ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

III. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА ЭНЕРГИЮ ИОНОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ

Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова

При переходе от бесконечно разбавленного раствора электролита к насыщенному энергия моля ионов в общем случае вначале уменьшается до некоторого минимального значения, а затем возрастает, нередко превышая значение энергии ионов в бесконечно разбавленном растворе. Мерой изменения энергии ионов с изменением концентрации служит коэффициент активности γ^* ($RT \ln \gamma^* = A$).

Общий вид кривой зависимости $\lg \gamma^* = f(\sqrt{\mu})$ (μ — ионная сила раствора) представлен на рис. 1 (например, кривая *1*). Уменьшение энергии ионов с увеличением концентрации электролита объясняет теория Дебая — Гюккеля, учитывающая электростатическое взаимодействие иона и ионной атмосферы [1]:

$$\lg \gamma^* = -A\sqrt{\mu} \quad \text{или} \quad \lg \gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}, \qquad (1)$$

a — среднее расстояние наибольшего сближения ионов, A и B — постоянные, численное значение которых дает теория Дебая и Гюккеля.

При наличии в растворе ионной ассоциации [1, 2] или неполной диссоциации электролита концентрация ионов уменьшается и становится равной αm (α — степень диссоциации). Это ведет к еще более резкому уменьшению энергии ионов, отнесенной к молю взятого электролита ($\alpha < 1$), по сравнению с раствором той же концентрации, но в случае отсутствия ионной ассоциации или неполной диссоциации ($\alpha = 1$):

$$\gamma^*_{\text{эксп}} = \gamma^*_i \alpha \quad \text{и} \quad \lg \gamma^*_{\text{эксп}} = \lg \gamma^*_i + \lg \alpha = -\frac{A\sqrt{\alpha\mu}}{1 + Ba\sqrt{\alpha\mu}} + \lg \alpha. \qquad (2)$$

Наличие минимума на кривой $\lg \gamma^* = f(\sqrt{\mu})$, который наблюдается для большинства растворов электролитов в воде [2], для растворов LiCl — в смесях метанола с водой [3], для растворов NaJ — в метаноле [4], этаноле и бутаноле [5], для растворов LiCl, NaCl, KCl, KBr и KJ — в формамиде [6], для растворов KJ — в жидкой SO_2 [7], для растворов NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J и NH_4NO_3 в жидком аммиаке [8], не объясняется и не предсказывается ни электростатическим взаимодействием иона с ионной атмосферой, ни ионной ассоциацией или неполной диссоциацией. Электролиты, для растворов которых наблюдается минимум, сравнительно хорошо растворимы в соответствующих растворителях.

Появление минимума на кривых $\lg \gamma^* = f(\mu)$ объясняется сольватацией ионов. При сольватации часть растворителя связывается в сольватной оболочке иона. В этом случае действительную концентрацию сольватированного электролита m' можно выразить следующим уравнением:

$$m' = \frac{(1000/M_1)\, m}{(1000/M_1) - nm} = \frac{m}{1 - (M_1 nm/1000)}, \qquad (3)$$

где m — моляльность, n — число сольватации электролита, M_1 — молекулярный вес растворителя. Так как $M_1 < 1000$, то $m' > m$. Можно показать, что явление сольватации ведет к увеличению $\lg\gamma^*$ и к появлению минимума на кривой $\lg\gamma^* = f(\sqrt{\mu})$. Экспериментально обычно определяют активность a. Коэффициент активности получают как частное деления активности на моляльность $\gamma^* = a/m$. Так как $m < m'$, то γ^* будет больше того коэффициента активности γ^*, который получился бы при учете действительной концентрации m' ($\gamma^{*'} = a/m'$).

В разбавленных растворах увеличение концентрации вследствие сольватации электролита незначительно. Поэтому увеличение коэффициента активности в результате сольватации перекрывается уменьшением коэффициента активности вследствие электростатического взаимодействия иона с ионной атмосферой и ионной ассоциацией (или неполной диссоциацией). Экспериментально полученные коэффициенты активности уменьшаются с ростом концентрации. При некоторой концентрации электролита действие причин, вызывающих увеличение коэффициента активности, становится равным действию причин, вызывающих его уменьшение. При этой концентрации электролита коэффициент активности приобретает минимальное значение. При дальнейшем росте концентрации увеличение коэффициента активности вследствие сольватации обгоняет уменьшение его вследствие взаимодействия иона с ионной атмосферой и ионной ассоциации (или неполной диссоциации). Экспериментально полученные коэффициенты активности в этой области концентраций увеличиваются с ростом концентрации электролита.

