

УДК 542.61

ВЫСАЛИВАНИЕ-ВСАЛИВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Э. И. Конник

Рассмотрены современные теории высаливания-всаливания газообразных неэлектролитов и проведено их сопоставление с экспериментальными данными, которое показывает, что строгая термодинамическая теория высаливания-всаливания неэлектролитов пока еще не разработана. Описано применение данных по высаливанию-всаливанию для определения некоторых физико-химических характеристик растворов.

Библиография — 56 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1097
II. «Гидратная» теория	1098
III. Электростатические теории	1099
IV. Теория «эффективного давления»	1106
V. Влияние температуры на высаливание-всаливание неэлектролитов	1108
VI. Экспериментальные данные. Сходимость теории с экспериментальными данными	1111
VII. Применение экспериментальных данных по высаливанию-всаливанию для определения некоторых физико-химических растворов	1118

I. ВВЕДЕНИЕ

Высаливание-всаливание неэлектролитов в водных растворах электролитов представляет не только теоретический интерес для физической химии, но также используется и как метод прикладной химии.

Процессы высаливания-всаливания широко используются при экстракции. Количественные данные о высаливании таких газов, как водород, окись углерода, кислород, имеют важное значение при разработке электрохимических генераторов (топливных элементов). Электрохимические генераторы работают в диффузионном режиме подачи реагентов-газов к электродам. В растворах электролитов в результате высаливания указанных газов их концентрация уменьшается, что приводит к уменьшению их диффузионного потока к электродам и получаемых в генераторах плотностей тока. Высаливание-всаливание непосредственно связано с изменением коэффициентов активности газообразных неэлектролитов. Знание коэффициентов активности неэлектролитов необходимо для расчета электродных равновесий с их участием. Расчет коэффициентов активности неэлектролитов в растворах электролитов создает предпосылки для развития теории высаливания-всаливания неэлектролитов.

Учет эффектов высаливания-всаливания необходим при использовании полярографических методов и аппаратуры для анализа газов в растворах. Это связано с тем, что с помощью некоторых указанных методов измеряется не концентрация, а активность газа. Поэтому для расчета концентрации анализируемых газов необходимо знать их коэффициенты активности в растворе.

За последние 25 лет произошло значительное пополнение экспериментальных данных по высаливанию-всаливанию неэлектролитов. Существенные успехи были достигнуты в разработке теории явления. Это связано в первую очередь с прогрессом в развитии теории растворов.

II. «ГИДРАТНАЯ» ТЕОРИЯ

«Гидратная» теория высаливания — первая теория этого явления — возникла в конце XIX века. Первые количественные экспериментальные данные по высаливанию газов-неэлектролитов из водных растворов электролитов были получены Сеченовым в 1875 г.^{1, 2}. Результатом этих работ было эмпирическое уравнение Сеченова, которое до настоящего времени является одним из лучших уравнений, количественно описывающих явление высаливания-всаливания неэлектролитов:

$$\lg \frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}} = K c_{\text{э}}, \quad (1)$$

где $s_{\text{нэ}}^0$ и $s_{\text{нэ}}$ — растворимости неэлектролита в воде и в растворе электролита, $c_{\text{э}}$ — концентрация электролита, K — коэффициент (константа) высаливания.

И. М. Сеченов впервые высказал предположение, что уменьшение растворимости неэлектролитов связано с гидратацией электролитов. Большинство исследователей в конце XIX — начале XX века объясняли высаливание неполярных неэлектролитов гидратацией электролитов. При этом молекулы неэлектролита вытесняются из нонной атмосферы ионов электролита полярными молекулами воды, и количество воды, способной растворять неэлектролит, становится меньше ее общего количества в растворе.

Согласно гидратной теории высаливания, величина $s_{\text{нэ}}^0/s_{\text{нэ}}$ равна отношению объемов «свободной» воды в растворе до и после добавления к нему электролита:

$$\frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}} = \frac{1}{1 - \sum c_{\text{э}} V_{\text{э}}^h}, \quad (2)$$

где $V_{\text{э}}^h$ — объем моля гидратированных молекул электролита.

Гидратная теория при объяснении явления высаливания-всаливания учитывала только гидратацию электролита и долгое время не могла дать истолкование физического смысла коэффициента высаливания K в уравнении (1). Лишь сравнительно недавно Рюичи и Амли³ получили выражение для $\ln(s_{\text{нэ}}^0/s_{\text{нэ}})$, разложив в ряд логарифм правой части уравнения (2):

$$\ln \frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}} = \sum c_{\text{э}} V_{\text{э}}^h + \frac{1}{2} (\sum c_{\text{э}} V_{\text{э}}^h)^2 + \frac{1}{3} (\sum c_{\text{э}} V_{\text{э}}^h)^3 + \dots \quad (3)$$

При бесконечном разбавлении электролита они учли только первый член полученного ряда и получили линейное приближение уравнения (3):

$$\ln \frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}} = \sum_{c_{\text{э}} \rightarrow 0} c_{\text{э}} V_{\text{э}}^h = \sum c_{\text{э}} V_{\text{э}}^0, \quad (4)$$

где $V_{\text{э}}^0$ — собственный объем одного моля электролита при бесконечном

разбавлении. Для полностью диссоциированного электролита $c_0 = \nu_0 c_0^M$ (ν_0 — образующееся при диссоциации молекулы электролита количество ионов, c_0^M — молярная концентрация электролита); тогда имеем

$$\ln \frac{s_{нз}^0}{s_{нз}} = c_0^M \sum \nu_0 V_0^0. \quad (5)$$

Таким образом, эмпирическое уравнение Сеченова (1) приобретает определенное теоретическое истолкование. В частности, коэффициент высаливания в уравнении Сеченова, согласно гидратной теории, должен определяться суммой величин $\nu_0 V_0^0$ всех присутствующих в растворе электролитов. Этим гидратная теория высаливания объясняет малую зависимость K данного электролита от природы неполярного неэлектролита. Оказалось также, что пренебрежение более высокими членами ряда в уравнении (3) компенсируется уменьшением V_0^0 при увеличении концентрации электролита, и поэтому величина K в уравнении Сеченова остается постоянной вплоть до высоких концентраций электролита. При очень больших концентрациях электролита и в случае его неполной диссоциации величина c_0 перестает быть пропорциональной c_0^M , в результате чего график в координатах $\lg(s_{нз}^0/s_{нз}) - c_0^M$ перестает быть линейным.

