ОБ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

1. ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР

А. М. Сухотин

Теория электролитической диссоциации Аррениуса выдвинула вопрос об ассоциации ионов в число важнейших в учении о растворах. С тех пор развитие теории растворов электролитов было тесно связано с этой проблемой.

Работы В. Оствальда, А. Н. Саханова, И. А. Каблукова, П. И. Вальдена, Л. В. Писаржевского, В. Нернста, Кольрауша и других исследователей привели к представлениям о существовании в растворах равновесий между ионами и продуктами их ассоциации и о влиянии природы электролита и растворителя на диссоциацию.

Дальнейшая эволюция взглядов на процесс ассоциации ионов в значительной степени определялась быстрым развитием знаний в области строения молекул и структуры твердых и жидких тел.

История развития представлений об ионной ассоциации не будет излагаться в этой статье, так как она неоднократно затрагивалась в исторических работах по теории растворов [1—6].

Успех теории Дебая и Хюккеля показал, что в достаточно разбавленных водных растворах сильные электролиты диссоциируют полностью. Вопрос об ассоциации ионов в концентрированных водных растворах остается открытым. О возможности такой ассоциации говорят как последние теоретические расчеты Викке и Эйгена [7], так и экспериментальные данные по свойствам крепких растворов сильных кислот [8]. Однако оснований для утверждения о том, что ассоциация является общим свойством ионных водных растворов, пока нет*.

Иначе обстоит дело в случае растворов в растворителях с невысокой диэлектрической проницаемостью. Неполная диссоциация всех электролитов в таких растворах является давно установленным экспериментальным фактом. Этим объясняется, что развитие теории ионной ассоциации главным образом шло в направлении объяснения свойств неводных растворов. Ниже речь будет идти только о растворах с малой и средней диэлектрической проницаемостью.

Не вызывает сомнений, что в области достаточно малых концентраций в равновесии с ионами находятся только ионные пары. Первую количественную теорию образования ионных пар из свободных ионов предложил В. К. Семенченко [9, 10]. Он исходил из предположения, что ионную пару образуют два противоположно заряженных иона, сблизившихся на расстояние, меньшее некоторого критического расстояния r_0, отвечающего равенству потенциальной энергии электростатического взаимодействия ионов и средней кинетической энергии их относительного поступательного движения ($^3/_2 kT$):

$$\frac{\varepsilon^2 Z_1 Z_2}{D r_0} = \frac{3}{2} kT, \qquad (1)$$

где ε — заряд электрона; Z_1 и Z_2 — валентности ионов; D — диэлектрическая проницаемость; r_0 — критическое расстояние. Отсюда

$$r_0 = \frac{2\varepsilon^2 Z_1 Z_2}{3DkT}. \qquad (2)$$

Отношение числа ионных пар к общему числу ионов в растворе В. К. Семенченко находит как отношение суммы объемов сфер, описанных вокруг каждого иона и имеющих радиус r_0, к общему объему раствора. При таком способе расчета не учитывается влияние полей ионов на распределение ионных концентраций в растворе. Можно было бы возразить против справедливости уравнения (1) (см. ниже), против неучета теорией собственных размеров ионов и т. д. Однако общий подход к проблеме кажется рациональным. К сожалению, автор не пошел дальше первых набросков своей теории, считая

* Мы не говорим здесь об ассоциации, вызванной специфическим взаимодействием ионов, приводящим к образованию типичных комплексных соединений.

более совершенной ([10], стр. 261) появившуюся примерно в то же время теорию ассоциации ионов Бьеррума [11].

Бьеррум подошел к проблеме другим путем. Проанализировав выражение для вероятности нахождения противоположно заряженного иона в шаровом слое толщиной dr на расстоянии r от центрального иона, он убедился, что эта вероятность минимальна на некотором расстоянии $r_{мин}$:

$$r_{мин} = \frac{\varepsilon^2 Z_1 Z_2}{2DkT}. \qquad (3)$$

Установив это, Бьеррум предлагает [11]: «В виде опыта допустим, что ионные пары с межионным расстоянием, меньшим $r_{мин}$, являются ассоциированными, а все остальные представляют собой свободные ионы. При этом, конечно, не нужно забывать, что эта граница между свободными и ассоциированными ионами является весьма произвольной».

