ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 1

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. Д. Лагунов

В большинстве работ по теории растворов при учете распределения ионов растворитель рассматривают как однородную среду, в которой, ориентируясь лишь друг относительно друга, располагаются ионы или сольваты ионов. Влияние структуры растворителя на распределение ионов обычно не учитывается.

Многочисленные исследования (см., например, [1, 2]) показывают, что ионы в растворах не слишком высоких концентраций не дают своего спектра рассеяния рентгеновских лучей, но лишь увеличивают интенсивность максимумов рассеяния воды, несущественно изменяя их расположение. Это явление можно объяснить, принимая, что ионы в водных растворах не могут занимать произвольные положения, но лишь замещают молекулы в квазирешетке воды, несколько видоизменяя ее.

В основу настоящей работы положены представления о строении жидкой воды и водных растворов сильных электролитов, развитые в основном Берналем и Фаулером [3], согласно которым молекулы воды в жидкой воде образуют лабильную пространственную решетку, преимущественно с тетраэдрической координацией молекул. В растворах галогенидов щелочных металлов, по этим представлениям, около каждого иона расположены четыре молекулы воды.

Энергия сольватации ионов

Прежде чем устанавливать зависимость энергии взаимодействия ионов с окружающими частицами от состава раствора, найдем, какие силы определяют энергию взаимодействия ионов с окружающими частицами в бесконечно разбавленном растворе, т. е. энергию сольватации ионов. При модельных расчетах энергию сольватации обычно сводят к энергии взаимодействия заряда иона с диполями соседних молекул растворителя, видоизмененными полем иона.

Расстояние между частицами зависит от величины и природы сил взаимодействия между ними. Теплота сольватации ионов по величине близка к энергии кристаллической решетки растворяемой соли, обе имеют сходный вид зависимости от радиусов ионов; следовательно, силы взаимодействия ионов со средой и силы взаимодействия между ионами в кристалле — величины одного порядка. В дальнейшем за радиусы ионов будут приняты кристаллографические радиусы ионов по Гольдшмидту, за радиус молекулы воды — радиус в кристаллической решетке льда (1,38 Å).

Как известно, дипольный момент молекулы воды представляет собой векторную сумму двух диполей, моменты которых равны $1{,}51 \cdot 10^{-18}$ электростатических единиц, угол между ними 105°. Эти параметры мало изменяются даже при замене одного из атомов водорода на другие атомы и радикалы, что дает право считать их неизменными в поле иона.

Протоны, вызывающие эти диполи, расположены на расстоянии 0,97—0,98 Å от ядра кислорода. Если бы атомы водорода были связаны с атомом кислорода чисто ковалентной связью, вероятности нахождения пары электронов связи на орбитах атома водорода и атома кислорода были бы равны. Дипольный момент каждой группы O—H был бы равен нулю. Если бы эта связь была чисто ионная и электронная оболочка ионов кислорода не была деформирована полем протона, оба электрона связи находились бы на орбитах иона кислорода. Дипольный момент каждой группы OH был бы равен произведению расстояния от протона до ядра кислорода на заряд электрона.

Наблюдаемый дипольный момент можно представить как произведение величины дипольного момента, который можно было бы ожидать при чисто ионной связи (4,66 эл. ст. ед.) на вероятность такого состояния, когда оба валентных электрона находятся у атома кислорода. Назовем эту величину вероятностью существования диполя или, по Полингу, долей ионной связи.

Определяемая таким образом вероятность существования каждой из двух составляющих дипольного момента молекулы воды d равна 0,323.

Длина диполя равна расстоянию между протоном и ядром кислорода, т. е. 0,97 Å. Пренебрегать такой величиной по сравнению с межмолекулярными расстояниями и пользоваться соответственно упрощенными расчетами нельзя.

Применяя обычные уравнения электростатики, можем выразить зависимость энергии взаимодействия заряда иона с зарядами, образующими диполь молекулы воды, уравнением

$$E^{\mathrm{I}} = \pm e^2 d\left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} - \frac{2}{r_1}\right), \qquad (1)$$

где e — заряд электрона, r_2 и r_3 — расстояние от иона до протонов, r_1 — до центра молекулы воды. Вероятность существования этих зарядов d равна вероятности существования диполя. Положительное значение выражения соответствует взаимодействию молекул воды с катионами, отрицательное — с анионами.

