяется. В связи с этим электроды необходимо калибровать. Калибровка заключается в том, что измеряют потенциал одного

и того же стеклянного электрода в ряде буферных растворов с известной концентрацией водородных ионов рН и строят зависимость между потенциалом электрода и рН.

§ 79. Погрешности стеклянного электрода в щелочных растворах. Катионная функция стеклянного электрода

Согласно теориям Дола и Никольского, погрешности стеклянного электрода в щелочных средах являются следствием того, что в этих растворах состав катионов в набухшей пленке стекла не остается постоянным, ионы водорода замещаются на катионы из раствора. Эта замена происходит в некотором диапазоне рН. После достижения определенного значения рН все ионы водорода в стекле замещаются на ионы щелочного металла. Потенциал стеклянного электрода становится обратимым к ним и служит теперь катионным, например натриевым электродом. В настоящее время такой механизм установлен не только на основании изучения электрохимических свойств стеклянного электрода, но и на основании прямых исследований адсорбции ионов, проведенных с помощью радиоактивных индикаторов.

Вывод уравнения Никольского для погрешностей электрода в щелочных растворах

Предположение об обмене ионов водорода на ионы натрия были положены Никольским в основу вывода термодинамического уравнения для потенциала стеклянного электрода. Уравнение Никольского позволяет описать поведение стеклянного электрода не только в слабокислой и нейтральной областях, но и в переходной и в щелочной областях. Вывод этого уравнения основан на том, что в области обратимости стеклянного электрода к ионам водорода можно записать:

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+_{\text{ст}}} = \bar{\mu}_{\text{H}^+_{\text{L}}}$$

в области, где стеклянный электрод обратим к катионам, справедливо будет такое равенство:

$$\bar{\mu}_{\text{K}^+_{\text{ст}}} = \bar{\mu}_{\text{K}^+_{\text{L}}}$$

а в области смешанной функции стекла, т. е. в области, где обмениваются водородные ионы на катионы щелочных металлов, будут справедливы оба эти равенства. Из этого следует, что уравнение для потенциала стеклянного электрода может быть выведено как из равенства электрохимических потенциалов водородных ионов, так и из равенства электрохимических потенциалов катионов. Так как на одной и той же поверхности стекла не может быть двух потенциалов — водородного и, например, натриевого, а только один, то эти два выражения для потенциала можно приравнять и вывести уравнение для константы обмена ионов стекла.

Применяя те же рассуждения, которые были приняты только что при выводе водородной функции электрода, можно прийти к следующему уравнению:

$$E = RT \ln \left(a_{\text{H}^+_{\text{L}}} / a_{\text{H}^+_{\text{ст}}} \right) + \mu_{\text{eL}} - \mu_{\text{H}^+_{\text{ст}}} \quad (IX, 26)$$

Такое же уравнение, основываясь на равенстве электрохимических потенциалов иона K^+ , можно вывести и по отношению к катионам:

$$E_{ст} = RT \ln \left(\frac{a_{K_L^+}}{a_{K_{ст}^+}} \right) + \mu_{0K_L} - \mu_{0K_{ст}} \quad (IX,27)$$

Приравняв правые части этих двух уравнений, получим:

$$RT \ln \left(\frac{a_{H_L^+} \cdot a_{K_{ст}^+}}{a_{H_{ст}^+} \cdot a_{K_L^+}} \right) = \sum \mu_0$$

где $\sum \mu_0$ — величина постоянная, и следовательно

$$\frac{a_{H_L^+} \cdot a_{K_{ст}^+}}{a_{H_{ст}^+} \cdot a_{K_L^+}} = K_{обм} \quad (IX,28)$$

Следует отметить, что вывод выражения для такой константы строг и правилен, если величины μ_0 ионов водорода и натрия в стекле остаются постоянными. В растворе величины μ_0 характеризуют состояние ионов при активности, равной единице (μ_{0H^+} и μ_{0K^+} не зависят друг от друга, если химические потенциалы выражены через активности). В стекле эти соотношения несколько сложнее. Вывод, который был только что сделан, основан на предположении, что в пленке стекла активность ионов водорода не зависит от активности ионов натрия, и наоборот. В действительности это имеет место только в том случае, если число активных мест на поверхности невелико и они равноценны¹.

Из уравнения (IX,26) следует для водородной функции электрода:

$$E = E_0 + (RT/F) \ln \left(\frac{a_{H_L^+}}{a_{H_{ст}^+}} \right) \quad (IX,29)$$

Выразим отношение активности водорода в растворе и в стекле через активность ионов водорода в растворе. Для этого представим, что суммарная активность катионов и водорода в стекле остается постоянной:

$$a = a_{H_{ст}^+} + a_{K_{ст}^+} \quad (IX,30)$$

Заменяв в выражении для константы активность катионов в стекле через общую активность и активность ионов водорода в стекле, будем иметь:

$$K_{обм} = \frac{a_{H_L^+} (a - a_{H_{ст}^+})}{a_{H_{ст}^+} a_{K_L^+}}$$

Раскрывая скобки и преобразуя, получим выражение

$$\frac{a_{H_L^+}}{a_{H_{ст}^+}} = \left(K_{обм} a_{K_L^+} + a_{H_L^+} \right) / a \quad (IX,31)$$

Подставляя это выражение в уравнение (IX,29), будем иметь:

$$E = E_0 - (RT/F) \ln a + (RT/F) \ln \left[a_{H_L^+} + K_{обм} a_{K_L^+} \right] \quad (IX,32)$$

¹ В § 81 было выведено это уравнение для константы обмена ионов другим путем, при рассмотрении ионитов как полиэлектролитов. Стеклоянная поверхность является одним из таких полиэлектролитов.

Так как $(RT/F) \ln a$ — величина постоянная, то, опуская индекс L, будем иметь:

$$E = E_0' + (RT/F) \ln [a_{H^+} + K_{обм} a_{K^+}] \quad (IX,33)$$

Таким образом, потенциал стеклянного электрода является функцией не только активности ионов водорода в растворе, но и функцией активности ионов натрия в растворе.

Вывод уравнения Дола

В принципе к такому же уравнению несколько раньше Никольского пришел Дол. Никольский вывел свое уравнение термодинамическим путем, а Дол — кинетическим. Но в основе обоих выводов лежат одни и те же представления об обмене ионов водорода на катионы в пленке стекла. Дол учитывал энергию, которая необходима для того, чтобы водород из раствора перешел в стекло, а из стекла — в раствор, и энергию перехода катионов из стекла в раствор и из раствора в стекло. При этом предполагалось, что число мест на поверхности стеклянного электрода постоянно. Если общее число мест принять за единицу, то можно записать, что некоторая часть мест y на поверхности занята ионами водорода, а остальная часть $(1 - y)$ занята катионами. То же самое предположение, что и у Никольского ($a_{K^+} + a_{H^+} = a$).

Приводим вывод уравнения по Долу. Число s_H положений, которые могут привести к s_H переходам ионов водорода из стекла в раствор, будет определяться степенью заполнения поверхности ионами водорода, т. е. величиной y , числом ионов водорода, имеющих достаточную энергию для таких переходов, т. е. энергию, большую, чем $U_{H_{оq}}$, и числом молекул воды N_B , к которым может быть осуществлен такой переход. Энергия, необходимая для осуществления перехода иона через границу, должна включать также энергию, затрачиваемую на преодоление заряженным ионом потенциала поверхности e ($e = \psi_{ст} - \psi_L$).

Приняв закон распределения Больцмана, Дол вывел уравнение для числа переходов ионов из поверхности стекла в раствор:

$$s_H = y (N_B/RT) \exp \left[(U_{H_{оq}} + Fe - U_H) / RT \right] dU \quad (IX,34)$$

Такие же рассуждения по отношению к катионам приводят к выражению

$$s_K = (1 - y) (N_B/RT) \exp \left[(U_{K_{оq}} + Fe - U_K) / RT \right] dU \quad (XI,35)$$

где $(U_K - U_{K_{оq}} - Fe)$ — избыток энергии иона над минимальной энергией перехода $U_{оq} + Fe$.

На тех же основаниях можно записать выражения для числа q переходов ионов из раствора на поверхность стекла (число q положений):

$$q_H = (N_{H^+}/RT) \exp \left[(U_{H_{ос}^+} - U_{H^+}) / RT \right] dU \quad (XI,36)$$

и

$$q_K = (N_{K^+}/RT) \exp \left[(U_{K_{ос}^+} - U_{K^+}) / RT \right] dU \quad (IX,37)$$

В этих выражениях N_{H^+} и N_{K^+} — число ионов водорода и катионов в растворе; $U - U_{ос}$ — избыточная энергия, при которой осуществляется переход из раствора в стекло.

В момент равновесия число s переходов равно числу q переходов, и выражения эти можно попарно приравнять. Из равенства s и q положений для водорода находится значение y , а из равенства s и q положений для катионов находится значение $(1 - y)$:

$$y (N_{\text{в}}/RT) \exp \left[\left(U_{\text{H}^+_{\text{оq}}} + Fe - U_{\text{H}^+} \right) / RT \right] dU = (N_{\text{H}^+}/RT) \exp \left[\left(U_{\text{H}^+_{\text{ос}}} - U_{\text{H}^+} \right) / RT \right] dU$$

Сокращая и обозначая разницу между энергией перехода ионов из стекла и из раствора $Q_{\text{H}} = U_{\text{H}^+_{\text{ос}}} - U_{\text{H}^+_{\text{оq}}}$, решим уравнение относительно y :

$$y = (N_{\text{H}^+}/N_{\text{в}}) \exp \left[\left(U_{\text{H}^+_{\text{ос}}} - U_{\text{H}^+_{\text{оq}}} - Fe \right) / RT \right] = c_{\text{H}^+} \exp [(Q_{\text{H}^+} - Fe)/RT] \quad (\text{IX},38)$$

где c_{H^+} — концентрация водорода: $c_{\text{H}^+} = N_{\text{H}^+}/N_{\text{в}}$.

Соответственно, для переходов катионов

$$(1-y) (N_{\text{в}}/RT) \exp \left[\left(U_{\text{K}^+_{\text{оq}}} + Fe - U_{\text{K}^+} \right) / RT \right] dU = (N_{\text{K}^+}/RT) \exp \left[\left(U_{\text{K}^+_{\text{ос}}} - U_{\text{K}^+} \right) / RT \right] dU$$

После преобразования, решая относительно $(1 - y)$, получим:

$$1 - y = c_{\text{K}} \exp [(Q_{\text{K}} - Fe)/RT] \quad (\text{IX},39)$$

так как $y + (1 - y) = 1$, то

$$c_{\text{H}^+} \exp [(Q_{\text{H}^+} - Fe)/RT] + c_{\text{K}^+} \exp [(Q_{\text{K}^+} - Fe)/RT] = 1 \quad (\text{IX},40)$$

откуда

$$Fe/RT = (Q_{\text{H}^+}/RT) + \ln \{ c_{\text{H}^+} + c_{\text{K}} \exp [(Q_{\text{K}^+} - Q_{\text{H}^+})/RT] \} \quad (\text{IX},41)$$

Принимая, что $Q_{\text{H}^+}/RT = \text{const}$, а $\exp [(Q_{\text{K}^+} - Q_{\text{H}^+})/RT] = K_{\text{обм}}$ и отнеся потенциал электрода к нормальному водородному, получим:

$$E = E_0 + (RT/F) \ln (c_{\text{H}^+} + c_{\text{K}^+} \cdot K_{\text{обм}}) \quad (\text{IX},42)$$

Это уравнение вполне аналогично уравнению Никольского (IX,32), только в нем использованы не активности, а концентрации.

Константы обмена ионов стекла и зависимость потенциала электрода от pH

Проанализируем выражение (IX,32). Если величина $a_{\text{H}^+} \gg K_{\text{обм}} a_{\text{K}^+}$, то вторым членом можно пренебречь по сравнению с активностью водородных ионов, и получается ранее выведенное уравнение (IX,25)

$$E = E_0 + (RT/zF) \ln a_{\text{H}^+} = E_0 - 0,059 \text{ pH}$$

Область применения этого уравнения определяется значением константы, которая для обычных стекол имеет порядок 10^{-12} — 10^{-13} . Следовательно, если pH раствора будет 12 и выше, с влиянием ионов щелочных металлов уже нельзя не считаться. При таком pH проявятся «ошибки стеклянного электрода» в щелочной области, о которых говорилось раньше. Если раствор очень щелочной, т. е. в нем много ионов щелочного металла

играют роль только ионы, находящиеся на поверхности стекла, в то время как ионы, проникшие в глубину пленки, изменяют потенциал асимметрии электрода.

Гистерезис потенциала наблюдается и после долгого пребывания электрода в щелочных растворах. Как «кислый», так и «щелочной» гистерезис являются результатом медленной десорбции анионов или соответственно катионов из глубинных слоев поверхностной пленки; об этом свидетельствует совпадение характера изменения потенциала при гистерезисе и величины остаточной адсорбции при промывании электродов.

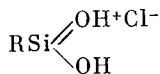
Опыты с применением радиоактивных изотопов по исследованию адсорбции анионов показали, что количество ионов данного сорта, адсорбированных поверхностью стекла, зависит от ряда обстоятельств: от времени погружения, от концентрации адсорбируемых ионов, от кислотности растворов.

Сопоставление полученных данных с электрохимическими данными показывает, что граница между областью водородной функции и областью смешанной функции электрода совпадает с началом адсорбции. Положение минимума соответствует области наиболее интенсивного возрастания адсорбции.

Участок прямой после перегиба соответствует предельной величине адсорбции.

Все это говорит о том, что причиной погрешностей стеклянного электрода в кислой области является адсорбция анионов. При полном насыщении поверхности анионами стеклянный электрод приобретает функцию анионного электрода. Одновременно проникшие вглубь анионы вызывают потенциал асимметрии электрода, который является причиной наблюдаемого гистерезиса.

Адсорбция анионов на стекле происходит по ионообменному механизму, и в сильнокислых растворах поверхность электрода приобретает свойства анионита, подобно тому как в щелочных растворах поверхность приобретает свойства катионита, чем и объясняется сходство ошибок стеклянного электрода в кислой и щелочной областях. Анионный обмен на поверхности электрода связан с некоторой амфотерностью кремневой кислоты, благодаря которой проявляются основные свойства у соединений кремния в набухшей пленке стекла. Гидратированная окись кремния в очень кислых растворах проявляет свои основные свойства в том, что она присоединяет протон водорода; реакция идет с образованием соли катионной кислоты



С уменьшением кислотности ионы хлора замещаются на ионы OH^- по реакции

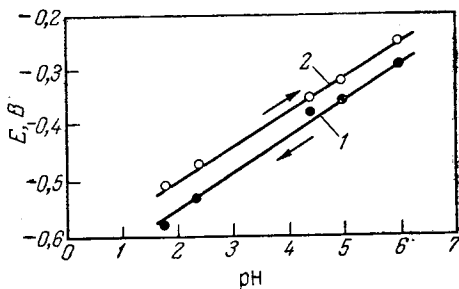
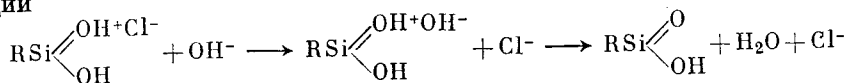


Рис. 110. Гистерезис потенциала стеклянного электрода:

1 — линейный участок калибровочной прямой; 2 — тот же участок, но после 15-часовой обработки 5,4 н. раствором HBr .

Это механизм вполне аналогичен механизму действия любого анионита, содержащего аминогруппу — NH_2 (см. гл. VII). Возможность присоединения протона к кремневой кислоте не вызывает сомнения в свете последних работ по исследованию основности. Основность, т. е. способность присоединять протон, проявляют и более сильные кислоты — такие, как уксусная и даже серная. Чем больше кислотность раствора, тем легче проявляет основные свойства гидрат окиси кремния. Действительно, в таких кислых растворах, как растворы HClO_4 в уксусной кислоте, отрицательную ветвь калибровочной кривой дает даже стекло Дола.

Подобно тому как Б. Н. Никольский ввел для характеристики ошибок стекла в щелочной области константу обмена катионов, введем, исходя из раствора электрохимических потенциалов ионов OH^- и анионов A^- в растворе и в стеклянной фазе, константу анионного обмена стекла.

Условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов анионов в растворе в стеклянной фазе:

$$\bar{\mu}_{\text{OH}_{\text{ст}}^-} = \bar{\mu}_{\text{OH}_{\text{Л}}^-} \quad (\text{IX},58)$$

$$\bar{\mu}_{\text{A}_{\text{ст}}^-} = \bar{\mu}_{\text{A}_{\text{Л}}^-} \quad (\text{IX},58a)$$

где $\bar{\mu}_{\text{ст}}$ и $\bar{\mu}_{\text{Л}}$ — электрохимические потенциалы соответственно в стекле и в растворе.

Вводя в уравнения (IX,58) и (IX,58a) $\bar{\mu} = \mu_0 - \psi F$ и $\bar{\mu}_{\text{Л}} = \mu_0 + RT \ln a$, получим:

$$\begin{aligned} E = \psi_{\text{ст}} - \psi_{\text{Л}} &= \left[(\mu_{0\text{OH}_{\text{ст}}^-} - \mu_{0\text{OH}_{\text{Л}}^-}) / F \right] + (RT/F) \ln (a_{\text{OH}_{\text{ст}}^-} / a_{\text{OH}_{\text{Л}}^-}) = \\ &= \left[(\mu_{0\text{A}_{\text{ст}}^-} - \mu_{0\text{A}_{\text{Л}}^-}) / F \right] + (RT/F) \ln (a_{\text{A}_{\text{ст}}^-} / a_{\text{A}_{\text{Л}}^-}) \end{aligned} \quad (\text{IX},59)$$

где E — искомый потенциал на границе раздела поверхность стеклянного электрода — раствор.

Из уравнения (IX,59) получим:

$$a_{\text{A}_{\text{ст}}^-} \cdot a_{\text{OH}_{\text{Л}}^-} / a_{\text{OH}_{\text{ст}}^-} \cdot a_{\text{A}_{\text{Л}}^-} = \exp \sum (\mu_0 / RT) = K_{\text{обмА}} = K_{\text{А}} \quad (\text{IX},60)$$

$$\sum \mu_0 = \mu_{0\text{OH}_{\text{ст}}^-} - \mu_{0\text{OH}_{\text{Л}}^-} - \mu_{0\text{A}_{\text{ст}}^-} + \mu_{0\text{A}_{\text{Л}}^-}$$

где $K_{\text{А}}$ — константа обмена анионов в кислой области.

Предполагая постоянство суммы активностей a для ионов в стеклянной фазе:

$$a_{\text{OH}_{\text{ст}}^-} + a_{\text{A}_{\text{ст}}^-} = a_{\text{ст}}$$

найдем

$$a_{\text{OH}_{\text{ст}}^-} = a_{\text{ст}} - a_{\text{A}_{\text{ст}}^-} \quad (\text{IX},61)$$

Подставляя в выражение (IX, 60) значение $a_{\text{OH}_{\text{ст}}^-}$ из уравнения (IX,61), решая выражение (IX,60) относительно $a_{\text{A}_{\text{ст}}^-}$ и подставляя полученное зна-

чение в правую часть уравнения (IX,59), получим окончательно (по отношению к нормальному водородному электроду):

$$E = E_0^* - (RT/F) \ln (a_{\text{OH}^-} + K_A a_{\text{A}^-}) \quad (\text{IX},62)$$

$$E_0^* = (\sum \mu_0 + RT \ln K_A a_{\text{ст}}) / F \quad (\text{IX},63)$$

Из уравнения (X,62) следует, что в кислых растворах, в которых окись кремния начинает проявлять основные свойства, на потенциал стеклянного электрода оказывает влияние активность ионов водорода и анионов.

При малом значении активности анионов величиной $K_A a_{\text{A}^-}$ можно пренебречь по сравнению с величиной a_{OH^-} . Тогда, принимая во внимание, что $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_w^*$, из уравнения (IX,62) получаем:

$$E = E_0 - 0,059 \text{ pH}$$

Следовательно, в нейтральных и слабокислых растворах электрод приобретает функцию водородного электрода. В очень кислых растворах активность OH^- мала по сравнению с величиной $K_A a_{\text{A}^-}$, и стеклянный электрод приобретает анионную функцию

$$E = E_0'' - (RT/F) \ln a_{\text{A}^-} \quad (\text{IX},64)$$

Если при этом раствор не содержит солей ($a_{\text{A}^-} = a_{\text{H}^+}$), то получим:

$$E = E_0' + 0,059 \text{ pH} \quad (\text{IX},65)$$

т. е. уравнение отрицательной ветви стеклянного электрода в координатах $E - \text{pH}$.

§ 82. Единое уравнение зависимости потенциала стеклянного электрода от pH

Полная зависимость потенциала электрода от pH выражается кривой, состоящей из трех ветвей и двух переходных областей (рис. 111).

В средней области (3) pH

$$E = E_0 - \Phi (\text{pH})$$

концентрация водородных ионов на поверхности стекла — величина постоянная, и потенциал зависит только от активности ионов водорода в растворе.

В кислой области (1)

$$E = E_0' + \Phi (\text{pH})$$

поверхность стеклянного электрода полностью насыщена анионами, и стеклянный электрод изменяет свой потенциал лишь в связи с изменением активности анионов в растворе.

В щелочной области (5)

$$E = E_0'' + \Phi (\text{pH})$$

поверхность стекла полностью насыщена катионами, и потенциал зависит только от активности этих катионов в растворе.

В переходных областях (2 и 4) стеклянный электрод имеет смешанную катионно-водородную функцию (4) и соответственно водородноанионную функцию (2).

Из уравнения (IX, 62) следует, что кривая зависимости величины потенциала E от рН происходит через минимум при условии

$$a_{A-}K_A = a_{OH-} = K_b^*/a_{H+} \quad (IX, 66)$$

Полагая, что в растворе кислот $a_{A-} = a_{H+}$, получим:

$$K_A = K_b^*/a_{H+}^2 \text{ и } pK_A = pK_b - 2pH_{min}$$

Принимая, что в единице объема пленки стекла сумма адсорбированных анионов и ионов OH^- постоянна:

$$a_{A_{ст}^-} + a_{OH_{ст}^-} = \text{const} = a_{ст}$$

и заменяя в выражении (IX, 60) величину $a_{OH_{ст}^-}$ на $a_{ст} - a_{A_{ст}^-}$, получим:

$$\frac{a_{A_{ст}^-}}{a_{ст}} = \frac{1}{1 + \left(K_b^*/a_{H+} \cdot K_A a_{A_{ст}^-} \right)} \quad (IX, 67)$$

Зависимость величин $a_{A_{ст}^-}/a_{ст}$ от рН, рассчитанных по этому уравнению из электрохимических данных, совпадает с зависимостью величин a_{A-} , полученных из адсорбционных данных.

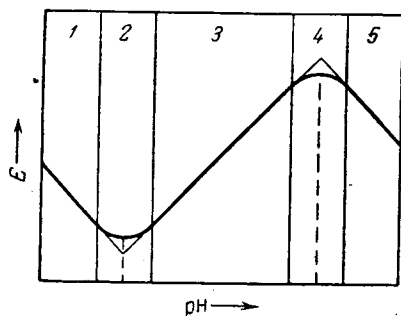


Рис. 111. Зависимость потенциала стеклянного электрода от рН.

Это совпадение подтверждает правильность предположения о ионообменном механизме адсорбции анионов.

Введем представление о рН изоэлектрической точки стекла, которую можно представить как рН точки, равноудаленной от перегибов в кислой и в щелочной областях. Как и обычно, изоэлектрическая точка является функцией отношения константы воды к произведению констант гидрата окиси кремния в стеклянной пленке как кислоты и как основания.

Основываясь на этом, выведем уравнение зависимости потенциала стеклянного электрода от рН, описывающее поведение стеклянного электрода при любом рН в кислой и щелочной областях, при любом содержании анионов и катионов:

$$E = \left[10^{-pH_{из}} / \left(a_{H+} + 10^{-pH_{из}} \right) \right] [E_0 + 0,059 \lg (a_{H+} + K_{AK})] + \\ + \left[a_{H+} / \left(a_{H+} + 10^{-pH_{из}} \right) \right] \{ E_0' - 0,059 \lg [a_{A-} + (K_2/a_{H+})] \} \quad (IX, 68)$$

где

$$K_2 = K_B^*/K_A$$

$$E'_0 = E_0^* + 0,059 \lg K_A$$

$$pH_{из} = (pH_{max} + pH_{min})/2$$

В отсутствие солей, когда $a_{H^+} = a_{A^-}$ в кислых растворах и $a_{K^+} = a_{OH^-}$ в щелочных растворах, уравнение (IX,68) примет вид:

$$E = \left[10^{-pH_{из}} / \left(a_{H^+} + 10^{-pH_{из}} \right) \right] \{ E_0 + 0,059 \lg [a_{H^+} + (K_1/a_{H^+})] \} + \\ + \left[a_{H^+} / \left(a_{H^+} + 10^{-pH_{из}} \right) \right] \{ E'_0 - 0,059 \lg [a_{H^+} + (K_2/a_{H^+})] \} \quad (IX,69)$$

где $K_1 = K_B^*$.

Из материала, изложенного в этом разделе, следует, что поведение стеклянного электрода как в кислой, так и в щелочной областях подобно и объясняется ионным обменом. Отклонения от водородной функции в щелочной области объясняются адсорбцией поверхностью стекла катионов, соответственно отклонения в кислой области объясняются адсорбцией поверхностью стекла анионов. Адсорбция катионов и анионов происходит по ионообменному механизму.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ТИТРОВАНИИ И ПРИ ДРУГИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Неводные среды все шире и шире используются в аналитической химии; однако новые возможности, которые дают неводные растворители, еще далеко не исчерпаны.

Под влиянием неводных растворителей изменяются свойства любых электролитов: кислот, оснований и солей. В зависимости от растворителя одно и то же вещество может быть неэлектролитом, сильным или слабым электролитом, кислотой или основанием или же вовсе не проявлять кислотно-основных свойств. Эта изменчивость свойств веществ под влиянием растворителей может быть с успехом использована для решения ряда аналитических задач: при кислотно-основном титровании, при титровании по методу осаждения, при полярографическом анализе и при других методах анализа.