Опираясь на сделанное допущение, Бьеррум выводит следующее выражение для константы диссоциации ионных пар:

$$K^{-1} = \frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b), \qquad (4)$$

где K — константа диссоциации, N — число Авогадро, $Q(b)$ — интегральная функция от $b = \varepsilon^2/DakT$ (a — расстояние максимального сближения ионов). Численные значения $Q(b)$ были сведены в таблицу Бьеррумом [11] и Фуоссом и Краусом [12].

Приведенные выдержки из работы Бьеррума показывают, что автор совершенно ясно представлял себе произвольность основного допущения, положенного в основу теории. Действительно, появление минимума упомянутой вероятности связано с тем, что, хотя с удалением от центрального иона концентрация противоположных ионов падает, зато быстро возрастает поверхность сферы, ограничивающей шаровой слой, а следовательно, и объем слоя. Бьеррум учитывает только действие кулоновских сил. Поэтому кривая зависимости потенциальной энергии ионов от расстояния экстремумов не имеет.

В настоящее время теория Бьеррума распространена очень широко. Она излагается почти во всех монографиях и учебниках по теории растворов [10, 13—16] и очень часто используется для трактовки экспериментальных данных по электропроводности неводных растворов. Этим успехом она обязана главным образом работе Фуосса и Крауса [12], применивших ее для описания зависимости константы диссоциации нитрата тетраизоамиламмония в диоксано-водных смесях от диэлектрической проницаемости среды. Константы диссоциации авторы вычисляли из данных по электропроводности [17] (о методе расчета мы скажем ниже). Подставляя величины K в уравнение (4), они находили значения a (см. табл. 3). Оказалось, что при $a = 6{,}4$ Å уравнение (4) удовлетворительно передает зависимость K от D в широком интервале диэлектрических проницаемостей (от 2,38 до 38,0). Величина $a = 6{,}4$ Å кажется вполне правдоподобной для межионного расстояния в ионной паре. Этот факт заставляет признать, что теория Бьеррума в какой-то степени отражает объективную закономерность, управляющую процессом ассоциации ионов. Однако произвольность допущений, лежащих в основе этой теории, делает невозможным ее физический анализ, который привел бы к предсказанию границ приложимости теории и выяснил бы пути дальнейшего ее развития.

Единственная описанная в литературе попытка развить теорию Бьеррума, предпринятая Фуоссом [18], совершенно не затронув принципиальных основ теории, показала, что вывод Бьеррума не учитывает ряда факторов (влияния ионной атмосферы на взаимодействие двух ионов, наличия других экстремумов на кривой, выражающей зависимость вероятности от расстояния). Практически работа Фуосса не внесла ничего нового в теорию, так как никакого выражения взамен уравнения (4) вывести не удалось.

Поэтому казалось естественным попытаться найти другой путь построения теории ассоциации ионов в ионные пары, обратив особое внимание на уяснение физической сущности отправных положений.

ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ИОННЫХ ПАР

Выражение для константы диссоциации ионных пар можно было бы вывести, непосредственно используя известную из статистической физики общую формулу для констант равновесия химических процессов. Однако нам кажется более интересным применение статистического метода в его кинетическом варианте, а именно, теории активированного комплекса. Величины, характеризующие активированный комплекс, конечно, не войдут в выражение для констант диссоциации. Но такой путь позволит в процессе вывода основного уравнения получить теоретические выражения для

констант скоростей ассоциации ионов и диссоциации ионных пар, что может оказаться полезным в будущем при изучении кинетики этих процессов. Кроме того, уточнение представлений об активированном комплексе необходимо для предпринятой ниже попытки нахождения приближенного критерия полноты диссоциации электролитов в растворах.