Гидратная теория не в состоянии объяснить наблюдающееся иногда высаливание неэлектролитов, следовательно, величина K в уравнении Сеченова определяется не только собственным объемом электролита при бесконечном разбавлении и количеством образующихся ионов при диссоциации молекулы электролита. Об этом свидетельствует различие в значениях K для водорода и кислорода на $\sim 25\%$ как в NaOH, так и в KOH⁴.

Таким образом, гидратная теория в первоначальном виде имеет только историческое значение как первая попытка теоретической интерпретации высаливания-всаливания неэлектролитов. Дальнейшее развитие теории этого сложного явления связано с появлением электростатической теории растворов электролитов Дебая — Гюккеля. Значительно позднее Ройчи и Амли³ ввели в гидратную теорию элементы электростатической теории, что привело к более полному учету факторов, влияющих на высаливание-всаливание неэлектролитов.

III. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Качественно новый подход к явлению высаливания-всаливания неэлектролитов на основе учета электростатических взаимодействий в растворах электролитов был развит в 1925 г. Дебасм и Мак-Олеем в их электростатической теории высаливания⁵. Эта теория (в предположении, что раствор электролита является идеальным раствором) учитывает в явлении высаливания влияние неэлектролита на диэлектрическую постоянную раствора. Электростатическое поле ионов электролита, изменяющееся за счет изменения диэлектрической постоянной ϵ_0 растворителя до величины ϵ в результате введения в раствор неэлектролита, изменяет коэффициент активности неэлектролита $f_{нз}$. Величина $f_{нз}$, согласно теории Дебая — Мак-Олея, описывается следующим уравнением²:

$$\ln f_{нз} = \frac{N \delta_{нз} e^2}{\epsilon_0 b R T} \cdot \frac{\sum c_0 z^2}{2}, \quad (6)$$

где N — число Авогадро; $\delta_{нз}$ — декремент диэлектрической постоянной

раствора, обусловленный растворенным неэлектролитом; e, z — заряд электрона и валентность иона электролита соответственно; b — ионный радиус электролита.

Величину $\delta_{нэ}$ в уравнении (6) Дебай и Мак-Олей предложили определять по формуле, включающей также количество молекул неэлектролита на 1 мл раствора $n_{нэ}$:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \delta_{нэ} n_{нэ}). \quad (7)$$

Значения $\delta_{нэ}$ для водорода и кислорода были определены Скэтчардом в 1927 г.⁶ и составляют соответственно 0,05 и 0,06. Для расчета ионного радиуса электролита Дебай и Мак-Олей предложили формулу, в которую входят радиусы катиона r_k и аниона r_a , и v_a :

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{v_a} \left(\frac{1}{r_k} + \frac{1}{r_a} \right). \quad (8)$$

Влияние гидратации электролита на высаливание в уравнении Дебая — Мак-Олея учитывается множителем $\sum c_i z_i^2 / 2$, который входит в уравнение Борна для энергии гидратации электролита.

Уравнение (6) по форме совпадает с эмпирическим уравнением:

$$\lg f_{нэ} = K \mu, \quad (9)$$

где μ — ионная сила раствора. Уравнение (9) обычно называют также уравнением Дебая — Мак-Олея. В электростатической теории Дебая — Мак-Олея коэффициент высаливания неэлектролита описывается следующим выражением:

$$K = \frac{N \delta_{нэ} e^2}{\varepsilon_0 b R T}. \quad (10)$$

Приняв при выводе теоретических уравнений, что раствор электролита является идеальным раствором, Дебай и Мак-Олей ограничили применение разработанной ими электростатической теории только случаем очень разбавленных растворов.

Рендалл и Файлей⁷ показали, что такие простые линейные соотношения, как (6), (9) и (10), являются приближенными и не могут быть точными. В частности, пользуясь для обработки экспериментальных данных по высаливанию водорода, кислорода и других газов уравнением (9), они получили переменные значения K для этих газов в одном и том же электролите при разных его концентрациях, что противоречит понятию константы высаливания.

Теория высаливания Дебая — Мак-Олея правильно предсказывает увеличение K с увеличением заряда и уменьшением радиуса ионов электролитов. Эта теория учитывает понижение диэлектрической постоянной растворителя при введении в него неэлектролита. Однако Дебай и Мак-Олей не учли понижения диэлектрической постоянной растворителя при введении в него электролита, которое, как впервые показано в работе⁸, весьма значительно. Теория Дебая — Мак-Олея не учитывает специфические взаимодействия неэлектролита с растворителем и не в состоянии объяснить явление всаливания неэлектролитов. Экспериментальная проверка уравнения Дебая — Мак-Олея затруднена, поскольку оно выведено для весьма разбавленных растворов электролитов. Следует отметить, что влияние неэлектролитов на коэффициент активности электролитов было впервые учтено Борном⁹. Несколько позднее Дебай¹⁰ усовершенствовал теорию Дебая — Мак-Олея, предположив, что смесь воды и неэлектролита является гетерогенной. Приняв, что диэлектрическая постоянная раствора меняется с расстоянием от

иона r таким образом, что общая свободная энергия системы является минимальной, он установил, что

$$f_{\text{нэ}} = \left(1 - \frac{4\pi N}{1000} \sum_i I_i c_i \right)^{-1}, \quad (11)$$

где c_i — молярная концентрация вещества. Учитывая сферическое строение ионной атмосферы, Дебай получил выражение

$$I_i = \int_{r_i}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{R}}{r}\right)^4 \right] r^2 dr, \quad (12)$$

где r_i — радиус иона вещества i .

При усовершенствовании электростатической теории Дебай помимо величины $\delta_{\text{нэ}}$ учел также изменение диэлектрической постоянной раствора при введении в него электролита и нашел, что

$$\bar{R}^4 = \frac{(ze)^2 [v_{\text{нэ}} (\partial \epsilon / \partial c_w) c_{\text{нэ}} - v_w (\partial \epsilon / \partial c_{\text{нэ}}) c_w]}{8\pi R T \epsilon^2 v_w}, \quad (13)$$

где c_w — молярная концентрация воды; $v_{\text{нэ}} = V_{\text{нэ}}/N$; $V_{\text{нэ}}$ — молярный объем неэлектролита в растворе; $v_w = V_w/N$; V_w — молярный объем воды. Величина разности в числителе уравнения (13) определяет, будет ли иметь место высаливание или всаливание неэлектролита.