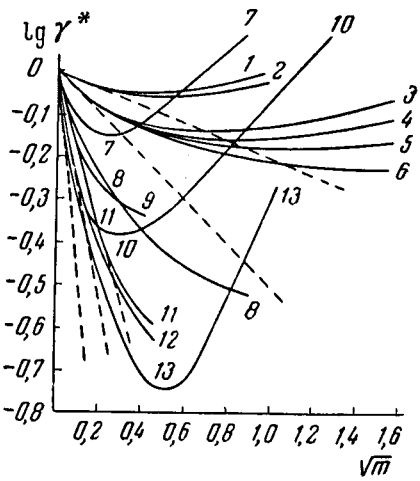


Рис. 1. Коэффициенты активности одно-одновалентных электролитов в неводных растворах (формамид: *1* — NaCl; *2* — KBr; вода: *3* — NaJ; *4* — NaBr; *5* — NaCl; *6* — KBr; метанол: *7* — NaJ; *8* — NaBr; *11* — NaCl; *9* — KBr; этанол: *12* — NaBr; *10* — NaJ; н-бутанол: *13* — NaJ; пунктирные прямые — предельный закон Дебая)

Сольватация должна привести к изменению концентрации вследствие связывания части растворителя в сольватную оболочку ионов и к изменению энергии присоединения молекулы растворителя к иону как при изменении состава сольвата, так и при неизменном его составе с увеличением действительной концентрации ионов.

Влияние сольватации должно сказываться тем сильнее, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя (при больших значениях D ионная ассоциация проявляется лишь при высоких концентрациях электролита), чем больше молекулярный вес растворителя (так как m' по уравнению (3) сильнее отличается от m при больших значениях M_1) и чем больше концентрация электролита. В случае мало растворимых электролитов концентрация насыщенного раствора часто еще не достигает тех значений, при которых влияние сольватации обгоняет эффект взаимодействия ионов с ионной атмосферой и влияние ионной ассоциации. Поэтому для растворов сравнительно мало растворимых электролитов не наблюдается появление минимума на кривых $\lg\gamma^* = f(\sqrt{\mu})$.

На рис. 1 приведены кривые $\lg\gamma^* = f(\sqrt{m})$ растворов некоторых одно-одновалентных солей в воде и в неводных растворителях. Из рис. 1 видно, что минимум на кривой $\lg\gamma^* = f(\sqrt{m})$ появляется для растворов хорошо растворимых солей. Чем меньше значение диэлектри-

ческой проницаемости растворителя, тем резче проявляется минимум. Это не противоречит теории Дебая и Гюккеля, согласно которой коэффициенты активности тем меньше, чем меньше значение D. Появление минимума в ряду вода — метанол — формамид находится в соответствии с тем рядом, который ожидается из сравнения молекулярных весов растворителей $M_{H_2O} < M_{CH_3OH} < M_{HCONH_2}$:

$$m_{мин} \text{ в } H_2O > m_{мин} \text{ в } CH_3OH > m_{мин} \text{ в } HCONH_2$$

для одного и того же электролита. Однако в ряду спиртов порядок минимумов — обратный ожидаемому: $m_{мин}$ в н-$C_4H_9OH > m_{мин}$ в $C_2H_5OH > m_{мин}$ в CH_3OH для растворов NaJ, хотя $M_{C_4H_9OH} > M_{C_2H_5OH} > M_{CH_3OH}$. Такое расположение минимумов в ряду спиртов, очевидно, объясняется тем, что и взаимодействие иона с ионной атмосферой и ионная ассоциация возрастают от метанола к бутанолу. Сдвиг минимума вызывается тем, что сумма влияний взаимодействия ионов с ионной атмосферой и ионной ассоциации обгоняет влияние сольватации. Вид кривой $\lg\gamma^* = f(\sqrt{m})$ определяется не только физическими, но и химическими свойствами как растворителя, так и растворенного вещества.

Робинсоном и Стоксом [9, 10] выведено уравнение, учитывающее изменение концентрации электролита вследствие сольватации:

$$\lg\gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1+Ba\sqrt{\mu}} - \frac{n}{\nu}\lg a_1 - \lg\left[1-\frac{M_1(n-\nu)m}{1000}\right], \qquad (4)$$

где a_1 — активность растворителя, ν — число ионов, на которые распадается электролит.