Неводные растворители при любых методах анализа могут быть использованы во всех тех случаях, когда необходимо:

- 1) повысить или понизить растворимость вещества;
- 2) усилить или ослабить силу кислот, оснований и солей;
- 3) перевести вещества из неионизированного состояния в ионизированное или наоборот;
- 4) изменить соотношение между ионным произведением среды и константой диссоциации кислоты или основания;
- 5) изменить соотношение в силе кислот, оснований и солей.

Применение неводных растворителей значительно расширило возможности кислотно-основного титрования. В неводных растворителях возможно титрование очень слабых (в воде) кислот и оснований, раздельное титрование смеси кислот, а также смеси оснований с близкими (в воде) константами диссоциации, титрование солей сильных кислот (оснований) по вытеснению. Неводные растворители позволяют расширить возможности титрования по методу осаждения, распространив его на ряд новых веществ за счет уменьшения растворимости осаждаемой соли в неводных растворах. Различное изменение силы солей позволяет осуществить раздельное титрование смеси солей с одним анионом по осаждению этого аниона.

При полярографическом анализе неводные растворители могут улучшить условия анализа в связи с изменением растворимости веществ, силы электролитов, потенциалов восстановления. При хроматографическом анализе неводные растворители могут быть применены для изменения величины адсорбции, констант ионного обмена. Возможно применение неводных растворителей при анализе по комплексообразованию, при газовом анализе.

§ 83. Кислотно-основное титрование и его точность

Любое титрование основано на резком изменении концентрации титруемого или титрующего вещества в точке эквивалентности.

Эти резкие изменения концентрации устанавливают либо с помощью индикаторов — веществ, изменяющих свою окраску или какое-нибудь другое свойство в связи с изменением концентрации титруемого или титрующего вещества, либо на основании изменения потенциалов электродов, обратимых к титруемым ионам, т. е. потенциометрически.

Активность веществ, особенно тех, которые находятся в виде ионов, связана с величиной электродвижущей силы уравнением

$$E = E_0 + (RT/F) \ln a_{\text{ионов}} \quad (X.1)$$

Изменение концентрации ионов неизбежно влечет за собой изменение потенциала индикаторного электрода и электродвижущей силы всей цепи.

При титровании кислоты щелочью можно наблюдать за изменением концентрации ионов водорода в растворе по изменению потенциала электрода, обратимого к водородным ионам.

Любой электрод, применяемый для измерения рН, может быть индикатором, с помощью которого можно следить за ходом титрования.

При титровании ионов галогена по осаждению таким электродом является серебряный электрод, при титровании по окислению и восстановлению индикаторным электродом служит гладкая платина, поскольку потенциал электрода зависит от соотношения восстановленной и окисленной форм вещества.

Рассмотрим коротко процесс кислотно-основного титрования. При этом не будем вдаваться в детали, так как этот вопрос является предметом количественного анализа. Кривая титрования сильной кислоты HCl сильной щелочью NaOH вблизи точки эквивалентности имеет вид, приведенный на рис. 112, в точке эквивалентности наблюдается резкий перегиб кривой. Чем больше разбавлена кислота и щелочь, тем меньше будет изменение рН и соответственно изменение потенциала в точке эквивалентности, но характер кривых при этом не изменяется.

При титровании нормального раствора кислоты нормальным раствором щелочи исходная кислотность будет соответствовать $\text{pH} = 0$, а конечная кислотность будет $\text{pH} \approx 14$. Если титровать 0,1 н. раствор кислоты 0,1 н. раствором щелочи, то изменение рН будет происходить в пределах от 1,0 до $\approx 13,0$ рН. При титровании нормального раствора после того, как будет оттитровано 99,9% кислоты, величина рН будет равна 3, а при избытке 0,1% щелочи величина рН ≈ 11 . Таким образом, рН между этими точками изменится на 8 единиц. Даже если рассматривать изменение рН от 99,99% оттитрованной кислоты до 0,01% избытка щелочи, то и в этом случае рН изменится на 6 единиц — примерно от 4,0 до 10,0. Здесь изменение рН достаточно велико. Резкое изменение рН будет происходить и при титровании 0,01 н. растворов сильной кислоты сильной щелочью.

На рис. 112 приведены также кривые титрования слабых кислот сильным основанием. Эти кривые титрования отличаются от кривых титрования сильных кислот и оснований. Титрование слабой кислоты начинается от более высокого значения рН; если титруется 0,1 н. уксусная кислота, константа которой порядка 10^{-5} , то величина рН исходного раствора будет около 3,0. В этом случае при титровании сначала величина рН несколько падает, а затем в пределах от 10 до 90% прибавленной щелочи изменяется мало. Это объясняется тем, что образуется буферный раствор из кислоты и образовавшейся соли. Изменение величины рН вблизи точки эквивалентности уже будет значительно меньше.

Избыток щелочи вызывает резкое изменение рН, и щелочная ветвь кривой совпадает с кривой титрования сильной кислоты сильной щелочью. Чем слабее кислота, тем меньше изменения рН в точке эквивалентности.

При титровании слабого основания кривая начинается при более низком значении рН, чем сильного. Затем имеет место область относительного постоянства рН за счет образования буферного раствора; в кислой области кривая титрования совпадает с кривой титрования сильного основания сильной кислотой.

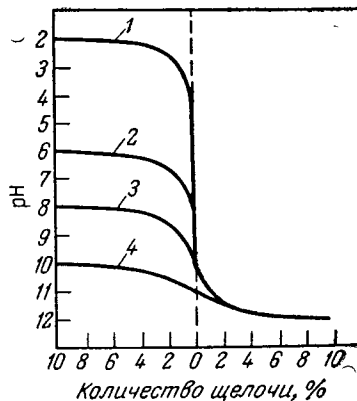


Рис. 112. Кривые титрования 0,1 н. кислот различной силы щелочью вблизи точки эквивалентности (на абсциссе указано количество недостатка и избытка щелочи):

1 — 0,1 н. раствор HCl; 2 — $K = 10^{-5}$; 3 — 10^{-7} ; 4 — $K = 10^{-9}$.

Легко представить, что если титровать слабую кислоту слабым основанием, то перегиб в точке эквивалентности будет совсем незаметным. В этих случаях титровать трудно. Здесь нужно использовать способы, с помощью которых можно уточнить измерение величины рН вблизи эквивалентной точки.

Рассмотрим границы применимости кислотно-основного титрования. Разберем титрование смеси двух кислот — одной слабой, а другой более сильной — например титрование смеси соляной и уксусной кислот. При прибавлении щелочи сначала будет титроваться соляная кислота, а затем уксусная. Переход от титрования соляной кислоты к титрованию уксусной кислоты будет сопровождаться значительным скачком рН. Если титровать смесь трихлоруксусной кислоты с уксусной кислотой, то вначале будет титроваться трихлоруксусная кислота, а затем уксусная, но скачок рН будет меньше. Если титровать смесь монохлоруксусной и уксусной кислот, константы которых отличаются меньше чем в 100 раз, перегиб в первой точке эквивалентности будет очень незаметным и их раздельное титрование осуществить весьма трудно.

Это объясняется тем, что титрование более слабой кислоты начнется еще тогда, когда более сильная кислота еще не полностью оттитрована.

Для грубой количественной оценки условий титрования смеси кислот запишем уравнения для констант диссоциации обеих кислот:

$$K_1 = [H^+][A_1^-]/[HA_1] \quad (X,2)$$

$$K_2 = [H^+][A_2^-]/[HA_2] \quad (X,3)$$

Решим эти уравнения относительно концентрации водородных ионов:

$$[H^+] = K_1 [HA_1]/[A_1^-] \quad (X,4)$$

$$[H^+] = K_2 [HA_2]/[A_2^-] \quad (X,5)$$

В растворе смеси этих двух кислот устанавливается общая единая концентрация водородных ионов, соответствующая обоим равновесиям.

Приравняв (X,4) и (X,5), получим:

$$\frac{[HA_1]/[A_1^-]}{[HA_2]/[A_2^-]} = \frac{K_2}{K_1} \quad (X,6)$$

Величина $[HA]/[A^-]$ представляет отношение концентрации оставшейся неоттитрованной кислоты к концентрации образовавшейся соли, т. е. степень нейтрализации кислоты.

Рассмотрим титрование смеси двух кислот, исходные концентрации которых равны между собой. В этом случае отношение величины $[HA]/[A^-]$ будет определяться константами их диссоциации. Если $K_2 = 10^{-5}$, $K_1 = 10^{-3}$, то их отношение $K_2/K_1 = 10^{-2}$; следовательно, дробь $[HA_1]/[A_1^-]$ будет в 100 раз меньше, чем дробь $[HA_2]/[A_2^-]$, т. е. 99% более сильной кислоты оттитруются тогда, когда будет оттитрован 1% более слабой кислоты. Поэтому возможно раздельное титрование этой смеси с точностью только до 1% — это невысокая аналитическая точность. Если отношение констант будет 10^{-1} , точность титрования будет равна лишь 10% и т. д.

Мы рассмотрели условия раздельного титрования смесей двух кислот. Титрование одной кислоты можно рассмотреть с той же точки зрения, если воду рассматривать как одну из кислот. Если бы при титровании сильным основанием вода и титруемая кислота были в эквивалентных количествах, то можно было бы титровать с точностью 0,1% кислоты, у которых константы больше константы диссоциации воды в 1000 раз. Так как константа диссоциации воды $10^{-15,7}$, то, следовательно, можно было бы титровать кислоты, константы диссоциации которых $10^{-12,7}$. Но даже при титровании нормального раствора концентрация воды в 55,5 раза больше, чем кислоты. Отношение констант следует изме-

¹ $K_B = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} / a_{H_2O} = 10^{-15,7} = 10^{-14} / 15,5$, где 55,5 — число молей в 1000 г воды.

нить в 55,5 раза, т. е. разница в константах должна быть порядка $10^{-4,7}$, и возможно титрование кислот только с $pK \approx 11,0$. Для 0,1 н. кислот соотношение должно быть $10^{-5,7}$, и, следовательно, титрование слабых кислот возможно только в том случае, если их pK будет порядка 10. Более слабые кислоты с достаточной точностью в 0,1 н. растворах уже титровать не удается.

При рассмотрении этого вопроса мы исходили из самых элементарных положений, но они очень наглядны. Более точные выводы, учитывающие гидролиз солей, говорят о том, что предел силы титруемых кислот еще выше.

Кривая титрования 0,1 н. раствора смеси кислот, pK которых отличаются на единицу, не имеет перегиба. Некоторые исследователи воспользовались этим обстоятельством для создания так называемых универсальных буферных растворов. Эти растворы представляют смеси кислот, константы которых отличаются друг от друга не более чем в 20—25 раз ($\Delta pK = 1,3$). При титровании такой смеси кислот pH линейно изменяется с количеством прибавляемой щелочи.

Наиболее полно теория ошибок титрования, обусловленных соотношением в константах, была разработана Роллером. Согласно Роллеру, ошибки кислотно-основного титрования в процентах ($E\%$) определяются уравнением, которое приводим без вывода:

$$E\% = \pm 200 \sqrt{K_T} \operatorname{sh} \Delta \quad (X,7)$$

где K_T — функция концентрации основания или кислоты, их констант диссоциации и произведения ионов воды; Δ — функция точности установления конечной точки титрования.

Принимая ряд допущений (полная диссоциация титрующей кислоты или щелочи, полная диссоциация образующейся соли, отсутствие солевого эффекта и т. д.), можно заключить следующее:

1. При титровании слабой кислоты сильным основанием

$$K_T = K_b^* / K_A c_A$$

где K_b^* — ионное произведение воды; K_A — константа диссоциации кислоты; c_A — концентрация кислоты.

2. При титровании слабого основания

$$K_T = K_b^* / K_B c_B$$

где K_B — константа диссоциации основания; c_B — его концентрация.

3. При титровании смеси кислот

$$K_T = K_{A_2} c_{A_2} / K_{A_1} c_{A_1}$$

где K_{A_1} и K_{A_2} — константы; c_{A_1} и c_{A_2} — концентрации кислот.

4. При титровании двухосновной кислоты

$$K_T = K_2 / K_1$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая константы диссоциации.

В большинстве случаев для кислот средней силы

$$\operatorname{sh} \Delta pH \approx \Delta pH$$

Кроме ошибок титрования, связанных с точностью установления потенциала или pH в точке эквивалентности, ошибки возникают также в связи с несимметричностью кривых титрований. Вследствие несимметричности точка перегиба не совпадает с точкой эквивалентности. Эти ошибки также являются функцией констант K_T .

Из сказанного следует, что точность титрования кислот и оснований при прочих равных условиях (одинаковые концентрации, одинаковая точность в установлении pH точки эквивалентности) определяется соотношением в величинах константы ионного произведения воды и констант диссоциации кислот или оснований, точность титрования смесей кислот и смесей оснований — соотношением их констант.

С помощью уравнения Роллера, задавшись определенной точностью, зная концентрации титруемых веществ и соотношения в константах, можно найти необходимую точность в оценке рН или величины ε . д. с., т. е. выбрать прием определения эквивалентной точки. Можно установить, следует ли проводить титрование потенциометрическим путем или достаточно проводить титрование с индикатором.

Процесс кислотно-основного титрования в конечном счете определяется изменением рН. Зависимость потенциала индикаторного электрода от рН передается уравнением

$$E = E_0 - 0,059 \text{pH} \quad (\text{X.8})$$

согласно которому изменение потенциала на единицу рН при температуре 25 °С составляет 0,059 В.

Сравним точность потенциометрического и индикаторного титрования. Опыт показывает, что если титрование ведется по изменению окраски индикатора без свидетеля, то в зависимости от остроты зрения экспериментатора можно титровать с точностью от 0,3 до 0,5 рН. Если же титровать со свидетелем, то точность повышается до 0,15—0,2 рН.

Если титровать с индикатором с помощью прибора, регистрирующего изменение окраски, можно достичь точности определения рН до 0,05 рН, т. е. точность индикаторного титрования приближается к точности потенциометрического титрования. Но обычно точность потенциометрического установления точки эквивалентности по крайней мере в 10 раз выше точности визуального индикаторного определения. Это всегда нужно иметь в виду при выборе метода оценки конца титрования. Так как потенциометрическое титрование сложнее индикаторного, нет смысла переходить к потенциометрическому титрованию, если условия титрования таковы, что обеспечивают значительное изменение концентрации ионов в точке эквивалентности.

Вообще ход титрования зависит от изменения концентрации титруемого иона и в конечном счете зависит от свойства титруемого вещества. Различие между индикаторным потенциометрическим титрованием представляет только различие в методе оценки изменения концентрации титруемого иона вблизи точки эквивалентности.

§ 84. Применение неводных растворителей при кислотно-основном титровании.

Классификация случаев улучшения условий кислотно-основного титрования в неводных средах

Под влиянием растворителя изменяется не только сила кислот и оснований, но и соотношение в ионном произведении растворителей в силе кислот или оснований, а также и соотношение в силе кислот и оснований. Поэтому применение неводных растворителей может значительно улучшить условия кислотно-основного титрования.

Уравнение Роллера в первом приближении справедливо не только для оценки точности титрования в воде, но и в любом неводном растворе. При этом следует учесть силу кислоты и основания в неводном растворителе и ионное произведение среды.

Условия титрования кислоты могут улучшаться или ухудшаться в зависимости от того, как изменяется соотношение между ионным произведением среды и константой диссоциации кислоты $K_H^*/K_{\text{об.д.}}$. Если это соотношение будет уменьшаться, условия титрования будут улучшаться, и наоборот.

Соответственно условия титрования слабых оснований будут улучшаться если в неводных растворах будет уменьшаться отношение $K_H^*/K_{\text{об.б.}}$.

Классификация случаев улучшения условий титрования в неводных средах приведена в табл. 40.

Практика кислотно-основного анализа еще далеко не использовала всех преимуществ, которые могут дать неводные растворители. Применение неводных растворителей для улучшения условий титрования использовано главным образом в первом случае и мало использовано в третьем и четвертом случаях.

Таблица 40. Классификация случаев улучшения условия титрования в неводных растворителях

Случай I	Случай II
Уменьшение соотношения $K_{\text{н}}^*/K_{\text{обА}}$ преимущественно в основных растворителях при титровании: а) сильных кислот (уменьшение $K_{\text{н}}^*$); б) очень слабых кислот в основных растворителях ($K_{\text{обА}}$ увеличивается); в) амфотерных веществ как кислот в основных растворителях $K_{\text{н}}^*/K_{\text{обА}} \ll K_{\text{н}}^*/K_{\text{обВ}}$	Уменьшение соотношения $K_{\text{н}}^*/K_{\text{обВ}}$ преимущественно в кислых растворителях при титровании: а) сильных оснований (уменьшение $K_{\text{н}}^*$); б) очень слабых оснований ($K_{\text{обВ}}$ увеличивается); в) амфотерных веществ как оснований $K_{\text{н}}^*/K_{\text{обВ}} \ll K_{\text{н}}^*/K_{\text{обА}}$
Случай III	Случай IV
Уменьшение соотношения $K_{\text{обА}_2}/K_{\text{обА}_1}$ в дифференцирующих растворителях при титровании: а) смеси минеральных кислот с сильными органическими кислотами; б) смеси органических кислот различной природы; в) смеси сильных минеральных кислот; г) двухосновных кислот по степеням диссоциации; д) солей сильных органических кислот по вытеснению кислотой; е) смеси солей.	Уменьшение соотношения $K_{\text{обВ}_2}/K_{\text{обВ}_1}$ в дифференцирующих растворителях при титровании: а) смеси минеральных оснований с сильными органическими основаниями; б) смеси органических оснований различной природы; в) смеси сильных минеральных оснований; г) двухвалентных оснований по степеням диссоциации; д) солей сильных органических оснований по вытеснению основанием; е) смеси солей.

Основываясь на дифференцирующем действии растворителей, произведено систематическое исследование условий титрования в неводных растворителях и во многих случаях получено заметное их улучшение. Удалось также расширить пределы применимости метода титрования по вытеснению, распространив его на соли сильных кислот, расширить возможности титрования смеси кислот, распространив его на случай титрования смесей двух слабых кислот и смесей двух сильных кислот. В последнее время разработан ряд методов, основанных на изменении соотношения $K_{\text{обВ}_2}/K_{\text{обВ}_1}$, относящихся к четвертому случаю.

Пользуясь уравнениями, количественно характеризующими изменение силы кислот оснований в разных неводных растворителях, рассмотрим, как изменяются под их влиянием указанные выше соотношения в константах.

Во всех случаях мы будем обозначать эти соотношения константами $K_{\text{т}}$, непосредственно определяющими условия титрования.

Изменение величины $K_{\text{т}} = K_{\text{н}}^*/K_{\text{обА}}$, определяющей возможность титрования кислот (случай I).

Константа $K_{\text{т}}$ определяется выражением (VII,61)

$$K_{\text{т}} = K_{\text{н}}^*/K_{\text{обА}} = (K_{\text{ам}} a_{\text{М}}/K_{\text{а}}) \exp \{ (U_{\text{с(М-Н)}} - U_{\text{сА}} + U_{\text{мол}})/RT \}$$

Если принять, что величины энергий сольватации анионов А^- и $(\text{М} - \text{Н})^-$ близки, уравнение (VII,61) переходит в уравнение (VII,62)

$$K_{\text{т}} = (K_{\text{ам}} a_{\text{М}}/K_{\text{а}}) \exp (U_{\text{мол}}/RT)$$

Логарифмируя и поставляя значение $U_{\text{мол}}$ из уравнения (V,64), получим выражение для $pK_T = -\lg K_T$:

$$pK_T = -\lg K_{\text{и}}/K_{\text{обА}} = \lg K_a - \lg K_{aM} - \lg a_M + \lg \gamma'_{\text{оНАМ}_n} - \lg (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}}) \quad (\text{X},9)$$

Из уравнения (X,9) следует, что pK_T будет увеличиваться (K_T уменьшаться) с уменьшением K_{aM} , т. е. с уменьшением кислотности растворителя или, другими словами, с увеличением его основности. С увеличением кислотности условия титрования будут ухудшаться.

В явном виде pK_T [уравнение (X,9)] не зависит от диэлектрической проницаемости среды, но от нее зависит степень ассоциации ионов. С уменьшением диэлектрической проницаемости $K_{\text{пр}}$ увеличивается, а это приводит к уменьшению pK_T и ухудшению условий титрования. В протолитических растворителях $K_{\text{нест}}^* \ll 1$, и ее изменение существенно не сказывается на K_T . Изменение собственной кислотности титруемой кислоты ($\lg \gamma'_{\text{оНАМ}_n}$) играет существенную роль при переходе к растворителям, не содержащим гидроксильных групп. Из сказанного следует, что улучшение условий титрования кислот может быть достигнуто в основных растворителях со слабо выраженными протонно-донорными свойствами и высокой диэлектрической проницаемостью.

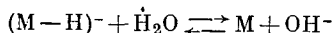
Уравнение для характеристики изменения pK_T при переходе от воды к неводному растворителю было выведено в гл. VII [см. уравнение (VII,63)] и может быть выведено на основании уравнения (X,9):

$$\begin{aligned} \Delta pK_T = pK_{T(M)} - pK_{T(\text{H}_2\text{O})} &= \lg \frac{K_a(\text{H}_2\text{O})}{K_a(M)} + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_M} + \frac{U_{\text{мол}}(\text{H}_2\text{O}) - U_{\text{мол}}(M)}{2.3RT} = \\ &= \lg K'_r + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_M} + \lg \frac{\gamma'_{\text{оНАМ}_n}}{\gamma'_{\text{оНА} \cdot \text{H}_2\text{O}}} + \lg \frac{(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{H}_2\text{O})}}{(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)}} \end{aligned} \quad (\text{X},10)$$

В этом уравнении

$$K'_r = K_a(\text{H}_2\text{O})/K_a(M) = a_{\text{ОН}^-}^* \cdot a_M^*/a_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot a_{(M-\text{H})}^*$$

константа обмена протонов между ионами лиата по реакции



Так как

$$\lg K'_r + \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_M} = 2 \lg \gamma_{\text{оКис}}, \quad a \lg \frac{\gamma_{\text{оНАМ}_n}}{\gamma'_{\text{оНА} \cdot \text{H}_2\text{O}}} + \lg \frac{(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(\text{H}_2\text{O})}}{(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_{(M)}} = \lg \gamma_{\text{оМол}}$$

то выражение (X,10) можно представить в виде уравнения (VII,64)

$$\Delta pK_T = 2 \lg \gamma_{\text{оКис}} + \lg \gamma_{\text{оМол}}$$

Как следует из данных, приведенных в гл. V, $\lg \gamma_{\text{о}}$ молекул карбоновых кислот в этиловом спирте составляет 2,0, а величина $\lg \gamma_{\text{оКис}}$ в этом растворителе равна 2,0. Следовательно, в этиловом спирте нельзя ожидать заметных изменений в величинах pK_T . Действительно, экспериментальные данные хорошо подтверждают эти соображения. Величина pK_T бензойной кислоты в воде равна 9,8, в этиловом спирте — 9,13; того же порядка величина pK_T и в других амфотерных растворителях.

Увеличение pK_T и улучшение условий титрования достигаются в соответствии со сказанным в аммиаке ($pK_{\text{и}} \approx 33,0$) благодаря его большой основности, которой обуславливается малое значение K'_r и большое значение величины $2 \lg \gamma_{\text{оКис}}$.

Условия титрования значительно улучшаются в таких основных растворителях, как этилформамид и особенно диэтилформамид.

Конечно, приведенные выше соображения не исчерпывают всей сложности влияния растворителей на процесс титрования. Очень большое ионное произведение ухудшает условия титрования. Низкая диэлектрическая проницаемость растворителей сказывается

на титровании не только в связи с уменьшением pK , но и в связи с большим влиянием ионной силы и возникающей ассоциацией образующей соли.

**Изменение величины $K_T = K_H^*/K_{обВ}$,
определяющей возможность титрования оснований (случай II)**

Отношение $K_H^*/K_{обВ}$ является не чем иным, как величиной $K_{Аосн}$, которая определяется уравнением (VII,52)

$$K_T = K_H^*/K_{обВ} = (K_{aM}/K_{aMH+}) \exp \{ (U_{сМН+} - U_{сВН+} + U_{мол})/RT \}$$

Если принять, что химические энергии сольватации ионов MH^+ и VH^+ близки, уравнение (VII,52) примет вид уравнения (VII,53)

$$K_T = (K_{aM}/K_{aMH+}) \exp (U_{мол}/RT)$$

Соответственно выражение для pK_T запишется так:

$$pK_T = -\lg K_a + \lg K_{aMH+} - \lg a_M - (U_{мол}/2.3RT) \quad (X,11)$$

Подставляя значение $U_{мол}$ из уравнения (V,64), получим для pK_T уравнение

$$pK_T = -\lg K_a + \lg K_{aMH+} - \lg a_M + \lg \gamma'_{ВМ,н} - \lg (1 + K_{нест}^* + K_{пр}) \quad (X,12)$$

Из этого уравнения следует, что pK_T будет увеличиваться (K_T уменьшаться), а условия титрования улучшаться с увеличением константы кислотности ионов лиония растворителя — K_{aMH+} и ухудшаться с ее уменьшением (увеличение основности растворителя). Условия титрования будут ухудшаться с уменьшением диэлектрической проницаемости вследствие увеличения ассоциации ионов (возрастание $K_{пр}$).

Таким образом, наилучшие условия титрования будут достигаться в кислых растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью.

Казалось, что эти условия будут осуществляться в муравьиной кислоте с диэлектрической проницаемостью, равной 57,0, но муравьиная кислота имеет большое ионное произведение (10^{-6}). Это означает, что хотя муравьиная кислота имеет $K_{aMH+} \gg K_{aM}$, абсолютная величина K_{aM} все же очень велика. Это приводит к тому, что муравьиная кислота действует не только как кислый, но и как основной растворитель. Улучшения условий титрования можно достичь добавлением растворителей, снижающих ионное произведение среды.