Интегрирование уравнения (12) ведется, конечно, не до ∞ . Как показали Рюйчи и Амли³, влияние электрического поля иона на диэлектрическую постоянную раствора распространяется на раствор, находящийся в объеме между радиусом гидратированного иона r_h и радиусом ионной атмосферы r_n . Поэтому интегрирование уравнения (12) следует вести от r_h до r_n . Авторы³ использовали представления усовершенствованной электростатической теории Дебая — Мак-Олея для развития гидратной теории и вывели более совершенное по сравнению с (2) уравнение:

$$\frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}} = 1 - \sum c_s V_s^0 - \sum I_i c_i. \quad (14)$$

Для интеграла (см. (12)), входящего в уравнение (14), Рюйчи и Амли взяли пределы от r_h до r_n . Для небольших концентраций электролита они получили

$$\ln \frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}} = c_s^M \sum V_s^0 + \sum I_i c_i. \quad (15)$$

Величина r_n , называемая также косферным радиусом, может быть найдена из соотношения

$$r_n = \left(\frac{3}{4\pi n_s} \right)^{1/3}, \quad (16)$$

где n_s количество ионов электролита в 1 мл раствора.

Уравнение (15) объединяет представления гидратной и электростатической теорий Дебая — Мак-Олея и одновременно является одним из несложных уравнений высаливания.

Уравнение, аналогичное по форме уравнению (15), получили также Лонг и Мак-Девит⁴. Они основывались на уравнении, полученном в работе¹¹. Для среднеразбавленных растворов, когда нет химического взаимодействия неэлектролита с раствором и когда концентрации не-

электролита невелики (растворимости газообразных неэлектролитов, как правило, очень невелики), Лонг и Мак-Девит вывели следующее соотношение:

$$\lg f_{\text{нэ}} = K_3 c_3^M + K_{\text{нэ}} s_{\text{нэ}}. \quad (17)$$

Большинство теорий высаливания, по мнению авторов⁴, концентрируют внимание на K_3 , в то время как для вычисления $\lg f_{\text{нэ}}$ необходимо знание и величины $K_{\text{нэ}}$. Поскольку химические потенциалы неэлектролита в растворе в равновесии с чистым неэлектролитом или с неэлектролитом в газовой фазе одинаковы, то

$$f_{\text{нэ}} s_{\text{нэ}} = f_{\text{нэ}}^0 s_{\text{нэ}}^0.$$

Так как отсюда следует, что

$$\lg \frac{f_{\text{нэ}}}{f_{\text{нэ}}^0} = \lg \frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}},$$

а

$$\lg f_{\text{нэ}}^0 = K_{\text{нэ}} s_{\text{нэ}}^0,$$

то уравнение (17) можно переписать в следующем виде⁴:

$$\lg \frac{f_{\text{нэ}}}{f_{\text{нэ}}^0} = K_3 c_3^M + K_{\text{нэ}} (s_{\text{нэ}} - s_{\text{нэ}}^0) \quad (18)$$

Параметр $K_{\text{нэ}}$, как показали Лонг и Мак-Девит, определяется только внутренним взаимодействием молекул неэлектролита. В тех случаях, когда разница между $s_{\text{нэ}}^0$ и $s_{\text{нэ}}$ невелика, уравнение (18) становится идентичным уравнению Сеченова (1). Уравнение Сеченова часто соблюдается даже в тех случаях, когда последний член уравнения (18) значителен по величине. Эмпирический коэффициент K в уравнении (1) не равен теоретическому коэффициенту K_3 в уравнении (18). При экспериментальных исследованиях растворимости неэлектролитов получается значение K_3 . Однако для расчета коэффициентов активности неэлектролитов со средней и большой растворимостью необходимо знать также величину $K_{\text{нэ}}$. Уравнение (15) по сравнению с уравнением (18) более полно учитывает влияние различных факторов на высаливание.

Авторы работы¹² развили представления Дебая и Мак-Олея. Разложением в ряд они получили приближенное значение интеграла в (12) в пределах от 0 до радиуса гидратированного иона электролита. При-

няв, что $K = \lim_{c_3 \rightarrow 0} \frac{d \lg f_{\text{нэ}}}{d c_3}$ и что растворимость неэлектролита очень не-

велика по сравнению с концентрацией электролита (для упрощения учета влияния неэлектролита на ϵ раствора), они получили в первом приближении (при 25° С).

$$K = 0,025 z^{3/2} V_{\text{нэ}}^{3/4} \left(\frac{\delta_3}{V_3^0 + 18 h_3^0} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\text{нэ}}}{1000} \right)^{3/4}, \quad (19)$$

где δ_3 — декремент диэлектрической постоянной растворителя, вызванный растворенным электролитом; h_3^0 — число гидратации электролита при бесконечном разбавлении; $\epsilon_{\text{нэ}}$ — диэлектрическая постоянная неэлектролита.

Уравнение (19) является одним из наиболее усовершенствованных уравнений электростатической теории высаливания неэлектролитов Дебая — Мак-Олея. Доступно определение всех входящих в него парамет-

ров. Величины δ_s для многих электролитов приведены в ^{7, 13}, а значения V_s^0 и h_s^0 — в ^{14, 15}.

Уравнение (19) правильно предсказывает рост K с увеличением заряда ионов электролита, молярного объема неэлектролита и декремент $\epsilon_0 - \epsilon_{\text{нэ}}$. Это уравнение учитывает гидратацию электролита и (в отличие от теории Дебая — Мак-Олея) также величину δ_s , обусловленную электролитом. В результате в соответствии с уравнением (19) величина K возрастает с увеличением декремента диэлектрической постоянной растворителя в результате введения в него электролита. Это соответствует экспериментальным данным. Уравнение (19) предусматривает возможность всаливания неэлектролита, которое имеет место, когда величина $(\epsilon_0 - \epsilon)/1000$ отрицательна и больше по абсолютной величине, чем $\delta_s/(V_s^0 + 18h_s^0)$. Однако уравнение (19) получено на основе приближенного решения (12). Кроме того, для V_s^0 и h_s^0 ^{14, 15} приведено по несколько значений, отличающихся в среднем на 50—70%, что отражает невысокую точность современных количественных данных по гидратации электролитов. Более точное решение (12) и уточнение числовых значений параметров, входящих в (19), возможны при совершенствовании современных представлений о строении растворов электролитов и неэлектролитов.