Применение уравнения (4) к водным растворам электролитов дало хорошее совпадение с экспериментальными данными в широком интервале концентраций, в отдельных случаях до 4—5 m. В разбавленных растворах уравнение (4) совпадает с уравнением (1), так как второй и третий члены уравнения (4) становятся ничтожно малыми, и ими можно пренебречь. В умеренно концентрированных растворах возрастает роль двух последних членов уравнения (4), особенно второго, который в первом приближении является линейной функцией от концентрации электролита. В этом смысле второй член уравнения (4) аналогичен эмпирическому члену уравнения Дебая — Гюккеля

$$\lg\gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1+Ba\sqrt{\mu}} + Cm. \qquad (5)$$

При дальнейшем росте концентрации электролита величина суммы второго и третьего членов в уравнении (4) становится равной по величине первому члену, а затем становится больше последнего. Эта сумма имеет знак, противоположный знаку первого члена, и коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (4), проходят через минимум, совпадая с экспериментальными данными. Параметр n Робинсон и Стокс подбирают эмпирически.

Следует отметить, что уравнение (4) имеет в своей основе уравнение Пуассона, как и уравнение (1). При выводе уравнений (4) и (1) не рассматривается вопрос о химической индивидуальности ионов электролита и молекул растворителя. Уравнение (4) учитывает явления сольватации односторонне — только как явление, приводящее к изменению действительной концентрации электролита, и не учитывает ни влияния электролита на структуру растворителя, ни возможности появления ионных ассоциатов, ни изменения энергии присоединения молекул растворителя к иону с ростом концентрации и т. д. Ввиду выше сказанного уравнение

(4) должно быть применимо для растворов хорошо растворимых электролитов в средах с большим значением диэлектрической проницаемости.

Мы применили уравнение (4) к растворам одно-одновалентных солей в формамиде по данным Е. Н. Васенко [6] ($D = 124{,}23$ при температуре замерзания формамида 2,55° С). При расчетах мы пользовались данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Электролит	n	a, Å	Электролит	n	a, Å
LiCl	5,1	6,60	KJ	4,4	4,15
NaCl	4,2	4,00	KNO_3	0	0,71
KCl	3,5	4,00	RbCl	2,5	4,50
KBr	3,8	4,16	CsCl	1,0	4,15

Значения a были получены из экспериментальных данных [11, 12], γ^* — экстраполяцией кривой $(-A\sqrt{m}/\lg\gamma^*) = f(B\sqrt{m})$ на нулевую концентрацию. Значения $\lg a_1$ приведены в работах [6, 11].

Результаты расчета γ^* солей в формамиде по уравнению (4) и сравнение рассчитанных и экспериментальных γ^* приведены в табл. 2. Уравнение (4) применимо для растворов LiCl, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbCl и CsCl в формамиде. Поведение растворов KNO_3 в формамиде хорошо описывается уравнением (1) при $a = 0{,}71$, т. е. $n = 0$. Числа сольватации n возрастают с ростом атомного веса и радиуса аниона в ряду KCl < KBr < KJ и уменьшаются с ростом атомного веса и радиуса катиона в ряду LiCl > NaCl > KCl > RbCl > CsCl.

Таким образом, уравнение (4) применимо для количественных расчетов γ^* растворов электролитов в средах с относительно небольшим молекулярным весом и большими значениями диэлектрической проницаемости.

Мы применили также уравнение (4) для расчетов γ^* в растворах одно-одновалентных солей в ряду спиртов: KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле [4] ($D = 31{,}57$); NaBr и NaJ в этаноле ($D = 24{,}30$) и NaJ в н-бутаноле [5] ($D = 17{,}4$). Из всех названных солей лишь NaJ имеет минимум на кривой $\lg\gamma^* = f\sqrt{m}$. NaJ хорошо растворим, а KBr, NaCl и NaBr сравнительно плохо растворимы в спиртах.

Для получения значений $\lg a_1$ мы воспользовались уравнением Дюгема — Гиббса, представленным в виде:

$$\lg a_1 = -\frac{M_1\nu}{2{,}3\cdot 1000}\left(m + \int_1^{\gamma^*} \frac{m}{\gamma^*}\, d\gamma^*\right), \qquad (6)$$

a_1 — активность растворителя.

Интеграл $\int_1^{\gamma^*} \frac{m}{\gamma^*}\, d\gamma^*$ решался графически.