Изменение pK_T передается уравнениями (VII,59):

$$\Delta pK_T = \Delta pK_A = \lg K_r - \lg (a_M^*/a_{H_2O}^*) + [(U_{мол}(H_2O) - U_{мол(M)})/2.3RT]$$

$$\Delta pK_T = 2 \lg \gamma_{осн} + \lg \gamma_{мол}$$

Так как у амфотерных неводных растворителей (спиртов) $2 \lg \gamma_{осн}$ и $\lg \gamma_{мол}$ близки по абсолютному значению и противоположны по знаку, амфотерные растворители не изменяют pK_T и не улучшают условий титрования. Заметное увеличение pK_T наблюдается в уксусной кислоте и по отношению к очень слабым основаниям в муравьиной кислоте. Это объясняется большой положительной величиной $2 \lg \gamma_{осн}$ этих растворителей в соответствии с их явно выраженными кислотными свойствами.

**Влияние растворителей на условия титрования
амфотерных веществ**

Неводные растворители увеличивают соотношение в силе незаряженных и катионных кислот, поэтому в этих растворителях условия раздельного титрования амфотерных веществ улучшаются. В первом приближении увеличение соотношения в константах незаряженных и катионных кислот определяются величиной

$$\Delta pK \approx \text{const}(0) - \text{const}(+1) \approx 2 \lg \gamma_{э\text{л}} - 2 \lg \gamma_{мол}$$

Однако значительно большие возможности дает определение кислых групп амфотерных веществ в основных растворителях, в которых немного уменьшается отношение $K_n^*/K_{обА}$ и увеличивается отношение $K_n^*/K_{обВ}$, и основных групп в кислых растворителях, в которых уменьшается отношение $K_n^*/K_{обВ}$ и увеличивается отношение $K_n^*/K_{обА}$. При оценке влияния растворителей на величину этих отношений следует руководствоваться рассмотренными выше уравнениями для $K_{ткис}$ и $K_{тосн}$.

Изменение соотношения в силе кислот $K_{обА_2}/K_{обА_1}$ под влиянием растворителей

Соотношение в силе незаряженных кислот представляет не что иное, как величину $K_{отнкис}$, рассмотренную в гл. VII [см. уравнение (VII,30)]:

$$pK_T = \lg(K_{a1}/K_{a2}) + (U_{c1} - U_{c2})/2,3RT - (U_{mol1} - U_{mol2})/2,3RT$$

Подставляя значение $(U_{c1} - U_{c2})$ и $(U_{mol1} - U_{mol2})$, получим:

$$pK_T = \lg(K_{a1}/K_{a2}) + (e^2 N_A / 2,3 \cdot 2RT) (1 - 1/\epsilon) (1/r_1 - 1/r_2) + [(U_{сол1} - U_{сол2})/2,3RT] - \\ - \lg(\gamma_{0HA_2M_n} / \gamma_{0HA_1M_n}) + \lg[(1 + K_{нест}^* + K_{пр})_2 / (1 + K_{нест}^* + K_{пр})_1] \quad (X,13)$$

в котором индексы 1 и 2 соответствуют сравниваемым кислотам и их анионам.

Из уравнения (VII,30) следует, что соотношение в константах диссоциации кислот не зависит от основности растворителя. Первый член этого уравнения K_{a1}/K_{a2} — отношение констант собственной кислотности — не зависит от растворителя вообще. Величина pK_T возрастает, а условия титрования смеси кислот улучшаются с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Существенную роль играет разность в энергиях сольватации двух анионов $U_{сол1}$ и $U_{сол2}$. Эта разность изменяется особенно сильно, если A_1^- и A_2^- являются анионами кислот различной природы. Член $\gamma_{0HA_2M_n} / \gamma_{0HA_1M_n}$ также может сильно измениться при переходе от растворителя одной природы к растворителю другой природы. Особенно велико изменение этих двух членов при переходе к дифференцирующим растворителям (см. гл. VI и VII). В этих растворителях достигаются наилучшие условия титрования смеси.

Изменение pK_T при переходе от воды к неводному растворителю определяется выражением

$$\Delta pK_T = pK_{T(M)} - pK_{T(H_2O)} = \Delta 2 \lg \gamma_{0ионов} + \Delta \lg \gamma_{0мол} \quad (X,14)$$

Так как у всех кислот катион — ион лития — один и тот же, то

$$\Delta 2 \lg \gamma_{0ионов} = \lg \gamma_{0A_2^-} - \lg \gamma_{0A_1^-}$$

$$\Delta pK_T = \Delta \lg \gamma_{0A^-} - \Delta \lg \gamma_{0HA}$$

Из уравнения (X,14) следует, что изменение pK_T можно ожидать тогда, когда $\lg \gamma_{0ионов}$ и $\lg \gamma_{0мол}$ кислот HA_1 и HA_2 изменяются различно, т. е. когда растворитель оказывает дифференцирующее действие. Это происходит при переходе кислот различной природы от воды к неводным растворителям, не содержащим гидроксильных групп. Раздельное титрование смеси минеральной кислоты с органической, например карбоновой, может быть осуществлено с большим успехом в кислых растворителях, в которых органические кислоты не проявляют своих кислых свойств, так как сродство к протону их анионов больше, чем сродство к протону молекул растворителей. В этих растворителях титруется только одна сильная кислота.

Возможность титрования солей по вытеснению кислот определяется также соотношением в силе титрующей и вытесняемой кислот. При оценке влияния растворителя следует руководствоваться уравнением (VII,30), однако в этом случае возможности осуществления титрования больше, так как выбор титрующей кислоты в большинстве случаев ничем не ограничен. Почти всегда можно подобрать в качестве титрующей такую кислоту,

которая, в отличие от вытесняемой, осталась бы в данном растворителе сильной, а вытесняемая стала бы слабой. Соли органических кислот в кислых растворителях титруются по вытеснению минеральной кислотой как основания.

Изменение соотношения констант диссоциации двухосновной кислоты $K_{\text{H}_2\text{A}}/K_{\text{HA}}$ под влиянием растворителей

Это соотношение, выраженное в pK_T , определяется уравнением (VII,71)

$$pK_T = -\lg(K_{\text{H}_2\text{A}}/K_{\text{HA}}^1) = +\lg(K_{\text{H}_2\text{A}}/K_{\text{HA}}) - (e^2 N_A / 2,3RT r_{\text{A}^{2-}}) (1 - 1/\epsilon) + \\ + [(2U_{\text{соль}_{\text{HA}}} - U_{\text{соль}_{\text{A}^{2-}}}) / 2,3RT] - (U_{\text{мол}} / 2,3RT)$$

Полагая, что $K_{\text{H}_2\text{A}}/K_{\text{HA}} = e^{2\delta} N_A / 2,3RT \epsilon_{\text{EP}}$, получим уравнение (VII,73)

$$pK_T = \lg(K'_{\text{H}_2\text{A}}/K'_{\text{HA}}) = + (4e^2 N_A / 2,3RT \epsilon_{\text{EP}}) - (e^2 N_A / 2,3RT r_{\text{A}^{2-}}) (1 - 1/\epsilon) + \\ + [(U_{\text{соль}_{\text{HA}}} - U_{\text{соль}_{\text{A}^{2-}}}) / 2,3RT] - (U_{\text{мол}} / 2,3RT)$$

(В этом уравнении принято $\delta = 4$.)

Из уравнения (VII,73) следует, что со снижением диэлектрической проницаемости pK_T увеличиваются и ухудшаются условия титрования. Величины ϵ_{E} уменьшаются не в такой степени, как диэлектрическая проницаемость растворителя. Величина $U_{\text{соль}_{\text{A}^{2-}}}$ равна удвоенному значению $U_{\text{соль}_{\text{HA}}}$ и $U_{\text{соль}_{\text{A}^{2-}}} - 2U_{\text{соль}_{\text{HA}}} \approx 0$, если кислотные группы идентичны. В этом случае член, зависящий от диэлектрической проницаемости, также становится небольшим, так как возрастают r и ϵ . В связи с этим трудно добиться увеличения pK_T для таких кислот. Значительно легче осуществить увеличение pK_T при титровании двухосновных кислот с кислотными группами различной природы, например $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$, особенно в тех случаях, когда расстояние между ними в молекуле невелико.

Изменение соотношения в силе оснований $K_T = K_{\text{об}_{\text{B}_2}}/K_{\text{об}_{\text{B}_1}}$

Зависимость величины pK_B оснований ($pK_B = -\lg K_{\text{об}_B}$) от свойств среды передается уравнением (VII,32):

$$pK_B = -\lg K_{\text{с}} - \lg a_{\text{M}} + \lg K_{\text{с}(\text{M-H})} - (\sum U_{\text{с}} / 2,3RT) + (U_{\text{мол}} / 2,3RT)$$

Исходя из этого выражения, уравнение для $pK_T = pK_{\text{отн}} = -\lg(K_{\text{об}_{\text{B}_2}}/K_{\text{об}_{\text{B}_1}})$ примет следующий вид:

$$pK_T = \lg(K_{\text{с}_1}/K_{\text{с}_2}) + [(U_{\text{с}_{\text{B}_1\text{H}^+}} - U_{\text{с}_{\text{B}_2\text{H}^+}}) / 2,3RT] - [(U_{\text{мол}_1} - U_{\text{мол}_2}) / 2,3RT]$$

Подставляя значение $(U_{\text{с}_{\text{B}_1\text{H}^+}} - U_{\text{с}_{\text{B}_2\text{H}^+}})$ и $(U_{\text{мол}_1} - U_{\text{мол}_2})$, получим:

$$pK_T = \lg(K_{\text{с}_1}/K_{\text{с}_2}) + (e^2 N_A / 2,3 \cdot 2RT) (1 - 1/\epsilon) (1/r_1 - 1/r_2) + [(U_{\text{соль}_1} - U_{\text{соль}_2}) / 2,3RT] - \\ - \lg(\gamma'_{\text{B}_2\text{M}_n} / \gamma'_{\text{B}_1\text{M}_n}) - \lg[(1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_1 / (1 + K_{\text{нест}}^* + K_{\text{пр}})_2] \quad (\text{X},15)$$

Индексы 1 и 2 относятся к сравниваемым основаниям.

Первый член в этом уравнении не зависит от свойства растворителя. Величина pK_T увеличивается со снижением диэлектрической проницаемости растворителя в связи с увеличением члена, зависящего от диэлектрической проницаемости, и в связи с изменением константы $K_{\text{пр}}$. Заметного увеличения соотношения в силе оснований можно достичь применением дифференцирующего растворителя, если B_1 и B_2 — основания различной природы. В этом случае $U_{\text{соль}_1}$ и $U_{\text{соль}_2}$ сильно различаются между собой. Относительная сила оснований, как и относительная сила кислот, мало зависит от кислотности и основности растворителей. Так как анпон у всех оснований один и тот же, то изменение величины

pK_T при переходе от воды к неводному растворителю может быть представлено уравнением (VII,67)

$$\Delta pK_T = (\lg \gamma_{0B_2H^+} - \lg \gamma_{0B_1H^+}) - (\lg \gamma_{0B_2} - \lg \gamma_{0B_1})$$

Из этого уравнения ясно, что изменения соотношения в силе оснований можно ожидать только у оснований различной природы.

Раздельное титрование смеси сильного минерального основания и слабого органического возможно в основных растворителях, в которых органические основания не проявляют основных свойств. В этом случае титруется только сильное основание.

Возможность титрования солей сильным основанием определяется соотношением в силе этих двух оснований. Возможность произвольного выбора титрующего основания облегчает выбор растворителя для осуществления титрования.

Раздельное титрование двухвалентного основания зависит от соотношения в величинах первой и второй констант. Это соотношение может быть существенно изменено только в том случае, если основные группы различаются по своей природе.

Таким образом, рассмотрено влияние растворителей по отношению ко всем случаям кислотно-основного титрования. На основании выведенных уравнений можно выбрать растворитель или группу растворителей, улучшающих условия титрования в данном случае.

Конечно, влияние растворителей так сложно и многообразно, что его трудно оценить полностью с помощью полученных уравнений. Поэтому при выборе растворителей, где это только возможно, следует пользоваться данными о силе кислот, оснований и об ионном произведении в неводных растворителях. На основании этих данных можно безошибочно выбрать необходимый растворитель. Если эти данные отсутствуют, выбор растворителей следует основать на приведенных выше уравнениях, а также на аналогии с типичными случаями титрования в неводных средах.

§ 85. Улучшение условий титрования кислот, оснований и амфотерных веществ в связи с уменьшением $K_{и}^*/K_{обА}$ и $K_{и}^*/K_{обВ}$

Титрование сильных кислот

Улучшение условий титрования может быть достигнуто, если при переходе к неводному растворителю константа кислоты уменьшается в меньшей степени, чем произведение ионов среды.

Таблица 41. Значения ионного произведения среды и констант кислот для растворов бензойной и соляной кислот в амфотерных растворителях

Растворитель	ϵ	$pK_{и}$	$pK_{C_6H_5COOH}$	$-\lg \frac{K_{и}^*}{K_{обА}}$	pK_{HCl}	$-\lg \frac{K_{и}^*}{K_{обHCl}}$
Аммиак	21,0	33,7	3,82	29,88	2,90	30,8
Вода	78,5	14,0	4,02	9,80	0,80	13,2
Формамид	90,0	16,7	6,23	10,48	—	—
Диоксан (78%)	15,0	18,3	8,60	9,70	—	—
Ацетонитрил	36,7	—	8,50	—	—	—
Ацетон (50%)	24,0	20,3	9,80	10,50	2,47	17,83
Метилловый спирт	31,5	16,8	9,40	7,47	1,05	15,75
Этиловый спирт	24,0	19,13	10,13	9,13	1,95	17,35
m-Крезол	13,0	14,5	10,29	4,16	—	—
Бутиловый спирт	17,0	—	10,24	—	—	—
Ацетон	19,1	—	11,95	—	4,00	—
Уксусная кислота	6,1	14,45	—	—	9,10	5,35

Приведенные в табл. 41 данные показывают, что это справедливо для сильных кислот в амфотерных растворителях. Например, в этиловом спирте $pK_H = 19,13$ pK соляной кислоты $\approx 2,0$ и $-\lg K_H^*/K_{обА} = 19,13 - 2,0 \approx 17,13$ (в воде $-K_H/K_{обА} = 14$), поэтому точность титрования соляной кислоты и других сильных кислот в неводных растворителях возрастает.

Улучшение условий титрования соляной кислоты в неводных растворителях наглядно иллюстрируется рис. 113. Навлучшие результаты получены при использовании в качестве растворителей кетонов.

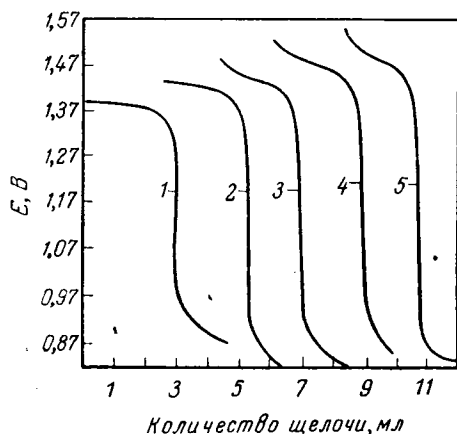


Рис. 113. Титрование 0,1 н. растворов соляной кислоты в различных растворителях 0,2 н. раствором спиртовой щелочи:

1 — H_2O ; 2 — C_2H_5OH ; 3 — CH_3OH ; 4 — CH_3COCH_3 ; 5 — $CH_3COC_2H_5$.

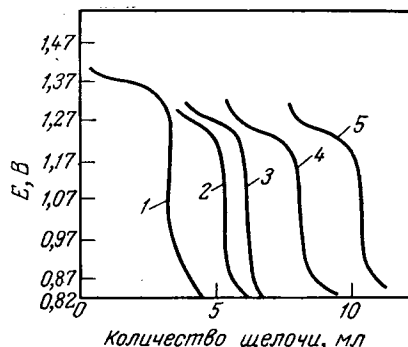


Рис. 114. Титрование 0,1 н. растворов монохлоруксусной кислоты в различных растворителях 0,2 н. раствором спиртовой щелочи:

1 — H_2O ; 2 — C_2H_5OH ; 3 — C_4H_9OH ; 4 — CH_3COCH_3 ; 5 — $CH_3COC_2H_5$.

Следует, правда, сказать, что титрование сильных кислот осуществляется с достаточной точностью в воде, и нет нужды улучшать титрование применением неводных растворителей. Однако приведенные данные показывают, что в случае необходимости титрование сильных минеральных кислот возможно в любом растворителе.

Титрование слабых кислот

В отличие от минеральных кислот, отношение $K_H^*/K_{обА}$ для карбоновых кислот в амфотерных растворителях не уменьшается: соответственно точность титрования в неводных растворах не увеличивается (см. табл. 41). Только в кетонах наблюдается небольшое улучшение условий титрования (рис. 114). Однако и в этих случаях неводные растворители улучшают условия титрования, если растворимость кислот в неводных растворителях больше, чем в воде, так как это обстоятельство приводит к уменьшению $K_T = K_H^*/K_{обА}c_A$.

Условия титрования особенно улучшаются, если одновременно с уменьшением произведения ионов среды увеличиваются константы диссоциации кислот. Это наблюдается в основных растворителях (в аммиаке, гидразине, пиридине и этанолаmine).

Данные о константах диссоциации и ионном произведении показывают (табл. 42) возможность титрования в аммиаке таких слабых кислот, как сероводород, для которого $pK_T = -\lg K_H/K_{обА} = 32,7 - 3,1 = 29,6$; амидов кислот, например цианацетамида ($pK_T = 32,7 - 5,35 = 27,4$); нитросоединений как кислот при использовании амида натрия как основания.

Таблица 42. Некоторые данные о силе кислот и об отношении $\lg(K_{\text{H}}^*/K_{\text{обА}})$ в аммиаке ($pK_{\text{H}} = 32,7$)

Кислота	pK_{A} в аммиаке	$pK_{\text{H}} -$ pK_{A}	Кислота	pK_{A} в аммиаке	$pK_{\text{H}} -$ pK_{A}
Сероводород	3,1	29,6	Ацетамид натрия . . .	3,74	29,0
Хлористый водород . .	2,89	29,8	Бензолсульфонамид . .	2,96	29,7
Азотная кислота . . .	2,37	30,3	Нитромочевина	2,67	30,0
Хлорная кислота . . .	2,27	30,4	Нитрометан	4,28	28,3
Цианацетамид	5,35	27,4	Тринитробензол . . .	2,53	30,2
Мононитросульфонамид	3,9	28,8			

Если кислоты не растворяются в воде, применение неводных растворителей неизбежно. Приведем в качестве примера определение содержания органических кислот в нефтепродуктах. Обычно при их анализе поступают так: из нефти извлекают кислоты водными растворами щелочи и избыток щелочи оттитровывают кислотой. Однако удобнее анализ проводить в неводных растворах. Нефть растворяют в неводном растворителе и титруют кислоты раствором основания в неводном растворителе. Хорошим растворителем для нефти является смесь спирта с бензолом и особенно смесь спирта с дихлорэтаном

Титрование слабых оснований

Отношение ионного произведения амфотерных растворителей к константам диссоциации оснований $K_{\text{H}}^*/K_{\text{обВ}}$ так же, как и отношение ионного произведения к константам диссоциации кислот $K_{\text{H}}/K_{\text{обА}}$ изменяется мало.

Улучшение условий титрования слабых оснований достигается в кислых растворителях.

Кривые титрования слабых оснований минеральными кислотами, особенно хлорной кислотой, прекрасно иллюстрируют преимущества титрования слабых оснований в уксусной кислоте (рис. 115). Исследования показали, что большинство оснований более сильных, чем анлины, ведут себя в уксусной кислоте как достаточно сильные основания.

В табл. 43 приведены величины pK оснований в уксусной кислоте и величины $pK_{\text{т}} = -pK_{\text{осн}} = -\lg(K_{\text{H}}^*/K_{\text{обВ}})$, характеризующие возможность титрования в уксусной кислоте. Из этой таблицы следует возможность титрования многих слабых оснований вплоть до мочевины, константа которой в уксусной кислоте равна 10,24. В уксусной кислоте можно осуществить титрование даже такого слабого основания, как кофеин, константа которого в воде составляет около 10^{-13} .

В настоящее время ледяная уксусная кислота широко применяется в качестве среды для титрования, особенно в фармакопее (для титрования алкалоидов, витаминов, антибиотиков, сульфамидов и других веществ основного характера). В ряде стран титрование в уксусной кислоте введено в фармакопее как обязательный метод контроля.

Разработаны методы титрования следующих слабых оснований: кофеина, теобромина, метилкофеина, атропина, морфина, нарцеина, кодеина, наркотина, сульгина, сульфидина, сульфацила, норсульфазола, сульфантрола, никотиновой кислоты, тиаминхлорида, адреналина, фенамина, антипирина, пирамидона, анальгина, фтивазида и многих других оснований.

При титровании в уксусной кислоте (вследствие ее низкой диэлектрической проницаемости) возникают большие солевые ошибки, даже при небольшой концентрации солей они достигают нескольких единиц pK . Поэтому значительный интерес представляет применение кислых растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью. В работе совместно со Шкодиным и Дзюбой мы показали большие преимущества муравьиной кислоты ($\varepsilon = 57$) как среды для титрования по сравнению с уксусной кислотой. В этой среде значительно лучше, чем в уксусной кислоте, титруются амфотерные основания, константы основности которых в воде имеют порядок 10^{-11} — 10^{-15} (например, кофеина, теобромина, мочевины).

В табл. 43 приведены данные о константах диссоциации и величины $-\lg(K_n^*/K_{обВ})$, характеризующие точность титрования в муравьиной кислоте.

Затруднения при титровании в муравьиной кислоте вызываются ее большим ионным произведением (10^{-6}). В связи с этим вся шкала pH в муравьиной кислоте равна только 6 единицам. Поэтому разбавленные растворы в муравьиной кислоте титровать очень трудно. Так, при титровании 0,01 н. растворов кислот и щелочей все измерение pH будет равно двум. Однако можно достигнуть увеличения шкалы pH добавкой других неводных растворителей. Во многих случаях улучшение условий титрования было достигнуто применением смеси уксусной и муравьиной кислот в таких соотношениях, чтобы, с одной

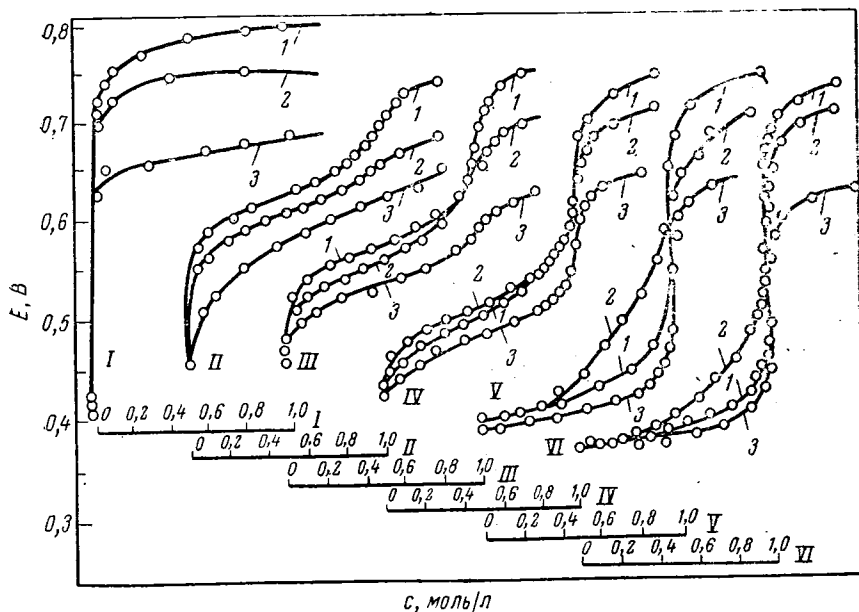


Рис. 115. Титрование слабых оснований в уксусной кислоте:

1 — хлорной кислотой; 2 — серной; 3 — соляной; I — титрование растворителя; II — мочевины; III — ацетоксида; IV — о-хлоранилина; V — α-нафтиламина; VI — диэтиланилина.

стороны, ионное произведение значительно уменьшилось, а с другой стороны, сохранились бы свойства муравьиной кислоты увеличивать силу оснований. Значительно улучшают условия титрования в уксусной кислоте добавки уксусного ангидрида, так как он усиливает кислоты и основания в уксусной кислоте. Добавки воды, наоборот, значительно ухудшают условия титрования в уксусной кислоте. Поэтому при титровании в уксусной кислоте нужно следить, чтобы вода не попадала в среду.

Значительно улучшают условия титрования в кислых растворителях (в уксусной и муравьиной кислотах) добавки инертных растворителей — таких, как бензол¹, хлороформ и т. д. Это является следствием уменьшения ионного произведения среды. Инертные растворители, как правило, улучшают условия титрования и в спиртах.

Наряду с уксусной и муравьиной кислотами в качестве среды для титрования применялись пропионовая, масляная, монохлоруксусная, трихлоруксусная и серная кислоты.

В еще более кислых растворителях, таких, как бромистый водород, и особенно фтористый водород ($\epsilon = 185$), основные свойства проявляют многие углеводороды (см. гл. VI).

¹ Следует иметь в виду, что смеси муравьиной кислоты с инертными растворителями легко расслаиваются в присутствии солей, образующихся в ходе титрования.

Таблица 43. Значения pK и pK_T оснований в уксусной кислоте

Основание	H_2O , $pK_H=14$		CH_3COOH , $pK_H=14,45^*$		$HClO_4$, $pK_H=5,7$	
	pK_B	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{обВ}}$	pK_B	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{обВ}}$	pK_B	$-\lg \frac{K_i^*}{K_{обВ}}$
Диэтиламин	2,9	11,1	—	—	0,74	5,0
Кодеин	6,05	7,75	—	—	0,81	4,96
Морфин	6,13	7,87	—	—	0,84	4,93
Пиридин	8,69	5,31	6,1	8,35	0,95	5,3
Бензидин	9,03	3,97	—	—	0,75	5,0
	10,25	—	—	—	—	—
Анилин	9,4	4,6	—	—	0,44	5,31
α -Нафтиламин	9,88	4,12	—	—	0,58	5,2
β -Нафтиламин	10,8	3,2	—	—	0,88	4,89
Кофеин	13,39	0,61	—	—	0,78	5,0
Мочевина	13,86	0,18	10,24	4,2	1,25	4,50
Теобромин	13,89	0,11	—	—	0,69	5,08
Трибензоламин	—	—	5,38	9,07	—	—
Диэтиланилин	—	—	5,8	8,65	—	—
Диметиламиноазо-бензол	—	—	6,32	8,13	—	—
2,5-Дихлоранилин	—	—	9,48	4,97	—	—

* По старым данным величина pK_H уксусной кислоты равна 13,0. В недавних исследованиях Кольтгоф и Брукенштейн нашли $pK_H=14,45$. Эта величина использована в табл. 43.