Рассмотрим процесс диссоциации ионной пары AM на свободные ионы A^- и M^+:

$$AM \rightleftarrows AM^* \rightleftarrows A^- + M^+. \tag{5}$$

AM^* — активированный комплекс (ионы находятся на «критическом» расстоянии r_0^*, дальше которого они уже не удерживают друг друга. Скорость ассоциации $= k_{асс}\, c_{A^-}\, c_{M^+}$; скорость диссоциации $= k_{дисс}\, c_{AM}$. Здесь $k_{асс}$ и $k_{дисс}$ — константы скорости обоих процессов, c_{A^-}, c_{M^+} и c_{AM} — концентрации частиц.

Константа равновесия процесса диссоциации равна

$$K = \frac{c_{A^-}\, c_{M^+}}{c_{AM}} = \frac{k_{дисс}}{k_{асс}}. \tag{6}$$

В дальнейших выводах для удобства мы будем подразумевать, что концентрации выражены в количестве молекул на 1 $см^3$. Соответствующая константа диссоциации будет иметь ту же размерность и будет обозначаться K'. Очевидно, что K' связана с константой K, имеющей размерность *моль/л*, следующим образом:

$$K = K' \frac{10^3}{N}. \tag{7}$$

Константы скорости процессов ассоциации и диссоциации можно рассчитать при помощи теории абсолютных скоростей реакций [19].

Ассоциация ионов является бимолекулярной реакцией. Поэтому, согласно теории абсолютных скоростей реакций,

$$k_{асс} = \varkappa_{асс} \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_{A^-}\, F_{M^+}} e^{-E^0_{асс}/kT}, \tag{8}$$

где F^*, F_{A^-} и F_{M^+} — суммы состояний активированного комплекса и ионов A^- и M^+; $E^\circ_{асс}$ — энергия активации процесса ассоциации при 0°К, т. е. разность между нулевыми уровнями энергии активированного комплекса и ионов; $\varkappa_{асс}$ — трансмиссионный коэффициент; h постоянная Планка.

Сумма состояний F^* является произведением сумм состояний для каждой степени свободы каждого вида движения комплекса AM^*, за исключением множителя, отвечающего колебательному движению вдоль координаты распада комплекса. Поэтому для AM^* остаются три степени свободы поступательного движения и две — вращательного. Им соответствуют суммы состояний

$$F^*_{пост} = \frac{[2\pi (m_{A^-} + m_{M^+})\, kT]^{3/2}}{h^3} \text{ и } F^*_{вращ} = \frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2}.$$

Следовательно:

$$F^* = F^*_{пост}\, F^*_{вращ} = \frac{[2\pi (m_{A^-} + m_{M^+})\, kT]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2}.$$

Здесь m_{A^-} и m_{M^+} — массы ионов; I^* — момент инерции комплекса AM^*, равный

$$I^* = r_0^{*2} \frac{m_{A^-}\, m_{M^+}}{m_{A^-} + m_{M^+}}.$$

Ионы A^- и M^+ имеют только поступательные степени свободы *, поэтому

$$F_{A^-} = \frac{(2\pi m_{A^-} kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad F_{M^+} = \frac{(2\pi m_{M^+} kT)^{3/2}}{h^3}.$$

Подставляя найденные выражения в уравнение (8), получаем

$$k_{асс} = \varkappa_{асс} I^* (8\pi kT)^{1/2} M^{-3/2} e^{-E^0_{асс}/kT}, \tag{9}$$

$$M = \frac{m_{A^-} m_{M^+}}{m_{A^-} + m_{M^+}}$$

Константа скорости мономолекулярного процесса диссоциации равна

$$k_{дисс} = \varkappa_{дисс} \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_{АМ}} e^{-E^0_{дисс}/kT}, \tag{10}$$

где $E^0_{дисс}$ и $\varkappa_{дисс}$ — энергия активации и трансмиссионный коэффициент процесса диссоциации.