Расстояние от иона до протонов зависит от ориентации молекул воды. Последняя в кристаллической решетке льда и жидкой воды определяется водородными связями. Так, в кристаллической решетке льда соседние молекулы воды расположены друг относительно друга, как вершины тетраэдра относительно центра. Области максимальной вероятности нахождения протонов расположены на расстоянии 0,97 Å от центров молекул вблизи прямой, соединяющей эти центры. Таким образом строение отдельной молекулы воды в кристалле льда подобно тетраэдру, в вершинах которого на расстоянии 0,97 Å от центра с вероятностью, равной половине, расположены четыре протона (модель Полинга).

Подобная, хотя и гораздо менее четкая, ориентация молекул сохраняется в жидкой воде. Ион, замещая молекулу воды, мало изменяет расположение ее непосредственных соседей, однако равновероятное распределение протонов по всем четырем направлениям в соседних с ионом молекулах воды, несомненно, нарушится. Так, в наиболее близкой к аниону области максимальной вероятности нахождения протона эта вероятность окажется близкой к единице, вблизи же катиона — к нулю.

Среднее число протонов в молекулах воды обычно равно двум, поэтому в трех дальних, равноудаленных от аниона областях максимальной вероятности нахождения протонов следовало бы ожидать наличия в среднем одного протона, в молекулах, соседних с катионом,— двух. Однако в поле иона водородные связи могут поляризоваться, это ведет к изменению среднего числа протонов в соседних с ионом молекулах воды.

Чтобы детальнее познакомиться с этим явлением, рассмотрим поляризацию сплошной изотропной массы льда в однородном поле плоского конденсатора.

Число водородных связей в некотором объеме диэлектрика равно удвоенному числу молекул воды. Изменение направления связей, т. е. изменение ориентации молекул под воздействием поля, не характерно для кристаллических веществ и его влиянием на диэлектрические свойства этих веществ можно пренебречь. Безынерционную поляризуемость электронных оболочек молекул воды можно рассчитать из рефрактометрических данных. Поскольку она оказывается во много десятков раз меньше поляризуемости водородных связей, приближенно можно принять, что диэлектрическая постоянная льда целиком определяется поляризуемостью водородных связей.

Выделим какую-либо одну из связей. При переносе протона от первой молекулы воды ко второй в присутствии поля энергия системы изменится прежде всего на величину работы переноса протона и связанных с ним электронов из первого состояния во второе; следовательно, при наложении поля равновероятное распределение протонов по концам связи нарушится. Это явление поляризации водородных связей и определяет аномально высокую диэлектрическую постоянную веществ, образующих водородные связи.

Если напряженность поля не слишком велика, поляризация связи пропорциональна составляющей напряженности электрического поля в направлении связи. Если молекула воды находится вдали от границ раздела, где поле однородно, при такой поляризации связей среднее число протонов в молекуле воды, независимо от ее ориентации, остается равным двум; работы против сил, препятствующих диссоциации молекул воды на ионы, не производится, и единственными силами, препятствующими перераспределению протонов, оказываются статистические силы теплового колебания протона вдоль связи.

Рассмотрим это явление количественно. Представим полную энергию системы $\mathcal{E}$ как сумму энергии взаимодействия частиц с внешним полем $\mathcal{E}_a$ и энергии $\mathcal{E}_b$ межмолекулярного взаимодействия. Чтобы определить, как при поляризации связи изменится часть энергии системы, обусловленная межмолекулярным взаимодействием, выделим две связи, лежащие на одной прямой у противоположных граней диэлектрика, и цепочку связей, по которым избыточный протон может быть передан от одной грани к другой (усредняя, не учитываем ветвления цепи). Очевидно, что ввиду ветвления цепи каждую связь можно рассматривать как общее звено бесконечного множества цепей и колебания протонов на каждой связи — как независимые от колебаний на соседних связях рассматриваемой цепи.

Если внешнее поле отсутствует, вероятность нахождения протона на концах связи одинакова; следовательно, при переносе протона из одного положения в другое не происходит изменения части энергии системы, обусловленной межмолекулярным взаимодействием. При поляризации диэлектрика в однородном поле изменение внутреннего поля по одну сторону молекулы компенсируется таким же изменением по другую сторону. Заметного изменения части энергии системы, обусловленной взаимодействием молекул цепи с остальными молекулами диэлектрика, наблюдаться не будет.