На этом может быть основано кислотно-основное титрование углеводов. Многие углеводороды значительно диссоциируют в HF в присутствии BF_3 , образуя соли борфторводородной кислоты. Поэтому углеводороды, растворенные во фтористом водороде, можно, вероятно, титровать раствором BF_3 в HF как сильной кислотой.

В связи с тем, что гликоли обладают более кислыми свойствами, чем вода и спирты, в них можно осуществить титрование многих слабых оснований, алифатических и ароматических аминов, алкалоидов и т. д.

Таким образом, применение кислых растворителей значительно улучшают условия титрования оснований и делает возможным распространение этого метода на титрование очень слабых оснований.

Амфотерные вещества

Титрование аминокислот и белковых веществ в уксусной кислоте по существу представляет титрование основных групп амфотерных веществ; оно становится возможным благодаря сильному уменьшению $K_i^*/K_{обВ}$ ($K_{обВ}$ возрастает). Однако следует иметь в виду, что в кислых растворителях одновременно увеличивается отношение $K_i^*/K_{обА}$ ($K_{обА}$ уменьшается), что также способствует улучшению условий титрования.

Если сочетать титрование амфотерных веществ в кислых растворителях с их титрованием в основных растворителях, в которых $K_i^*/K_{обА} \ll K_i^*/K_{обВ}$ ($K_{обА}$ увеличивается, а $K_{обВ}$ уменьшается), становится возможным их полный анализ.

Сульфонамиды, например, можно титровать как кислоты в основных растворителях и как основания в кислых.

Изменение соотношения в силе основных групп по сравнению с кислыми может быть достигнуто и одним только уменьшением силы кислых групп точно так же, как и увеличение относительной силы кислых групп может быть достигнуто ослаблением основных

и очень мало ионов водорода ($K_{обм}a_{K+} \gg a_{H+}$) и активностью последних можно пренебречь, тогда

$$E = E_0 + (RT/zF) \ln a_{K+} K_{обм} \quad (IX,43)$$

Так как константа $K_{обм}$ величина постоянная, ее можно включить в постоянную E_0 , и уравнение может быть записано так:

$$E = E_0^* + (RT/zF) \ln a_{K+} \quad (IX,44)$$

В таких щелочных растворах стеклянный электрод работает как катионный электрод. Натриевая функция стеклянного электрода послужила основанием для разработки натриевого стеклянного электрода, пригодного для измерения активности натриевых ионов уже при низких рН. Потенциал стеклянного электрода в щелочной области линейно зависит от рН. Это является результатом того, что если рН в щелочной области обусловлен только растворенной едкой щелочью, то активность ионов щелочного металла равна активности ионов OH^- ($a_{K+} = a_{OH^-}$).

Активность ионов OH^- в свою очередь связана с активностью ионов водорода ионным произведением воды: $a_{OH^-} = K_w^*/a_{H+}$.

Подставим в уравнение (IX,45) вместо активности катионов активность ионов OH^- и активность ионов OH^- выразим через активность ионов H^+ , тогда получим:

$$E = E_0^* + (RT/F) \ln a_{K+} = E_0^* + (RT/F) \ln a_{OH^-} = E_0^* + (RT/F) \ln (K_w^*/a_{H+})$$

так как K_w^* величина постоянная, то

$$E = E_0' - 0,059 \lg a_{H+}$$

Заменяв $-\lg a_{H+}$ на рН, получим:

$$E = E_0' + 0,059 \text{ рН}$$

Для нейтральных растворов справедливо то же выражение, но со знаком минус перед функцией рН.

Таким образом, переход через максимум калибровочной кривой объясняется тем, что в нейтральных и слабокислых областях зависимость потенциала от рН имеет один знак, а в щелочной области — другой.

Из уравнения следует, что экстремум будет наблюдаться на кривой тогда, когда

$$K_{обм}a_{K+} = a_{H+}$$

откуда

$$K_{обм} = (a_{H+}/a_{K+})_{экстр} = (a_{H+}/a_{OH^-})_{экстр}$$

Заменяя активность OH^- на активность ионов H^+ ($a_{OH^-} = K_w^*/a_{H+}$), получим:

$$K_{обм} = (a_{H+}^2 / K_w^*)_{экстр} \quad (IX,45)$$

Таким образом, по величине рН в точке экстремума можно найти значение константы обмена.

Если прологарифмировать уравнение (IX,45), получим:

$$\text{р}K_{обм} = 2\text{рН}_{\text{max}} - \text{р}K_w \quad (IX,46)$$

Отсюда вытекает, что для определения константы стекла нужно найти положение максимума для рН. Исследования показали, что для обычных электродных стекол в воде константы обмена $K_{\text{обм}}$ имеют порядок 10^{-13} .

Непостоянство «констант» обмена ионов на поверхности стекла

Исследования показали, что адсорбция ионов натрия и других щелочных металлов наблюдается при рН = 5—6, т. е. в растворах, в которых «щелочные ошибки» электрода еще не обнаруживаются.

Сравнение величины адсорбции ионов натрия, рассчитанной из электрохимических данных на основании константы обмена стекла, с величиной непосредственно наблюдаемой адсорбции показывает, что последняя значительно больше. Возникло предположение, что это является следствием увеличения константы стекла при переходе к кислым растворам. Для того чтобы проверить это, были вычислены величины констант из кривой зависимости потенциала от рН не только для точки максимума, но и для всех остальных точек кривой, у которых потенциал нелинейно зависит от рН. Расчет производился по выражению, полученному из уравнения Никольского

$$K_{\text{обм}} = \frac{\exp [(E - E_0)/0,059] - a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Na}^+}} \quad (\text{IX},47)$$

Оказалось, что константа обмена уменьшается по мере перехода в щелочную область. Если пользоваться этой переменной константой для расчетов адсорбции, то получается совпадение расчетной и экспериментальной наблюдаемой адсорбции. Можно предположить, что замещение водорода натрием на поверхности стекла приводит к уменьшению величины константы.

Экспериментальные исследования показали также, что константа стекла является величиной переменной. В связи с этим было сделано предположение, объясняющее изменение константы стекла тем, что стекло представляет неоднородный адсорбент с различной активностью адсорбционных мест. Основываясь на этом, Никольский вывел новое обобщенное уравнение, которое имеет такой вид:

$$E = E_0 - 0,059 \lg \sum [\alpha_{\text{H}} \beta_{\text{H}} / (a_{\text{H}^+} + \alpha_{\text{H}} a_{\text{Na}^+} \cdot K_{\text{обм}})] \quad (\text{IX},48)$$

Коэффициент $\beta_{\text{H}} = N_{\alpha_{\text{H}}} / N_{\alpha_{\text{Na}}}$ показывает отношение числа мест с разной активностью; α_{H} равно отношению коэффициентов активности ионов натрия к активности иона водорода.

Полученные данные говорят о том, что константа изменяется непрерывно и нет разграничений между различными сортами мест в стекле. Даже если стекло было бы совершенно однородно, то и в этом случае должно возникнуть изменение свойств стекла в связи с замещением водорода на натрий.

Установлен ряд случаев непостоянства констант ионного обмена: непостоянны константы обмена ионов водорода на катионы металлов на многих синтетических ионообменных смолах (см. гл. VII). Установлено, что константа обмена неорганических ионов на ионы алкалоидов изменяется по мере заполнения обменной емкости сорбента органическими ионами в десятки раз.

Интересно заметить, что логарифм отношения констант обмена стекла $\lg (K_{0\text{обм}}/K_{\text{обм}})$ ($K_{0\text{обм}}$ — значение константы при почти полном замещении водорода натрием) линейно изменяется со степенью заполнения. Это означает, что логарифм отношения коэффициентов активности ионов водорода и натрия в стекле линейно зависит от степени заполнения поверхности стекла ионами натрия.

Термодинамическая константа ионного обмена водорода на натрий с учетом коэффициентов активности ионов в растворе γ_L и на поверхности стекла $\gamma_{\text{ст}}$ запишется так:

$$K_{0\text{обм}} = N_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} / N_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} \cdot c_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}} \quad (\text{IX}, 49)$$

При постоянной ионной силе, при которой обычно определяются константы, коэффициенты активности $\gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}}$ и $\gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}}$ и их отношение остаются постоянными. Изменение константы определяется только отношением коэффициентов активности ионов в стекле.

Отношение

$$N_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} / N_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}} = K_{\text{обм}} \quad (\text{IX}, 50)$$

представляет собой обычно измеряемую константу. Эта константа отличается от константы $K_{0\text{обм}}$ в стандартном состоянии на отношение коэффициентов активности:

$$K_{0\text{обм}} = K_{\text{обм}} \left(\gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}} / \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} \right) \quad (\text{IX}, 51)$$

В качестве стандартного состояния для ионов на поверхности стекла выбрано состояние максимального насыщения стекла ионами натрия (состояние с максимальной прочностью связи ионов водорода со стеклом), так как вблизи этого состояния константа мало изменяется. В стандартных условиях при $N_{\text{Na}^+} \rightarrow \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} = 1$, $\gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}} = 1$, $K_{0\text{обм}} = K_{\text{обм}}$.

Применив к состоянию ионов на поверхности уравнение Гиббса — Дюгема, можно найти изменение коэффициентов активности $\gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}}$ и $\gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}}$:

$$N_{\text{H}^+} d \ln \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} + N_{\text{Na}^+} d \ln \gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}} = 0 \quad (\text{IX}, 52)$$

Заменив $\gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}}$ из уравнений (IX, 49) и (IX, 50) и N_{H^+} на $1 - N_{\text{Na}^+}$, получим:

$$(1 - N_{\text{Na}^+}) d \ln \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} + N_{\text{Na}^+} d \ln \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} (K_{0\text{обм}}/K_{\text{обм}}) = 0 \quad (\text{IX}, 53)$$

Откуда, раскрыв скобки и сокращая, имеем:

$$d \ln \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} = N_{\text{Na}^+} d \ln (K_{0\text{обм}}/K_{\text{обм}}) \quad (\text{IX}, 54)$$

Интегрируя, получим:

$$\ln \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} = \frac{K_{0\text{обм}}/K_{\text{обм}}}{K_{0\text{обм}}/K_{0\text{обм}}} \int N_{\text{Na}^+} d \ln (K_{0\text{обм}}/K_{0\text{обм}})$$

По данным о $\gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}}$ определим $\gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}}$:

$$\gamma_{\text{Na}^+_{\text{ст}}} = \gamma_{\text{H}^+_{\text{ст}}} (K_{0\text{обм}}/K_{\text{обм}})$$

Произведенные таким образом подсчеты показывают, что по мере заполнения стекла ионами натрия коэффициент активности ионов водорода уменьшается, а это приводит к падению константы (рис. 107).

Изменение констант ионного обмена на поверхности стекла можно объяснить, если рассматривать стеклянную поверхность как макромолекулу слабой кислоты. По мере замены водорода натрия на поверхности стекла изменяется прочность связей. Если представить набухшую пленку стекла так:

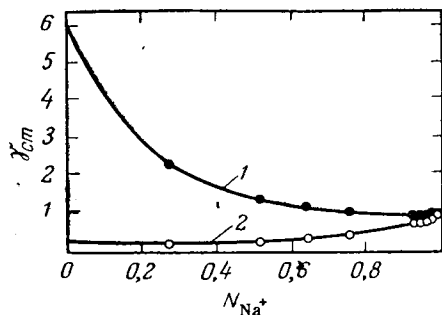
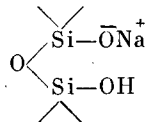
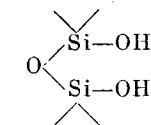


Рис. 107. Коэффициент активности ионов водорода (1) и натрия (2) в стекле в зависимости от степени заполнения поверхности ионами натрия.

то при замещении водорода в стекле натрием из раствора образуется следующая структура:



В результате заполнения поверхности стекла ионами натрия проявятся дополнительные силы притяжения водорода за счет возникающих отрицательных зарядов в соседних активных группах поверхностной пленки стекла.

Можно провести аналогию между этим процессом и диссоциацией многоосновных кислот, у которых появление отрицательного заряда в результате диссоциации первого атома водорода увеличивает прочность связи оставшихся протонов.

Таким образом, ошибки стеклянного электрода в щелочной области являются результатом обмена водорода в стеклянной мембране на катионы из раствора. В результате электрод приобретает смешанную катионно-водородную функцию, а при полном насыщении поверхности катионами он превращается в электрод, обратимый к ионам тех металлов, которыми он насыщен.

Так как константа обмена обычного электродного стекла очень невелика (порядка 10^{-12}), то естественно, что заметное замещение водорода на натрий наблюдается только в сильнощелочных растворах — при $\text{pH} = 12$ и выше.

§ 80. Погрешности стеклянного электрода в кислых растворах и поведение стеклянного электрода в неводных средах

Линейная зависимость между потенциалом электрода и pH раствора ограничена не только со стороны щелочных, но и со стороны кислых растворов. Отклонения от линейной зависимости в очень кислых растворах противоположны по знаку отклонениям в щелочной области. Величины этих

отклонений зависят как от состава стекла, так и от состава раствора и прежде всего от природы анионов.

Согласно экспериментальным исследованиям Дола, отклонения в кислой области увеличивались при снижении рН, при прибавлении к кислым растворам солей, при прибавлении неводных растворителей, например спирта. Дол пришел к выводу, что ошибки являются следствием различия активности воды внутри и снаружи стеклянной мембраны.

В самом деле, внутрь стеклянного шарика наливается обычно водный раствор с активностью воды, примерно равной единице, а снаружи электрод опускается в концентрированный раствор кислоты, концентрированный раствор соли или в смесь спирта с водой. Активность воды в этих растворах меньше, чем внутри стеклянного электрода.

Но само по себе изменение активности воды не может быть причиной отклонения потенциала стеклянного электрода от водородной функции, если механизм действия стеклянного электрода не отличается от механизма действия водородного электрода.

Дол предположил, что, в отличие от водородного электрода, через стеклянную мембрану проникает ион водорода вместе с гидратной оболочкой. В этом случае, если с одной стороны стеклянной мембраны находится раствор с активностью водородных ионов a_1 и давлением водяного пара p' , а с другой стороны — раствор с активностью водородных ионов a_2 и давлением водяного пара p'' , то работа перехода через мембрану гидратированного водородного иона зависит как от активности водородных ионов, так и от давления водяного пара, т. е. от активности воды по обе стороны мембраны. Работа будет равна сумме работ переноса ионов водорода и переноса молекул воды.

Работа переноса гидратированных ионов водорода A равна:

$$A = RT \ln(a'_{H^+}/a''_{H^+}) + RT \ln(p'_{H_2O}/p''_{H_2O})$$

где $RT \ln(p'_{H_2O}/p''_{H_2O})$ — работа переноса воды от раствора с давлением пара p' к раствору с давлением пара p'' .

Работа электрических сил равна EF , откуда

$$E = (RT/F) \ln(a'_{H^+}/a''_{H^+}) + (RT/F) \ln(p'_{H_2O}/p''_{H_2O}) \quad (IX,55)$$

Если $p'' = p_0$ — давление пара чистой воды, то $p'/p_0 = a_{H_2O}$, откуда

$$E = (RT/F) \ln(a'_{H^+}/a''_{H^+}) + (RT/F) \ln a_{H_2O} \quad (IX,56)$$

Для водородного электрода в тех же условиях действительно выражение

$$E = (RT/F) \ln(a'_{H^+}/a''_{H^+})$$

Следовательно, отклонения потенциала электрода от водородной функции — «кислая ошибка» электрода — определяются выражением

$$\Delta E = (RT/F) \ln a_{H_2O} \quad (IX,57)$$

где a_{H_2O} — активность воды в наружном растворе.

Из уравнения (IX,57) видно, что для неводных сред, например для абсолютного этилового спирта, когда активность воды исчезающе мала,

ошибка стеклянного электрода достигает такой величины, что он не может быть применим.

Стеклянный электрод широко использовался при титровании в ряде основных растворителей — в аммиаке, в этанолаmine, гидразине, пиридине, в смесях спиртов с бензолом, в смесях диоксана с водой, даже с очень большим содержанием диоксана. Мы применили стеклянный электрод в спиртах, кетонах и в их смесях с водой, с бензолом, в уксусной и муравьиной кислотах. Стеклянный электрод применим для оценки кислотности смазочных масел и ряда других нефтепродуктов. Но в большинстве этих работ стеклянный электрод использовался в основном для индикации точки эквивалентности, без предварительного выяснения границ его применения и его ошибок в неводных средах.

Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова и Т. Ф. Францевич-Заблудовская провели исследование поведения стеклянных электродов в этаноле-водных растворах, в 90%-ном метиловом спирте и в ацетоно-водных смесях в средней области pH. Эти исследования показали, что, вопреки утверждению Дола, потенциал стеклянного электрода в названных средах воспроизводим, устанавливается весьма быстро и поддается измерению с такой же легкостью, как и в водных растворах.

Вместе с А. М. Александровой мы исследовали поведение электродов в широкой области pH, в серии этаноле-водных растворов, от воды до абсолютного этилового спирта. Для сопоставления были также произведены измерения в абсолютном метиловом спирте и в кислом растворителе — ледяной уксусной кислоте. Шкала pH для этанолеводных смесей была расширена в кислую область до $pH = -0,8$ благодаря использованию солянокислых растворов, а в щелочную область — до $pH_p = 16,0$. В уксусной кислоте кислую область удалось продлить до $pH_p = -1,7$, при помощи сверхкислых растворов по Расселю и Камерону, а в щелочной области крайняя точка соответствовала $8,5 pH_p$. Шкала pH в спиртовых растворах создавалась рядом буферных смесей в соответствующих растворителях. Величины pH растворов были измерены водородным электродом в цепи относительно стандарта — $0,1$ н. раствора HCl в соответствующем растворителе. Значение pH_p стандартов рассчитывалось по данным о коэффициентах активности, имеющимся в литературе.

Исследовалось поведение стеклянных электродов из наиболее распространенных электродных стекол — стекла Мак-Иннеса и Дола и стекла Юза.

Калибровочные кривые в этаноле-водных смесях для стекла Юза аналогичны калибровочным кривым стеклянного электрода в метиловом спирте. В уксусной кислоте нам не удалось достигнуть более щелочной области, чем $8,5 pH_p$, так как даже нормальный раствор уксуснокислого натрия в уксусной кислоте имеет $pH_p = 8$, что, вероятно, объясняется низкими значениями коэффициентов активности солей в уксусной кислоте. Однако в интервале от $1,5$ до $8,5$ единиц pH_p стеклянный электрод ведет себя подобно водородному электроду.

В этаноле-водных смесях в щелочной области, как и в воде, калибровочная кривая стеклянного электрода отклоняется от прямолинейной зависимости и проходит через максимум.

Нами были рассчитаны константы обмена ионов стекла в разных неводных растворах. Оказалось, что константы в неводных растворах больше, чем в воде. В смешанных растворителях они тем больше, чем больше неводного растворителя в смеси. Константа определяется так же, как в водных растворах, но вместо K_v применяется ионное произведение неводного растворителя. В чистом этиловом спирте константа стекла равна 10^{-7} , т. е. почти на 5 порядков больше, чем в воде. Этим объясняется то обстоятельство, что в неводных растворах ошибки в щелочной области наступают раньше, и поэтому в неводных растворах стеклянный электрод имеет более ограниченную область применения, чем в водных растворах.

Исследования, проведенные вместе с Францевич-Заблудовской, показали, что изменение константы обмена ионов на стекле в неводных растворах прежде всего связано изменением в соотношении единичных активностей ионов водорода и натрия в растворе, т. е.

$$\frac{K_{обмM_1}}{K_{обмM_2}} = \frac{(a_{H^+}/a_{Na^+})_{M_1}}{(a_{H^+}/a_{Na^+})_{M_2}}$$

Экспериментальная проверка этого уравнения в 90%-ном метиловом спирте и 100%-ном этиловом спирте полностью подтвердила это предположение. В метиловом спирте логарифм отношения констант равен $0,78$, а отношение активностей — $0,74$.

Для воды и этилового спирта эти величины соответственно равны 2,95 и около 3,0. Таким образом, особенности поведения стеклянного электрода в неводных растворах щелочей объясняются разным соотношением активностей ионов водорода и натрия в воде и в неводных растворах.

Изменение константы обмена на других ионообменных материалах также зависит от изменения соотношения активности ионов при переносе их от растворителя к растворяемому и определяется теми же закономерностями, что изменения соответствующих коэффициентов активности (см. § 70).

Из калибровочных кривых в этано-водных растворах следует, что положение минимума и начало отклонения калибровочной кривой в кислой области при переходе от воды к абсолютному спирту сдвигается в менее кислую область. Следовательно, с повышением содержания спирта в кислой области отклонения калибровочной кривой начинаются при более высоких значениях pH, а отклонения от линейности в щелочной области начинаются при более низких значениях pH. Это сокращает прямолинейный участок калибровочной кривой с повышением содержания спирта, несмотря на увеличение длины шкалы в спирте.

Дальнейшие исследования стеклянного электрода, проведенные автором вместе с Францевич-Заблудовской и Александровой, показали, что и в других растворителях (спирты, кетоны, кислоты) характер зависимости потенциала стеклянного электрода от pH для водных и неводных растворов один и тот же, с тем отличием, что обычно отклонения в неводных растворах наступают несколько раньше как в кислых, так и в щелочных растворах.

Из всего этого следует, что стеклянный электрод применим для измерений в неводных средах, но с увеличением мольной доли неводного растворителя границы применимости электрода сокращаются. В неводных средах, как и в воде, величина погрешности электрода в кислой области очень сильно зависит от природы аниона. Например, даже стекло Юза в этиловом спирте не дает никаких отклонений калибровочной кривой от прямолинейности, если кислотность среды создается не соляной, а серной или фосфорной кислотами, к тому же, как мы писали, есть ряд стекол, например стекло «А» Хаббарда, Гамильтона и Финна, которые, как указывают авторы, не дают отклонений в кислой области в водных растворах вплоть до 5 н. раствора HCl, а в растворах серной кислоты до 10 н. раствора. Следовательно, подбирая соответствующие условия или электродное стекло для кислой области, можно вести измерения до нужной экспериментатору границы.

Предел в щелочной области также может быть значительно повышен подбором соответствующего электродного стекла.

К этому следует добавить, что погрешности щелочной области до перегиба в неводных растворах очень незначительны, поэтому электродами можно пользоваться и в этой области pH для потенциометрического титрования.

§ 81. Механизм возникновения погрешностей в кислой области.

Анионная функция стеклянного электрода

Особенности поведения стеклянного электрода как в неводных, так и в кислых водных растворах нельзя объяснить проникновением через стеклянную мембрану гидратированных ионов водорода, как это было принято Долом.

Поведение стеклянного электрода в неводных щелочных растворах было объяснено на основании представлений о том, что возникновение отклонений при более низких значениях pH является результатом увеличения констант обмена стекла вследствие изменения соотношения активности ионов водорода и катионов в различных неводных средах.

При экспериментальном исследовании поведения стеклянного электрода в кислой области было установлено, что угловой коэффициент прямой после

перегиба имеет обычное абсолютное значение 0,058 В на единицу рН. Возникло предположение, что, подобно тому как потенциал электрода после перегиба в щелочной области определяется активностью катионов, потенциал кислой ветви определяется активностью анионов. Это предположение подтверждается линейной зависимостью потенциала электрода в кислой области от логарифма средней активности ионов кислоты ($\lg a_{\text{ср}}$) как для серной, так и для соляной кислот (рис. 108).

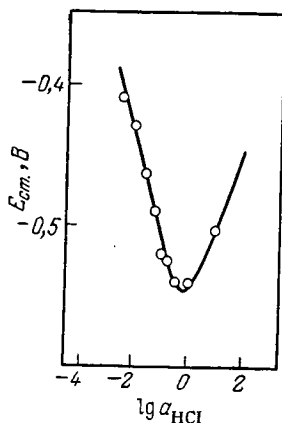


Рис. 108. Зависимость потенциала стеклянного электрода от $\lg a_{\text{HCl}}$.

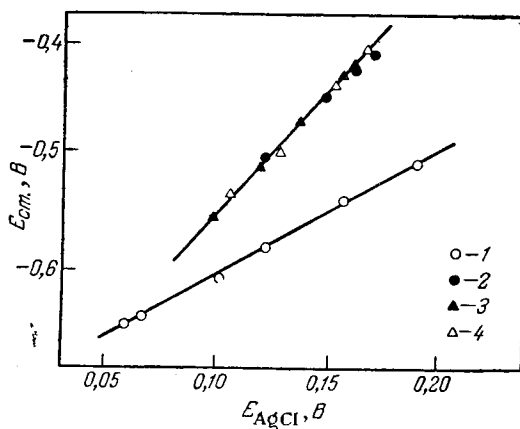


Рис. 109. Сопоставление потенциалов стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода в HCl и в растворах солей в 3 н. HCl:
1 — растворы HCl; 2 — растворы MgCl_2 ; 3 — растворы CaCl_2 ; 4 — растворы LiCl .

Дальнейшие исследования показали, что потенциал стеклянного электрода в кислой области после перегиба кривой линейно зависит от активности ионов хлора и в тех случаях, когда эта активность увеличивалась не за счет увеличения концентрации кислоты, а в результате добавления хлористых солей, например LiCl (рис. 109).

Соответственно, в сернокислых растворах потенциал стеклянного электрода изменяется в результате добавления сульфата аммония, и в этом случае потенциал электрода линейно зависит от логарифма концентрации иона SO_4^{2-} .