Выражение для F^* уже получено выше.

Ионная пара АМ имеет три поступательных, две вращательных и одну колебательную степень свободы. Выражение для $F^{АМ}_{пост}$ идентично найденному выше для $F^*_{пост}$. Для $F^{АМ}_{вращ}$ и $F^{АМ}_{колеб}$ имеем

$$F^{АМ}_{вращ} = \frac{8\pi^2 I_{АМ} kT}{h^2} \quad \text{и} \quad F^{АМ}_{колеб} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

Здесь $I_{АМ}$ и ν — момент инерции и частота колебаний ионной пары.

Подставим $F_{АМ} = F^{АМ}_{пост} F^{АМ}_{вращ} F^{АМ}_{колеб}$ в уравнение (10)

$$k_{дисс} = \varkappa_{дисс} \frac{kT}{h} \frac{I^*}{I_{АМ}} (1 - e^{-h\nu/kT}) e^{-E^0_{дисс}/kT}. \tag{11}$$

Зная $k_{асс}$ и $k_{дисс}$, легко найти константу диссоциации ионных пар:

$$K = \frac{10^3}{N} K' = \frac{10^3}{N} \frac{\varkappa_{дисс}}{\varkappa_{асс}} \left(\frac{MkT}{8\pi h^2}\right)^{1/2} \frac{(1 - e^{-h\nu/kT})}{r_0^2} \frac{e^{-E^0_{дисс}/kT}}{e^{-E^0_{асс}/kT}}. \tag{12}$$

При выводе этого уравнения вместо момента инерции $I_{АМ}$ подставлено его значение $I_{АМ} = r_0^2 M$, где r_0 — межионное расстояние в ионной паре АМ.

Отношение $\varkappa_{дисс}/\varkappa_{асс}$ равно единице, так как трансмиссионные коэффициенты находящихся в равновесии прямого и обратного процессов одинаковы.

Учитывая, что $E^0_{дисс} - E^0_{асс} = U^0_{дисс}$, где $U^0_{дисс}$ — энергия диссоциации ионной пары на ионы в бесконечно разбавленном растворе, можно переписать уравнение (12) в следующем виде

$$K = \frac{10^3}{N} \left(\frac{MkT}{8\pi h^2}\right)^{1/2} \frac{(1 - e^{-h\nu/kT})}{r_0^2} e^{-U^0_{дисс}/kT}. \tag{13}$$

Примем, что $h\nu \ll kT$. Это справедливо, когда r_0 не слишком мало. Тогда $(1 - e^{-h\nu/kT}) \approx \frac{h\nu}{kT}$ и уравнение (13) превращается в

$$K = \frac{10^3}{N} \left(\frac{M}{8\pi kT}\right)^{1/2} \frac{\nu}{r_0^2} e^{-U^0_{дисс}/kT}. \tag{14}$$

Теперь необходимо получить выражение для $U^0_{дисс}$.

* В случае, когда ионы A^- и M^+ имеют сложное строение, степеней свободы у них и у комплекса АМ* будет гораздо больше. Однако если при образовании АМ* и АМ внутреннее строение ионов существенно не изменится, то принятые при выводе упрощения останутся допустимыми.

Энергия диссоциации представляет собой работу, которую надо затратить для раздвигания ионов ионной пары в растворе на бесконечное расстояние. Эта работа тратится на преодоление сил кулоновского и поляризационного взаимодействия ионов. В нее входит также разность энергий сольватации ионов в свободном состоянии и в ионной паре. В растворах с низкой диэлектрической проницаемостью основной эффект безусловно принадлежит кулоновскому взаимодействию. В первом приближении будем считать его единственным. Тогда

$$U^0_{\text{дисс}} = \frac{\varepsilon_2}{Dr_0}. \tag{15}$$

Вычислим теперь частоту колебаний ионов в ионной паре (ν). Из теории колебаний известно, что она равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{f}{M}\right)^{1/2} \tag{16}$$