Если бы рассматриваемая цепь молекул была замкнута, то при одинаковом смещении равновесного распределения протонов на всех связях все молекулы цепи остались бы электронейтральны. Рассматриваемая цепь разомкнута, при изменении распределения протонов на связях такой цепи происходит диссоциация молекул воды. При смещении распределения протонов на всех связях цепи из неполяризованного состояния в одно из крайних изменение части энергии системы, обусловленной межмолекулярным взаимодействием, равно половине теплоты диссоциации двух молекул воды на два иона. Поскольку связи равноценны и их колебания независимы, это изменение энергии поровну распределится на все связи цепи и может быть выражено уравнением

$$\Delta\mathcal{E}_b = \frac{b}{2n} = \frac{ba\cos\varphi}{2h}, \qquad (2)$$

где b — изменение энергии системы при диссоциации двух молекул воды на ионы, n — число связей в цепи, h — расстояние между обкладками конденсатора, a — расстояние между центрами соседних молекул воды, φ — угол между направлением связи и направлением силовых линий.

При достаточно большом расстоянии h величина $\Delta\mathcal{E}_b$ исчезающе мала, ее влияние на распределение протонов можно не учитывать.

Часть энергии системы, обусловленная взаимодействием частиц с внешним полем в состоянии первом и втором различается на работу переноса зарядов в поле из первого состояния во второе. В данном случае перенос зарядов складывается из передачи избыточных протонов от одной молекулы к другой и изменяющейся в связи с этим ориентацией диполей. Рассматривая две молекулы воды, соединенные водородной связью, легко находим суммарное смещение зарядов вдоль связи при переносе протона из среднего, неполяризованного состояния в одно из крайних

$$el = \left(\frac{ea}{2} - \mu'\right), \qquad (3)$$

где e — заряд протона, a — расстояние между центрами соседних молекул воды, μ' — одна из двух составляющих дипольного момента молекулы воды во льду.

Работа $\Delta\mathcal{E}_a$, производимая против сил однородного поля при переносе протона из неполяризованного состояния в одно из крайних, равна произведению смещения зарядов, происходящего при этом переносе, на слагающую напряженности поля в направлении связи:

$$\Delta\mathcal{E}_a = elH\cos\varphi, \tag{4}$$

где H — напряженность поля в диэлектрике, φ — угол между направлением силовых линий и направлением связи.

Колебательное движение имеет две степени свободы; функции распределения вероятностей по импульсам и координатам для колеблющейся частицы совершенно симметричны и независимы. Изменение вероятности нахождения протона у первой и второй молекул воды можем выразить как функцию работы переноса протона из неполяризованного состояния, когда вероятность нахождения протона у каждой молекулы равна половине, в одно из крайних, уравнением

$$\Delta W = W_2 - W_1 = A\left(e^{+\Delta\mathcal{E}_a/2kT} - e^{-\Delta\mathcal{E}_a/2kT}\right), \tag{5}$$

где A — нормирующий множитель, который легко определяется при учете, что сумма вероятностей нахождения протона в первом и втором состояниях практически равна единице.

Если напряженность поля не слишком велика, $\Delta\mathcal{E}_a$ несоизмеримо меньше kT. Разлагая экспоненциальные выражения в ряд, в первом приближении находим

$$\Delta W = \frac{\Delta\mathcal{E}_a}{2kT}. \tag{6}$$

Работа против сил поля при переносе протона, следовательно, и смещение вероятностей пропорциональны слагающей напряженности поля в направлении связи.

Суммарное смещение зарядов в направлении поля при поляризации связи пропорционально слагающей смещения вероятности в направлении поля. Используя уравнения (4) и (6), находим смещение зарядов δ в направлении поля напряженности H под его воздействием

$$\delta = \frac{e^2 l^2 H\cos^2\varphi}{2kT}. \tag{7}$$

По условию все направления связей равновероятны и не зависят от направления и силы поля. Усредняя по всем возможным значениям угла φ (от $\varphi=0$ до $\varphi=\pi/2$), находим среднее смещение зарядов в направлении поля

$$\bar{\delta} = \frac{e^2 l^2 H}{6kT}. \tag{8}$$

Рассмотрим некоторый тонкий слой в диэлектрике с площадью основания 1 $см^2$ и высотой m, направленной вдоль силовых линий. Число связей в слое равно удвоенному числу молекул. При поляризации диэлектрика полями зарядов, расположенных на каждой из обкладок, в граничном слое диэлектрика образуется σ' зарядов на 1 $см^2$ площади обкладок. Используя уравнение (8), находим, какова должна быть напряженность поля в слое, чтобы перенести на расстояние m суммарный поток смещения, имеющий плотность σ':

$$H = \frac{3v_b\sigma' kT}{e^2 l^3}, \tag{9}$$

где v_b—объем, приходящийся на одну молекулу воды.