Эти опыты говорят о том, что стеклянный электрод в кислой области ведет себя подобно электроду, обратимому к анионам той кислоты, которой была создана кислотность. Значение рН, при котором возникает анионная функция электрода, зависит от природы аниона, растворителя и особенно от состава стекла.

После продолжительного пребывания в очень кислых растворах стеклянный электрод приобретает нормальное значение потенциала лишь через несколько часов. Наблюдается гистерезис потенциала. Если провести быструю калибровку стеклянного электрода, выдержанного в концентрированном растворе кислоты, можно получить прямую, характеризующую зависимость потенциала от рН, которая, однако, будет смещена по оси потенциалов на некоторую величину от зависимости, полученной в обычных условиях (рис. 110). Это говорит о том, что в установлении потенциала

групп. В связи с этим возможно титрование алкалоидов в спиртовых растворах щелочью и в ацетоновых растворах кислотой. В спиртах ослабляется сила основных групп, в результате чего усиливаются кислые свойства алкалоидов. В ацетоне ослабляется сила кислых групп и усиливаются основные свойства алкалоидов. К этой же группе методов относится титрование аминокислот и белковых веществ в присутствии формалина щелочью. Формальдегид реагирует с азотом аминных групп, в результате чего их сила становится ничтожной, а сила кислых групп возрастает.

§ 86. Улучшение условий раздельного титрования смеси кислот и солей по вытеснению кислотой.

Случай III

Возможность раздельного титрования смеси кислот определяется соотношением $K_{обA_2}/K_{обA_1}$. Улучшения условий титрования смесей неводными растворителями основаны на изменении этого соотношения.

Титрование сильной минеральной кислоты в смеси с сильной карбоновой кислотой

Дифференцирующее действие растворителей можно использовать для улучшения условий титрования смесей соляной кислоты с моно-, ди- и трихлоруксусными кислотами. Вследствие близости констант диссоциации этих кислот ни одна из смесей не может быть раздельно оттитрована в воде.

В неводных, и особенно в дифференцирующих, растворителях (в ацетоне, метилэтилкетоне, дихлорэтаноле и др.) относительные силы соляной и хлорзамещенных уксусных кислот изменяются на несколько единиц в показателе степени.

Таблица 44. Соотношение констант и точность титрования в различных растворителях

Растворитель ¹	Монохлоруксусная кислота		Дихлоруксусная кислота		Трихлоруксусная кислота	
	K_{A_1}/K_{A_2}	точность %	K_{A_1}/K_{A_2}	точность %	K_{A_1}/K_{A_2}	точность %
Вода	10 ^{3.8}	3,0	10 ^{1.3}	—	10 ^{0.52}	—
Метиловый спирт	10 ^{5.7}	0,16	—	—	—	—
Этиловый спирт	10 ^{3.2}	0,26	10 ^{4.1}	0,7	—	—
Бутиловый спирт	10 ^{5.9}	0,13	—	—	—	—
Ацетон	10 ^{6.8}	0,07	10 ^{5.8}	0,15	10 ^{3.8}	1,0
Метилэтилкетон	10 ⁷	0,06	10 ^{6.1}	0,11	10 ^{4.7}	0,5
Метилпропилкетон	—	—	—	—	10 ^{4.9}	0,4
50% ацетона + 50% бензола	—	—	—	—	10 ^{4.2}	0,75
25% ацетона + 75% толуола	—	—	—	—	10 ^{4.8}	0,43
25% ацетона + 75% хлоро- форма	—	—	—	—	10 ^{3.6}	1,2
25% ацетона + 75% нитро- бензола	—	—	—	—	10 ^{3.5}	1,4
25% этилового спирта + + 75% бензола	—	—	—	—	10 ^{3.4}	1,5

¹ В таблице приведено отношение $K_{обA}$ сильной кислоты (соляной) к $K_{обA}$ слабых кислот.

В неводных растворах раздельное титрование этих смесей вполне возможно с достаточной точностью. Об этом свидетельствуют данные табл. 44, в которой приведены соотношения констант и точность титрования указанных смесей в исследованных растворителях (точность установления потенциала 2,5 мВ).

Из данных табл. 44 следует, что уже спирты достаточно улучшают условия титрования смеси соляной и монохлоруксусной кислот, но дифференцирующее действие спиртов недостаточно для раздельного титрования смеси соляной кислоты с дихлоруксусной и совсем не проявляется по отношению к смеси соляной и трихлоруксусной кислот. Однако применение кетонов (ацетона) позволяет произвести раздельное титрование и этих смесей.

На дифференцирующем действии ацетона разработан метод определения примесей серной кислоты в технической молочной кислоте. Вполне возможно определение примесей минеральных кислот и в других органических кислотах: уксусной, лимонной и т. д.

Раздельное титрование сильной минеральной кислоты в смеси с карбоновой кислотой может быть проведено в кислых растворителях.

Показано, что ни одна карбоновая кислота не может быть оттитрована в уксусной кислоте. В смеси минеральная — трихлоруксусная кислоты титруется только минеральная кислота.

В смесях уксусной кислоты с уксусным ангидридом (25%) возможно определение очень малых примесей серной кислоты (0,01) в пищевых кислотах.

Титрование смеси органических кислот

Ацетон дифференцирует силу карбоновых кислот и фенолов. Это позволяет провести их раздельное титрование.

В качестве примеров рассмотрим раздельное титрование смесей пикриновой кислоты с салициловой, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами. Вследствие близости их констант диссоциации ни одна из этих смесей не может быть проанализирована в водных растворах. Однако, как следует из табл. 45, это возможно в ацетоно-водных смесях или в ацетоне.

Таблица 45. Константы диссоциации кислот в различных растворителях

Кислота	Растворитель			
	Вода	50%-ный ацетон	90%-ный ацетон	Ацетон
Пикриновая	0,8	1,84	2,18	3,17
Салициловая	2,97	4,18	7,22	9,53
Монохлоруксусная	2,87	4,33	7,6	—
Трихлоруксусная	0,7	2,2	—	—

Титрование смесей в этих растворителях сопровождается двумя скачками потенциала. Даже при титровании смеси пикриновой и трихлоруксусной кислот наблюдается два скачка (рис. 116).

Раздельное титрование смеси двух органических кислот различной природы может быть осуществлено и в инертных растворителях, которые также дифференцируют силу кислот различной природы. Возможно раздельное титрование смеси пикриновой кислоты с любыми карбоновыми кислотами в дихлорэтано, четыреххлористом углероде, хлорбензоле и бензоле растворами 0,1 н. триэтиламина в соответствующем растворителе.

Дифференцирующее действие ацетона и его смесей с водой настолько велико, что в этих растворителях удается провести раздельное титрование смеси более двух кислот.

Раздельное титрование смеси двух сильных минеральных кислот

Раздельное титрование таких смесей может быть осуществлено в кислых растворителях, которые индивидуализируют силу сильных кислот.

В качестве примера рассмотрим титрование смесей толуолсульфоновой кислоты с азотной, хлорной кислоты с соляной и хлорной с серной в уксусной кислоте в качестве

среды. В воде титрование таких смесей невозможно, но в уксусной кислоте соотношение в силе кислот изменяется настолько, что становится возможным их достаточно точное раздельное титрование.

Титрование 0,1 н. и 0,01 н. растворов кислот проводят 0,1 н. раствором диметиланилина или пиридина в уксусной кислоте. Титрование всех этих смесей сопровождается двумя скачками потенциала.

Титрование смесей с трихлоруксусной кислотой сопровождается одним скачком потенциала для сильной кислоты, так как трихлоруксусная кислота уже не титруется в уксусной.

Можно было бы ожидать, что раздельное титрование сильных минеральных кислот может быть осуществлено и в других кислых растворителях. Однако данные о pK сильных кислот и о ионном произведении кислых сред показывают, что хотя константы диссоциации сильных кислот уменьшаются с падением диэлектрической проницаемости растворителей, дифференцирующее их действие не увеличивается по сравнению с уксусной кислотой. Это относится даже к такому кислому растворителю, как трихлоруксусная кислота, что, вероятно, объясняется ее большим ионным произведением.

В трихлоруксусной кислоте, несмотря на малое различие в константах ($\Delta pK = 1,5$), все же удается провести раздельное титрование хлорной и толуолсульфоновой кислот. Это, по-видимому, объясняется влиянием изменяющейся ионной силы при титровании.

Вероятно, раздельное титрование сильных кислот может быть достигнуто в смесях кислых растворителей с инертными, добавки которых снижают диэлектрическую проницаемость и ионное произведение этих растворителей.

Как показывают данные о константах сильных кислот в пиридине, в нем возможно раздельное титрование смеси минеральных кислот.

Титрование двухосновных кислот

Успех применения неводных растворителей в этом случае определяется их влиянием на соотношение K_{HA}/K_{H_2A} обеих ступеней диссоциации кислоты.

Титрование двухосновных кислот в смесях диоксана с водой не дало преимуществ перед их титрованием в воде. Вычисленные на основании кривых титрования величины K_{HA}/K_{H_2O} показывают, что в смесях диоксана с водой это соотношение заметно не изменяется, вследствие чего условия титрования не улучшаются.

В ацетоне, как в одном из сильных дифференцирующих растворителей, удается осуществить раздельное титрование таких двухосновных кислот, раздельное титрование которых в воде невозможно. В качестве примера приводим кривые титрования 0,1 н. фумаровой кислоты в воде, 50 и 90%-ном ацетоне 0,5 н. этилатом лития (рис. 117).

Такие же результаты получаются при титровании *о*-фталевой и малоновой кислот. Произведено раздельное титрование по ступеням ряда двухосновных (малеиновой, фталевой, фумаровой, янтарной, серной) и трехосновных кислот (лимонной и фосфорной) в пиридине раствором Bu_4NOH в смеси метилового спирта с бензолом в соотношении 1 : 10. Возможно раздельное титрование и в диметилформамиде.

Титрование солей по вытеснению

Титрование солей по вытеснению подобно раздельному титрованию смеси кислот. В обоих случаях крутизна кривой титрования определяется различием в сродстве протона к аниону — более сильной и более слабой кислоты. Точность титрования определяется отношением констант диссоциации вытесняемой (K_1) и титрующей (K_2) кислот.

Уже в 70%-ном растворе ацетона в воде титруются соли почти всех карбоновых кислот. Только при титровании солей трихлоруксусной кислоты необходимо повысить

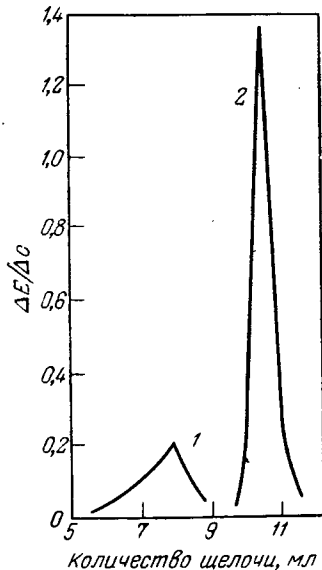


Рис. 116. Титрование смеси 0,05 н. пикриновой (1) и 0,05 н. трихлоруксусной кислот (2) 0,1 н. NaOH в 60%-ном ацетоне.

содержание ацетона до 90%. В табл. 46 приведены результаты титрования ряда кислот в 85%-ном ацетоне.

Из приведенных данных следует, что применение дифференцирующего растворителя (ацетона) заметно расширяет возможности титрования солей карбоновых кислот по методу вытеснения: причем этот метод распространяется на соли сильных карбоновых кислот с константами порядка 10^{-1} , т. е. на соли кислот, в 10 000 раз более сильных, чем это возможно в водных растворах.

В связи с тем, что дифференцирующее действие растворителей проявляется различно по отношению к кислотам разной природы, автор и М. А. Бельгова исследовали возможность титрования солей кислот

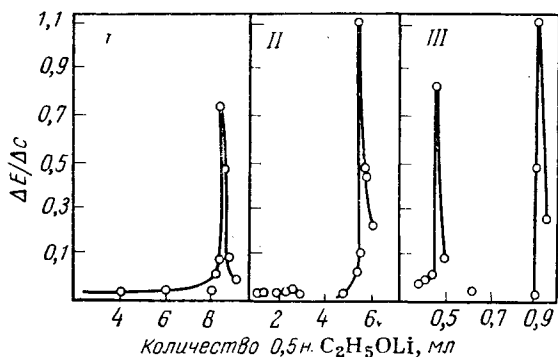


Рис. 117. Титрование 0,1 н. фумаровой кислоты 0,5 н. этилатом лития:

I — в воде; II — в 50%-ном ацетоне; III — в 90%-ном ацетоне.

Титрование солей ароматических карбоновых кислот в воде затруднено не только в связи со сравнительно большими константами вытесняемых кислот, но и с их плохой растворимостью. Вследствие увеличения растворимости в ацетон-водных смесях улучшается условие титрования, так как потенциал системы делается более устойчивым. Еще более надежные результаты получаются при титровании солей по вытеснению в ацетон-

различной природы в ацетон-водных растворах. Цель этой работы состояла в выяснении предельной силы кислот различной природы, соли которых могут титроваться по вытеснению. Было установлено, что в 80%-ном ацетоне соотношение увеличивается для алифатических карбоновых кислот в 1000 раз, для ароматических кислот в 360 раз, для нитрофенолов в производных барбитуровой кислоты в 35 и 28 раз, для нитрофенолов в 7 раз. В соответствии с этими данными в различной степени улучшаются условия титрования.

Титрование ацетатов оказалось возможным в спиртах и в смесях с низким содержанием ацетона.

Таблица 46. Титрование солей в растворах ацетона в воде

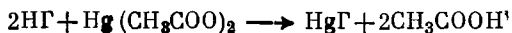
Соль	рК вытесняемой кислоты в воде	рК вытесняемой кислоты в 85%-ном растворе ацетона в воде	Ошибки титрования в 0,01 н. водном растворе, %	Ошибка титрования 0,01 н. растворов в 85%-ном растворе ацетона в воде, %
Уксуснокислый натрий	4,73	7,2	1,35	0,08
Хлоруксуснокислый натрий	2,81	6,5	10	0,22
Дихлоруксуснокислый натрий	1,24	4,6	Титрование невозможно	1,5
Трихлоруксуснокислый натрий	0,88	—	То же	—
Янтарнокислый натрий	4,18; 4,57	6,85	2,7	0,15
Виннокислый калий — натрий	3,01; 3,55	5,2	10	0,75
Щавелевокислый калий	1,24; 2,21	4,6	Титрование невозможно	1,5
Лимоннокислый натрий	3,1; 4,75; 6,41	5,8	10	0,43

метанольных смесей метанольным раствором соляной кислоты. В этих смесях возможно также титрование по вытеснению с индикаторами.

Значительное улучшение условий титрования солей карбоновых кислот по вытеснению сильной кислотой и раздельное титрование смеси минеральных и карбоновых кислот достигается применением в качестве растворителей гликолей и их смесей с растворителями с низкой диэлектрической проницаемостью. В связи с хорошими растворяющими способностями этих смесей в них удобно производить анализ мыл.

Большие возможности титрования солей по вытеснению открывает применение кислот растворителей, особенно уксусной кислоты, в которой многие соли хорошо растворимы. В уксусной кислоте большинство солей карбоновых кислот ведет себя как основания в воде. В связи с этим осуществлено потенциометрическое титрование по вытеснению более 400 солей щелочных и щелочноземельных металлов муравьиной, уксусной, лимонной, салициловой, бензойной и других кислот.

Так как большинство минеральных кислот, кроме хлорной, являются в уксусной кислоте слабыми кислотами, возможно титрование почти всех солей минеральных кислот по вытеснению хлорной кислотой. Осуществлено потенциометрическое и индикаторное титрование натриевых солей следующих кислот: уксусной, угольной, серной и др. Произведено также титрование солей многих лекарственных препаратов, являющихся солями органических оснований, по вытеснению хлорной кислотой. Было осуществлено титрование галогенидных солей бензотиазола, коденна, тиамина, холина и др. В этих случаях для связывания галогеноводорода к раствору добавляют $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, который образует с галогеноводородом малодиссоциированные соли по реакции



Титрование смесей солей по вытеснению

Раздельное титрование двух солей по вытеснению подобно титрованию смеси трех кислот. Точность титрования в первой точке эквивалентности определяется отношением констант вытесняемых кислот, а точность титрования во второй точке — отношением константы более сильной кислоты к константе титрующей кислоты. При добавлении ацетона эти соотношения улучшаются, что делает возможным раздельное титрование смеси солей. Возможно также раздельное титрование смеси солей в пиридине и в смеси уксусной кислоты с бензолом.

§ 87. Улучшение условий раздельного титрования смесей оснований и солей по вытеснению основанием. Случай IV

Титрование смеси минеральных и органических оснований

Титрование в кислых растворителях солей органических кислот следует рассматривать как титрование оснований. В кислых растворителях роль оснований играют соли, образованные растворителем как кислотой, и соли всех кислот, сила которых слабее или равна кислотной силе растворителя. В уксусной кислоте основаниями являются большинство солей органических кислот. Поэтому раздельное титрование органического основания в смеси с солью органической кислоты следует рассматривать как титрование смеси органического и минерального основания.

Проведено раздельное титрование тройной смеси оснований: ацетата калия, бутиламина и пиридина, раздельное титрование смеси солей органических кислот, образованных катионами первой и второй групп с алифатическими основаниями и пиридином, раздельное титрование смеси бензоата натрия с кофеином и салицилата натрия с кофеином в смеси ледяной уксусной кислоты с бензолом в соотношении 1 : 1.

Раздельное титрование смеси двух органических оснований

Неводные растворители дифференцируют силу органических оснований. Дифференцирующее действие по отношению к не полностью замещенным аммониевым основаниям и четвертичным аммониевым основаниям проявляют спирты и особенно ацетон и его смеси

с водой. Эти же растворители дифференцируют силу анилина, его производных и гетероциклических оснований.

В этих и других растворителях может быть осуществлено раздельное титрование смесей оснований. В ацетонитриле осуществлено раздельное титрование следующих органических оснований: 1) дибутиламин + пиридин; 2) анилин + *o*-хлоранилин; 3) β -фенилэтиламин + анилин; 4) пиридин + кофеин; 5) анилин + сульфотиазол, 6) этанол-амин + анилин.

Для осуществления раздельного титрования смеси алифатических первичных и вторичных аминов к ацетонитрилу добавляют салициловый ангидрид, который, реагируя с первичным амином, снижает его силу. Сила вторичного амина при этом не изменяется.

Раздельное титрование смеси минеральных оснований

Данные о константах ассоциации солей органических кислот, приведенные в гл. VII, показывают возможность в ряде случаев раздельного титрования их смесей.

Пифер, Вулиш и Смолл провели потенциометрическое титрование ацетатов многих катионов в смеси хлороформа с уксусной кислотой (10 : 1). По результатам титрования все основания были разделены на две группы — сильные (основания, образованные калием и аммонием) и более слабые (основания, образованные литием, натрием, кальцием, барием, серебром, цинком, кадмием, свинцом, никелем). Любой катион второй группы может быть оттитрован раздельно в смеси. В указанных выше условиях авторы осуществили раздельное титрование смесей $K^+ + Li^+$, $K^+ + Na^+$, $NH_4^+ + Na^+$, $NH_4^+ + Li^+$ и др.

Титрование солей по вытеснению основанием

Большинство неводных растворителей ослабляет силу органических оснований в большей степени, чем минеральных, поэтому можно провести титрование большинства солей органических оснований по вытеснению сильными минеральными основаниями. В качестве примера можно привести осуществленное нами совместно с И. Я. Шаферштейном и Ю. С. Хавкиным титрование хлористоводородных солей алкалоидов 0,1 н. раствором КОН в этиловом спирте.

Изменение потенциала при титровании солей по вытеснению слабого основания сильным зависит от того же соотношения в константах, от которого зависит возможность раздельного титрования двух оснований. Как указывалось выше, осуществлено раздельное титрование смеси $KAc + LiAc$, $KAc + NaAc$ в смеси хлорморм + уксусная кислота раствором $HClO_4$ в диоксане.

§ 88. Применение индикаторов при титровании в неводных растворах

Обычно улучшение условий титрования в неводных растворителях так велико, что титрование в описанных выше случаях может быть проведено не только потенциометрически, но и с индикаторами. Титрование с индикаторами в неводных растворах ограничивается недостаточностью данных о константах диссоциации и интервалах перехода индикаторов. Ниже приводим основные данные о свойствах индикаторов в неводных средах.

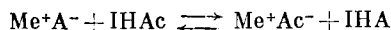
В работе совместно с С. М. Петровым автор исследовал интервалы перехода и константы диссоциации ряда цветных и флуоресцентных индикаторов в неводных растворителях: в бутиловом спирте, ацетоне и их смесях с водой. Оказалось, что влияние растворителей на силу индикаторов подчиняется тем же закономерностям, которые были установлены ранее для кислот и оснований, не имеющих индикаторных свойств. В табл. 47 приводим данные о константах диссоциации цветных индикаторов в ряде неводных растворителей. Здесь приведены наши данные для бутилового спирта, ацетона и его смесей с водой, метилового и этилового спиртов.

Во всех рассмотренных выше случаях можно осуществить с достаточной аналитической точностью титрование с индикатором, если известна его константа диссоциации или интервалы перехода. Выбор индикатора и методика титрования с цветными индикаторами в неводном растворе не отличаются от титрования в водных растворах.

Таблица 47. Константы диссоциации некоторых цветных индикаторов в воде, неводных и смешанных растворителях
(в единицах pK)

Индикатор	Растворитель						
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH	50% (CH ₃) ₂ CO—H ₂ O	90% (CH ₃) ₂ CO—H ₂ O	(CH ₃) ₂ CO
Метиловый желтый	3,25	3,3	3,10	3,0	2,7	2,4	2,2
Метиловый оранжевый	3,45	3,8	3,4	3,3	3,0	2,4	2,5
Бромфеноловый синий	4,1	8,9	9,6	9,1	5,2	7,4	10,1
Бромкрезоловый зеленый	4,9	9,8	10,65	10,4	6,0	8,5	10,8
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	11,3	12,05	10,7	7,6	10,25	13,25
Бромтимоловый синий	7,2	12,4	13,2	13,0	8,5	11,6	14,3
Нейтральный красный	7,4	8,2	8,2	8,3	6,9	6,0	5,4
Феноловый красный	8,0	12,8	13,55	14,0	9,4	12,1	—

Относительные константы индикаторов, являющиеся константами реакции



равны

$$K = [Me^+Ac^-] [HNA] / [Me^+A^-] [HAc]$$

где Me^+A^- — соль сильной кислоты HA и сильного основания M ; Me^+Ac^- — соответствующая соль уксусной кислоты; HAc — уксуснокислая основная форма индикатора; HNA — кислая форма индикатора, полученная в результате взаимодействия его с сильной кислотой.

Эта константа относительная; она отнесена к основности аниона сильной кислоты HA .

В связи с тем, что константы диссоциации (ассоциации) солей Me^+Ac^- и Me^+A^- для различных оснований различны, константы K одного и того же индикатора в различных буферных системах также различны. Поэтому сравнивать силу индикаторов можно только в том случае, если их сила измеряется в одной буферной системе.

Таким образом, в настоящее время установлены константы диссоциации и интервалы перехода многих индикаторов в нивелирующих и дифференцирующих растворителях, в кислых и основных растворителях.

§ 89. Сводка данных об условиях кислотно-основного титрования в неводных средах

Выбрать растворитель для того или иного титрования можно, строго говоря, только на основании данных о константах диссоциации кислот и оснований и данных о ионном произведении среды. Кроме того, во многих случаях выбор неводного растворителя и условий титрования может быть сделан на основе выведенных выше уравнений и описанных примеров применения неводных растворителей для улучшения условий титрования. Для того, чтобы облегчить пользование неводными растворителями, приводим сводную табл. 48 условий титрования, составленную в соответствии с нашей классификацией применения неводных растворителей для улучшения условий титрования. В этой таблице для каждого титрования приведены объекты титрования, растворители, титрующий раствор, применявшиеся электроды (при потенциометрическом) и индикаторы (при визуальном) титровании.

В каждом случае объекты расположены в порядке возрастания трудности титрования, а растворители — в порядке усиливающегося действия растворителя.