Здесь f — коэффициент упругой силы осциллятора АМ, равный $f = (d^2U/dr^2)_{r=r_0}$, где U—потенциальная энергия ионов. Для расчета f необходимо учитывать не только силы притяжения, но и силы отталкивания, возникающие при сближении ионов. Энергетический эффект, связанный с отталкиванием, можно оценить по известному методу, примененному Борном в теории ионных кристаллических решеток. Этот же метод с успехом применялся для учета отталкивания ионов в ионных парах в газовой фазе [20, 21]. Энергию U выразим так

$$U = -\frac{\varepsilon^2}{Dr} + \frac{B}{r^n}. \tag{17}$$

Первый член правой части этого уравнения выражает энергию притяжения ионов, второй — энергию отталкивания на малых расстояниях при взаимопроникновении их электронных оболочек. B и n — константы.

Из условия минимума потенциальной энергии при равновесии $(dU/dr)_{r=r_0} = 0$ находим B

$$B = \frac{\varepsilon^2 r_0^{n-1}}{nD}. \tag{18}$$

При помощи этого выражения и уравнения (17) найдем коэффициент f:

$$f = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{\varepsilon^2}{Dr_0^3}(n-1). \tag{19}$$

Теперь легко определить ν по уравнению (16)

$$\nu = \frac{\varepsilon}{2\pi}\left(\frac{n-1}{MDr_0^3}\right)^{1/2}. \tag{20}$$

Заменяя в (14) ν и $U^0_{\text{дисс}}$ их значениями по уравнениям (20) и (15), получим для константы диссоциации ионных пар окончательное выражение:

$$K = \frac{10^3\varepsilon}{N}\left(\frac{n-1}{3\pi^3 r_0^7 DkT}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon^2/r_0 DkT}. \tag{21}$$

Как известно, величина n для ионных кристаллов колеблется в пределах от 9 до 13. Учитывая приближенный характер уравнения (21), можно принять $n-1 \approx 10$.

Прежде чем переходить к экспериментальной проверке полученного уравнения, остановимся еще на одном принципиальном вопросе. В литературе высказывалось сомнение (А. И. Бродский [14], стр. 68) в допусти-

мости применения законов термодинамического равновесия к процессу ассоциации ионов. Термодинамическое равновесие предполагает дискретное изменение свойств при диссоциации. Такой дискретности нельзя было бы ожидать, если бы термические колебания ионов в ионной паре имели амплитуду, сравнимую с расстоянием r_0. Следовательно, чтобы ответить на поставленный вопрос, нужно оценить среднюю амплитуду тепловых колебаний ионов.

Среднее увеличение равновесного расстояния между двумя частицами $\bar{\delta}$, вызванное тепловыми колебаниями, по Я. И. Френкелю ([22] стр. 140), равно

$$\bar{\delta} = \frac{g}{f^2} kT, \tag{22}$$

где f — коэффициент квазиупругой силы; g — коэффициент силы «теплового давления». Величины f и g можно найти из следующих соотношений [22]:

$$f = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} \text{ и } g = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0}, \tag{23}$$

где U — потенциальная энергия системы.

Выражение для f мы уже вывели выше. Аналогичным путем определим g

$$g = \frac{\varepsilon^2}{2Dr_0^4}(n^2 + 3n - 4). \tag{24}$$

Следовательно

$$\bar{\delta} = \frac{r_0^2 DkT}{\varepsilon^2} \frac{(n^2 + 3n - 4)}{2(n-1)^2}. \tag{25}$$

Подставляя в это уравнение $T = 298°$, $n = 9$ и обычные значения ε и k, получим расчетную формулу

$$\bar{\delta} = 1{,}45 \cdot 10^{-3} r_0^2 D \quad (r_0 \text{ в Å}). \tag{26}$$

Значения $\bar{\delta}$ для некоторых значений r_0 и D приведены в табл. 1. Эти данные показывают, что вряд ли можно ожидать применимости развиваемой теории к растворам с высокой диэлектрической проницаемостью.

