ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 10

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

VI. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ HCl В СПИРТАХ И СПИРТОВОДНЫХ СМЕСЯХ

В. В. Александров и Н. А. Измайлов

В статьях IV и V [1] было рассмотрено влияние свойств растворителя на изменение энергии ионов хлористого водорода при переносе их из неводного раствора с нулевой ионной силой в такой же раствор в воде (первичный эффект среды). Настоящая статья посвящена исследованию концентрационных изменений энергии и состояния ионов в растворе в различных растворителях. Количественной характеристикой этих изменений являлись полученные нами из измерений э. д. с. величины средних концентрационных коэффициентов активности HCl, отнесенные к бесконечному разбавлению в данном растворителе как к стандарту — γ^*.

Анализ полученных данных (таблица) по коэффициентам активности хлористого водорода показывает, что характер изменения энергетического состояния ионов в растворе с изменением концентрации электролита также сильно зависит от природы растворителя. Эти изменения могут

Коэффициенты активности HCl в спиртах

m	В *и*-пропаноле	В *н*-бутаноле	В *и*-бутаноле	В *и*-амиловом спирте	В бензиловом спирте
0,005	0,495	0,500	0,495	0,318	0,387
0,01	0,415	0,482	0,403	0,250	0,320
0,05	0,209	0,200	0,209	0,150	0,148
0,1	0,162	0,175	0,117	0,100	0,100
0,2	0,142	0,142	0,087	0,087	0,055
0,3	0,097	0,095	0,075	0,075	—
0,4	0,085	0,035	0,060	0,060	—
0,5	0,078	0,077	0,070	0,065	—
0,7	0,070	0,070	0,058	0,052	—
1,0	0,052	0,062	0,050	0,043	—
1,5	0,055	0,055	0,048	0.037	—
2,0	—	0,052	0,047	—	—
2,5	—	0,052	0,047	—	—
3,0	—	0,052	0,047	—	—
3,5	—	0,055	0,047	—	—
4,0	—	0,055	0,047	—	—
4,5	—	0,055	0,047	—	—
5,0	—	0,055	0,050	—	—
5,5	—	0,055	0,052	—	—
6,0	—	0,055	0,057	—	—
6,5	—	0,055	0,060	—	—
7,0	—	0,060	—	—	—

быть описаны теорией Дебая лишь в очень ограниченной области концентрации, для крайне разбавленных растворов. Из рассмотрения рис. 1 следует также, что по мере увеличения концентрации коэффициенты активности все время уменьшаются, т. е. на кривых отсутствуют минимумы, характерные для водных растворов электролитов.

Мы предположили, что причиной отсутствия минимумов на кривых зависимости коэффициентов активности хлористого водорода от концентрации в растворителях с относительно низкими диэлектрическими проницаемостями и низкой основностью является ассоциация ионов. Для проверки этого предположения нами были рассчитаны ионные коэффициенты активности хлористого водорода в метиловом и этиловом [2]