В расчетах использовались два значения n, приведенные в табл. 2: n_1 — сумма чисел сольватации ионов из геометрических соображений; n_2 — сумма чисел сольватации ионов, полученных из данных по подвижности ионов и плотностей растворов [12]. При этом Кордиер [12] предполагает число сольватации иона J′ равным нулю во всех растворителях.

Значение параметра a мы принимали равным 5,4 Å из соображений, приведенных в предыдущей статье [5].

Для сравнения мы рассчитали γ^* по уравнению (1), которое принимает во внимание лишь взаимодействие ионов с ионной атмосферой.

Таблица 2

Коэффициент активности $\lg \gamma^{*}_{\text{эксп}}$ и $\lg \gamma^{*}_{\text{рассч}}$ одно-одновалентных солей в формамиде

m	LiCl		NaCl		KCl		KBr		KJ		RbCl		CsCl		KNO_3	
	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.
0,02	—0,026	—0,022	—0,029	—0,026	—0,029	—0,027	—0,033	—0,029	—0,032	—0,029	—0,032	—0,028	—0,035	—0,032	—0,040	0,039
0,05	—0,032	—0,029	—0,037	—0,040	—0,038	—0,041	—0,045	—0,042	—0,044	—0,041	—0,044	—0,040	—0,032	—0,047	—0,062	—0,064
0,1	—0,032	—0,031	—0,041	—0,044	—0,042	—0,046	—0,054	—0,052	—0,052	—0,050	—0,054	—0,051	—0,067	—0,069	—0,086	—0,086
0,2	—0,027	—0,030	—0,044	—0,049	—0,046	—0,053	—0,061	—0,060	—0,052	—0,056	—0,063	—0,064	—0,083	—0,081	—0,119	—0,120
0,3	—0,019	—0,020	—0,043	—0,047	—0,048	—0,056	—0,061	—0,061	—0,052	—0,055	—0,066	—0,067	—0,095	—0,093	—0,162	—0,161
0,4	—0,008	—0,007	—0,040	—0,048	—0,047	—0,054	—0,058	—0,059	—0,047	—0,051	—0,069	—0,068	—0,099	—0,103	—0,179	—0,178
0,5	0,004	0,005	—0,034	—0,037	—0,047	—0,051	—0,055	—0,056	—0,041	—0,044			—0,101	—0,111	—0,194	—0,197
0,6	0,017	0,013	—0,029	—0,030	—0,046	—0,046	—0,048	—0,052	—0,036	—0,037					—0,207	—0,207
0,7	0,030	0,035	—0,022	—0,022	—0,044	—0,042	—0,045	—0,046	—0,029	—0,029					—0,221	—0,220
0,8	0,044	0,044	—0,015	—0,012	—0,041	—0,037	—0,039	—0,040	—0,021	—0,020					—0,240	—0,240
0,9															—0,250	—0,249
1,0																

Таблица 3

Растворитель и соль	Метанол				Этанол		н-Бутанол
	KBr	NaCl	NaBr	NaJ	NaBr	NaJ	NaJ
n_1	14	14	14	14	12	12	12
n_2	2,2	3,7	3,2	2,7	3,3	2,53	—

Коэффициенты активности, полученные по уравнению (1), мы будем обозначать γ_1^*, а полученные по уравнению (4) при использовании n_1 — γ_2^* и при использовании n_2 — γ_3^*.

Результаты расчета приведены на рис. 2.

