

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:

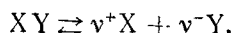
$$m_{\pm} = Q m. \quad (10.75)$$

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

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

Если сюда ввести степень диссоциации α (отношение числа распавшихся молекул к общему числу молекул электролита) и обозначить через c концентрацию электролита, то для $\nu^+ = \nu^- = 1$ получаем $c_+ = c_- = \alpha c$ и $c_{XY} = (1 - \alpha) c$, что преобразует (10.76) в закон разведения Оствальда

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{c} K_a \quad (10.77)$$

Но для растворов, которые по свойствам отступают от идеальных, в (10.76) концентрации нужно заменить активностями $a_+ = c_+ \gamma_+$ и т. д. Принимая во внимание уравнение (10.70), получаем следующее уточнение закона Оствальда:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma} = \frac{1}{c} K_a \quad (10.77')$$

Когда можно принять $\gamma_{XY} \approx 1$ и когда степень диссоциации найдена из измерений электропроводности $\Lambda \left(\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \right)$, где Λ° — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, то (10.77') может служить для вычисления коэффициента активности ионов. В достаточно разбавленных растворах слабых электролитов коэффициент активности ионов мало отличается от единицы. Так, например, тщательные измерения растворов уксусной кислоты в воде показали, что при возрастании c от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-2}$, т. е. в 1000 раз, константа K_a в (10.77') изменяется (для 25°C) не более чем на 2% и γ_{\pm} отклоняется от единицы (в сторону уменьшения) тоже не более чем на 2—3%.

При гетерогенном равновесии, когда имеется избыток твердой фазы электролита, концентрация насыщенного раствора является только функцией температуры и не зависит от состава раствора; она остается неизменной, если к раствору добавить какой-либо другой раствор, содержащий те же катионы X или анионы Y . Следовательно, согласно (10.76) в этом случае (для одно-одновалентных, двух-двухвалентных электролитов и вообще при $\nu^+ = \nu^- = 1$) произведение концентраций ионов будет постоянной величиной, характерной для данного электролита и данного растворителя и изменяющейся только при изменении температуры (или очень большом изменении давления):

$$c_{\text{кат}} c_{\text{ан}} = \text{const} = L \quad (10.78)$$

Поэтому, если в качестве исходного взят ненасыщенный раствор XY и в него добавляется другой раствор, содержащий (в том же растворителе) катионы X или же анионы Y , то раствор XY становится насыщенным, как только произведение концентрации ионов достигнет некоторой характерной величины L ; дальнейшее возрастание этого произведения устраняется выпадением осадка твердой фазы XY . Величина *произведения растворимости* L имеет для водных растворов разных электролитов весьма различные значения:

Электролит	L	Электролит	L
CaSO_4	$6,4 \cdot 10^{-5}$	BaSO_4	$1,0 \cdot 10^{-10}$
PbSO_4	$2,3 \cdot 10^{-8}$	AgCl	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO_3	$1,2 \cdot 10^{-8}$	AgBr	$4,0 \cdot 10^{-13}$

Как только в растворах электролита начинает сказываться отступление от свойств идеального раствора (а для сильных электролитов это наблюдается уже при весьма малых концентрациях порядка 0,01 и даже 0,001 моль/л), то выражение (10.78) становится неточным. Как и во всех подобных случаях, в формуле (10.78) концентрации нужно заменить активностями, это приводит к соотношению

$$c_{\text{кат}} c_{\text{ан}} = \frac{L}{\gamma_{\pm}^2} \quad (10.78')$$

По нему можно вычислить коэффициент активности ионов, если только имеются данные для надежного заключения о величине L при $\gamma = 1$. Для электролитов других типов валентности, например 2—1 или 3—2 и т. п., вместо (10.78'), как легко понять, получается

$$c_{\text{кат}}^{v^+} c_{\text{ан}}^{v^-} = \frac{L}{\gamma_{\pm}^{v^+ v^-}},$$

где $v = v^+ + v^-$. В приведенных формулах имеется в виду коэффициент активности в шкале мольнообъемных концентраций. Но для разбавленных растворов он весьма мало отличается от коэффициента активности шкалы мольневесовых концентраций. Мало отличается от них тот же коэффициент и для шкалы мольных долей (в случае водных растворов при m или $c < 1$ не более чем на 2%).