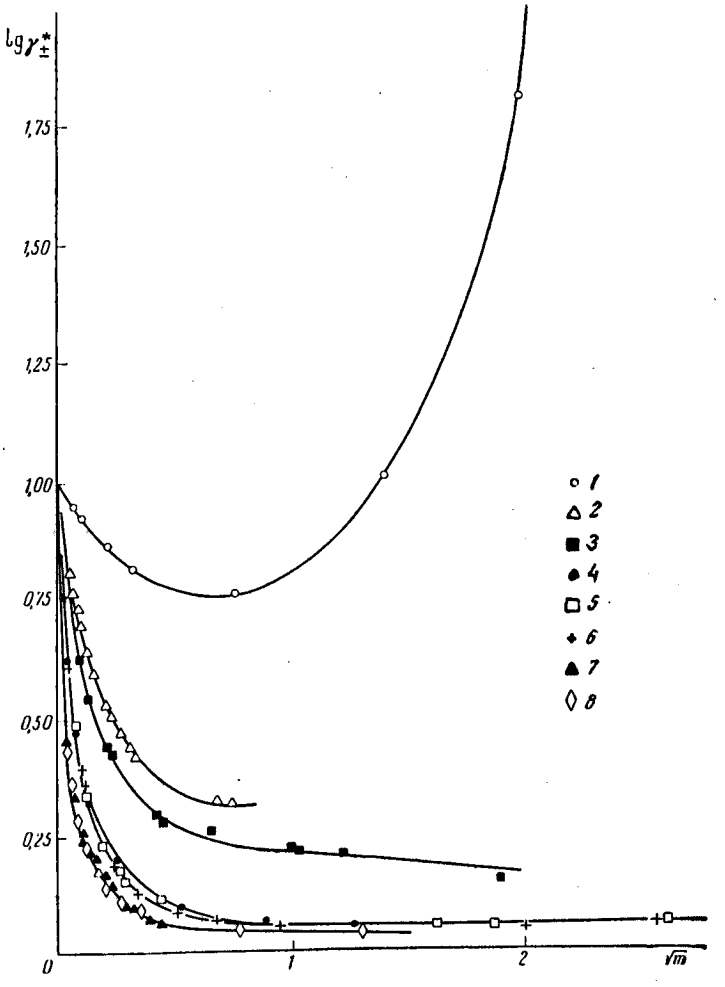

Рис. 1. Зависимость коэффициентов активности HCl от концентрации растворов в воде и спиртах: *1* — H_2O, Δ — метанол; *2* — этанол; *3* — *и*-пропанол; *4* — *н*-бутанол; *5* — *и*-бутанол; *6* — *и*-амиловый, *7* — бензиловый

спиртах. Мы остановились на этих растворителях потому, что для других спиртов данные о константах ассоциации HCl, необходимые для расчетов, в литературе отсутствуют.

Расчет ионных коэффициентов активности HCl производился на основании следующих соображений: константа ассоциации HCl может быть представлена выражением:

$$K_{\text{acc}}^{-1} = \frac{a_{\text{H}^+}\, a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{HCl}}} \text{ или } K_{\text{acc}}^{-1} = \frac{\gamma_{\pm}^2 m^2}{a_{\text{HCl}}} \qquad (1)$$

где $\gamma_{\pm}$ — средний экспериментальный коэффициент активности.

В то же время $K^{-1}_{\text{асс}}$ может быть представлена в виде:

$$K^{-1}_{\text{асс}} = \frac{\gamma_i^2 m^2_{\text{общ}} \alpha^2}{a_{\text{HCl}}},$$

где γ_i — средний ионный коэффициент активности, $m_{\text{общ}}$ — общая моляльная концентрация HCl, α — степень диссоциации.

Сопоставление этих двух выражений приводит к соотношению

$$\gamma_i = \frac{\gamma_\pm}{\alpha}.$$

Из уравнения

$$K^{-1}_{\text{асс}} = \frac{\gamma^2_\pm m_{\text{общ}} \alpha}{1-\alpha}$$

находилась степень диссоциации ионных двойников, а затем ионные коэффициенты активности находились делением экспериментальных значений коэффициентов активности на вычисленную степень диссоциации — α.

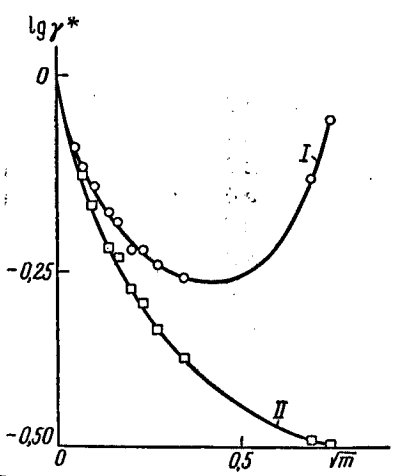

Рис. 2. Зависимость *I* — ионных и *II* — обычных коэффициентов активности от концентрации HCl (метанол)

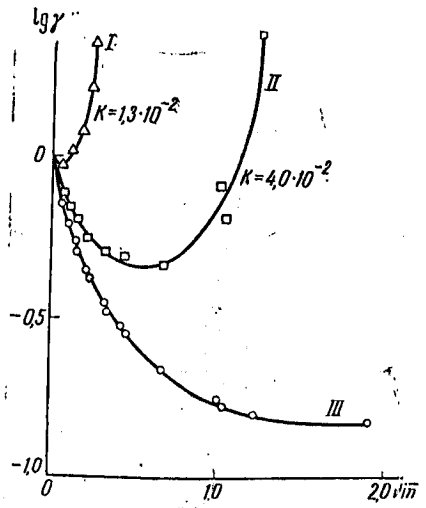

Рис. 3. Зависимость *I* — ионных и *II* — обычных коэффициентов активности HCl от концентрации (этанол)