Таблица 1

Среднее увеличение равновесного межионного расстояния в ионной паре, вызванное тепловыми колебаниями ионов

r_0, Å	$\bar{\delta}$, Å		
	$D = 2$	$D = 10$	$D = 50$
4	0,046	0,23	1,16
10	0,29	1,45	7,25

Уравнение (25) можно использовать для нахождения приближенного критерия полноты диссоциации электролитов в растворах. Для этого нужно уточнить, что мы подразумеваем под активированным комплексом АМ*, т. е. дать определение критического расстояния r^*_0.

Критическим расстоянием будем считать такое, при котором энергия электростатического взаимодействия ионов равна тепловой энергии их колебаний относительно друг друга.

В упоминавшейся выше теории В. К. Семенченко принимается, что $\varepsilon^2/Dr_0^* = {}^3/_2 kT$, т. е. электростатическая энергия приравнивается взаимной поступательной энергии ионов. Такое поступательное движение можно разложить на три составляющие: две, направленные по окружностям, описанным вокруг центра иона-партнера, и одну — по линии, соединяющей ионы. Учитывать следует только последнюю составляющую, так как

только она приводит к изменению межионного расстояния. Эта составляющая отвечает колебательному движению ионов в ионной паре.

Согласно известной теории теплоемкости Эйнштейна, на одну степень свободы колебательного движения приходится энергия

$$\frac{h\nu}{kT}\,\frac{kT}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

Предположим, что между ионами действуют только кулоновские силы. Тогда

$$\frac{h\nu^*}{kT}\,\frac{kT}{e^{h\nu^*/kT}-1}=\frac{\varepsilon^2}{Dr_0^*}, \tag{27}$$

где D — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Частоты колебаний активированного комплекса должны быть весьма низки, поэтому $h\nu^* \ll kT$ и уравнение (27) превращается в

$$kT=\frac{\varepsilon^2}{Dr_0^*}, \tag{28}$$

откуда легко найти r_0^*:

$$r_0^*=\frac{\varepsilon^2}{DkT}. \tag{29}$$

Практически полная диссоциация должна наступать, когда удовлетворяется соотношение:

$$\bar{\delta} \geqslant {}^1/_2\,(r_0^* - r_0), \tag{30}$$

где под r_0 подразумевается межионное расстояние в ионной паре при 0°К. Выражая $\bar{\delta}$ по уравнению (25), r_0^* — по уравнению (29), получим уравнение для «критической диэлектрической проницаемости» растворителя, при которой наступает практически полная диссоциация 1—1-валентного электролита:

$$D_{\text{крит}}=\frac{\varepsilon^2}{4r_0kT}\,\frac{1}{b}\left(\sqrt{1+8b}-1\right), \tag{31}$$

где

$$b=\frac{(n^2+3n-4)}{2\,(n-1)^2}.$$

Таблица 2

«Критические» значения диэлектрической проницаемости, при которых наступает практически полная диссоциация электролитов

r_0, Å	3	3,9	5	10	15
$D_{\text{крит}}$	101	78	60,6	30,3	20,2

При $n = 10$ и $T = 298°$ К уравнению (31) отвечает расчетная формула:

$$D_{\text{крит}}=\frac{303}{r_0} \quad (r_0 \text{ в Å}). \tag{32}$$

Вычисленные при помощи этой формулы значения $D_{\text{крит}}$ для нескольких r_0 приведены в табл. 2.

Эти данные, по-видимому, не противоречат опытным сведениям о поведении электролитов в растворах.