Для электролитов симметричной валентности (1—1, 2—2) при $\gamma_{\pm} \approx 1$ растворимость каждого сорта ионов в чистом растворителе $c_{\text{кат}} = c_{\text{ан}} = L_0^{1/2}$. Пусть к раствору добавлен другой хорошо растворяющийся электролит, имеющий тот же анион. Тогда концентрация анионов возрастет и превысит уменьшившуюся до c концентрацию катионов на x г-ион/л. Уменьшение концентрации катионов может произойти только вследствие выпадения осадка. Произведение растворимости останется прежним

$$c(c + x) = L_0.$$

Отсюда для растворимости катионов при избытке x анионов находим

$$c = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + L_0}.$$

Электролиты принято характеризовать *ионной силой* раствора Γ , которая определяется так:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (10.79)$$

Здесь c_i — концентрация каждого сорта ионов и z_i — заряд иона. По теории электролитов, развитой в 20-х годах Дебаем и Хюккелем, а также Гютенбергом (позже она была уточнена и расширена Дэйвисом, Гуггенгеймом и др.), ионная сила представляет собой основную величину, определяющую термодинамические свойства растворов электролитов. Работа, которую нужно затратить на перемещение грамм-иона из реального раствора электролита в идеализированную среду того же растворителя, но где отсутствует электрическое взаимодействие между ионами (в ω -фазу), по теории Дебая и Хюккеля выражается так:

$$\Delta\mu_{\text{эл}} = N = \frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon} \frac{\chi}{1 + a\chi}. \quad (10.80)$$

Здесь a — радиус иона, ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя и χ — параметр, играющий важную роль в теории электролитов. Работа (10.80) направлена на преодоление сил взаимодействия каждого из ионов с окружающими его противоположно заряженными ионами, создающими вокруг рассматриваемого иона «ионную атмосферу». Эффективный суммарный заряд этой ионной атмосферы (численно равный, по причине нейтральности раствора, тоже $z_i e$) можно считать распределенным по сфере, радиус которой на $1/\chi$ превышает радиус иона. Вследствие этого потенциальная энергия одного иона (точнее, работа извлечения его из раствора) равна

$$\Phi = \frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon} \frac{1}{a + \frac{1}{\chi}}.$$

Таким образом, обратная величина параметра χ представляет собой как бы «толщину» ионной атмосферы. По вычислениям Дебая и Хюккеля

$$\chi = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000 \epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\Gamma}. \quad (10.81)$$

Поскольку $\Delta\mu_{эл} = \mu^{ид} - \mu_i$, то, стало быть,

$$\mu = \mu^o + RT \ln N_i - \Delta\mu_{эл},$$

и, следовательно, коэффициент активности в шкале мольных долей

$$\ln(\gamma_i)_N = -\frac{\Delta\mu_{эл}}{RT} = -\frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon k T} \frac{\chi}{1 + a\chi}.$$

Эта формула определяет коэффициент активности и катионов, и анионов. Поэтому согласно (10.70)

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{v^+ z_+^2 + v^- z_-^2}{v^+ + v^-} \frac{e^2}{2\epsilon k T} \frac{\chi}{1 + a\chi}.$$

Вследствие условия электронейтральности

$$v^+ z_+ = v^- z_-, \quad v^- = v^+ \frac{z_+}{z_-},$$

Поэтому предыдущее выражение можно переписать так:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- e^2}{2\epsilon k T} \frac{\chi}{1 + a\chi}.$$

Подставляя сюда χ по (10.81) и переходя к десятичным логарифмам, приходим к формуле для вычисления коэффициента активности ионов в шкале мольных долей

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A z_+ z_- \sqrt{\Gamma}}{1 + B a \sqrt{\Gamma}}. \quad (10.82)$$

Здесь постоянные A и B , зависящие от T и ϵ , определяются, как ясно из приведенного вывода, соотношениями

$$A = \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \frac{e^3}{2,30 (k\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{\lambda}{\text{моль}} (\text{°K})^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$B = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1000 k}} = \frac{50,29 \cdot 10^8}{(\epsilon T)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{\lambda \cdot \text{см}^{-2}}{\text{моль}} \text{°K} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Полезно иметь в виду, что $\chi = B \sqrt{\Gamma}$.

Значения констант A и B для водных растворов одно-одновалентных электролитов для ряда температур приведены ниже:

$t, \text{°C}$	A	$B \cdot 10^{-6}$	$t, \text{°C}$	A	$B \cdot 10^{-6}$
0	0,492	0,325	75	0,570	0,341
25	0,515	0,329	100	0,609	0,349
50	0,537	0,335			

Поскольку $c_{кат} = v^+ c$ и $c_{ан} = v^- c$, то в (10.82)

$$z_+ z_- \sqrt{\Gamma} = z_+ z_- \sqrt{\frac{1}{2} (c_{кат} z_+^2 + c_{ан} z_-^2)} = z_+ z_- \sqrt{\frac{1}{2} (v^+ z_+^2 + v^- z_-^2)} \sqrt{c}.$$

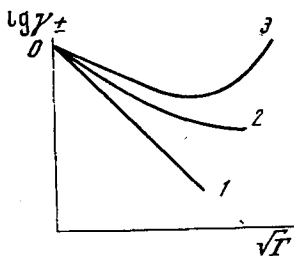


Рис. 42. Зависимость логарифма коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора
 1 — предельный закон; 2 — по уравнению (10.82); 3 — по уточненному уравнению (10.82) (схема)

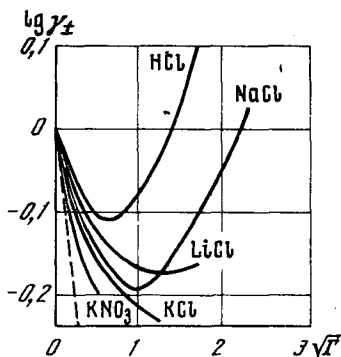


Рис. 43. Зависимость логарифма коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора для некоторых электролитов

Нетрудно видеть, что здесь коэффициент при \sqrt{c} для одно-одновалентного электролита получается равным единице; для типов валентности 2—2 и 3—3 он равен соответственно 8 и 27; а для электролитов 2—1 и 3—1 соответственно $2\sqrt{3}$ и $3\sqrt{6}$.