Рассматривая слой как плоский конденсатор, можем выразить напряженность поля в нем H как функцию плотности зарядов на обкладках реального конденсатора σ^0 и плотности наведенных зарядов в граничном

слое диэлектрика σ' уравнением

$$H = 4\pi(\sigma^0 - \sigma'). \tag{10}$$

Решая совместно уравнения (9) и (10), можем освободиться от одного из неизвестных σ' или H. Так, например,

$$\sigma' = \frac{4\pi\sigma^0}{4\pi + \dfrac{3v_b kT}{e^2 l^2}}. \tag{11}$$

Диэлектрическая постоянная в данном случае может быть связана с плотностями σ^0 и σ' уравнением:

$$\frac{1}{D} = \frac{\sigma^0 - \sigma'}{\sigma^0}. \tag{12}$$

Решая совместно (11) и (12), находим:

$$D = 1 + \frac{4\pi e^2 l^2}{3v_b kT}. \tag{13}$$

Из параметров, входящих в это уравнение, неизвестно l, поскольку неизвестна величина слагающей дипольного момента молекулы воды во льду, однако замена этой величины слагающей дипольного момента газообразной молекулы воды ($\mu' = 1{,}51 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.) едва ли может вызвать возражения. Сравним диэлектрические постоянные льда, полученные экспериментально [4], с вычисленными по уравнению (13).

Таблица 1

T, °К	273,2	262,4	252,3	241,2	228,5	216,4	207,4
Вычислено	88,9	92,4	95,9	100,2	105,5	111,2	115,8
Найдено	91,5	95,0	97,4	100,0	104	114	133

Как видно из таблицы, при температурах выше 210° К рассчитанные величины хорошо согласуются с полученными экспериментально.

Отсутствие надежных экспериментальных данных для более низких температур не дает возможности однозначно выявить природу нарастающего отклонения. По-видимому, увеличивается влияние иного механизма смещения, обусловленного одновременным возбуждением двух связей (процесс утечки). При таком процессе несущественно, какая именно из связей окажется возбужденной одновременно с рассматриваемой, и энергия активации процесса может оказаться равной половине энергии активации процесса, рассмотренного выше.

Интересно отметить, что энергия активации разобранного выше процесса (13,2 *ккал/моль*), определяемая из температурной зависимости времени релаксации диэлектрической постоянной, в пределах погрешности эксперимента равна теплоте диссоциации воды.

При плавлении льда строгая координация молекул нарушается, изменяются углы между связями, часть связей обрывается. Все эти изменения ведут к уменьшению диэлектрической постоянной. Напротив, увеличение межмолекулярных расстояний при повышении температуры ведет к некоторому ее увеличению. Сколько-нибудь точно учесть как сами факторы, так и степень их влияния на величину диэлектрической постоянной кажется довольно трудным. Однако, поскольку общая картина поляризации воды и льда одинакова, применим для расчета диэлектрической постоянной воды уравнение (13).

Таблица 2

T, °К	273	283	293	303	313	323	333	353	373
Вычислено	97,8	94,4	91,1	87,8	84,8	81,9	79,0	73,6	68,0
Найдено	88,0	84,2	80,3	76,7	73,4	70,1	67,2	61,9	57,8

Как видно из табл. 2, расхождение между найденными экспериментально и вычисленными величинами довольно велико. Если расхождение результатов объяснять только обрывом водородных связей, то число оборванных связей должно составлять 10% от числа всех связей при 0° С и 15% при 100° С.

Тафт и Систер [5], сравнивая теплоты плавления и испарения веществ, содержащих водородные связи и не содержащих таковых, определили, что число оборванных водородных связей в воде составляет 11% от числа всех связей при 0° С и 27% при 100° С. По-видимому, при высокой температуре диэлектрическая постоянная воды в заметной степени определяется изменением ориентации диполей воды, которое нами не было учтено.

Примерно также отличаются от вычисленных по уравнению (13) диэлектрические постоянные других жидкостей, содержащих водородные связи.