Следует подчеркнуть, что уравнение (31) является грубо приближенным, так как точность определения $\bar{\delta}$ по исходному уравнению (22) падает с ростом величины $\bar{\delta}$.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

Для проверки уравнения (21) необходимы опытные данные по электропроводности какого-либо электролита в ряде растворителей, диэлектрическая проницаемость которых изменялась бы в широких пределах, охватывая область малых и средних значений D. Кроме того, нужно, чтобы свободная энергия сольватации ионов и ионных пар была приблизительно постоянна во всех этих растворителях. Это возможно только, если в качестве растворителей взять смеси полярной и неполярной жидкостей.

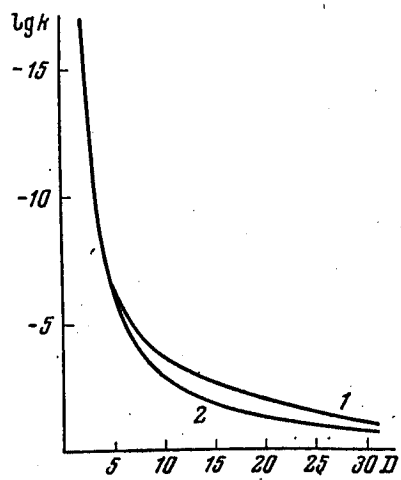
Таблица 3

Проверка применимости уравнения (21) для растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксана с водой

Вес. % H_2O	D	$-\lg K$ по [12]	K по [12]	a Å по [12]	r_0, Å по уравнению (21)
0,60	2,38	15,7	$2\cdot10^{-16}$	6,01	6,1
1,24	2,56	14,0	$1\cdot10^{-14}$	6,23	6,2
2,35	2,90	12,0	$1\cdot10^{-12}$	6,36	6,5
4,01	3,48	9,6	$2,5\cdot10^{-10}$	6,57	6,5
6,37	4,42	7,53	$3,0\cdot10^{-8}$	6,65	6,2
9,50	5,84	5,78	$1,65\cdot10^{-6}$	6,45	6,0
14,95	8,5	4,00	$1,00\cdot10^{-4}$	6,50	5,9
20,2	11,9	3,05	$9,00\cdot10^{-4}$	6,70	4,8
53,0	38,0	0,60	0,25	6,15	8,5

Имеется только одна работа, где такого рода система изучена достаточно подробно [17], в которой измерена электропроводность растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксана и воды. Из этих данных Фуосс и Краус рассчитали [12, 23] значения констант диссоциации, используя уравнение Онзагера для электропроводности, выражение для термодинамической константы диссоциации и оценивая коэффициенты активности ионов при помощи теории Дебая — Хюккеля. Для нахождения значений эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении для растворов с малой диэлектрической постоянной применялось известное правило Вальдена о постоянстве произведения электропроводности на вязкость.

Применяя теорию Дебая и Хюккеля для оценки коэффициентов активности, авторы безусловно вносили в вычисления большие ошибки. Поэтому следует считать найденные ими значения констант диссоциации верными только по порядку величин. Они приведены в четвертом столбце табл. 3.



Зависимость логарифма константы диссоциации ионных пар от диэлектрической проницаемости при r_0 = =7Å: *1*—по формуле Бьеррума [4]; *2*—по уравнению (21)

В табл. 3 приведены межионные расстояния в ионной паре, вычисленные Фуоссом и Краусом [12] по формуле Бьеррума [см. уравнение (4)] и найденные нами по уравнению (21).

При значениях D, меньших 11,9, расчет по формуле (21) дает примерно постоянные величины r_0, практически совпадающие с величинами a, рассчитанными по уравнению Бьеррума.

При D=38,0 вычисленное значение r_0 слишком велико. Трудно сказать, является ли это следствием несовершенства уравнения (21), или недостаточной точности определения константы диссоциации (именно в области больших K погрешности в определении константы начинают сильно сказываться на величинах r_0 и a). Проверка приложимости теории к растворам в растворителях с еще большей диэлектрической проницаемостью невозможна, так как не существует метода экспериментального нахождения констант диссоциации солей в таких системах.