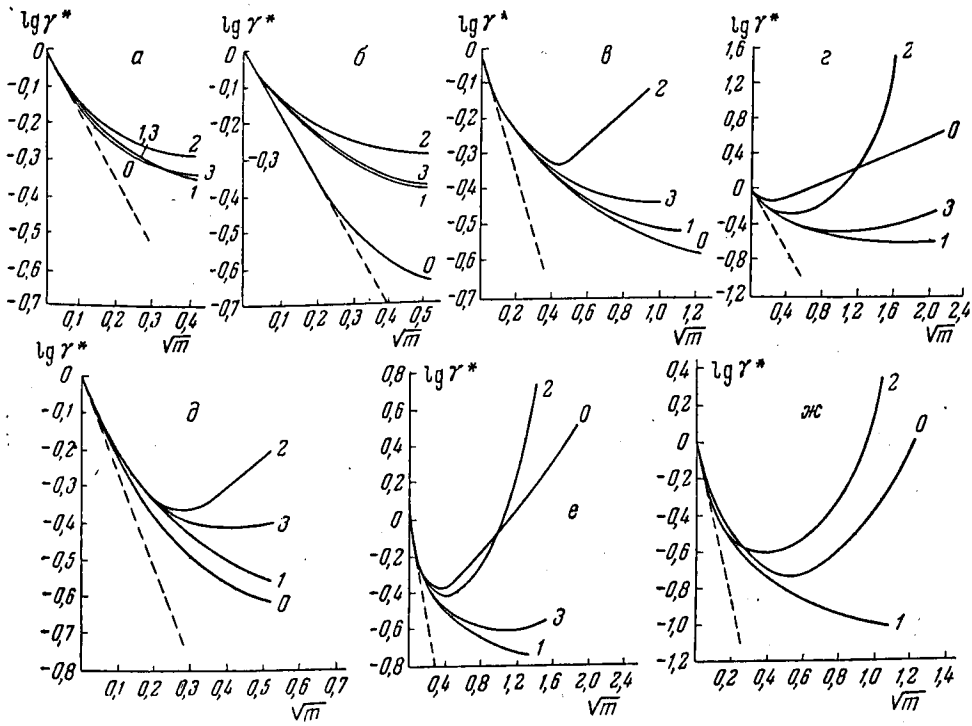


Рис. 2. Сравнение $\gamma^*_{эксп}$ γ_1^* γ_2^*, и γ^*_4 для растворов одно-одновалентных электролитов в ряду спиртов (сплошные кривые: *0* — экспериментальные значения; *1* — по уравнению (1); *2* — по уравнению (4) при использовании значений n_1; *3* — по уравнению (4) при использовании значений n_2. Растворы в метаноле *а* — KBr; *б* — NaCl; *в* — NaBr; *г* — NaJ; растворы в этаноле, *д* — NaBr; *е* — NaJ; растворы в н-бутаноле; *ж* — NaJ)

Для растворов KBr в метаноле $\gamma_2^* > \gamma^*_{эксп}$, а γ_1^* и γ_3^* примерно совпадают с $\gamma^*_{эксп}$. При этом m' незначительно отличается m вследствие сравнительно малой растворимости соли. Сольватация для KBr в метаноле, очевидно, поэтому не играет существенной роли.

Для растворов NaBr в метаноле при каждой концентрации $\gamma_2^* > \gamma_3^* > \gamma_1^* > \gamma^*_{эксп}$. При этом все рассчитанные коэффициенты активности значительно больше, чем $\gamma^*_{эксп}$. Это позволяет предположить, что в раство-

рах NaCl в метаноле существенную роль играет ассоциация ионов, так как диэлектрическая проницаемость метанола достаточно низка.

Для растворов NaBr в метаноле учет сольватации приводит к γ_2^* и γ_3^*, которые совпадают с $\gamma_{эксп}^*$ до $\sqrt{m} < 0{,}3$, а затем становятся большими, чем $\gamma_{эксп}^*$. При этом кривая $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ проходит через минимум при $\sqrt{m} = 0{,}45$, в то время как кривая $\lg \gamma_{эксп}^* = f(\sqrt{m})$ минимума не имеет. γ_1^* лучше совпадают с $\gamma_{эксп}^*$, однако в растворах, близких к насыщенным, $\gamma_1^* > \gamma_{эксп}^*$. При этом $\gamma_2^* > \gamma_1^*$. Очевидно, в разбавленных растворах NaBr в метаноле главную роль играет электростатическое взаимодействие ионов по Дебаю, а с ростом концентрации проявляются и ионная ассоциация, и сольватация, сочетаясь так, что в умеренно концентрированных растворах суммарное взаимодействие остается равным электростатическому. Лишь в растворах, близких к насыщенным, все увеличивающийся эффект ассоциации приводит к тому, что γ_1^* и γ_2^* становятся бо́льшими, чем $\gamma_{эксп}^*$. Это позволяет предположить, что для растворов NaBr в метаноле, кроме электростатического взаимодействия ионов и сольватации, следует учитывать и ионную ассоциацию, которая в довольно широком пределе концентраций компенсирует эффект сольватации. Если бы ионная ассоциация в растворах NaBr не имела места, то кривая $\lg \gamma_{эксп}^* = f(\sqrt{m})$ описывалась уравнением (4) во всем интервале концентраций, что не имеет места в действительности.