На рис. 2 и 3 приведены данные о величинах экспериментальных и ионных коэффициентов активности HCl в метиловом и этиловом спиртах. Рассчитанные ионные коэффициенты активности с изменением концентрации проходят через минимум, в то время как на кривых зависимости экспериментальных [3] коэффициентов активности от концентрации минимумы отсутствуют.

Этот расчет показывает, что прохождение кривой зависимости коэффициентов активности от концентрации через минимум наблюдается для растворов сильных электролитов, в которых ассоциация ионов и комплексообразование либо полностью отсутствуют, либо выражены крайне незначительно, и концентрация свободных потенциалобразующих ионов соответствует общей концентрации электролита. Отсутствие же минимумов на кривых коэффициентов активности в спиртах связано с ионной ассоциацией, проявляющейся тем сильнее, чем меньше диэлектрическая проницаемость спирта, чем меньше энергия взаимодействия ионов с молекулами растворителя и чем выше концентрация раствора.

Исследование э. д. с. цепей без переноса в спиртоводных смесях позволило нам установить интересные закономерности изменения обычных, концентрационных коэффициентов активности с концентрацией.

На рис. 4—6 приведена эта зависимость. Сплошные линии соответствуют коэффициентам активности HCl в чистом неводном растворителе. Из рассмотрения рисунков следует, что в пределах ошибок эксперимента коэффициенты активности хлористого водорода в спиртоводных смесях с малым содержанием воды совпадают с коэффициентами активности HCl в чистом неводном растворителе. Однако такое совпадение наблюдается только в области разбавленных растворов. По мере увеличения общей концентрации хлористого водорода различия между коэффициентами активности увеличиваются. На примере *н*-бутилового спирта, в котором измерения были проведены до относительно высоких содержаний HCl, видно, что по мере увеличения концентрации HCl кривая зависимости $\lg\gamma^* - \sqrt{\mu}$ для спиртоводной смеси с $c_{H_2O} = 1$ *моль/л* проходит через минимум, что характерно для растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью. Совпадение численных значений концентрационных коэффициентов активности хлористого водорода в спиртоводных смесях (при малых содержаниях воды) с таковыми для чистого спирта на первых порах кажется совершенно неожиданным. В предыдущей статье [1] уже было указано, что именно малые добавки воды к спиртовым растворам кислоты вызывают наиболее существенные изменения э. д. с. и нормальных потенциалов водородхлорсеребряной цепи, а значит, и энергии ионов. Здесь мы имеем случай, когда изменение химической природы растворителя сказывается лишь на изменении стандартного состояния растворенного вещества ($\lg\gamma_0$), а закономерности изменения энергетического состояния ионов с изменением концентрации (при малых концентрациях) остаются те же. Последнее легко объяснить в свете теории Дебая, так как диэлектрические свойства среды при малых добавках воды практически не меняются.

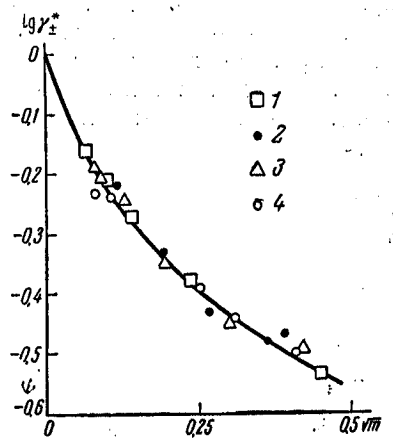

Рис. 4. Зависимость $\lg\gamma^*_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в этаноле и смесях этанола с водой: *1*—этанол, *2*—$c_{H_2O} = 0{,}1\,M$; *3*—$c_{H_2O} = 0{,}5\,M$; *4*—$c_{H_2O} = 1{,}0\,M$

Иное наблюдается при средних и высоких концентрациях HCl. В этом случае изменение коэффициентов активности с концентрацией уже нельзя объяснить лишь в связи с электростатическим межионным взаимодействием, и, естественно, что кривые коэффициентов активности HCl для спиртоводной смеси и чистого спирта не совпадают.