Для наглядного сравнения уравнения (21) с формулой Бьеррума на рисунке изображена рассчитанная по этим уравнениям зависимость $\lg K$ от D для $r_0=7$Å.

Из рисунка видно, что в области малых диэлектрических проницаемостей оба уравнения приводят практически к идентичным результатам. При больших значениях D уравнение Бьеррума дает меньшие величины K, чем уравнение (21).

Нам кажется, что физическая ясность всех стадий вывода развитой выше теории ассоциации ионов в ионные пары является преимуществом нашего подхода и позволяет наметить пути для построения более совершенных вариантов этой теории. Менее приближенная оценка статистических сумм вращательного движения, учет точного вида зависимости K от ν, изменения энергии сольватации ионов при ассоциации, поляризационного взаимодействия ионов и других факторов, по-видимому, помогли бы сделать теорию более точной.

Большую часть этих усовершенствований можно было бы пытаться ввести сейчас. Однако это кажется нам преждевременным из-за отсутствия в настоящее время экспериментального критерия адекватности теории.

Надежный критерий такого рода появится, когда будет разработан метод экспериментального определения межионных расстояний в ионных парах. Кроме того, необходимо развитие более совершенных способов расчета констант диссоциации электролитов в неводных средах и накопление систематических опытных данных по электропроводности растворов электролитов в смешанных растворителях в широком диапазоне значений диэлектрической проницаемости.

Выражаю глубокую признательность К. П. Мищенко за внимание к этой работе и ценные советы, акад. А. Н. Фрумкину за критические замечания.

ВЫВОДЫ

Предложен новый путь теоретического вычисления констант диссоциации ионных пар в растворах с различной диэлектрической проницаемостью, основанный на использовании закона Кулона и статистического выражения для констант равновесия.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
25.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Блох, Пятая физико-химическая конференция, сообщения о научно-техн· работах в республике, вып. 27, 1930, стр. 6.
2. П. И. Вальден, Теория растворов в их исторической последовательности, НХТИ, 1921.
3. И. А. Каблуков, Современные теории растворов в связи с учением о химическом равновесии, Москва, 1891.
4. В. А. Кистяковский, Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии, КИЗ, АН, 1929.
5. В. Оствальд, История электрохимии, 1911.
6. А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916.
7. M. Eigen, E. Wicke, Journ. Phys. Chem., 58, 702, 1954.
8. O. Redliche, Monatsh. f. Chem., 86, 329, 1955.
9. В. К. Семенченко, Zs. phys. Chem., 112, 128, 1924 ЖРФ-ХО, ч. физ., 56, 541, 1925.
10. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, ОГИЗ, 1941.
11. N. Bjerrum, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Math-fys. Medd., 7, 3, 1926.
12. R. Fuoss, Ch. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 1019, 1933.
13. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951.
14. А. И. Бродский, Современная теория растворов, ОНТИ, 1934.
15. Г. Фальькенгаген, Электролиты, ОНТИ, 1935.
16. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов ИИЛ, М., 1952.
17. Ch. Kraus, R. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.

18. R. Fuoss, Chem. Rev., 17, 27, 1935.
19. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948.
20. E. S. Rittner, Journ. Chem. Phys., 19, 1030, 1951.
21. Honig, Mandel, Stitch, Townes, Phys. Rev., 96, 629, 1945.
22. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
23. R. Fuoss, Ch. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933.

ON IONIC DISSOCIATION IN SOLUTIONS

I. THE FORMATION OF ION AIRS

A. I. Sukhotin (Leningrad).

Summary

With the aid of Coulomb's law a statistical expression has been derived for the constant of association of ions into ionic pairs. The expression describes satisfactorily the dependence of the dissociation constant of tetraisoamyl ammonium nitrate on the dielectric constant in dioxane-water solutions found by Fuoss and Kraus [17]. The advantage of this theory over Bjerrum's well-known theory of ionic association [11] lies in the physical clearness of its basic principles and of the assumptions made in its derivation.