

риваемого состояния (m, c, N) до некоторого состояния (m^*, c^*, N^*) . Когда концентрации V малы, как для весьма разбавленного раствора, для которого $\gamma_m^* = \gamma_N^* = \gamma_c^* = 1$, получим

$$\mu - \mu^* = RT \ln \frac{a}{a^*} = RT \ln \frac{\gamma_m m}{m^*} = RT \ln \frac{\gamma_N N}{N^*} = RT \ln \frac{\gamma_c c}{c^*}.$$

Стало быть,

$$\gamma_m \frac{m}{m^*} = \gamma_N \frac{N}{N^*} = \gamma_c \frac{c}{c^*}. \quad (10.65)$$

Из (10.64) заключаем, что когда $c \rightarrow 0$ (и поэтому $d \rightarrow 0$), $\frac{c^*}{m^*} = d_0$. Следовательно, по (10.65)

$$\gamma_c = \frac{md_0}{c} \gamma_m. \quad (10.66)$$

Аналогично из (10.63) заключаем, что

$$\left(\frac{m}{N}\right)_B = vm + \frac{1000}{M_A} \quad \text{и} \quad \left(\frac{N^*}{m^*}\right)_B = \frac{M_A}{1000}.$$

А так как по (10.65)

$$\left(\frac{\gamma_N}{\gamma_m}\right)_B = \left(\frac{m}{N}\right)_B \left(\frac{N^*}{m^*}\right)_B,$$

то

$$\gamma_N = \gamma_m (1 + 0,001vmM_A) = \frac{1}{N_A} \gamma_m. \quad (10.67)$$

Нетрудно убедиться, что те же соотношения (10.66) и (10.67) получаются и для коэффициентов активности растворителей. (Повторяя для растворителя приведенный вывод, нужно только учесть, что в этом случае $N_A^* \rightarrow 1$ и $m_A = m_A^* = 1000/M_A$.) Подставив в (10.66) и (10.67) выражения коэффициентов активности из (10.62), получаем, что как для растворенных веществ, так и для растворителей

$$a_c = d_0 a_m, \quad a_m = m_A a_N. \quad (10.68)$$

Мы видим, таким образом, что значения активности в сопоставляемых шкалах пропорциональны друг другу, причем коэффициенты пропорциональности не зависят от концентрации раствора. Полезно обратить внимание, что по (10.68) активность растворителя по шкале мольных долей совпадает с коэффициентом активности растворителя по шкале мольневесовых концентраций. По этой причине в таблицах нередко указывают для растворенных веществ γ (опуская индекс m), а для растворителей a (опуская индекс N).

10.7. Коэффициенты активности ионов

В некоторой мере условно можно химический потенциал растворенного вещества — сильного электролита — представить как сумму химических потенциалов ионов. А именно, если один моль электролита дает ν^+ молей катионов и ν^- молей анионов, то

$$\mu = \nu^+ \mu_+ + \nu^- \mu_-. \quad (10.69)$$

Если z_+ и z_- — заряды ионов, то по условию электронейтральности раствора

$$\nu^+ z_+ + \nu^- z_- = 0.$$

Применяя к химическим потенциалам ионов формулу (10.45'), мы вводим этим активности ионов a_+ и a_- . Здесь и далее будем применять шкалу моль-

новесовых концентраций m . Концентрации ионов равны

$$m_+ = \nu^+ m, \quad m_- = \nu^- m.$$

Коэффициенты активности ионов равны

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+}, \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}.$$

Химические потенциалы ионов суммируются по (10.69), а в выражение μ входят логарифмы активности и коэффициентов активностей; поэтому средний коэффициент активности определяем так:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}}, \quad (10.70)$$

где $\nu = \nu^+ + \nu^-$.

Из (10.69) и (10.45') следует, что активность a электролита связана с активностями ионов соотношением

$$a = a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-}, \quad (10.71)$$

а под средней активностью ионов нужно понимать величину

$$a_{\pm} = a^{\frac{1}{\nu}} = (a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (10.72)$$

Если сюда подставить $a_+ = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu^+ m$ и аналогичное выражение для a_- , то получается

$$a_{\pm} = Q \gamma_{\pm} m, \quad (10.73)$$

где

$$Q = [(\nu^+)^{\nu^+} (\nu^-)^{\nu^-}]^{\frac{1}{\nu}}. \quad (10.74)$$

Таким образом, средняя концентрация ионов согласно (10.73) выражается произведением концентрации электролита m на константу Q , характеризующую распад электролита на ионы:

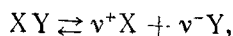
$$m_{\pm} = Q m. \quad (10.75)$$

Для электролитов с типом валентности 1—1, 2—2, 3—3, таких как NaCl, ZnSO₄ и т. п., в которых число катионов равно числу анионов и $\nu^+ = \nu^- = 1$, по формуле (10.74) получается $Q = 1$. Значения Q для электролитов других типов валентности указаны ниже:

Тип валентности	Примеры соединений	Значение Q
2—1 и 1—2	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄	4 ^{1/3}
3—1 и 1—3	LaCl ₃ , K ₃ [Fe(CN) ₆]	27 ^{1/4}
3—2 и 2—3	Al ₂ (SO ₄) ₃	108 ^{1/5}

10.8. Вычисление коэффициентов активности ионов по формулам теории электролитов

Для разбавленных растворов слабых электролитов, диссоциирующих полностью по схеме



константа равновесия по закону действующих масс определяется выражением

$$\frac{c_+^{\nu^+} c_-^{\nu^-}}{c_{XY}} = K_c = f(T). \quad (10.76)$$