Вернемся к интересующей нас задаче.

Рассмотрим поле вокруг иона, находящегося в растворе. Напряженность поля вокруг заряда, расположенного внутри диэлектрика, складывается из напряженности поля самого заряда, напряженности поля наведенных зарядов, образованных при поляризации диэлектрика этим зарядом вокруг него, вблизи его границы, и напряженности поля зарядов, компенсирующих наведенные, которые будем считать равновероятно распределенными по сфере бесконечно большого радиуса. Поскольку напряженность поля заряда в диэлектрике, т. е. суммарная напряженность всех трех полей, в D раз меньше, чем в пустоте, величина наведенного и равного ему компенсирующего заряда определится уравнением

$$q = \frac{e}{r}\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

где e — величина заряда, вызывающего поляризацию, в данном случае — заряда иона.

Энергия взаимодействия между зарядами обратно пропорциональна расстоянию между ними, поэтому энергию взаимодействия заряда иона с компенсирующими зарядами можно не учитывать.

Энергия взаимодействия заряда ионов с наведенными зарядами определится уравнением:

$$E^{II} = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

где r — расстояние от иона до наведенных зарядов.

Определим это расстояние.

С точностью, достаточной для этой части работы, можем принять, что диэлектрическая постоянная не зависит от напряженности и степени неоднородности поляризующего поля. Водородные связи, соединяющие соседние с ионом молекулы воды с молекулами второго слоя, поляризованы так, что переносят весь поток смещения; все избыточные протоны расположены в соседних с ионами молекулах воды в дальних от иона местах максимальной вероятности нахождения протонов.

Присоединение к атому кислорода как первого, так и каждого последующего протона вызывает образование примерно равного диполя. Если бы атомы кислорода и водорода были связаны чисто ионной связью и присоединение протона к молекуле воды не сопровождалось перераспределением электронов, расстояние от ионов до наведенных зарядов было бы равно расстоянию до дальних от иона мест максимальной вероятности нахождения протонов в соседних с ионами молекул воды. Рассчитывая энергию взаимодействия ионов с наведенными зарядами, в том и другом случае можем выразить, учитывая вероятность этих состояний, энергию взаимо-

действия ионов с компенсирующими зарядами как функцию расстояния от иона до центров соседних с ионом молекул воды r_3 и до дальних мест максимальной вероятности нахождения протонов в этих молекулах r_2 уравнением

$$E^{II} = \frac{e^2}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\left(\frac{d}{r_2} + \frac{1-d}{r_3}\right), \qquad (14)$$

где d — вероятность существования диполя.

Как легко можно убедиться, это уравнение справедливо для расчета энергии взаимодействия наведенных зарядов как с анионами, так и с катионами.

Кроме энергии взаимодействия ионов с диполями соседних молекул и с наведенными зарядами, для расчета полной энергии сольватации ионов необходимо учесть небольшое изменение дипольного момента, вследствие поляризации молекул воды полем иона, энергию борновского отталкивания между ионами и молекулами воды и энергию обрыва водородных связей, соединяющих замещаемую ионом молекулу воды с ее соседями.

При малых отклонениях относительно равновесного состояния поляризация электронных оболочек атомов и молекул прямо пропорциональна напряженности поляризующего поля. Отсюда энергию взаимодействия ионов с диполями, индуцированными этими ионами, можно рассчитывать, используя широко известное уравнение:

$$E^{III} = \frac{\alpha e^2}{2\pi r^4}, \qquad (15)$$

где α — поляризуемость электронной оболочки молекулы воды, равная $1{,}45 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}, r — расстояние между центрами иона и соседней молекулы воды.

Несравнимо труднее учесть энергию отталкивания между ионами и молекулами воды ввиду крайней чувствительности этой величины к точности определения равновесного расстояния между центрами иона и соседних молекул воды. Определение этой величины как суммы кристаллографических радиусов ионов и молекул воды недостаточно точно.

Наличие протонов вблизи прямой, соединяющей центры анионов и соседних молкул воды, еще более усложняет задачу, поскольку становится неопределенным, какое же расстояние является определяющим — до протонов или до ядер кислорода.

Не пытаясь в рамках настоящей работы точно определить энергию отталкивания между ионами и соседними молекулами воды, примем, что в равновесном состоянии эта энергия подобно энергии отталкивания между ионами в кристаллах, равна $^1/_9$ энергии притяжения.