Таблица 48. Сводная таблица условий применения неводных растворителей при кислотно-основном титровании

Вид титрования	Примерные объекты титрования	Растворитель	Титрант	Индикаторный электрод	Индикатор
Случаи I и II. Улучшение условий титрования за счет уменьшения соотношения $K_H/K_{обA}$ и $K_H/K_{обB}$					
а) Титрование сильных кислот	Минеральные кислоты	Спирты, кетоны, основные растворители	ROMe в спирте или MeNH ₂ в аммиаке	Хингидронный, стеклянный электрод	Любые индикаторы из табл. 47.
б) Титрование слабых кислот	Карбоновые кислоты, фенолы, аминокислоты, сульфонамиды, амидокислоты, нитросоединения	Этанол, пиридин, аммиак, диметилформамид, гидразин	MeO·C ₆ H ₄ NH ₂ в этаноле, Bu ₄ NOH в пиридине и пикетидформамиде, MeNH ₂ в аммиаке, MeN ₂ H ₂ в гидразине	Сурьмяный, стеклянный электроды	Гипразобензол, азоксибензол и др.
в) Титрование слабых оснований	Анилин, галогензамещенные анилина, нафтолы, сульфонамиды, алкалоиды	Уксусная кислота; муравьиная кислота; уксусная кислота + уксусный ангидрид; уксусная кислота + инертный растворитель	CH ₃ CN ₂ SO ₃ H или HClO ₄ в ледяной уксусной кислоте	Хингидронный, хлор-анилиновый электроды	α-Нафтолбензол, метиловый фиолетовый, нейтральный красный, маляхитовый зеленый и др.
г) Титрование амфотерных веществ	Аминокислоты, сульфонамиды, белки, алкалоиды	Уксусная кислота и другие кислые растворители для определения основных групп, аммиак и другие основные растворители для определения кислых групп	HClO ₄ в уксусной кислоте, MeO·C ₆ H ₄ NH ₂ в этаноламин	Хингидронный, стеклянный электроды	То же, что и в п. «б»
Случай III. Улучшение условий титрования за счет уменьшения соотношения $K_{обA}/K_{обB}$					
а) Раздельное титрование смеси минеральных кислот с органическими	HCl + галогензамещенные карбоновые кислоты и нитрофенолы	Этиловый и бутиловый спирты, ацетон, метилэтилкетон, их смеси с инертными растворителями	ROMe в спиртах и кетонах	Хингидронный, хлор-анилиновый, стеклянный электроды	Индикаторы из табл. 47
	H ₂ SO ₄ + сильные окислительные кислоты и карбоновые кислоты (например, при-месь минеральных кислот в пищевых кислотах)	Уксусная кислота; уксусная кислота + анилин; уксусная кислота + пиридин	CH ₃ COONa, пиридин в уксусной кислоте или в смеси	То же	Этиловый красный, хингидронный, нейтральный, маляхитовый, бензона-урамин, судан III, судан IV и др.
	Соляная + уксусная кислоты + о-крезол	Пиридин	Bu ₄ NOH в смеси метилового спирта с бензолом (1:10)	Стеклянный электрод	Тимолфталеин, фенолфталеин, тимоловый синий и др.
б) Раздельное титрование смеси органических кислот	Трихлоруксусная кислота + слабые карбоновые кислоты; пикриновая + трихлоруксусная; монохлоруксусная или салициловая кислоты и т. д.; толуол-сульфоновая + бензой-	Бутиловый спирт; ацетон; метилэтилкетон; кетоны + инертные растворители	Раствор MeOR в спиртах	Хингидронный, стеклянный электроды	Индикаторы из табл. 47
		Пиридин, дихлорэтан, хлорбензол, бензол	Bu ₄ NOH в смеси метилового спирта с бензолом (1:10)	Стеклянный электрод	
			Et ₃ N в дихлорэтане и	Хингидронный электрод	Тимолфталеин, фено-

в) Раздельное титрование смеси минеральных кислот	Смеси: хлорная и серная, толуолсульфоновая и азотная кислоты, малеиновая, фталевая, фумаровая, янтарная, серная кислоты	Уксусная кислота, трихлоруксусная кислота	других инертных растворителях CH_3COOMe или пирролидин в уксусной кислоте	Хингидронный, хлорангидроный, стеклянный электроды	нолфталсин и др. Метиловый, фиолетовый, нафтобензон и др.
г) Титрование основных кислот по ступеням диссоциации	Малеиновая, фталевая, фумаровая, янтарная, серная кислоты	Ацетон и его смеси с водой; пиридин; уксусная кислота + муравьиная кислота	Раствор MeOR в спирте, Bu_4NOH , HCOONa в смеси кислот Bu_4NOH в смеси метилового спирта с бензолом	Хингидронный, стеклянный электроды Хлорангидроный, стеклянный электроды	Индикаторы из табл. 47 и др.
д) Титрование солей по вытеснению кислот	Соли карбоновых кислот, барбитураты, сульфаты, галогениды и т. д.	Бутиловый спирт, ацетон и их смеси с водой или инертными растворителями; уксусная кислота; хлороформ + уксусная кислота (10 : 1)	HCl и HClO_4 в спиртах; HClO_4 в уксусной кислоте; HClO_4 в дioxане	Хингидронный, стеклянный электроды	α -Нафтобензонин, метиловый фиолетовый; хиангидин красный и др.
е) Титрование смесей по вытеснению	Титрование $\text{NaHCO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$, $\text{NaHCO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OHCOONa}$, теобромин $\text{Na} + \text{салицилат Na}$	Ацетон и его смеси с водой; уксусная кислота + бензол	HCl в спирте; HClO_4 в уксусной кислоте	Хингидронный и стеклянный электроды	Индикаторы из табл. 47 Этиловый красный, хиангидин красный, малыхитовый, зеленый судан III, судан IV и др.

Случай IV. Улучшение условий титрования за счет уменьшения соотношения $\text{K}_{\text{OBr}_2} / \text{K}_{\text{OBr}_1}$

в) Раздельное титрование смеси минеральных и органических оснований	Ацетат калия, бутиламин и пиридин; бензоат натрия + кофеин; салицилат натрия + кофеин	Хлороформ + уксусная кислота (10 : 1); уксусная кислота + бензол (1 : 1)	HClO_4 и дioxане, HClO_4 в уксусной кислоте	Стеклянный и хингидронный электроды	Эозин и метиловый фиолетовый
б) Раздельное титрование солей органических оснований	Алифатические + ароматические амины; алифатические амины + тероциклические основания (например, дибутламин + пиридин, анлилин + хлорангидрин, пиридин + кофеин, бутламин + дибутил-амин)	Ацетон, ацетонитрил, ацетонитрил + салициловый ангидрид	HClO_4 в дioxане	Стеклянный электрод	
в) Раздельное титрование смеси минеральных оснований	Раздельное титрование ацетатов калия или аммония с одним из ацетатов Li , Na , Ca , Ba , Ag , Cd , Zn , Ni	Хлороформ + уксусная кислота (10 : 1)	HClO_4 в дioxане	Стеклянный электрод	Метиловый фиолетовый
г) Титрование двухкислотных оснований по ступеням диссоциации	Хинин, эстерол	Хлороформ, дioxан, этилацетат	HClO_4 в дioxане	Стеклянный электрод	Индикаторы из табл. 47
д) Титрование солей по вытеснению оснований	Соли органических оснований аминов, алкалоидов, соли минеральных оснований Li , Na , Ca , Ag и т. д.	Спирты, кетоны, уксусная кислота + бензол	HClO_4 в дioxане или уксусной кислоте	Стеклянный электрод	

§ 90. Применение неводных растворов для улучшения условий и расширения возможности титрования по методу осаждения

Как следует из предыдущих глав, неводные растворители значительно изменяют растворимость (см. гл. IV) и силу солей (см. гл. III и VII). Такое влияние растворителей с успехом может быть использовано для улучшения условий титрования по осаждению и для разработки новых методов раздельного титрования смеси солей с одним анионом (катионом) по осаждению этого аниона (катиона).

Использование снижения растворимости

Как следует из гл. IV, неводные растворители с низкой диэлектрической проницаемостью обычно уменьшают растворимость солей.

Возможность осуществления титрования по осаждению с достаточной точностью при прочих равных условиях зависит от произведения растворимости осаждаемой соли.

Точность титрования тем больше, чем резче изменяется концентрация титруемого или титрующего иона вблизи точки эквивалентности. В конечном счете точность определяется разностью концентраций титрующего иона перед точкой эквивалентности, в точке эквивалентности и за ней.

Концентрация в точке эквивалентности определяется растворимостью, а изменение концентрации будет тем больше, чем меньше произведение растворимости осаждаемой соли. При argentометрическом титровании 0,1 н. одновалентной соли избыток ионов серебра в 0,1% будет соответствовать концентрации 0,0001 н. Если произведение растворимости соли 10^{-10} , как у хлорида серебра, то концентрация ионов в точке эквивалентности будет равна 10^{-5} и избыток в 0,1% соответствует изменению концентрации ионов серебра в 10 раз. Потенциал серебряного электрода в этом интервале концентраций будет изменяться на 0,059 В и титрование с указанной точностью до 0,1% растворов вполне возможно. Очевидно, что титрование с указанной точностью 0,1 н. растворов возможно и при большем произведении растворимости. Нижней границей этой концентрации будет произведение растворимости, равное 10^{-8} , при котором в точке эквивалентности концентрация ионов равна 10^{-4} .

Соответственно титрование 0,01 н. растворов с точностью до 0,1% возможно только в том случае, если произведение растворимости осаждаемой соли равно 10^{-10} , как у хлорида серебра.

В табл. 49 приведены данные о произведении растворимости AgCl и ряда органических солей серебра в спиртах. Как правило, неводные растворители снижают произведение растворимости солей серебра на 4—6 порядков. Произведение растворимости снижается до 10^{-14} — 10^{-16} , что дает возможность точно титровать и очень разбавленные

Таблица 49. Произведение растворимости ионов солей серебра в различных растворителях

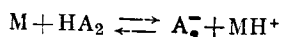
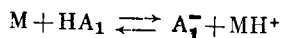
Соли серебра	Растворитель			
	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₆ H ₁₁ OH
Уксуснокислая	2,44	6,70	7,90	7,83
Маслянокислая	2,56	5,00	5,42	5,44
Фенилуксуснокислая	2,92	6,40	7,60	7,2
Бензойнокислая	3,88	6,03	6,98	7,22
Салициловокислая	4,72	6,40	7,90	7,94
n-Хлорбензойнокислая . . .	—	8,30	9,15	9,56
Пальмитиновокислая	6,46	6,60	6,95	5,80
Хлористая	10,00	12,70	14,83	15,56

растворы хлоридов. Ионное произведение серебряных солей органических кислот уменьшается в спиртах и кетонах до 10^{-7} — 10^{-9} . Это позволяет проводить их определение в неводных растворах по методу осаждения раствором азотнокислого серебра в неводном растворителе с достаточной точностью.

Раздельное аргентометрическое титрование смеси солей с общим анионом в дифференцирующих растворителях

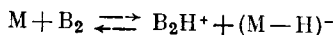
Дифференцирующее действие растворителей на силу кислот позволило разработать приемы раздельного титрования кислот и оснований различной природы, близких по своей силе в водных растворах.

Раздельное титрование кислот возможно в том случае, если один и тот же катион — ион лития — участвует в двух равновесиях, т. е.



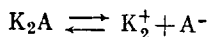
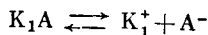
отличающихся по величинам константы на 3—4 порядка.

Соответственно раздельное титрование двух оснований становится возможным, когда один и тот же ион лития участвует в двух равновесиях:

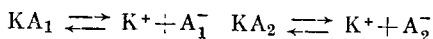


константы которых отличаются на 3—4 порядка.

Точно так же раздельное титрование двух солей с одним анионом по его осаждению становится возможным, когда константы диссоциации этих двух солей отличаются на 3—4 порядка, т. е. когда один и тот же анион участвует в двух равновесиях, константы которых отличаются на 3—4 порядка:



Соответственно раздельное титрование двух солей с одним катионом по его осаждению возможно тогда, когда один и тот же катион участвует в двух равновесиях, константы которых отличаются на 3—4 порядка:



Приведенные в гл. VII данные говорят о том, что в неводных дифференцирующих растворителях — ацетоне, ацетонитриле — относительная сила солей изменяется настолько, что указанное выше условие осуществляется и становится возможным раздельное титрование солей с одним анионом.

Различие в приемах кислотно-основного титрования и титрования по осаждению заключается только в том, что при кислотно-основном титровании недиссоциированное вещество — растворитель, образующийся при титровании, — остается в гомогенной смеси, а недиссоциированное вещество, образующееся при титровании галогенидов серебром, выпадает в осадок.

Раздельное титрование было осуществлено в ацетоне и ацетонитриле, которые, как показали подсчеты констант ассоциации, обладают наибольшим дифференцирующим действием на силу солей.

Известно значительное дифференцирующее действие ацетона и ацетонитрила на соли не полностью замещенных аммониевых оснований и четвертичных аммониевых оснований; в соответствии с этим удается осуществить их раздельное титрование в ацетоне и в ацетонитриле [смесь $(C_2H_5)_4NBr + C_2H_5NH_3Br$].

Следует отметить общее улучшение условий аргентометрического титрования в ацетоне и ацетонитриле в связи с увеличением изменения потенциала при титровании. Это

улучшение условий титрования является следствием уменьшения произведения растворимости галогенидов серебра.

Малая растворимость хлоридов щелочных металлов не позволяет осуществить их раздельное титрование.

В неводных растворах можно осуществить раздельное титрование двух сульфидов. Проведено, например, титрование смеси H_2S и Na_2S в ацетоне ацетоновым раствором $AgNO_3$.

Все перечисленные случаи являются примерами раздельного титрования по осаждению одного и того же аниона, находящегося в равновесии с двумя различными катионами.

Возможно раздельное титрование двух солей по осаждению одного и того же катиона, находящегося в равновесии с двумя различными анионами. Например, мы осуществили раздельное титрование CH_3COOAg и $AgNO_3$ по осаждению бромидом в ацетоне и ацетонитриле.

Таким образом, применение неводных растворителей значительно улучшает и расширяет возможности раздельного титрования по осаждению.

§ 91. Применение неводных растворителей в полярографии

Применение неводных растворителей, в значительной степени изменяющих состояние веществ в растворе и характер их восстановления, заметно расширяет возможности полярографического метода.

Рассмотрим, как влияют неводные растворители на основные показатели полярографического метода анализа: потенциал восстановления (потенциал полуволны) и высоту полярографической волны.

О влиянии растворителей на потенциалы полуволн имеется еще мало экспериментальных данных, но и они говорят о том, что следует учитывать изменение характера восстановления и изменение состояния вещества под влиянием растворителей. Изменение потенциала полуволн в неводных растворах зависит: от изменения нормального потенциала восстанавливающего вещества; изменения падения потенциала в растворе с изменением сопротивления раствора; изменения рН раствора; изменения потенциала анода или межфазового потенциала, если полярографирование ведется с вынесенным анодом; изменения характера восстановления в связи с различием в химических реакциях между восстанавливающимся веществом и фоном, в частности растворителем, а также в связи с влиянием растворителя на равновесие различных форм восстанавливающегося вещества.

Так как потенциал полуволны при обратимом восстановлении находится в простом отношении к нормальному потенциалу металла, можно предполагать, что влияние растворителей на потенциалы полуволн будет иметь тот же характер, что и на нормальные потенциалы металлов (см. гл. VIII).

При переходе к спиртам величины нормальных потенциалов металлов изменяются мало. Соответственно мало изменяются и потенциалы полуволн. Как следует из табл. 50, взятой из работ А. М. Занько и Ф. А. Манусовой, изменение потенциалов ионов металлов не превышает сотых вольт. Однако в таком основном растворителе, как аммиак, найдено значительное изменение потенциалов полуволн. Потенциалы полуволн при переходе от Li к Cs становятся более положительными, что совпадает с характером влияния аммиака на нормальные потенциалы этих металлов.

Высота полярографической волны определяется уравнением Ильковича

$$i_{\text{диф}} = kc$$

где c — активная концентрация восстанавливающего вещества; k — коэффициент, определяющийся выражением

$$k = 605 D^{1/2} n m^{2/3} t^{1/6}$$

где D — коэффициент диффузии; n — число электронов, принимающих участие в реакции; m — масса ртути, вытекающей из капилляра в секунду; t — время образования капли.

Изменение этого времени мало сказывается на высоте волны, так как t имеет степень $1/6$. Величина m мало изменяется от растворителя к растворителю. Следовательно, для

количественной интерпретации зависимости $i_{\text{диф}}$ от растворителя следует учитывать изменение величин n , D и ς под влиянием неводных растворителей. Эти изменения могут явиться следствием влияния вязкости на коэффициент диффузии, влияния сольватации на коэффициент диффузии, изменения активной концентрации восстанавливающегося вещества в связи с изменением силы электролита, изменения взаимодействия вещества с фоном, изменения характера восстановления вещества (изменение величины n), изменения рН.

Таблица 50. Потенциалы (в В) полуволи в различных растворителях

Катион	Растворитель				
	H ₂ O	HCONH ₂	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ (OH) ₂
Cd ²⁺	0,64	0,67	0,66	0,67	0,70
Sn ²⁺	0,47	0,48	—	—	—
Pb ²⁺	0,46	0,51	—	—	0,44
Ni ²⁺	1,09	—	1,14	1,13	—
Mn ²⁺	1,54	—	1,58	1,54	1,54
Al ³⁺	1,70	—	1,73	1,70	1,54
Ba ²⁺	1,97	—	2,03	2,00	—
Ln ²⁺	1,06	1,03	—	—	1,07

В общем, изменение высот волн является следствием сложного сочетания указанных выше причин, поэтому во многих случаях трудно дать количественное истолкование изменения высоты волны. Однако в некоторых случаях удается выделить действие одной, максимум двух из указанных причин при незначительном проявлении остальных.

Так, исследование высот полярографических волн веществ, восстанавливающихся в молекулярной форме (бензальдегида, ацетофенона и т. д.), состояние которых в щелочных растворах не зависит от рН и в малой степени зависит от остальных причин, позволило установить простое соотношение между высотой волны и вязкостью растворителя.

Из уравнения Ильковича в этом случае следует:

$$i_{\text{диф}} = AD^{1/2} = \text{const} / \sqrt{\eta} \quad \text{и} \quad i_{\text{диф}} \sqrt{\eta} = \text{const}$$

Действительно, как показали наши исследования, изменение высот волн бензальдегида и ацетофенона в смесях спирта с водой от 0 до 100% спирта удовлетворяет приведенному выше уравнению.

Исследования влияния неводных растворителей на высоту полярографических волн папаверина, который восстанавливается в молекулярной форме, показали, что и в этом случае изменение высоты волны связано только с изменением коэффициента диффузии.

Такие же результаты наблюдались нами и для некоторых ионов (ионы рубидия и хинолина), мало сольватированных и мало изменяющих степень сольватации под влиянием растворителей. Гентери получил такие же простые соотношения для иона таллия в этиленгликоле. Но уже для ионов натрия в смесях этилового спирта с водой не выполняется правило $i_{\text{диф}} \sqrt{\eta} = \text{const}$, что, вероятно, является следствием изменения сольватации этих ионов. Этим же, по-видимому, объясняется наблюдавшееся Перачио и Мелох различное изменение высот волн ряда щелочных металлов при переходе к неводным растворителям.

Однако далеко не всегда возрастание или уменьшение диффузионного тока определяется только изменением коэффициента диффузии. Исследования показали значительное уменьшение высоты волн ряда алкалоидов (кодеин, дионин) с увеличением концентрации спирта. Так как эти алкалоиды восстанавливаются в ионной форме, то снижение, по-видимому, связано с уменьшением силы алкалоидов как оснований с прибавлением спирта.

Как показал Безуглый, различное влияние спирта на полярографическую активность кодеина, восстанавливающегося в ионной форме, и папаверина, восстанавливающегося в молекулярной форме, позволяет осуществить их раздельное определение.

В водном растворе оба алкалоида восстанавливаются совместно при одном потенциале и высота волны определяет их сумму. В спиртовом растворе полярографическая волна кодеина подавляется и восстанавливается один папаверин. Влиянием растворителя на диссоциацию $AlCl_3$ объясняется снижение его волны с прибавлением спирта.

Примером изменения высоты волны за счет реакции с растворителем является наблюдавшееся нами снижение высоты волны формальдегида под влиянием небольших количеств спирта. Это обстоятельство связано с образованием ацеталей и совпадает с наблюдениями и выводами Гибера и Грюмплера. Кольтгоф и Лемеке установили снижение высоты волны фенолфталеина в результате изменения реакции с растворителем.

Наконец, следует отметить влияние растворителей на характер кислородных волн. Занько и Манусова установили, что в 20%-ном растворе на фоне 0,1 н. хлористого калия не наблюдается кислородного максимума, в то время как в работе Измайлова и Безуглого было установлено, что на фоне $(CH_3)_4NI$ и KI даже в концентрированных спиртовых растворах кислородная волна сопровождается максимумом.

Это обстоятельство можно объяснить на основании экспериментальных данных и представлений А. Н. Фрумкина.

Отсутствие максимумов в растворах KCl в 20%-ном спирте объясняется тем, что потенциал выделения совпадает с максимумом электрокапиллярной кривой.

В растворах $(CH_3)_4NI$ и KI потенциалы не совпадают и кислородная волна имеет максимум.

Для объяснения характера влияния неводных растворителей в связи с составом фона Безуглым было проведено изучение формы электрокапиллярных кривых в зависимости от природы и концентрации отсутствующего электролита, в том числе и от природы аниона. Было проведено исследование этанола-водных, метанола-водных и диоксано-водных растворов KI , HBr , HCl . Полученные электрокапиллярные кривые этих растворов сравнивались с характером кислородной волны. При этом было установлено, что максимумы не наблюдаются в двух случаях: во-первых, если потенциал максимума электрокапиллярной кривой совпадает с областью потенциалов образования диффузионного тока для кислорода — точнее потенциала той части полярографической волны, которая по высоте близка к предельному току, и, во-вторых, если электрокапиллярная кривая имеет пологую форму с размытым в широкой области потенциалов максимумом и потенциал восстановления кислорода совпадает с этой областью.

В неводных растворах, как и в воде, природа аниона влияет на потенциал электрокапиллярного нуля и на форму электрокапиллярной кривой. Это обуславливает различное влияние неводных растворителей на кислородные максимумы в присутствии различных анионов.

Из сделанного краткого обзора следует, что применение неводных растворов в полярографии, как и их применение при кислотно-основном и argentометрическом титровании, значительно расширяет возможности этих аналитических методов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Измайлов Н. А. Избранные труды. Киев, «Наукова думка», 1967. 459 с.
- Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., Изд-во АН СССР, 1959. 582 с.
- Гугенгейм Э. А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. М., Госхимиздат, 1941. 188 с.
- Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., Издательство, 1952. 628 с.
- Семенченко В. К. Физическая теория растворов. М., Гостехиздат, 1941, 344 с.
- Фаулер Р., Гугенгейм Э. Статистическая термодинамика. М., Издательство, 1949. 612 с.
- Глестон С. Введение в электрохимию. М., Издательство, 1951. 768 с.
- Изгарышев Н. А., Горбачев С. В. Курс теоретической электрохимии. М., Госхимиздат, 1951. 504 с.
- Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., Гостехтеоретиздат, 1956. 507 с.
- Фалков Я. А. Межгалоидные соединения. Киев, Изд-во АН УССР, 1958. 394 с.
- Сухотин А. М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л., Госхимиздат, 1959. 96 с.
- Фуосз Р. М., Ассасине Ф. Electrolytic Conductance. N. Y. 1959. p. 573.
- Бродский А. И. Современная теория электролитов. М., Госхимиздат, 1948. 256 с.
- Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951. 252 с.
- Робинсон Р. А., Стокс Р. Т. Растворы электролитов. М., Издательство, 1963. 646 с.
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
- Бокрис Дж. О. Некоторые проблемы современной электрохимии. Пер. с англ. Под ред. Дж. О. Бокриса. М., Издательство, 1958. 725 с.
- Шатенштейн А. И. Теория кислот и оснований. М., Госхимиздат, 1949. 316 с.
- Людер В., Цуффанти С. Электронная теория кислот и оснований. М., Издательство, 1950. 207 с.
- Шатенштейн А. И. Изотопный обмен и замещение водородов в органических соединениях. М., Изд-во АН СССР, 1960. 395 с.
- Пчелин В. А. Измерение активности водородных ионов степенным электродом. М., Гизлегпром, 1955. 207 с.
- Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и структура водных и неводных растворов электролитов. М., «Химия», 1975. 351 с.