Интересным нам кажется прохождение кривой $\lg\gamma^* - \sqrt{\mu}$ для спиртоводной смеси через минимум. Как уже говорилось, появление минимума характерно для растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью. Не останавливаясь в настоящей статье на обзоре теорий межионного электростатического взаимодействия, необходимо отметить, что появление минимума на кривых $\lg\gamma^* - \sqrt{\mu}$ в значительной мере обусловлено связыванием части молекул растворителя в сольватных оболочках ионов и различием за счет этого между фактической и рассчитанной концентрациями раствора [4]. Однако, как показывают полученные нами данные, подъем кривой $\lg\gamma^* - \sqrt{\mu}$ является результатом не только вышеуказанной причины. Мы считаем, что главную роль играет изменение энергии сольватации ионов с изменением концентрации раствора.

Существенные различия в значениях коэффициентов активности в чис-

том спирте и спиртоводной смеси и закономерностях их изменения с концентрацией при высоких концентрациях хлористого водорода можно объяснить следующим образом.

Низкие значения коэффициентов активности в чистом спирте и отсутствие минимума на кривых $\lg\gamma^*$—$\sqrt{\mu}$ связано с ассоциацией ионов. Ассоциация проявляется тем больше, чем меньше энергия взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами растворителя и его диэлектрическая проницаемость В спиртоводной смеси значительная часть ионов водорода прочно связана с молекулами растворителя — водой и существует в виде ионов H_3O^+. Этим уменьшается возможность ионной ассоциации, и закономерности изменения коэффициентов с концентрацией в концентрированных растворах в спиртоводной смеси с малыми добавками воды значительно ближе к закономерностям в чистой воде (сильно ионизирующей), чем в чистом спирте.

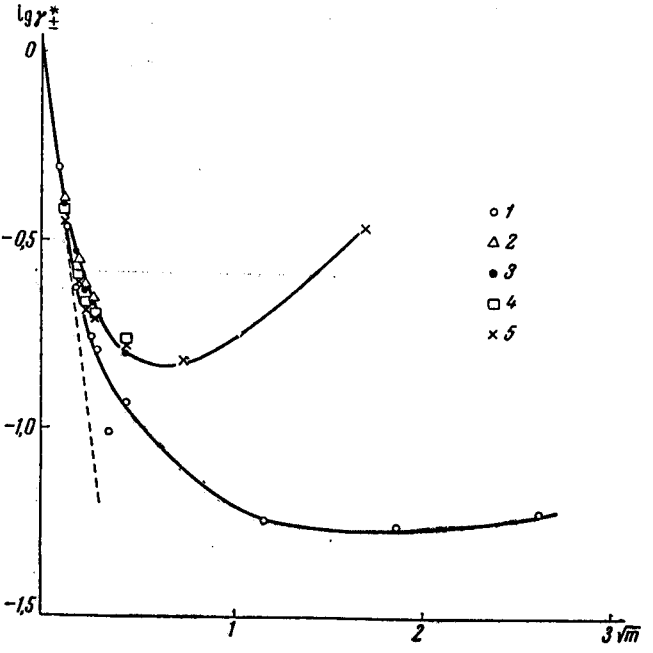

Рис. 5

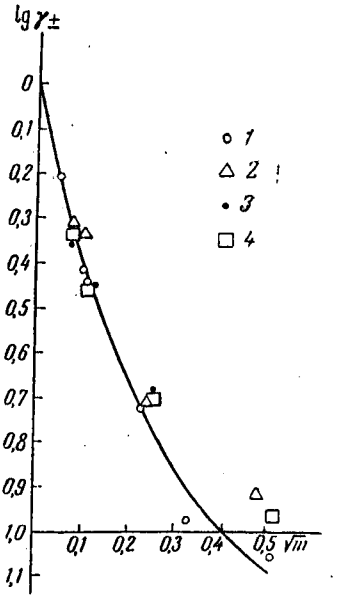

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\lg\gamma^*_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в *н*-бутаноле и смесях *н*-бутанола с водой: *1* — *н*-бутанол; *2* — $c_{H_2O} = 0{,}05\,M$; *3* — $c_{H_2O} = 0{,}1\,M$; *4* — $c_{H_2O} = 0{,}5\,M$; *5* — $c_{H_2O} = 1{,}0M$