Франк ¹⁶ сделал более строгий, чем Дебай и Мак-Олей, но эквивалентный вывод основного уравнения электростатической теории высаливания. Он предположил, что роль иона сводится только к созданию электростатического поля и что неэлектролит образует идеальный раствор. Франк принял также, что локальное изменение концентрации воды пренебрежимо мало по сравнению с изменением концентрации неэлектролита при высаливании и что химические потенциалы электролита и воды постоянны. Входящий в уравнение Франка диэлектрический декремент $\partial\epsilon/\partial c_{\text{нэ}}$ Конвей с сотр. ¹⁷ определили с помощью теории поляризации неэлектролитов в полярных жидкостях Кирквуда ¹⁸:

$$\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c_{\text{нэ}}}\right)_{T, p, n_w} = \frac{9}{2} P_{\text{нэ}} - V_{\text{нэ}}\epsilon_0, \quad (20)$$

где n_w — количество молекул воды на 1 мл раствора, $P_{\text{нэ}}$ — общая молярная поляризация неэлектролита.

Уравнение Франка — Конвея в интегральной форме имеет вид

$$K = \frac{V_s^h}{1000} + \frac{(ze)^2}{2000\epsilon_0 kT} \left(V_{\text{нэ}}\epsilon_0 - \frac{9}{2} P_{\text{нэ}} \right) \left(\frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_n} \right), \quad (21)$$

где k — постоянная Больцмана.

В случае неполярных неэлектролитов величиной $\frac{9}{2} P_{\text{нэ}}$ можно пренебречь по сравнению с величиной $V_{\text{нэ}}\epsilon_0$ ¹⁶. В этом случае

$$K = \frac{V_s^h}{1000} + \frac{(ze)^2 V_{\text{нэ}}}{2000\epsilon_0 kT} \left(\frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_n} \right). \quad (22)$$

Величина V_s^h может быть определена по следующему уравнению ¹⁹:

$$V_s^h = V_s + h v_p^h. \quad (23)$$

где V_s — собственный молярный объем электролита, h — число гидратации ионной пары, v_p^h — молярный объем растворителя в гидратной оболочке электролита. Формулы для расчета и экспериментально определенные значения V_s , h и v_p^h приведены в ¹⁹.

Однако Конвей с сотр.¹⁷ при выводе интегрального уравнения для K не учитывали, согласно предпосылке Франка, диэлектрический декремент электролита. Кроме того, интегрирование они вели в два приема — от кристаллохимического радиуса r до r_h и затем от r_h до r_n , обосновывая это разной степенью диэлектрического насыщения в этих двух областях. Однако максимум подынтегральной функции, полученной Конвеем с сотр., не всегда находится на расстоянии r_h от центра иона; его положение зависит от природы электролита и неэлектролита. Оба эти упрощения привели к тому, что значения K , рассчитанные по уравнению (21), отличаются от экспериментально определенных величин; например, для благородных газов не менее чем на 50%¹⁷.

Входящая в уравнение (21) величина $P_{нэ}$, согласно теории Кирквуда¹⁸, равна

$$P_{нэ} = \frac{4}{3} \pi N [\alpha_0 + (n^2 + 2) \mu_0^2 / 27kT], \quad (24)$$

где μ_0 — дипольный момент неэлектролита в газообразном состоянии, α_0 — электронная поляризуемость, n — рефрактивный индекс. О плодотворности учета величины $P_{нэ}$ в явлении всаливания-высаливания свидетельствует хорошая корреляция между значениями K и μ_0 (табл. 1) различных по своей природе неэлектролитов.

ТАБЛИЦА 1

Дипольные моменты и коэффициенты высаливания различных неэлектролитов в KCl^4

Неэлект- ролит	K , л/моль	μ_0 , D	Неэлектролит	K , л/моль	μ_0 , D
O_2	0,132	0,0	NH_3	0,057	1,4
H_2	0,102	0,0	HCN	0,006	2,7
N_2O	0,099	0,1	SO_2	-0,022	1,7
CO_2	0,072	0,0	NH_2NO_2	-0,070	3,6
H_2S	0,067	1,0			

В работе¹⁷ предложено экспериментально проверенное авторами выражение для V_3^h , входящего в уравнения (21) и (22). Это выражение получено на основе представлений о «свободной» воде, введенных гидратной теорией, и имеет следующий вид:

$$V_3^h = \frac{18h_3^n}{1000d - mM}, \quad (25)$$

где h_3^n — число первичной гидратации электролита, m — молярность, d — плотность раствора электролита, M — молекулярная масса электролита.

Для величины $P_{нэ}$ Кон и Эдселл¹¹ получили выражение, отличающееся от (24):

$$P_{нэ} = 4\pi N \mu_0^2 / 9kT. \quad (26)$$

Используя (26), Кон и Эдселл для диэлектрического декремента неэлектролита получили

$$\delta_{нэ} = \frac{V_{нэ}(\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_0} - \frac{hP_{нэ}}{1000\epsilon_0}. \quad (27)$$

Уравнение (27) Кон и Эдселл использовали для подстановки в уравнение Дебая — Мак-Олея (6) с целью придания ему более пригодного для расчетов вида.

Электростатическая теория высаливания Кирквуда^{20, 21} основана на учете поляризации неэлектролитов в растворах электролитов. Используя разработанную им теорию поляризации неэлектролитов в полярных жидкостях¹⁸, Кирквуд рассчитал общую электростатическую энергию сферического иона и нейтральной молекулы. Теория Кирквуда дает следующее выражение для коэффициента активности неэлектролита в растворе электролита:

$$\ln f_{\text{нэ}} = \Sigma K_3 z^2 c_3. \quad (28)$$

Величина K_3 в (28) описывается следующим выражением:

$$K_3 = \frac{2\pi N e^2}{2,303 e k T} \left[\frac{3\mu_0^2}{2\epsilon a k T} - \frac{r_{\text{нэ}}^3 \Gamma(\rho)}{a} \right], \quad (29)$$

где

$$\Gamma(\rho) = \frac{1}{3\rho^4} [(\rho^3 - 2) \lg(1 + \rho) - (\rho^3 - 2) \lg(1 - \rho) - 2\rho^2],$$

$$\rho = r_{\text{нэ}}/a,$$

a — расстояние максимального сближения между молекулой неэлектролита и ионом электролита, $r_{\text{нэ}}$ — радиус молекулы неэлектролита.

Величины коэффициентов высаливания, рассчитанные по уравнению Кирквуда (29), лучше согласуются с экспериментальными, чем определенные и по теориям Дебая — Мак-Олея и Дебая. Однако величины K , рассчитанные по теории Кирквуда, также отличаются от экспериментальных, причем эти отличия намного превышают погрешности эксперимента.