Приложения

1. Коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ сильных электролитов
(m — концентрация в молях на 1000 г воды; при 25 °C)

Электролит	m											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
AgNO ₃	—	—	0,92	0,90	0,86	0,79	0,72	0,64	0,51	0,40	0,28	—
BaCl ₂	0,88	—	0,77	0,72	—	0,56	0,49	0,44	0,39	0,39	0,441 (1,8)	—
CdSO ₄	0,73	0,64	0,50	0,40	0,31	0,21	0,17	0,11	0,067	0,045	0,035	0,036
CuSO ₄	0,74	—	0,53	0,41	0,31	0,21	0,16	0,11	0,068	0,047	—	—
FeCl ₂	0,89	0,86	0,80	0,75	0,70	0,62	0,58	0,55	0,59	0,67	—	—
HBr	0,966	—	0,929	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	1,17	1,67
HCl	0,966	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,758	0,809	1,01	1,32
HNO ₃	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,876
H ₂ SO ₄	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,154	0,130	0,124	0,141
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,777	0,728	0,665	0,625	0,602	0,603
KCl	0,965	0,952	0,927	0,901	—	0,815	0,769	0,719	0,651	0,607	0,576	0,571
K ₄ Fe(CN) ₆	—	—	—	—	—	0,19	0,14	0,099	0,061	—	—	—
KI	0,965	0,951	0,927	0,905	0,88	0,84	0,80	0,76	0,71	0,68	0,69	0,72
KOH	—	—	0,92	0,90	0,86	0,82	0,80	—	0,73	0,76	0,89	1,08
MgSO ₄	—	—	—	0,40	0,32	0,22	0,18	0,13	0,088	0,064	0,055	0,064
NH ₄ Cl	0,961	0,944	0,911	0,88	0,84	0,79	0,74	0,69	0,62	0,57	—	—
NaBr	0,966	0,955	0,934	0,914	0,887	0,844	0,800	0,740	0,695	0,686	0,734	0,826
NaCl	0,966	0,953	0,929	0,904	0,875	0,823	0,780	0,730	0,68	0,66	0,67	0,71
NaI	0,97	0,96	0,94	0,91	0,89	0,86	0,83	0,81	0,78	0,80	0,95	—
NaNO ₃	0,966	0,953	0,93	0,90	0,87	0,82	0,77	0,70	0,62	0,55	0,48	0,44
NaOH	—	—	—	0,90	0,86	0,82	0,77	0,73	0,69	0,68	0,70	0,77
Na ₂ SO ₄	0,887	0,847	0,778	0,714	0,641	0,53	0,45	0,36	0,27	0,20	—	—
Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	—	—
ZnCl ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,50	0,45	0,38	0,33	—	—
ZnSO ₄	0,70	0,61	0,48	0,39	—	—	0,15	0,11	0,065	0,045	0,036	0,04

2. Средние коэффициенты активности некоторых одно-одновалентных электролитов,
серной кислоты, хлористого кальция и азотнокислого кальция при 25 °C
и высоких концентрациях

m	γ_{NaCl}	γ_{NaOH}	γ_{LiCl}	γ_{LiBr}	γ_{LiNO_3}	$\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	γ_{CaCl_2}	γ_{HClO_4}	$\gamma_{\text{Ca(NO}_3)_2}$
0,1	0,778	0,776	0,790	0,796	0,788	0,2655	0,518	0,803	0,485
0,2	0,735	0,727	0,757	0,766	0,752	0,2090	0,472	0,778	0,426
0,5	0,681	0,693	0,739	0,753	0,726	0,1557	0,448	0,769	0,363
1,0	0,657	0,679	0,774	0,803	0,743	0,1316	0,500	0,823	0,336
1,5	0,656	0,683	0,838	0,896	0,783	—	—	0,923	0,336
2,0	0,668	0,700	0,921	1,015	0,835	0,1276	0,792	1,055	0,345
3,0	0,714	0,774	1,156	1,341	0,966	0,1422	1,483	1,448	0,380
4,0	0,783	0,890	1,510	1,897	1,125	0,1700	2,934	2,08	0,435
5,0	0,874	1,060	2,02	2,74	1,310	0,2081	5,89	3,11	0,507
6,0	0,986	1,280	2,72	3,92	1,515	0,2567	11,11	4,76	0,592
7,0	—	1,578	3,71	5,76	1,723	0,3166	18,28	7,44	0,690
8,0	—	1,979	5,10	8,61	1,952	0,386	26,02	11,83	0,801
9,0	—	2,51	6,96	12,92	2,19	0,467	34,20	19,11	0,935
10,0	—	3,18	9,40	19,92	2,44	0,559	43,0	30,9	1,065
11,0	—	4,04	12,55	31,0	2,69	0,661	—	30,1	1,184
12,0	—	5,11	16,41	46,3	2,95	0,770	—	80,8	1,311
14,0	—	7,91	26,2	104,7	—	1,017	—	205,0	1,538
16,0	—	11,38	37,9	198,0	—	1,300	—	500,0	1,724
18,0	—	15,15	49,9	331,0	—	1,608	—	—	1,917
20,0	—	19,0	62,4	485,0	—	1,940	—	—	2,008
22,0	—	22,7	—	—	—	2,300	—	—	—
24,0	—	26,1	—	—	—	—	—	—	—
26,0	—	29,0	—	—	—	—	—	—	—
29,0	—	33,2	—	—	—	—	—	—	—

3. Коэффициенты активности хлористого водорода в различных растворителях при 25 °C

[illegible]

4. Коэффициенты активности галогенидов щелочных металлов, растворенных в спиртах

m	γ_{KBr}^*	γ_{NaCl}^*	γ_{NaBr}^*	γ_{NaI}^*	γ_{CsI}	γ_{NaBr}^*	γ_{NaI}^*	$\gamma_{CH_3COOK}^*$	$\gamma_{C_2H_5COOK}^*$	γ_{NaI}^*
в метиловом спирте						в этиловом спирте				в 1 н. бутиловом спирте
0,001	0,902	0,881	0,902	0,906	0,912	0,851	0,841	0,832	0,832	0,813
0,005	0,782	0,750	0,789	0,800	0,813	0,700	0,684	0,668	0,653	0,627
0,01	0,718	0,667	0,711	0,793	0,750	0,610	0,619	0,582	0,537	0,519
0,05	0,513	0,398	0,582	0,708	0,535	0,376	0,479	9,303	0,260	0,313
0,1	0,485	0,300	0,501	0,716	0,417	0,313	0,460	0,287	—	0,243
0,2	—	0,236	0,422	0,785	—	0,266	0,437	0,254	—	0,189
0,3	—	—	0,376	0,871	—	—	0,481	0,257	—	0,178
0,4	—	—	0,346	0,955	—	—	0,525	0,275	—	0,193
0,5	—	—	0,327	1,023	—	—	0,575	0,302	—	0,227
0,6	—	—	0,320	1,117	—	—	0,627	0,376	—	0,257
0,7	—	—	0,308	1,189	—	—	0,679	0,490	—	0,313
0,8	—	—	—	1,225	—	—	0,732	0,689	—	0,335
0,9	—	—	—	1,306	—	—	0,789	1,000	—	0,422
1,0	—	—	—	1,388	—	—	0,842	1,413	—	0,437
1,2	—	—	—	1,496	—	—	0,995	3,311	—	0,550
1,4	—	—	—	1,641	—	—	1,072	7,852	—	—
1,5	—	—	—	1,698	—	—	1,135	—	—	—
2,0	—	—	—	2,042	—	—	—	—	—	—
2,5	—	—	—	2,399	—	—	—	—	—	—
3,0	—	—	—	2,786	—	—	—	—	—	—
3,5	—	—	—	3,199	—	—	—	—	—	—
4,0	—	—	—	3,631	—	—	—	—	—	—

5. Величины γ_0 ионов хлористого водорода в различных органических растворителях

Растворитель ¹	Мольная доля неводного растворителя	E_0 цепи $Pt(H_2) HCl AgCl, Ag$	ε	$\lg \gamma_{\text{ионов}}$
Вода	0,000	0,2224	78,5	0,00
Этиловый спирт (10%) — вода	0,042	0,2144	72,8	0,067
Этиловый спирт (20%) — вода	0,089	0,2073	67,0	0,127
Этиловый спирт (72%) — вода	0,500	0,1518	37,1	0,597
Этиловый спирт (88,5%) — вода	0,750	0,1000	28,5	1,034
Этиловый спирт (93,5%) — вода	0,850	0,0720	26,7	1,270
Этиловый спирт (95,8%) — вода	0,900	0,530	25,8	1,457
Этиловый спирт (98%) — вода	0,950	0,0280	25,0	1,640
Метиловый спирт (20%) — вода	0,123	—	69,7	0,095
Метиловый спирт (30%) — вода	0,194	—	65,1	0,150
Метиловый спирт (40%) — вода	0,272	—	60,6	0,208
Метиловый спирт (50%) — вода	0,360	—	56,0	0,278
Метиловый спирт (60%) — вода	0,457	—	51,4	0,376
Метиловый спирт (70%) — вода	0,567	—	46,9	0,476
Метиловый спирт (80%) — вода	0,694	—	42,3	0,640
Метиловый спирт (90%) — вода	0,835	—	37,8	0,956
Диоксан (20%) — вода	0,049	0,2030	60,8	0,163
Диоксан (45%) — вода	0,135	0,1635	38,6	0,497
Диоксан (70%) — вода	0,313	0,0633	18,7	1,339

Продолжение прилож. 5

Растворитель ¹	Мольная доля неводного растворителя	E_0 цепи $Pt(H_2) HCl AgCl,$ Ag	ε	$\lg \gamma_{ионов}$
Диоксан (82%) — вода	0,482	—0,041	9,5	2,23
Глицерин (4,9%) — вода	0,010	0,2196	77,0	0,023
Глицерин (21,2%) — вода	0,050	0,2082	66,0	0,120
Изопропиловый спирт (10%) — вода . .	0,032	0,2136	71,4	0,074
Уксусная кислота (20%) — вода	0,070	0,2968	61,2	0,216
Уксусная кислота (30%) — вода	0,114	0,1809	52,6	0,350
Уксусная кислота (40%) — вода	0,141	0,1624	43,5	0,509
Уксусная кислота (50%) — вода	0,230	0,1394	35,0	0,701
Уксусная кислота (80%) — вода	0,310	0,1113	22,5	0,937
Уксусная кислота	1,000	—0,36	6,4	4,974
Метиловый спирт	—	—0,0101	31,5	1,97
Этиловый спирт	—	—0,0740	24,3	2,52
Изопропиловый спирт	—	—0,109	17,99	2,81
n-Бутиловый спирт	—	—0,132	17,4	3,00
Изобутиловый спирт ¹	—	—0,134	17,32	3,02
Изоамиловый спирт	—	—0,164	15,6	3,02
Бензиловый спирт	—	—0,163	10,6	3,24

¹ В таблице указаны вес. % неводного растворителя.

6. Значения $\lg \gamma_0$ ионов солей, полученных по различным независимым данным

Спирт	lg γ ₀ по E ₀ и E ₀ [*] цепей		lg γ ₀ по раствори- мости	lg γ ₀ среднее
	Me(Hg) _x MeΓ AgΓ, Ag	Na NaΓ Pt(Γ ₂)		
KBr				
Метиловый	1,84	—	1,84	1,84
Этиловый	3,10	—	3,17	3,14
	2,98	—	—	3,08
NaCl				
Метиловый	1,79	1,76	1,82	1,79
Этиловый	—	2,93	—	1,93
NaBr				
Метиловый	1,51	1,39	1,64	1,52
Этиловый	2,75	2,92	2,54	2,77
NaI				
Метиловый	1,01	1,39	0,93	—
Этиловый	2,25	2,43	1,43	—
Бутиловый	3,24	—	2,38	—

Продолжение прилож. 6

Спирт	lg γ_0 по E_0 и E_0^* цепей		lg γ_0 по раствори- мости	lg γ_0 среднее
	Me(Hg) _x MeГ AgГ, Ag	Na NaГ Pt(Г ₂)		

Csl

Метилловый	1,21	—	—	1,21

CH₃COOK

Этиловый	2,52	—	—	2,52

C₆H₅COOK

Этиловый	2,51	—	—	2,51

7. Величины lg γ_0 ионов минеральных кислот

Метод	lg γ_0					
	в воде	в мети- ловом спирте	в этило- вом спирте	в пропи- ловом спирте	в мура- винной кислоте	в уксус- ной кислоте
lg γ_0 ионов HCl						
По E_0 цепи Pt(H ₂) HCl AgCl, Ag	0	1,97	2,52	—	—	5,3
По E_0 цепи Pt(H ₂) HCl Hg ₂ Cl ₂ , Hg	0	2,25	2,53	3,08	4,0	5,34
По активности насыщенных растворов при равном давлении пара	0	2,19	2,50	3,03	3,96	4,97
lg γ_0 ионов H ₂ SO ₄						
По E_0 цепи Pt(H ₂) H ₂ SO ₄ Hg ₂ SO ₄ , Hg	0	1,85	2,27	—	—	4,97
lg γ_0 ионов HBr						
По E_0 Pt(H ₂) HBr, AgBr, Ag	0	1,85	—	—	—	—

8. Величины lg γ_0 ионов органических кислот

Кислота	lg γ_0 в метиловом спирте $\epsilon=31,5$	lg γ_0 в этиловом спирте $\epsilon=24,3$	lg γ_0 в смеси диоксана с водой $\epsilon=19,1$	lg γ_0 в ацетоне $\epsilon=19,1$
Соляная	1,97	2,52	1,32	3,04
Уксусная	1,86	2,68	1,25	3,54
Монохлоруксусная	1,96	—	1,44	3,27
Бензойная	1,61	2,02	0,92	2,27
Салициловая	1,31	1,40	0,67	1,91
2,4-Динитрофенол	1,75	—	0,00	1,07
2,6-Динитрофенол	1,11	—	0,06	1,05
2,5-Динитрофенол	1,10	1,16	—	—
Пикриновая	0,49	0,30	—	—

9. Наиболее вероятные значения химических теплот, энтропий и энергий гидратации отдельных ионов при бесконечном разбавлении и 25 °С *

Ион	$\Delta H_{г. и.}$ Дж/моль · 10 ⁻³ (ккал/моль)	$S_{в.}^{\circ}$, Дж/К · 10 ⁷ (э. е.) ($S_{H}^{\circ} = 0$)	$S_{газ.}^{\circ}$ Дж/К · 10 ⁷ (э. е.)	$-\Delta S_{г. и.}$ Дж/К · 10 ⁷ (э. е.)	$\Delta G_{г. и.}$ Дж/моль · 10 ³ (ккал/моль)
Ag ⁺	489,8 (117)	3 982 (17,7)	8 988 (39,95)	3 532 (15,9)	473 (113)
Al ³⁺	4710 (1125)	-16 852 (-74,9)	8 059 (35,82)	23 490 (104,4)	4580 (1094)
Ba ²⁺	1329 (320)	675 (3)	9 150 (40,67)	6 975 (31)	1297 (310)
Be ²⁺	2516 (601)	-12 375 (-55)	7 326 (32,56)	18 225 (81)	2415 (577)
Br ⁻	318 (76)	4 342 (19,3)	8 788 (39,06)	3 015 (13,4)	301 (72)
Ca ²⁺	1616 (386)	-2 970 (-13,2)	8 325 (37,00)	9 877 (43,9)	1561 (373)
Cd ²⁺	1838 (439)	-3285 (-14,6)	9 018 (40,08)	10 867 (48,3)	1779 (425)
Ce ³⁺	3600 (860)	-9 960 (-44)	9 965 (44,29)	18 450 (82)	3500 (836)
Ce ⁴⁺	6556 (1566)	— —	— —	— —	— —
Cl ⁻	351 (84)	2 970 (13,2)	8 244 (36,64)	3 847 (17,1)	330 (79)
Co ²⁺	2089 (499)	-6 007 (-26,7)	(42,73)	14 197 (63,1)	2009 (480)
Cr ²⁺	1884 (450)	— —	— —	— —	— —
Cs ⁺	280 (67)	7 132 (31,8)	9 614 (40,58)	540 (2,4)	276 (66)
Cu ⁺	611 (146)	2 115 (9,4)	8 633 (38,38)	5 085 (22,6)	581 (139)
Cu ²⁺	2131 (509)	-5 310 (-23,6)	9 436 (41,94)	13 320 (59,2)	2055 (491)
F ⁻	485 (116)	-517 (-2,3)	7 823 (34,78)	6 907 (30,7)	447 (107)
Fe ²⁺	1955 (467)	-6 097 (-27,1)	9 528 (42,36)	14 197 (63,1)	1875 (448)
Fe ³⁺	4421 (1056)	-15 772 (-70,1)	10 248 (45,55)	29 692 (105,3)	4291 (1025)
Ga ³⁺	4735 (1131)	-18 675 (-83)	8 691 (38,63)	25 875 (115)	4592 (1097)
Hg ²⁺	1812 (443)	-1 215 (-5,4)	9 382 (41,80)	9 202 (40,9)	1804 (431)
I ⁻	280 (67)	5 872 (26,1)	9 121 (40,54)	1 800 (8,0)	267 (64)
In ³⁺	4161 (994)	-13 950 (-62)	9 031 (40,14)	21 600 (96)	4040 (965)
K ⁺	339 (81)	5 512 (24,5)	8 331 (37,03)	1 395 (6,2)	330 (79)
La ³⁺	3332 (796)	-8 775 (-39)	9 159 (40,71)	16 425 (73)	3240 (774)
Li ⁺	531 (127)	765 (3,4)	7 148 (31,77)	4 950 (22,0)	506 (121)
Mg ²⁺	1955 (467)	-6 345 (-28,2)	7 989 (35,51)	12 915 (57,4)	1884 (450)
Mn ²⁺	1879 (449)	4 297 (-19,1)	9 337 (41,50)	12 217 (54,3)	1812 (433)
Na ⁺	422 (101)	3 240 (14,4)	7 953 (35,35)	3 285 (14,6)	406 (97)
Ni ²⁺	2139 (511)	-6 615 (-29,4)	9 562 (42,50)	14 760 (65,6)	2055 (491)
Pb ²⁺	1515 (362)	1 147 (5,1)	9 427 (41,90)	6 795 (30,2)	1477 (353)
Ra ²⁺	1297 (310)	2 925 (13)	9 486 (42,16)	5 175 (23)	1268 (303)
Rb ⁺	314 (75)	6 682 (29,7)	8 833 (39,26)	720 (3,2)	309 (74)
S ²⁻	1339 (320)	-1 440 (-6,4)	8 176 (36,34)	8 190 (36,4)	1293 (309)
Sc ³⁺	4010 (958)	-12 600 (-56)	8 403 (37,35)	19 575 (87)	3902 (932)
Se ²⁻	— —	0 0	8 779 (39,02)	7 425 (33)	— —

Продолжение прилож. 9

Ион	$-\Delta H_f, \text{ и. Дж/моль} \cdot 10^{-3}$ (ккал/моль)	$S_v^\circ \text{ Дж/К} \cdot 10^7$ (э. е.) ($S_H^\circ + = 0$)	$S_{\text{газ}}^\circ$ Дж/К $\cdot 10^7$ (э. е.)	$-\Delta S_f, \text{ и. Дж/К} \cdot 10^7$ (э. е.)	$\Delta G_f, \text{ и. Дж/моль} \cdot 10^3$ (ккал/моль)
Sn^{2+}	1586 (379)	-3 875 (-15,0)	9 054 (40,24)	11 002 (48,9)	1523 (364)
Sr^{2+}	1447 (353)	-1417 (-6,3)	8 849 (39,33)	8 842 (39,3)	1427 (341)
Tl^+	343 (82)	6 840 (30,4)	9 418 (41,86)	1 147 (5,1)	334 (80)
Tl^{3+}	4237 (1012)	-9 450 (-42)	9 418 (41,86)	17 550 (78)	4136 (988)
Y^{3+}	3671 (877)	-10 800 (-48)	8 860 (39,38)	18 225 (81)	3571 (853)
Zn^{2+}	2076 (496)	-5 726 (-25,45)	8 653 (38,46)	12 960 (57,6)	2005 (479)
AsO_4^{3-}	— —	7 785 (34,6)	15 165 (67,4)	21 510 (95,6)	— —
BH_4^-	— —	5 917 (26,3)	10 012 (44,5)	2 655 (11,8)	— —
BrO_3^-	— —	8 662 (38,5)	15 187 (67,5)	4 995 (22,2)	— —
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^-$	422 (101)	— —	— —	— —	— —
ClO_3^-	288 (69)	— —	— —	— —	— —
ClO_4^-	226 (54)	9 720 (43,2)	14 152 (62,9)	2 992 (13,3)	209 (50)
CN^-	334 (83)	4 950 (22)	9 990 (44,9)	5 175 (23)	318 (76)
CNO^-	389 (93)	— —	— —	— —	— —
CNS^-	309 (74)	8 100 (36)	— —	— —	— —
CO_3^{2-}	1390 (323)	-2 857 (-12,7)	13 207 (58,7)	14 692 (65,3)	1310 (313)
HCO_2^-	414,4 (99)	— —	— —	— —	— —
HCO_3^-	380,9 (91)	— —	— —	— —	— —
HS^-	342 (82)	— —	— —	— —	— —
IO_4^-	— —	11 880 (52,8)	15 795 (70,2)	2 475 (11,0)	— —
MnO_4^{2-}	247 (59)	10 215 (45,4)	14 512 (64,5)	2 857 (12,7)	230 (55)
MoO_4^{2-}	— —	3 150 (1)	15 705 (69,8)	11 025 (49)	— —
NH_4^+	326 (78)	6 068 (26,97)	10 012 (44,5)	2 497 (11,1)	314 (75)
NO_2^-	414 (98)	— —	— —	— —	— —
NO_3^-	309 (74)	7 875 (35,0)	13 117 (58,3)	3 802 (16,9)	288 (69)
OH^-	510 (122)	-567 (-2,52)	9 337 (41,5)	8 460 (37,6)	464 (111)
PO_4^{3-}	— —	-11 700 (-52)	14 287 (63,5)	24 525 (109)	— —
ReO_4^-	— —	12 262 (54,5)	15 795 (70,2)	2 092 (9,3)	— —
SO_3^{2-}	— —	-1 575 (-7)	14 287 (63,4)	14 400 (64)	— —
SO_4^{2-}	1109 (265)	922 (4,1)	14 175 (63,0)	11 700 (52,5)	1042 (249)
SeO_4^{2-}	— —	1 260 (5,7)	15 075 (67,48)	12 465 (55,4)	— —
H^+	1109 (265)	— —	— —	— —	— —
H_2O^+	460 (110)	— —	— —	— —	— —

* Таблицу любезно предоставили ее авторы — В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, А. Ф. Капустинский, К. П. Мищенко, Е. А. Подгорная, К. Б. Яцимирский.

На основании литературных данных авторы таблицы принимают наиболее вероятное значение энтропии протона в водном растворе $S_{\text{H}^+}^\circ = (-3,4 \text{ э. е.})$. Для перехода от относительных S_v° к «абсолютным» нужно к цифрам таблицы в случае катиона алгебраически прибавить z ($-3,4 \text{ э. е.}$), а в случае анионов вычесть z ($-3,4 \text{ э. е.}$) (z — валентность ионов). «Абсолютные» величины ΔS_f и можно вычислить по уравнению $\Delta S_{f, \text{ и}} = (S_v^\circ - S_{\text{газ}}^\circ + 6,35) \text{ э. е.}$. При вычислении $\Delta G_{f, \text{ и}}$ авторы таблицы пользовались величинами $\Delta S_{f, \text{ и}}$, приведенными в таблице, а не «абсолютными» величинами $\Delta S_{f, \text{ и}}$. Различия в значениях $\Delta G_{f, \text{ и}}$, подсчитанные, принимая $S_{\text{H}^+}^\circ = 0$ и $\Delta S_{\text{H}^+}^\circ = -3,4$, лежат в пределах погрешностей в определении $\Delta G_{f, \text{ и}}$.

10. Данные для $\lg \gamma_0$ ионов HCl в ряде спиртов

Растворитель	E_0	$\lg \gamma_{\text{ионов}}$	$\lg \gamma_{\text{осн.}}$	$\lg \gamma_{\text{эл.}}$	$K = c_M/K_T$
Вода	0,2230	0	0	0	0
Метиловый спирт	-0,0101	1,97	1,24	0,73	0,23
Этиловый спирт	-0,0740	2,52	1,54	0,98	0,59
Изопропиловый спирт	-0,109	2,81	1,38	1,43	0,120
n-Бутиловый спирт	-0,132	3,00	1,66	1,34	0,033
Изобутиловый спирт	-0,134	3,02	1,52	1,50	0,064
Изоамиловый спирт	-0,134	3,02	1,43	1,59	0,105
Бензиловый спирт	-0,163	3,24	0,85	2,39	0,64

11. Величина $\lg \gamma_0$ ионов в неводных растворителях с различными диэлектрическими проницаемостями

Вещество	$\lg \gamma_{\text{ионов}}$			
	в метиловом спирте $\epsilon = 31,5$	в этиловом спирте $\epsilon = 24,3$	в ацетоне $\epsilon = 19,1$	в смеси диоксана с водой $\epsilon = 19,1$
Хлористый водород	1,91	2,52	3,04	1,32
Хлорид серебра	1,41	—	2,23	0,82
Ацетат серебра	1,36	—	2,73	0,75
Хлорацетат серебра	1,46	—	2,46	0,94
Бензоат серебра	1,11	—	1,46	0,42
Салицилат серебра	0,81	—	1,10	0,17
2,4-Динитрофенолят серебра	0,25	—	0,26	-0,50
2,6-Динитрофенолят серебра	0,61	—	0,25	-0,44

12. Значения величин $pK_{\text{нест}} = -\lg K_{\text{нест}}$ продуктов присоединения кислот и фенолов с различными растворителями в бензоле при температуре около 6 °C

Вещество	$-\lg K_{\text{нест}} = -\lg \frac{[A][B]}{[AB]}$			$-\lg K_{\text{нест}} = -\lg \frac{[A][B]^2}{[AB_2]}$	
	с ацетоном	с ацетонитрилом	с нитробензолом	с метиловым спиртом	с бутиловым спиртом
Муравьиная кислота	—	2,01	—	3,29	3,45
Уксусная кислота	1,35	1,10	1,39	3,03	3,28
Моноклоруксусная кислота	1,52	1,49	0,74	3,21	3,57
Трихлоруксусная кислота	1,41	1,14	0,49	3,88	3,46
Бензойная кислота	2,35	1,56	1,13	—	2,68
Салициловая кислота	1,54	—	—	—	—
Пропионовая кислота	1,72	—	—	—	—
Фенол	—	1,66	0,80	—	—
o-Нитрофенол	0,93	0,54	—	—	—
n-Нитрофенол	1,37	—	—	—	—
2,4-Динитрофенол	0,186	-0,058	-0,284	—	—
Пикриновая кислота	0,64	—	—	—	—

13. Величины pK солей в ряде растворителей с уменьшающейся диэлектрической проницаемостью
е по данным Фуоса и Крауса

[illegible]

14. Константы ассоциации кислот в бензоле при температуре замерзания бензола

Кислота	$K_{\text{димер}} = \frac{m(2f-1)^2}{1-f}$	$pK_{\text{отн}}$
Муравьиная	0,0039	—
Уксусная	0,0025	0,30
Пропионовая	0,0070	—
Монохлоруксусная	0,0052	0,64
Трихлоруксусная	0,0510	0,20
Бензойная	0,01171	0,00
Салициловая	0,0050	0,70
Фенол	0,0160	—

15. Ассоциация некоторых веществ в бензоле

m моль на 1000 г бензола	Значения величин $f = MB_{\text{теор}}/MB_{\text{эксп}}$				
	ацетона	ацетонитрила	нитробензола	метилового эфира трихлоруксусной кислоты	толуидина
0,1	0,96	0,99	0,98	1,00	0,965
0,2	0,95	0,98	0,96	1,00	0,96
0,3	0,94	0,95	0,94	0,99	0,94
0,4	0,93	0,91	0,92	0,98	0,937
0,5	0,93	0,88	0,91	0,97	—
0,6	0,93	0,86	0,89	0,96	—
0,7	—	0,85	0,88	0,96	—
0,8	—	0,84	0,87	0,94	—

16. Вычисленные и измеренные значения α для растворов AgNO_3 в NH_4NO_3

Концентрация NH_4NO_3 , моль/л	$\alpha \text{ AgNO}_3$	
	вычисленная	измеренная
0,1	0,82	0,82
1,0	0,36	0,43
2,0	0,24	0,30
4,0	0,14	0,19
6,0	0,020	0,013
8,0	0,088	0,096
9,97	0,073	0,076

17. Потенциалы нулевого заряда при комнатной температуре

Электрод	Потенциалы нулевого заряда, отнесенные к нормальному водородному электроду, В	Состав раствора	Метод
Кадмий	-0,9	10^{-3} н. KCl	Измерение емкости
Таллий	-0,8	10^{-3} н. KCl	
Свинец	-0,65	10^{-3} н. KCl	
Таллий (насыщенная амальгама)	-0,65	1 н. H_2SO_4	Электрокапиллярная кривая
Цинк	-0,63	1 н. H_2SO_4	Измерение твердости
Галлий	-0,6	1 н. KCl + 0,1 н. HCl	Электрокапиллярная кривая
Ртуть	-0,21	Разбавленные растворы неактивных электролитов	Электрокапиллярная кривая
Графит	-0,07	0,05 н. NaCl	Измерение емкости тока заряжения
Серебро	-0,05	0,1 н. KNO_3	Измерение твердости
Уголь активированный	От 0,0 до + 0,2	1 н. Na_2SO_4 + 1 н. H_2SO_4	Адсорбционные измерения
Платина	0,11 0,27	1 н. Na_2SO_4 + 0,01 н. H_2SO_4	Краевые углы
Теллур	0,61		
Платина окисленная . .	от 0,4 до 1,0		

18. Сопоставление разности нулевых точек и вольта-потенциалов

Металлы	Вольта-потенциал, В	Разность потенциалов нулевых точек, В
Олово (жидкое) — свинец (жидкий)	-0,28	-0,24 ¹
Висмут (жидкий) — таллий (жидкий)	-0,36	-0,35 ¹
Олово (жидкое) — таллий (жидкий)	-0,46	-0,42 ¹
Ртуть — свинец (твердый)	-0,45	-0,46 ²
Ртуть — таллий (твердый)	-0,53	-0,60 ²
Ртуть — таллий (жидкий)	-0,3	-0,3—0,43

¹ Электрокапиллярный метод (Карпачев и Стромберг).² Измерение емкости двойного слоя (Борисова и Эршлер).³ Электрокапиллярный метод (Фрумкин и Городецкая).19. ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ¹

А — кислота.