Формулу (10.82) иногда применяют в упрощенном виде, пренебрегая объемом ионов, т. е. полагая $a = 0$. Тогда знаменатель становится равным единице. Для коэффициента A принимают значение 0,5. В таком упрощенном виде (10.82) называют *предельным законом Дебая — Хюккеля*. Чаще принимают другое упрощение, предложенное Гюнтельбергом: $Ba \approx 1$. Это эквивалентно предположению, что для всех электролитов радиус ионов приблизительно одинаков и близок к 3 Å. Однако, чтобы достигнуть хорошего соглашения с экспериментальными данными при не слишком малых концентрациях, формулу (10.82), напротив, приходится усложнять, а именно добавлять в ее правой части положительный член $b\Gamma$, который эмпирически учитывает энергию поляризации растворителя в поле ионов. Коэффициент b подбирается по данным опыта.

На рис. 42 схематически представлены три типа зависимости логарифма среднего коэффициента активности ионов от корня квадратного из ионной силы: прямая 1 соответствует предельному закону; кривая 2 воспроизводит формулу (10.82) и кривая 3 — ту же формулу с дополнительным членом $+b\Gamma$. Рис. 43 показывает ход кривых, найденных экспериментально для некоторых электролитов. Эти кривые хорошо описываются формулой (10.82), но для большинства электролитов — с добавлением члена $+b\Gamma$. Так, для водных растворов NaCl при $a = 4,0 \text{ \AA}$ и $b = 0,055 \text{ л/моль}$ (при 25° С) получаются следующие результаты:

m	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
$\lg \gamma$ (выч.)	0,0154	0,0445	0,1085	0,1596	0,1660
$\lg \gamma$ (эксп.)	0,0155	0,0446	0,1072	0,1593	0,1671

Эта хорошая согласованность вычисленных и экспериментальных данных, к сожалению, резко нарушается при больших концентрациях ($m > 3,0$).

Нужно отметить также, что введенный в теорию электролитов радиус ионов a (одинаковый для катионов и анионов) представляет собой весьма условную величину, определяемую как предельное сближение центров ионов при их соударении. Величина a не имеет ничего общего с кристаллографическими (а также и внутримолекулярными) межионными расстояниями. Так, для

NaCl в кристаллической решетке сумма ионных радиусов $0,97 + 1,81 \approx 2,8$ Å, в молекуле NaCl это расстояние еще меньше; тогда как в формуле (10.82) нужно принять $a = 4,0$ Å.

Идя по пути эмпирического упрощения уравнения Дебая — Хюккеля, Гуггенгейм предложил, дополнив (10.82) линейным числом поляризации ($+ b \Gamma$), в то же время принять упомянутое выше упрощение Гюнтельберга: $Va \approx 1$. Дэйвис нашел, что число констант можно еще уменьшить, положив $b \approx 0,1z_+z_-$:

$$\lg(\gamma_{\pm})_N \approx \frac{Az_+z_- \sqrt{\Gamma}}{1 + \sqrt{\Gamma}} + 0,1z_+z_- \Gamma. \quad (10.83)$$

Эта формула Гуггенгейма — Дэвиса, конечно, уступает в точности уравнению (10.82), но зато она легко применима во всех случаях, когда совсем нет экспериментальных данных, совершенно необходимых для определения констант a и b . По-видимому, для довольно многих электролитов формула (10.83) при небольших концентрациях дает вполне удовлетворительные результаты. Расхождения γ_{\pm} рассчитанных и наблюдаемых величин (при концентрациях до $m = 0,1$) для таких электролитов, как NaCl, CaCl₂ и др., не превосходят 2—3%.

Сведения о современном состоянии учения о термодинамике растворов электролитов главным образом в области средних и больших концентраций, можно найти в монографии К. П. Мищенко и Г. М. Полторацкого «Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов» (Л., изд-во «Химия», 1968), а также в сборнике статей «Вопросы физической химии растворов электролитов» (Л., изд-во «Химия», 1968), изданном под редакцией Г. И. Микулина. В этих книгах приведен также обширный справочный материал по основным термодинамическим характеристикам растворов. Вопросы термодинамики растворов неэлектролитов освещены в книге: A. G. Williamson. An Introduction to Non-electrolyte Solutions. Edinburgh, Oliver and Boyd, 1967 (см. также примечание к стр. 260). (Прим. ред.)