Лонг и Мак-Девит сделали попытку учесть в явлении высаливания также и силы Ван-дер-Ваальса и получили уравнение⁴:

$$\lg f_{\text{нэ}} = A \Sigma z^2 c_3 - B \Sigma \alpha_3 c_3, \quad (30)$$

где A , B — параметры, зависящие от неэлектролита и в некоторой степени от электролита, и в первом приближении постоянные для серии подобных электролитов (например, для галогенов); α_3 — поляризуемость иона электролита. Первый член уравнения (30) зависит от взаимодействия ион — молекула, а второй член — от сил Ван-дер-Ваальса между молекулами воды, против которых производится работа замещения молекул воды ионами электролита. Постоянство величин A и B требует, чтобы расстояние наибольшего сближения ионов и нейтральных молекул было бы таким же, что и для ионов.

Авторы работы²² более детально учли влияние дисперсионных сил, используя формулу Лондона²³ для дисперсионного потенциала, и получили следующее уравнение:

$$\frac{\Delta s_{\text{нэ}}}{s_{\text{нэ}}^0} = \left(P_{\text{нэ}} - P_w \frac{V_{\text{нэ}}}{V_w} \right) \frac{2\pi N e^2}{1000 \epsilon^2 k T} \Sigma \frac{z^2 c_3^2}{r_i} +$$

$$+ \left(\frac{\alpha_{\text{нэ}} \nu_{\text{нэ}}}{\nu_{\text{э} \pm} + \nu_{\text{нэ}}} - \frac{\alpha_w \nu_w}{\nu_{\text{э} \pm} + \nu_{\text{нэ}}} \cdot \frac{V_{\text{нэ}}}{V_w} \right) \frac{2\pi N \hbar}{1000 \epsilon k T} \Sigma \frac{\alpha_3 \nu_{\text{э} \pm} c_3}{r_i^3}, \quad (31)$$

где $\nu_{\text{нэ}}$ и $\nu_{\text{э} \pm}$ — характеристические частоты неэлектролита и электролита, $\alpha_{\text{нэ}}$ — поляризуемость неэлектролита, \hbar — постоянная Планка, P_w — молярная поляризация воды. Уравнение (31) по форме подобно уравнению (30) с той разницей, что в уравнении (31) второй член, обуславливающий всаливание неэлектролита, изменяется в зависимости от природы электролита и неэлектролита значительно меньше, чем это должно

иметь место в действительности. Это связано с тем упрощением, что в уравнении (31) берется радиус иона r_i , а не сумма радиусов иона и нейтральной молекулы как расстояние их наибольшего сближения. Фактор r_i^3 фактически аннулирует предполагаемый учет изменения поляризуемости ионов, и теория предсказывает намного меньшую специфичность влияния различных ионов на высаливание-всаливание, чем это наблюдается в действительности. Вместе с тем теория предсказывает экспериментально наблюдаемое всаливание неэлектролитов большими ионами, например ионами тетраалкиламмония.

Как теория Кирквуда^{20, 21}, так и уравнения Лонга и Мак-Девита (30)⁴ и Бокриса с сотр. (31)²² не в состоянии объяснить аномально малое высаливание, обычно наблюдаемое в присутствии электролитов с катионами H^+ и Li^+ . Эти недостатки и упомянутые выше теоретические ограничения делают уравнения (28)—(31) недостаточно пригодными для установления роли дисперсионных сил в высаливании-всаливании неэлектролитов.

Для расчета констант Генри газообразных неэлектролитов в растворах различных электролитов Данквертс²⁴ предложил использовать величины коэффициентов высаливания и констант Генри неэлектролитов в воде He^0 . Было получено уравнение, напоминающее по форме уравнение Сеченова (1) и эмпирическое уравнение Дебая—Мак-Олея (9):

$$\lg \frac{He}{He^0} = K\mu. \quad (32)$$

Величина коэффициента высаливания в (32) определяется следующим образом:

$$K = h_+ + h_- + h_r, \quad (33)$$

где h_+ и h_- — постоянные, относящиеся к катионам и к анионам электролита, л/г-ион; h_r — постоянная, относящаяся к газообразному неэлектролиту, л/моль.

Данквертс предположил, что изменение K с изменением температуры обусловлено изменением только h_r . Величины h_r для водорода, кислорода, двуокиси углерода, сероводорода, аммиака и двуокиси серы, а также величины h_+ и h_- для многих ионов приведены в²⁴. Однако Данквертс не дает никакого теоретического обоснования уравнения (33). Это уравнение представляет собой лишь сумму эмпирических констант, относящихся к электролиту и неэлектролиту, поэтому оно не является отражением какой-либо теории высаливания-всаливания. Более того, Данквертс²⁴ даже не объясняет, по каким причинам было выбрано то или иное значение постоянных h_+ , h_- и h_r для различных ионов и неэлектролитов.

IV. ТЕОРИЯ «ЭФФЕКТИВНОГО ДАВЛЕНИЯ»

Как видно из названия этой теории, она рассматривает высаливание-всаливание неэлектролитов как следствие внутреннего давления в растворах электролитов, возникающего в результате электростатического взаимодействия между электролитом и растворителем.

Геффкен²⁵ и позднее Тамманн²⁶ установили наличие корреляции между солевыми эффектами в растворах и относительным влиянием солей в уменьшении сжимаемости растворов. Основываясь на работах Геффкена и Тамманна, Мак-Девит и Лонг²⁷ развили теорию «эффективного давления» высаливания-всаливания неэлектролитов. Выражение для K они получили на основе представления, согласно которому при введении электролита в раствор неполярного неэлектролита за счет

электростатического взаимодействия электролит — растворитель происходит электрострикция раствора. В результате в растворе возникает эффективное давление p_* , выталкивающее из раствора молекулы неэлектролита, как неполярные и препятствующие взаимодействию электролит — растворитель. Таким образом, согласно представлениям теории «эффективного давления», всаливание или высаливание неэлектролита определяется интенсивностью, с которой раствор сжимается или разрыхляется при введении электролита.

Количественные выводы Мак-Девит и Лонг построили на основании расчета изменения свободной энергии неполярного неэлектролита при его переносе из воды в раствор электролита. Они пришли к выводу, что изменение свободной энергии неэлектролита в результате этого процесса равно $p_* V_{нэ}$. Основное уравнение теории, полученное ими, имеет следующий вид²⁷:

$$K = \lim_{c_s \rightarrow 0} \frac{V_{нэ}^0}{2,3RT} \cdot \frac{dp_*}{dc_s} = \frac{V_{нэ}^0 (V_s^r - V_s^0)}{2,3\beta_w RT}, \quad (34)$$

где $V_{нэ}^0$ — парциальный молярный объем неэлектролитов при бесконечном разбавлении в растворе, V_s^r — гипотетический молярный объем чистого сверхохлажденного электролита в жидком состоянии, β_w — сжимаемость воды.