А — работа, производимая системой.

а — активность вещества, отнесенная к единому стандартному состоянию.

а* — активность, отнесенная к состоянию вещества в бесконечно разбавленном растворе в том же растворителе.

¹ Приведены лишь наиболее часто встречающиеся обозначения.

- B — основание.
 c — концентрация.
 D — коэффициент диффузии.
 d — плотность раствора.
 E — электродвижущая сила элемента; энергия.
 E_g — криоскопическая постоянная.
 E_0 — нормальный потенциал.
 e — электродный потенциал.
 F — свободная энергия (изохорно-изотермический потенциал).
 f — фактор ассоциации; летучесть.
 f^* — фактор ассоциации в равновесном растворе.
 G — изобарный изотермический потенциал.
 g — теоретический осмотический коэффициент.
 H — энтальпия; напряженность электрического поля; теплота сольватации ионов; парциальная, мольная энтальпии.
 I — ионная сила.
 i — коэффициент Вант-Гоффа.
 J — потенциал ионизации.
 K — константа равновесия процесса.
 K_d — константа диссоциации продуктов присоединения на ионы.
 $K_{дис}$ — константа диссоциации электролита на ионы.
 K_A, K_B — константа диссоциации кислот и оснований соответственно.
 $K_{асс}, K_3$ — константа ассоциации ионов в ионные двойники и тройники.
 K_T — отношение констант, определяющее условия титрования.
 $K_{A_{осн}}$ — константа диссоциации катионной кислоты.
 $K_{и}$ — константа диссоциации растворителя на ионы.
 $K_{и(в)}$ — константа диссоциации растворителя в вакууме.
 K_B — константа диссоциации воды в вакууме.
 $K_{и}^*, K_B^*$ — произведение ионов растворителя и воды соответственно.
 $K_{и(в)}^*, K_{B(в)}^*$ — произведение ионов растворителя и ионов воды в вакууме соответственно.
 K_A, K_B — константа кислотности кислоты и основности основания соответственно.
 K_a, K_b — константа собственной кислотности кислоты и основности основания соответственно.
 K_{BM} и K_{BM} — константы основности и собственной основности молекул растворителя.
 $K_{B(M-H)}$ и $K_{B(M-H)}$ — константы основности и собственной основности ионов лиата растворителя.
 $K_{д(в)}$ — константа диссоциации электролита в вакууме.
 K_r — константа обмена протонов между ионами лиония в среде M .
 K_r — константы обмена протонов между ионами лиата в среде M .
 $K_{r(в)}$ — константа обмена протонов между ионами лиония в вакууме.
 $K_{r(в)}$ — константа обмена протонов между ионами лиата в вакууме.
 $K_{HA(M)}$ — рациональная константа диссоциации кислоты в среде M по Бренстеду.
 K_{AB} — рациональная константа кислотно-основного равновесия.
 $K_{обм}$ — константа ионного обмена.
 $\bar{L}$ — относительное парциальное мольное теплосодержание.
 L — мольная теплота растворения.
 l — электропроводность отдельного иона.
 l_0 — то же при бесконечном разбавлении.
 M — молярная концентрация.
 M — растворитель.
 MH^+ — ион лиония растворителя.
 $(M-H)^-$ — ион лиата растворителя.
 $Me = M$ — металл.

- M_B — молекулярный вес.
 m_1 — моляльность — концентрация в молях на 1000 г растворителя.
 N — молярная доля компонента в смеси.
 N' — молярная доля отдельных видов молекул в смеси.
 n — число молей компонента в смеси; число атомов или ионов в единице объема.
 n' — число молей отдельных видов молекул в смеси.
 n_k, n_a — число гидратации катионов и анионов.
 P — общее давление пара.
 p — парциальное давление пара.
 p_0 — давление пара чистого вещества.
 p_A — единая кислотность.
 p_H — показатель концентрации (активности) ионов водорода.
 p_K — показатель константы.
 pK_A, pK_B, pK_T — показатели констант кислоты, основания и незаряженных кислот соответственно.
 pK_w, pK_v — показатель константы произведения ионов среды и ионов воды соответственно.
 a — тепловой эффект.
 r — радиус иона.
 $r_{H_2} = -\lg p_{H_2}$ — функция, характеризующая восстановительные свойства системы.
 S — энтропия.
 s — растворимость.
 U — внутренняя энергия.
 $\bar{U}$ — парциальная молярная внутренняя энергия.
 u — подвижность ионов.
 u_0 — подвижность ионов при бесконечном разбавлении.
 V — объем системы.
 $\bar{V}$ — парциальный молярный объем системы.
 V^* — кажущийся объем.
 z — заряд иона (валентность иона).
 z_A, z_B — заряд кислоты и основания соответственно.
 α — в общем случае степень диссоциации или коэффициент электропроводности.
 α_e, α_i — работа выхода электронов и ионов соответственно.
 γ — коэффициент активности.
 γ^* — коэффициенты активности в неводных средах, отнесенные к состоянию ионов в бесконечно разбавленном неводном растворе в качестве стандартного состояния.
 γ_0 — единый нулевой коэффициент активности вещества при бесконечном разбавлении, отнесенный к состоянию вещества в бесконечно разбавленном водном растворе как к стандартному состоянию.
 γ'_0 — единый нулевой коэффициент активности вещества при бесконечном разбавлении, отнесенный к состоянию вещества в вакууме как к стандартному состоянию.
 γ_0^∞ — единый нулевой коэффициент активности вещества при бесконечном разбавлении, отнесенный к состоянию вещества в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью как к стандартному состоянию.
 ϵ — диэлектрическая проницаемость; потенциал двойного слоя.
 ϵ_F — эффективная диэлектрическая проницаемость.
 η — вязкость.
 η — дифференциальная молярная вязкость.
 η^* — кажущаяся вязкость.
 η_0 — вязкость чистого растворителя.
 θ — понижение температуры замерзания.
 λ — эквивалентная электропроводность.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивность в растворах, отклонения** 226—229
Активность
 водородных ионов 35
 метод 12, 20
 — применение к теории растворов 20, 21
 отличие от концентрации 15
 положительных ионов, зависимость от свойств отрицательных ионов 58
 понятие 13
 средняя катионов и анионов 25
 стандартизация 22
Анализ физико-химический, метрика 234—238
Аниониты 360
Ассоциация
 жидкостей 247
 ионов 104, 115, 124
 — влияние на силу кислот 342—343
 — в растворах 10
 — связь с кулоновским взаимодействием между ионами 114
 кислот 249
 молекул 112, 247—249
 степень 107, 115, 247
Ассоциативно-диссоциационные процессы 306
- Барицентрические координаты** 223
Белковые ошибки 413
Беннета и Митчелли уравнение 248
Берга и Петтерсона схема процесса диссоциации 299
Бернала и Фаулера уравнение 173
Боголюбова — Борна — Грина уравнение 85
Боголюбова метод и теория 84
Бойда, Шуберта и Адамсона уравнение 376
Большмана уравнение 72, 116
Борна
 теория 267
 уравнение 177
Бренстеда
 теория 265—273
 уравнение 265—268
Бьеррума
 теория 116—120
 уравнение 116
- Вальдена — Писаржевского правило** 90, 189
Ван-дер-Ваальса
 постоянная 220
 уравнение 220
Вант-Гоффа коэффициент (фактор) 51, 107
Вейстгеймера и Кирквуда уравнение 358
Викке — Эдгера уравнение 86, 211
Вина эффект 99—101
Вола, структура 147, 148
Водородная связь 111, 221
 роль в кислотно-основном процессе 293, 294
Водородный показатель (pH) 403
 погрешности измерения 404
 стандартизация 403—408
 шкала Зеренсена 404
- Вольта**
 гальванический элемент 378
 потенциал 383
 ряд 382
- Время релаксации** 93, 95
Высаливание 141
Выход реакции 229—238
- Габер — Борна цикл** 155
Габер электрод 421
Газ идеальный и реальный 14, 21, 22
Гальванический элемент 378
 Вольта 378
 Даниэля — Якоби 379
 концентрационный с переносом 380
 необратимый 378
 обратимый 378
Гаммета метод 412—417
Гельмгольца — Гиббса уравнение 46
Генри закон 30, 215
Гиббса уравнение 36
Гиббса — Дюгема — Маргулеса — Льюиса уравнение 15, 35, 38, 42, 225
Гидратация
 ближняя 137
 влияние на свойства неэлектролитов 204
 дальняя 137
 ионов гидроксония 195
 — оптические проявления 180
 — отрицательная 149, 151
 — энергия 164—170, 179
 число 142—144
Гильдебранда теория 218—220
Гильдебранда — Гуггенгейма уравнение 220
Гитторфа схема 139
Гоша теория 69
Грегора уравнение 376
Гронгелла — Ламера — Сандвела уравнение 84
- Давление пара, зависимость от температуры** 216
Двойной электрический слой 381
Дебая
 теория 20
 уравнение 71—79, 82—84
Дебая — Онзагера теория 92—99
Дебая — Фалькенгагена эффект 99—103
Дебая — Хюккеля
 теория 69—87
 уравнение 71—73, 83, 84, 87, 125
Действия масс закон
 применимость к водным и неводным растворам солей 302—304
 — к реальным растворам 17—20
 уравнение 318
Денисова и Рамсая уравнение 320
Диаграммы
 выход — состав 230, 231, 233
 состав — свойство, уравнение 246
 состояния вещества 216
 химические 222, 246
 электропроводности 136
Дипольный момент 121, 176
Диссоциация
 кислот 325—329
 — и оснований 307
 комплексная 107, 113
 оснований 296—300, 343—345

- Диссоциация**
 полиэлектролитов 360
 работа 313
 солей 317—321
 — слабых 317—319
 схемы 299—300
 электролитов 302 сл.
- Диссоциирующая сила растворителей, связь с диэлектрической проницаемостью 108
- Дифференциальные молярные величины 240, 242, 245
 свойства 238—247
- Диэлектрическая проницаемость 70
- Доля уравнение 425
- Дюгема — Маргулеса уравнение 53
- Жидкость**
 молекулы, распределение 144
 структура 144—153
 функция радиального распределения молекул 144, 219
- Зеренсена** шкала величины pH 404
- Измайлова** уравнение 376
- Изобарный потенциал
 идеальной газовой системы 13
 изменение при растворении твердой соли 154
- Изоконцентраты 225
- Изопестический метод 40
- Изотерма
 растворимости 237
 реакции 235, 237
- Изоэлектрическая точка стекла 438
- Ильковича уравнение 466
- Индикаторное титрование, точность 444
- Индикаторный метод определения констант равновесия 201
- Интеновые свойства 238—244
- Иониты как высокомолекулярные полиэлектролиты 359—377
 обмен на кислотных и основных формах 370—372
- Ионная**
 атмосфера 69—71, 74, 95
 сила 56, 57
- Ионного удара метод 196
- Ионное**
 облако, скорость движения 92
 произведение среды 450
- Ионные**
 двойники 257, 295
 — отличие от молекул 119
 молекулы 299
 пары 293
 — длинные 120
 — короткие 120
 — образование 114, 120
 тройники 120—123
- Ионный обмен
 влияние растворителей 366—370
 на кислотных и основных формах ионитов 370—377
 равновесие 360—362
 уравнение 362—365
- Ионы**
 асимметрия 93
 гидратация 149—153
 — энергия 164—170, 179
 гидроксония, образование 195
 лиата 298
 лиония 195, 298
 пересольватация 188
 подвижность 95, 138, 152
 — зависимость от концентрации 189, 95
 — истинная и кажущаяся 139
 — определение 89
 работа заряджения 77
- Ионы**
 радиусы кристаллографические 137
 — собственные 119
 — термодинамические 159
 расстояние наибольшего сближения 119, 208
 рефракция 182
 скорость движения 100
 сольватированные
 — энергия 164—170, 183
 числа гидратации 142—144
- Источник тока 378
- Каблукова — Нернста — Томсона** правило 108
- Капустинского** уравнение 159
- Капустинского и Яцимирского** метод 159—164
- Катафоретический эффект 92
- Катиониты 360
- Качественного своеобразия принцип 223
- Квазимолекулы 114
- Кирхгофа** формула 48
- Кислота(ы)** 291
 апротонные 289
 взаимодействие с дифференцирующими растворителями 250, 251
 — с нивелирующими растворителями 249
 димеризация 248, 249
 определение 301
 протонные 289
 сила, влияние растворителей 273—288, 329—343, 356—359, 448
 — относительная 273, 332—334
 современные представления о природе 265 сл.
- Кислотно-основное**
 взаимодействие 292—301
 титрование 440—466
- Кислотность**
 единая шкала 202, 410—421
 методы определения 403 сл.
 неводных растворов 407—410
 оценка методом Гаммета 412—417
 — — Конанта и Хелла 411—412
 — — Плесскова 417—418
 — при помощи коэффициентов активности 418—421
- Кислотоподобные вещества** 289—291
- Кистяковского** правило 248
- Клаузиуса — Клапейрона** уравнение 43, 216
- Кольрауша**
 закон 125
 уравнение 91, 124, 125
- Кольтофа** уравнение 311
- Комплексообразование 137
- Комплексы, проводящие ток 107
- Константа(ы)**
 ассоциации 115, 118
 — в дифференцирующих растворителях 128
 — в нивелирующих растворителях 128
 — определение на основании данных об электропроводности 123—126, 133—136
 — расчет 126, 129
 — уравнение 319—321
 — экспериментальные данные 128
 аутопротолиза 348—350
 двойного протолического равновесия 265
 димеризации кислот 249
 диссоциации 118, 280
 — вывод единого уравнения 313—317
 — зависимость от диэлектрической проницаемости 119
 — ионной пары 311
 — ионных тройников 133
 — истинная 310
 — кажущаяся 310
 — кислот 316
 — — в различных растворителях 276, 456
 — — зависимость от диэлектрической проницаемости 277
 — — обычная, связь с другими константами 308—310
 — кислотной формы ионита 361

Константа(ы)

- диссоциации
 - определение по электропроводности 123—126
 - оснований 287, 316, 343, 355
 - основной формы анионита и катиона 362
 - солей 316, 318
 - электролита сильного 24
 - ионизации 311
 - ионного обмена 363, 369, 373
 - кислотности 265
 - иона лиония 315
 - кислоты 315
 - собственной 197, 266
 - катионной кислоты 344
 - нестойкости 232, 307
 - обмена ионов стекла 426—428, 436
 - катионов 365—366
 - протона 199
 - образования ионных тройников 135
 - основности 266
 - равновесия 199
 - индикаторный метод определения 201
 - распределения 30
 - реакции ионного обмена 361
- Коэффициент(ы)
 - активности 9 сл., 13
 - абсолютные, 14
 - аддитивность 67, 68
 - в вакууме 29
 - в неводных растворах 62—67
 - в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью 29
 - вывод уравнения 76
 - единый 27
 - зависимость от валентного типа электролитов 56
 - — от диэлектрической проницаемости 63, 79
 - — от концентрации 54
 - — от свойств неводного растворителя 63
 - — от температуры 46—48
 - ионов 25, 26, 183, 186
 - кислот 194
 - органических кислот 203
 - «ионные» 34, 209
 - кислот 197—202
 - концентрационные 27, 62, 206, 209
 - — и собственный объем ионов 210—214
 - методы определения 9—35, 187
 - — из растворимости 65
 - — косвенные 29, 35—46
 - — криоскопический 42, 62
 - — на основании в. д. с. 33
 - — по влиянию на растворимость мало-растворимых солей 59—61
 - — — по давлению пара 30, 38
 - — — по поверхностным свойствам 32
 - — — по распределению 31
 - — — по в. д. с. 62
 - — — эбулиоскопический 45, 62
 - неэлектролитов 218
 - нулевые 27, 184—187, 203, 257—264
 - стандартизации 186
 - отдельных ионов 35, 57—59, 185
 - отнесенные к вакууму 196
 - применение для определения термодинамических функций 67, 68
 - протона 199, 202
 - разбавленных растворов 76
 - рациональный и практический 79
 - связь с осмотическими коэффициентами 50—54
 - соли 60
 - соотношение между γ_M , γ_m , γ_N 49
 - средние 25, 26, 34, 54, 79, 186, 199
 - стандартизация 21—29
 - физический смысл 14
 - численные расчеты 86
 - экспериментальные значения 54—59

Коэффициент(ы)

- активности
 - электролитов, стандартизация 24—26
 - диффузии ионов 140
 - распределения 16, 31, 373, 374
 - самодиффузии 146, 148
 - электропроводности 108
- Кривые
 - радиального распределения вещества в жидком состоянии 145
 - титрования 441
- Криоскопическая постоянная 44, 226
- Криоскопический метод 225, 226

Лапласа оператор 71

Липмана — Гельмгольца уравнение 388

Маделунга число 155

Маера теория 85

Метод кажущихся свойств 243

Метрика физико-химического анализа 234—238

Михаэлиса метод 411—412

Молекулярная статистика в применении к растворам электролитов 84—86

Мольная доля 23

Молярность 23

Молярность 23

Непрерывности принцип 222

Нернста теория 321

Никольского уравнение 423, 428

Обобщенный момент 193

Объем молизации 115

Онзагера уравнение 130

Осмотический коэффициент

- практический 52
- связь с коэффициентом Вант-Гоффа 52
- сильного электролита 87
- теоретический 51
- электростатическая интерпретация 87

Осмотическое давление 52

Основание(я) 291

- взаимодействие с растворителями 252
- определение 301
- сила 347—350
- влияние растворителей 273—288, 345—356, 449—450
- современные представления о природе 265 сл.

Оствальда закон разбавления 90, 112

Панченко и Горшкова уравнение 376

Парциальное мольное давление 240

Парциальные мольные величины 240, 242

Пересольватация ионов 188

Писаржевского — Валдема уравнение 150

Поверхностное натяжение

жидкого металла 388

зависимость от концентрации раствора 32

Полярография, применение неводных растворителей 466—468

Потенциал

возникновение 381—389

Вольта 383

гистерезис 434

контактный 383

нормальный 34

— полуэлемента 379

— электродов 399, 426—428

— элементов 397

нулевого заряда 381

полуволи 467

химический 13, 27, 51

шкала 398—400

Произведение растворимости 59, 464

Протон, сольватация 202
Пуассона уравнение 71

Роллера
теория 443
уравнение 443

Равновесие

ионного обмена 360—362
положение атомов, среднее время пребывания 146
протолитическое, двойное 265
Разбавления закон 90, 112
Рамазая и Шильдса уравнение 247
Растворимость
газов в присутствии и в отсутствие электролита 141
— и жидкостей 215
зависимость от диэлектрической проницаемости 193
— от радиусов ионов 192
идеальная 217, 220
мольная, закон постоянства 236
и обобщенные моменты 193
солей, зависимость от свойств растворителей 188—194
— малорастворимых 60, 189
— органических кислот 191
и способность к сольватации 192
твердых веществ 216, 217

Растворители

амфотерные 273, 275, 279
апротонные 273, 283, 284
взаимодействие с недиссоциированными молекулами 247—253
— с протоном 195
влияние на ионный обмен 369
— на оптические свойства молекул 253—256
— на свойства электролитов 400—402, 440—468
— на силу анионных кислот 356—359
— — катионных кислот 297
— — кислот и оснований 273—289
— на спектры 253—256
— на частоты OH- и OD-групп кислот и фенолов 256
— на частоты CO-группы карбоновых кислот 254—256
диссоциирующая сила 108
дифференцирующее действие 108—111, 287, 32
— — на силу кислот 273, 288, 292—301, 333, 334
— — — оснований 288, 292—301, 352—356
— — — солей 285
дифференцирующие 10, 109, 250, 274, 284—288, 336
инертные и поведение в них веществ 249
кислые 274, 279—282
классификация 221
неводные 440, 444—450, 462—468
нивелирующее действие 111, 335
нивелирующие 10, 109, 249, 274, 335
основные 274, 282, 283
протолитические 273
работа переноса моля вещества 64

Растворы

анализ 222—224
буферные 406, 441
идеальные 218
квазиизотектические 153
классификация ассоционно-диссоционных процессов 306
концентрация истинная и аналитическая 204, 205
неэлектролитов 215—220
оптические свойства 304, 305
отклонение от аддитивности 226—229
продукты взаимодействия 222—224, 292, 293, 305
регулярные 218
Рэля закон отклонения 220
Релаксационный эффект 93
Робинсона и Стокса уравнение 207

Сакаки Томихико уравнение 376

Самсонова уравнение 376

Саханова
теория 111—114
шкала растворителей 105

Свойства

интенсивные 238—244
экстенсивные 238—244
Связи уравнение 236, 245—247
Семенченко теория 114—116
Сингулярная точка 223
Система идеальная, работа 13
Соединения переменного состава 233, 234

Соли

классификация 110
сила, влияние растворителей 321—325
сильные 10, 110
слабые, 10, 110
средние 10, 110

Сольватация

влияние на изменение энергии ионов 204
— на концентрационные коэффициенты активности 206—210
вторичная 137, 150
ионов 137, 180
— как процесс комплексобразования 169
— энергия 164—170, 183
недиссоциированных молекул 215 сл.
первичная 137, 150
полная, граница 149
протона, энергия 195, 202
число 138—144
энергия, расчет 164—167

Соответствия принцип 222

Состав — свойство уравнение 245—247

Спектры поглощения ионов, влияние растворителя 180—182

Сродство протонное 160, 161, 196, 290, 411

Стандартизация, способы 26

Стандартное состояние

вещества в растворе 26

выбор 15

газов 21

единое 26

растворов 22, 26

Стокса коэффициент 89, 93

Сухотина уравнение 135

Тепловой эффект разбавления 46

Теплота

гидратации ионов 156—158, 162
— протона 195
— экспериментальные данные 158
испарения 216
образования протона 195
плавления 216
разбавления 48
растворения 159
сольватации 154, 196
сублимации 216

Титрование

индикаторное 444
кислот, оснований и амфотерных веществ 450—455
по методу осаждения 464—466
в неводных растворах, применение индикаторов 460—461
потенциометрическое 444
в различных растворителях, точность 455
Точки эквивалентные 388
Трещины 145

Углеводороды как кислоты и основания 290, 291

Фактор

емкости 238
интенсивности 238

- Фалькенгагена и Кельбга уравнение 86
 Фаянса уравнение 159
 Фика закон 93
 Фугитивность
 метод 12
 стандартизация 21—22
 Фуосса и Крауса
 теория 9
 уравнение 127
 Фуосса — Онзагера уравнение 130
- Цепь(и)
 без переноса 33, 379
 — — влияние растворителей на э. д. с. 392—396
 — — концентрационные 380
 с переносом 379
 — — влияние растворителей на э. д. с. 396—398
 правильно разомкнутая 386, 387
- Числа
 гидратации 142—144
 переноса 138
 сольватации 138—144
- Шидловского уравнение 127
 Шредера — Ле Шателье уравнение 217
- Эвнштейна уравнение 131
- Электрод(ы) 378
 водородный 379
 второго рода 379
 Габера 421
 каломельный 379
 кислая ошибка 431
 первого рода 379
 сравнения 379
 стеклянный 421—439
 — анионная функция 433—437
 — катионная функция 423—430
 — погрешности 423—437
 — потенциал 422, 423, 425, 437—439
 хлорсеребряный 379
- Электродвижущая сила 389—400
- Электролиты
 сила 307—313, 339—342
 сильные 69—103, 303
- Электропроводность растворов 89—92
 аномальная 104
 зависимость от диэлектрической проницаемости 104, 105
 — от концентрации 90, 97, 124
 — от напряженности поля 100, 102
 — от разбавления 90, 104
 корректированная 106
 неводных 105
 подсчет по уравнению Дебая — Онзагера 97
 связь с ассоциацией ионов 107
 эквивалентная 90
- Электрохимический ряд напряжения 382
- Энергия
 активации трансляционного движения 146
 гидратации ионов 158
 — расчет 172—179
 — экспериментальное определение 153—158
 дезориентации молекул воды 173
 диссоциации 156
 ионизации 156
 ионов, изменение при переходе из одной среды в другую 194—204
 — образование 159, 160
 кристаллической решетки 154—156, 159
 молекул, изменение при растворении 257 сл.
 поляризация 176
 потенциальная ионов, зависимость от расстояния 119
 присоединения молекул воды 173
 — электрона 156
 сольватации 171
 — ионов 164, 168—171, 314
 — молекул 257—262
 — протона 195
 — реальная 154
 — химическая 154
 — экспериментальное определение 153—158
 сублимации 155
- Энтальпия
 изменение при растворении твердой соли 154
 парциальная молярная 46, 47
- Энтропия ионов в кристаллической решетке 163
- Эффект утяжеления 191

Николай Аркадьевич Измайлов

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Редактор В. И. Щеголева
 Технический редактор Г. И. Косачева
 Художник Н. В. Носов
 Корректоры Г. Г. Зеликовская, М. А. Ивлева

Т-07843. Сдано в наб. 11/XII 1975. Подп. к печ. 8/IV 1976 г.
 Формат бумаги 70 × 100¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 39,65.
 Уч.-изд. л. 37,67. Тираж 11 000 экз. Изд. № 1015. Заказ 728. Цена 1 р. 65 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 13
 Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 196006, Ленинград, Московский пр., 91