Рис. 6. Зависимость $\lg\gamma^*_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в *и*-бутаноле и смесях *и*-бутанола с водой: *1* — *и*-бутанол; *2* — $c_{H_2O} = 0{,}05\,M$; *3* — $c_{H_2O} = 0{,}1\,M$; *4* — $c_{H_2O} = 0{,}5\,M$

Для более наглядного подтверждения этого положения мы сопоставили коэффициенты активности хлористого водорода в воде, спиртоводных смесях и в чистых спиртах, относя их к единому стандартному состоянию — бесконечно разбавленному раствору в воде. Изменения энергии по отношению к этому стандарту — $RT\ln\gamma$ могут быть представлены суммой двух величин: первичного эффекта среды $RT\ln\gamma_0$ и энергетических изменений, вызванных изменением концентрации раствора в данном неводном растворителе — $RT\ln\gamma^*$, тогда

$$\ln\gamma = \ln\gamma_0 + \ln\gamma^* \text{ или } \gamma = \gamma_0\gamma^*.$$

На рис. 7 и 8 представлены эти данные.

Из рассмотрения рисунков следует, что по мере роста концентрации хлористого водорода его коэффициенты активности в спиртах, отнесенные

к единому стандартному состоянию, становятся примерно одинаковыми. При более высоких концентрациях кривые коэффициентов активности в воде и в спиртах сближаются. Такой ход изменения термодинамических свойств хлористого водорода в различных растворителях можно объяснить следующим образом. В разбавленных растворах, где можно считать хлористый водород полностью диссоциированным на ионы во всех растворителях, различия в термодинамических свойствах определяются лишь различиями в энергиях взаимодействия ионов с молекулами растворителя (большие различия в величинах $\lg\gamma_0$). В связи с этим наблюдаются большие различия в свойствах растворов HCl в воде и в спиртах и не очень заметные различия между растворами в спиртах (малые различия, в величинах $\lg\gamma_0$). Особенностью водных разбавленных растворов, по сравнению со спиртовыми, можно считать большую энергию связи прото-

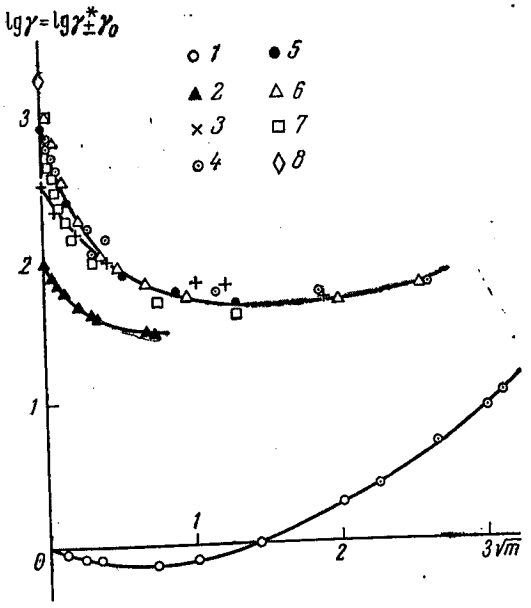

Рис. 7

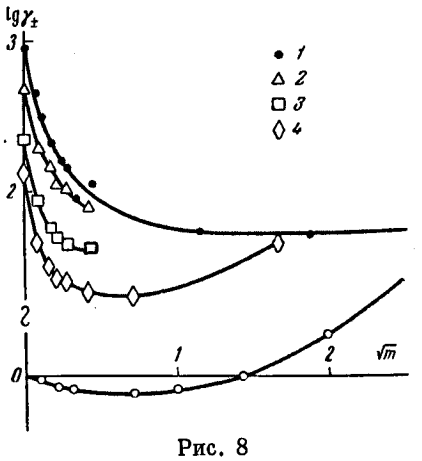

Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $\lg\gamma_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в различных спиртах и в воде: *1* — H_2O; *2* — метанол; *3* — этанол; *4* — бутанол; *5* — *и*-пропанол, *6* — *н*-бутанол; *7* — *и*-амиловый, *8* — бензиловый