Уравнение Мак-Девита — Лонга (34) предусматривает возрастание K с увеличением молярного объема неэлектролита при бесконечном разбавлении. Большим достоинством теории «эффективного давления» является обоснование возможности всаливания, которая зависит только от свойств электролита, что подтверждают экспериментальные данные. Всаливание неэлектролитов происходит, согласно (34), в растворах электролитов, для которых разность $(V_s^r - V_s^0)$ отрицательна.

Величины K в одних и тех же электролитах для таких различных по своему строению неэлектролитов, как водород, кислород, двуокись азота и бензол, близки между собой⁴. Поэтому можно предположить, что высаливание-всаливание в гораздо большей степени определяется свойствами электролита в растворе, чем природой неэлектролита и его взаимодействием с раствором. Это отражено в уравнении (34), согласно которому всаливание-высаливание неэлектролита определяется в основном взаимодействием ион — растворитель и тем, как это взаимодействие изменяет разность объемов $V_s^r - V_s^0$. Величины V_s^r для различных электролитов приведены в²⁸.

После введения электролита в воду первичным эффектом является притяжение диполей воды в электрическое поле ионов. При обычных температурах большая часть воды находится в квазикристаллическом состоянии с открытой структурой, и при втягивании диполей воды в электрическое поле ионов большая часть сжатий в растворе происходит за счет перестройки этой открытой структуры в более плотно упакованную структуру вокруг ионов электролита. При увеличении размеров ионов вводимого в воду электролита электрострикции раствора препятствуют два фактора. Во-первых, электростатическое поле иона с увеличением его радиуса ослабляется и деструкция воды происходит с меньшей интенсивностью (уменьшение структурного вклада). Во-вторых, молекулы воды замещаются при этом ионами (вклад замещения). Если бы ионы электролита представляли собой незаряженные сферы, то такое замещение приводило бы к уменьшению энергии сцепления системы и к увеличению ее объема. Как структурный вклад, так и вклад замещения играют существенную роль в уменьшении разности $V_s^r - V_s^0$ с

увеличением размеров ионов электролита. Теория «эффективного давления» предполагает, что при увеличивающемся действии обоих этих вкладов может наступить момент, когда разность $V_{\text{в}}^{\text{г}} - V_{\text{в}}^{\text{о}}$ станет отрицательной и начнется всаливание неэлектролита.

То, что очень маленькие ионы водорода и лития вызывают высаливающие эффекты, не соответствующие по своей небольшой величине их размерам, свидетельствует в пользу того, что эти ионы имеют тенденцию скорее укреплять, чем разрушать квазикристаллическую структуру воды⁴. Можно предположить, что ионы водорода и лития внедряются в структуру воды и занимают места, обычно занимаемые атомами водорода. В результате между кислородными атомами молекул воды образуются электростатические мостики, энергия которых сравнима с энергией водородной связи⁴.

Электростатические теории всаливания-высаливания не учитывают структурный вклад и вклад замещения, зависящие от размеров ионов электролита. Поэтому эти теории дают наиболее правильные результаты в тех случаях, когда эти два вклада минимальны (например, в растворах хлоридов натрия и калия⁴).

Как показал Гибсон²⁹, порядок расположения прямых в координатах $p_{\text{в}} - c_{\text{в}}$ такой же, как в координатах $\lg(s_{\text{в}}^{\text{о}}/s_{\text{в}}^{\text{г}}) - c_{\text{в}}$, что указывает на одинаковый характер этих зависимостей. Это также свидетельствует о том, что теория «эффективного давления» в основном правильно отражает закономерности высаливания-всаливания неэлектролитов.

К недостаткам этой теории относится то, что она не учитывает взаимодействия неэлектролит — раствор для данного неэлектролита в различных электролитах. Ценность расчета K по уравнению (34) уменьшает также то, что приводимые в литературе значения $V_{\text{в}}^{\text{г}}$ пока еще недостаточно точны и известны лишь для немногих электролитов.

V. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫСАЛИВАНИЕ-ВСАЛИВАНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Экспериментальное и теоретическое исследование влияния температуры на высаливание-всаливание неэлектролитов началось в 1907 г.³⁰. Изменение температуры влияет на состояние всех трех компонентов системы неэлектролит — электролит — растворитель. При увеличении температуры происходит уменьшение гидратации ионов. Вместе с тем происходит уменьшение энергии, необходимой для разрушения структуры чистой воды, а в концентрированных растворах электролитов уменьшаются экзотермические эффекты образования ионных пар и недиссоциированных молекул электролита. Отмечается³¹, что с повышением температуры увеличение трансляционного движения воды и подвижности ионов электролита может привести даже к изменению положительной гидратации ионов электролита на отрицательную. Одновременно уменьшается растворимость неэлектролита как в воде, так и в растворе электролита.

Ввиду того что изменение температуры влияет на большое число параметров трехкомпонентной системы, теоретическая интерпретация влияния этого изменения на высаливание-всаливание неэлектролитов является весьма сложной проблемой. Температурный коэффициент величины $\ln(f_{\text{в}}^{\text{г}}/f_{\text{в}}^{\text{о}})$ может быть получен, как на это впервые указал Ротмунд³⁰, дифференцированием уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G_{\text{в}}^{\text{о}} = \Delta H_{\text{в}} - T \Delta S_{\text{в}} = RT \ln \frac{f_{\text{в}}^{\text{г}}}{f_{\text{в}}^{\text{о}}}, \quad (35)$$

где $\Delta G_{\text{нэ}}^0$ — изменение стандартной свободной энергии неэлектролита при переносе в раствор электролита одного моля неэлектролита, растворенного в воде. При помощи уравнения (35) Ротмунд³⁰ получил следующее выражение для температурного коэффициента величины $\ln(f_{\text{нэ}}/f_{\text{нэ}}^0)$:

$$\frac{d \left(\ln \frac{f_{\text{нэ}}}{f_{\text{нэ}}^0} \right)}{dT} = - \frac{\Delta H_{\text{нэ}}^0}{RT^2}. \quad (36)$$

Им же было получено следующее соотношение:

$$\frac{d \left(T \ln \frac{f_{\text{нэ}}}{f_{\text{нэ}}^0} \right)}{dT} = - \frac{\Delta S_{\text{нэ}}^0}{R}. \quad (37)$$

В уравнениях (36) и (37) $\Delta H_{\text{нэ}}^0$ и $\Delta S_{\text{нэ}}^0$ — изменения стандартных энтальпии и энтропии неэлектролита при переносе 1 моля его, растворенного в воде, в раствор электролита при той же температуре.