Еще в большей степени ассоциация проявляется в растворах NaBr в этаноле при $\sqrt{m} > 0{,}1$, где $\gamma_2^* > \gamma_3^* > \gamma_1^* > \gamma_{эксп}^*$. Это подтверждается тем, что кривая $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ и даже кривая $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ при очень малом значении $n_2 = 3{,}3$ проходят через минимум, тогда как кривая $\lg \gamma_{эксп}^* = f(\sqrt{m})$ минимума не имеет.

Для растворов NaJ во всех трех спиртах кривая $\lg \gamma^*_{эксп} = f(\sqrt{m})$ имеет минимум. Однако уравнение (4) при использовании как значений n_1, так и значений n_2 дает лишь качественное совпадение рассчитанных коэффициентов активности с экспериментальными. Не совпадает ни положение минимума, ни значение коэффициентов активности в точке минимума рассчитанных кривых $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ с экспериментальными. Для растворов хорошо растворимой соли NaJ в ряду спиртов недостаточно одновременного учета электростатического взаимодействия ионов и сольватации.

Произведенные расчеты показывают возможность применения уравнения (4), учитывающего одновременно электростатическое взаимодействие ионов по Дебаю и сольватацию ионов для расчета коэффициентов активности растворов электролитов в средах с высоким значением диэлектрической проницаемости (вода, формамид). Однако одновременный учет указанных взаимодействий для растворов электролитов в средах со средним и низким значениями диэлектрической проницаемости уже недостаточен, и в этих случаях уравнение (4) дает лишь качественное совпадение рассчитанных значений коэффициентов акивности с экспериментальными.

ВЫВОДЫ

1. Произведен расчет коэффициентов активности для растворов LiCl, NaCl, KCl, KBr, KJ, KNO_3, RbCl и CsCl в формамиде, KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле, NaBr и NaJ в этаноле и NaJ в н-бутаноле по уравнению, учитывающему одновременно электростатическое взаимодействие ионов и сольватацию. Рассчитанные значения коэффициентов активности сравнены с экспериментальными.

2. Одновременный учет электростатического взаимодействия ионов и сольватации дает количественное совпадение рассчитанных значений коэффициентов активности с экспериментальными в случае растворов электролитов в средах с высокими значениями диэлектрической проницаемости, но лишь качественно описывают поведение растворов электролитов в средах со средними и низкими значениями диэлектрической проницаемости.

Харьковский государственный
университет им А. М. Горького

Поступила
27. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, Техтеоретиздат, Л., 1934
2. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, М., 1952.
3. G. Akerlof, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2353, 1930.
4. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, 29, 1422, 1955.
5. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химит, 29, 1614, 1955.
6. Е. Н. Васенко, Журн. физ. химии, 21, 361, 1947; 22, 999, 1948; 23, 959, 1949
7. W. G. Eversole, T. F. Hart, G. H. Wagener, Journ. Phys. Chem., 47, 703, 1949.
8. H. W. Ritchey, H. Hunt, Journ Phys. Chem., 43, 407, 2939.
9. R. H. Stokes, R. A. Robinson, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1870, 1948.
10. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 593, 1949.
11. Е. Н. Васенко, Диссертация, Харьков, 19
12. M. Cordier, Journ. chim. phys., 43, 93, 1946.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

III. THE EFFECT OF SOLVATION ON THE ENERGY OF IONS ON CHANGE IN CONCENTRATION

N. A. Izmailov and *E. F. Ivanova* (*Kharkov*)

Summary

An examination has been made of the concentration dependency of the activity coefficients of univalent electrolytes in non-aqueous solutions, viz., LiCl, NaCl, KBr, KJ, CsCl and KNO_3 in formamide; KBr, NaCl, NaBr, and NaJ in methanol; NaBr and NaJ in ethanol and NaJ in n-butanol.

The general form of the relationship $\lg\gamma^* - f(\sqrt{\mu})$ is determined by the electrostatic ionic interaction and the ionic association (incomplete dissociation), lowering the values of the coefficients, and by the solvatation of the ions, raising them.

Calculation of the activity coefficients of the univalent salts in formamide, methanol, ethanol and n-butanol according to the Robinson-Stokes equation that accounts both for the Debye electrostatic ionic interaction and for the solvatation showed that this equation quantitatively describes the thermodynamic properties of the electrolytes in media with high dielectric constants (formamide, water) but only qualitatively in media with low constants (alcohols).