Рис. 8. Зависимость $\lg\gamma_{HCl}$ от $\sqrt{m}$: 0 — в воде; *1* — в бутаноле и смесях *н*-бутанола с водой: *2* — $c_{H_2O} = 0{,}1\ M$; *3* — $c_{H_2O} = 0{,}5\ M$; *4* — $c_{H_2O} = 1{,}0\ M$

на с молекулами воды, в результате чего затруднена передача протона от иона H_3O^+. Это приводит к существенным различиям в кислотности и каталитической активности разбавленных растворов кислоты в воде и спиртах. Выравнивание этих свойств растворов по мере роста концентрации связано с тем, что в насыщенном растворе в различных растворителях энергетические состояния растворенного вещества тождественны.

Начало кривых для спиртоводных смесей, как уже было сказано, повторяет ход кривой в чистом спирте. Затем кривая для спиртоводной смеси с содержанием воды $c_{H_2O} = 1$ *моль/л* проходит через минимум и идет параллельно кривой коэффициентов активности HCl в чистой воде.

Таким образом влияние добавок воды к неводным растворителям на энергетическое состояние растворенной кислоты сказывается прежде всего в реакции обмена протона между молекулами воды и неводного растворителя, что, в свою очередь, вызывает сильные изменения термодинамических свойств раствора. Характер изменения энергетического состояния с концентрацией растворенной кислоты в данной спиртоводной смеси различен в зависимости от интервала концентрации. Для разбавленных растворов эта зависимость определяется законом Дебая. В связи с полной

диссоциацией и близостью диэлектрических проницаемостей спиртоводных смесей с малым содержанием воды и чистого спирта коэффициенты активности в этих растворах совпадают. В растворах более концентрированных в чистом спирте характер зависимости коэффициента активности от концентрации в значительной мере определяется ассоциацией ионов, а в спиртоводных смесях уже при малых содержаниях воды ассоциация играет лишь подчиненную роль в связи с бóльшим сродством к протону молекул воды, чем молекул спирта.

Последнее обстоятельство говорит о том, что ионная ассоциация может быть различной при одной и той же величине диэлектрических свойств среды. Она в значительной мере определяется сродством к ионам сольватирующих молекул растворителя.

Выводы

При изучении влияния природы растворителя на величины концентрационных коэффициентов активности хлористого водорода установлено:

1. В отличие от водных растворов большинства электролитов, кривая зависимости коэффициентов активности HCl от концентрации в исследованных спиртах не имеет минимума. Причиной отсутствия минимума является ионная ассоциация.

2. Коэффициенты активности HCl в чистых спиртах и спиртоводных смесях с малыми добавками воды при относительно небольших концентрациях хлористого водорода численно совпадают.

3. Несмотря на большие различия в энергиях ионов в спиртах и спиртоводных смесях ($\lg \gamma_0$), закономерности изменения избыточной энергии с концентрацией в спиртоводной смеси остаются такими же, как в спирте при малых концентрациях HCl, и становятся такими же, как в воде, при больших концентрациях.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 29.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Ж. физ. химии, 31, 2619, 1957; В. В. Александров, Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 32, 404, 1958.
2. Н. А. Измайлов, Влияние растворителя на силу кислот, Докторская диссертация. Харьков, 1948.
3. Г. Харнед, Б. О уэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, Москва, 1952, стр. 511.
4. R. H. Stokes, R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1870, 1948.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

VI. CONCENTRATION ACTIVITY COEFFICIENTS OF HCl IN ALCOHOLS AND ALCOHOL MIXTURES

V. V. Alexandrov and *N. A. Izmailov* *(Kharkov)*

Summary

In contrast to aqueous solutions there is no minimum on the curves depicting the activity coefficient as a function of hydrogen chloride concentration in alcohols. The phenomenon is due to ionic association, leading to a drop in value of the activity coefficients. This is confirmed by the presence of such minima in the case of ionic activity coefficients calculated on the basis of the association constants of HCl.

The activity coefficients of HCl in alcohol-water mixtures coincide with the values for the coefficients in pure alcohol in the case of low HCl concentrations, whereas for higher concentrations they change similarly to the change with concentration in water.