Франк и Эванс³² получили выражение для $\Delta S_{\text{нэ}}^0$ при переносе неэлектролита из воды в раствор электролита:

$$\Delta S_{\text{нэ}}^0 = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{нэ}}^0}{\partial T} \right)_{p_{\text{нэ}}, m_{\text{нэ}}} = R \ln f_{\text{нэ}} + RT \left(\frac{\partial \ln f_{\text{нэ}}}{\partial T} \right)_{p_{\text{нэ}}, m_{\text{нэ}}}, \quad (38)$$

где $p_{\text{нэ}}$ — парциальное давление газообразного неэлектролита, атм; $m_{\text{нэ}}$ — моляльная концентрация неэлектролита.

Используя электростатическую теорию Дебая — Мак-Олея, Франк и Эванс получили, что³²

$$\Delta S_{\text{нэ}}^0 = -RT \ln f_{\text{нэ}} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} - \frac{\partial \ln \delta_{\text{нэ}}}{\partial T} + \frac{\partial \ln b}{\partial T} + \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right), \quad (39)$$

где V — объем данной массы исследуемого раствора.

В тех случаях, когда внутреннее взаимодействие молекул неэлектролита близко к нулю или когда растворимость неэлектролита очень невелика, уравнение (18) становится аналогичным уравнению (1) и

$$\lg \frac{s_{\text{нэ}}^0}{s_{\text{нэ}}} = \lg \frac{f_{\text{нэ}}}{f_{\text{нэ}}^0} = Kc_3. \quad (40)$$

Комбинируя уравнения (36), (37) и (40), можно по известным величинам $\Delta H_{\text{нэ}}^0$ или $\Delta S_{\text{нэ}}^0$ определить величины dK/dT . Это возможно, поскольку разность между $s_{\text{нэ}}^0$ и $s_{\text{нэ}}$ мала и величиной внутреннего взаимодействия молекул газообразных неэлектролитов можно пренебречь.

Из данных по растворимости неэлектролита в растворе электролита при различных температурах может быть определена теплота его растворения в растворе данного электролита. Для этого используется уравнение — аналог уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{d \ln s_{\text{нэ}}}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{\text{нэ}}}{R}, \quad (41)$$

где $\Delta H_{\text{нэ}}$ — теплота растворения неэлектролита. Построив график в координатах $\ln s_{\text{нэ}} - 1/T$, по величине его наклона определяют величину $\Delta H_{\text{нэ}}$.

Можно утверждать, что величина dK/dT должна быть отрицательна на основании того, что с повышением температуры свойства растворов приближаются к свойствам идеальных растворов, которые не обладают высаливающим действием. Действительно, для окиси азота в различных электролитах Лонг и Мак-Девит⁴ и для кислорода в растворах КОН Яцковский³³ и Дэвис, Хорват и Тобиас³⁴ получили отрицательные значения температурного коэффициента K . Кнастер³⁵ нашел, что в растворах КОН температурный коэффициент K отрицателен для кислорода и положителен для водорода; такое различие в поведении этих газов в³⁵ не обсуждается и не объясняется.

Как показал Моррисон³⁶, отрицательную величину dK/dT из уравнения Дебая-Мак-Олея (10) получить нельзя, поскольку произведение $\epsilon_0 T$, входящее в (10), уменьшается с увеличением температуры. Вместе с тем с изменением температуры изменяется, по-видимому, также и величина $\delta_{\text{вв}}$, входящая в это уравнение, и данные об этом изменении в литературе отсутствуют.

Выражение для dK/dT для неполярных газообразных неэлектролитов (кислорода, водорода, метана, этана и др.) было получено в⁴ дифференцированием уравнения Мак-Девита и Лонга (34):

$$\frac{dK}{dT} = - \frac{V_{\text{H}_2}^0}{2,303 RT^2} \cdot \frac{dV_{\text{H}_2}^0}{dT} \quad (42)$$

Значения $dV_{\text{H}_2}^0/dT$ для различных газов и электролитов приведены в^{37, 38}. Однако сведений об экспериментальной проверке уравнения (42) в литературе нет.

Кнастер³⁵ комбинированием уравнения Сеченова с термодинамическим уравнением, описывающим зависимость растворимости газов в воде и растворах электролитов от температуры, получил

$$K = A' + \frac{B'}{T}, \quad (43)$$

где A' , B' — константы, не зависящие от температуры:

$$A' = \frac{\Delta S_{\text{H}_2}^1 - \Delta S_{\text{H}_2}^2}{2,303 c_s R}, \quad (44)$$

$$B' = \frac{\Delta H_{\text{H}_2}^1 - \Delta H_{\text{H}_2}^2}{2,303 c_s R}. \quad (45)$$

Здесь $\Delta S_{\text{H}_2}^1$ и $\Delta S_{\text{H}_2}^2$ — изменения энтропии неэлектролита при его растворении в воде и в электролите, соответственно при одинаковой активности неэлектролита в газовой фазе; $\Delta H_{\text{H}_2}^1$, $\Delta H_{\text{H}_2}^2$ — аналогичные изменения энтальпии неэлектролита. При высаливании водорода в растворах КОН уравнение (43) выполняется при концентрациях КОН до 7 N ³⁵. Константы A' и B' в этом уравнении определяются для данного неэлектролита и электролита с использованием двух известных величин K неэлектролита в исследуемом электролите.

Таким образом, как уравнения (36), (37), так и уравнение (43) для вычисления величин dK/dT требуют предварительного экспериментального определения термодинамических величин — энтальпии и энтропии растворения неэлектролита. Это связано с несовершенством современной теории растворов, которая пока не дает аналитического выражения для вычисления изменения энтропии и энтальпии газов при растворении в воде и в растворах электролитов.

Для неэлектролитов с высокой растворимостью величины K изменяются при изменении температуры гораздо больше, чем для неэлектролитов с низкой растворимостью (неполярных газов)⁴. Изменение K обычно симбатно изменению растворимости неэлектролитов в воде³⁶. Для хорошо растворимых неэлектролитов даже при практически не изменяющемся с температурой K величина $K_{\text{нэ}}(s_{\text{нэ}} - s_{\text{нэ}}^0)$ в уравнении (18) значительно меняется вследствие сильной температурной зависимости растворимости неэлектролита. В результате $K_{\text{нэ}}(s_{\text{нэ}} - s_{\text{нэ}}^0)$ меняет знак и вместо высаливания начинается всаливание неэлектролита³⁶.