Число водородных связей в некотором объеме равно удвоенному числу молекул воды. Замещение молекулы воды ионом сопровождается обрывом четырех водородных связей; следовательно, при добавлении иона в раствор число связей в растворе уменьшается на две. Энергия водородных связей между молекулами воды равна 4,5 *ккал/моль*; следовательно, энергия обрыва водородных связей при сольватации ионов

$$E^{V} = -9 \text{ ккал/моль}. \qquad (16)$$

Полную энергию взаимодействия ионов со средой найдем, суммируя все полученные значения энергий. Так, для катионов находим:

$$E_к = \frac{8e^2}{9}\left[8d\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\left(\frac{d}{r_2} + \frac{1-d}{r_1}\right) + \frac{2\alpha}{\pi r_1^4}\right] - 9, \qquad (17)$$

подобно для анионов:

$$E_a = \frac{8e^2}{9}\left[4d\left(\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r_3}-\frac{2}{r_1}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{D}\right)\left(\frac{d}{r_2}+\frac{1-d}{r_1}\right)+\frac{2\alpha}{\pi r_1^4}\right]-9. \qquad (18)$$

Величины r_1, r_2 и r_3 можно выразить через радиусы ионов r_i, молекул воды $r_в$ и расстояния от ядер кислорода до протонов m уравнениями:

$$r_1 = r_i + r_в,$$
$$r_3 = r_i + r_в - m, \qquad 9)$$
$$r_2 = \sqrt{(r_i + r_в)^2 + m^2 - m(r_i + r_в)\cos\alpha}\ ,$$

где α — угол H — O — H в молекуле воды (105°). Замена этого угла углом тетраэдра (109°28′) приводит к несколько лучшему согласию с экспериментом, но кажется мало оправданной.

Подставляя значения констант и расстояний r_1, r_2 и r_3 в уравнения (17) и (18), находим теплоты сольватации ионов, приведенные в табл. 3 (в *ккал/моль*).

Таблица 3

Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	J
113,2	95,8	74,6	67,4	61,3	113,4	81,5	74,5	65,3

Непосредственно из экспериментальных данных рассчитать энергии сольватации отдельных ионов нельзя.

Энергии сольватации солей довольно хорошо известны. В табл. 4 в строке *A* приведены энергии сольватации солей, полученные суммированием энергии сольватации ионов, рассчитанные по уравнениям (17) и (18); в строке *B* — приводимые в работе К. П. Мищенко [6].

Таблица 4

	LiF	NaF	KF	RbF	CsJ	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
A	227	209	188	181	175	195	177	156	150	143
B	238	213	193	186	180	201	178	159	153	143

	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr	LiJ	NaJ	KJ	RbJ	CsJ
A	188	170	149	142	136	178	161	140	133	127
B	194	170	152	145	136	184	161	143	136	128

Как можно видеть из таблицы, рассчитанные энергии сольватации солей, содержащих крупные ионы, удовлетворительно согласуются с найденными. Несколько хуже согласие для солей, содержащих маленькие ионы Li, однако это отступление, вероятно, вызвано недостаточно точным определением расстояния между центром иона и соседних молекул воды.

Выводы

1. Показано, что энергии сольватации ионов галоидных солей щелочных металлов могут быть рассчитаны с удовлетворительной точностью на основании представлений Бернала и Фаулера о структуре воды и водных

растворов электролитов и модели молекулы воды, предложенной Полингом [7].

2. Предложен новый метод расчета диэлектрической постоянной, применимый к веществам, образующим водородные связи.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
29.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Beck, Phys. Zeit., 40, 474, 1939.
2. A. Prins, Zs. Phys., 56, 617, 1929.
3. J. D. Bernal, R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
4. R. P. Auty, R. H. Cole, Journ. Chem. Phys., 20, 1309, 1952.
5. R. W. Taft, H. H. Sislen, Journ. Chem. Education, 24, 175, 1947.
6. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
7. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF STRONG ELECTROLYTES

M. D. Lagunov (Leningrad)

Summary

It has been shown in the report that the hydration energies of the alkali metal halides may be calculated with satisfactory accuracy on the basis of the Bernal and Fowler conceptions on liquid water structure and of the model of the water molecule according to Pauling. Special attention has been paid to the calculation of the energy due to the properties of water as a dielectric. The anomalously high dielectric constant of water and of other substances forming hydrogen bonds is determined by the polarizability of these bonds.