Экспериментальный материал по влиянию температуры на высаливание-всаливание неэлектролитов, имеющийся в литературе, пока еще весьма невелик. Разработка теории этого влияния, как видно из обзора опубликованных работ, только начинается.

VI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ. СХОДИМОСТЬ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В настоящее время имеется значительный экспериментальный материал по высаливанию-всаливанию газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов. Опытные данные выражаются либо в виде коэффициентов высаливания, либо, чаще, в виде растворимостей неэлектролита при различных концентрациях электролита.

Исследованы коэффициенты высаливания и растворимости в различных электролитах для кислорода^{4, 25, 33, 34, 37, 39-45}, водорода^{4, 33, 41-43, 45}, двуокиси углерода^{45, 46}, сероводорода⁴⁷, этилена⁴⁵. Данные по высаливанию некоторых других газообразных неэлектролитов, приводимые в литературе, имеют отрывочный и несистематический характер, а их надежность вызывает сомнение. Величины коэффициентов высаливания кислорода, водорода, двуокиси углерода, сероводорода и этилена, взятые из упомянутых выше работ или вычисленные на основании приводимых в этих работах данных по растворимости этих газов, приведены в табл. 2 и 2'.

Как видно из табл. 2 и 2', наиболее полно к настоящему времени изучены эффекты высаливания-всаливания неэлектролитов-газов в растворах кислот, солей и оснований с катионами — элементами группы Ia таблицы Менделеева для кислорода и водорода. В некоторых случаях величины K , взятые из различных работ или полученные на основе приводимых различными авторами значений растворимостей газообразных неэлектролитов, значительно различаются между собой. В нескольких же случаях, расхождение величин K , полученных из разных литературных источников, достигает 50—60%.

Определение растворимостей неэлектролитов при различных концентрациях электролитов в^{4, 25, 33, 34, 37, 39-47} велось различными методами, и лишь в пяти из четырнадцати работ, а именно в^{33, 34, 40, 41, 44}, указана точность определения концентрации неэлектролита при различных концентрациях электролита, которая в этих работах составляла 2—5%. Лишь в трех работах^{34, 41, 44} показано, что определена именно равновесная концентрация (растворимость) неэлектролита, т. е. определение концентрации неэлектролита велось после достижения его равновесной концентрации в растворе электролита.

Из табл. 2 видно, что сходимость приводимых различными авторами коэффициентов высаливания кислорода и водорода в растворах электролитов с катионами — элементами группы Ia в основном не хуже 5%. Это позволяет считать приводимые в литературе величины K кислорода и водорода в растворах этих электролитов достоверными.

Различие экспериментально полученных значений K более чем на 100% (см. табл. 2 и 2') наблюдается для водорода лишь в растворах CaCl_2 , AlCl_3 ^{42, 45} и MgSO_4 ^{43, 45}. Поэтому эти результаты нельзя считать достоверными, тем более что в работах^{42, 43, 45} не описана методика получения экспериментальных данных по растворимости водорода и не приведена погрешность определения.

Ввиду ограниченного количества опубликованных работ по высаливанию-всаливанию двуокиси углерода, сероводорода и этилена (см. табл. 2 и 2') вопрос о сходимости и достоверности этих данных пока еще нельзя решить.

Описанные выше теории высаливания-всаливания неэлектролитов имеют существенно различающиеся подходы к трактовке природы явлений. Поэтому сравнение даваемых теорией величин K для кислорода и водорода с экспериментальными данными должно быть главным критерием совершенства той или иной теории высаливания-всаливания неэлектролитов.

Из обзора существующих теорий явления видно, что в настоящее время не существует строгой термодинамической теории всаливания-высаливания неэлектролитов. Поэтому нельзя ожидать полной сходимости теоретических и экспериментальных данных по высаливанию-всаливанию. Другой причиной неудовлетворительной сходимости рассчитанных на основании различных теорий величин K с экспериментальными значениями является невысокая точность определения некоторых приводимых в литературе физико-химических величин, входящих в уравнения теорий высаливания-всаливания, поэтому расхождение теоретических и экспериментальных значений K отражает не только степень несовершенства данной теории высаливания.

Величины коэффициентов высаливания для кислорода в растворах электролитов, вычисленные по уравнениям различных теорий, приведены в табл. 3. При расчетах ионного радиуса электролита b в формуле (10) для 1-1-электролитов его величина вычислялась по формуле:

$$b = r_a + r_k,$$

где r_a , r_k — радиусы гидратированных аниона и катиона.

Для поливалентных электролитов ионный радиус определяли, согласно Дебаю и Мак-Олею⁵, по формуле (8); значения радиусов гидратированных ионов для Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- были взяты из⁴⁸; для H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , OH^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} — из⁴⁵; величина r_1^h для иона CO_3^{2-} — из⁴⁹.

При вычислениях K по формуле (19) величина $V_{\text{нв}}$ взята из⁵⁰, δ_0 — из^{8, 12}, V_0^0 — из^{14, 15, 51}, h_0^0 — из^{14, 15, 52, 53}, $\epsilon_{\text{нв}}$ — из⁵⁴. При определении K по формуле (34) значения $V_{\text{нв}}^0$ брались из⁵⁰ ($V_0^r - V_0^0$) — из²⁷. При расчете K для водорода в растворах электролитов (см. табл. 4) эти величины брались из тех же литературных источников, что и при вычислениях K для кислорода.

Как видно из табл. 3 и 4, наилучшая сходимость вычисленных значений K с экспериментальными достигается при определении K по уравнению (33). Однако это уравнение, как уже отмечалось, представляет собой лишь сумму эмпирических констант, относящихся к ионам электролита и к неэлектролиту, с помощью которых можно с какой-то степенью приближения вычислить коэффициент высаливания. Эта степень приближения является достаточной в случае 1-1-электролитов как для кислорода, так и для водорода (см. табл. 3, 4). Для растворов поливалентных электролитов уравнение (33) дает ошибку в вычислении K , достигающую в некоторых случаях 100%.

ТАБЛИЦА 2

Коэффициент высаливания кислорода в водных растворах различных электролитов при 25° С

Анион	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	NH ₄ ⁺
Кислород										
F ⁻	—	от 0,725 до —0,385 ⁴⁴	0,284 ⁴⁴	0,203 ⁴⁴	0,146 ⁴⁴	0,114 ⁴⁴	—	—	—	—
Cl ⁻	0,030 ⁴³ 0,034 ³⁹ 0,029 ²⁵ 0,031 ⁴ 0,022 ⁴⁵	0,096 ⁴³ 0,100 ⁴ 0,137 (20°) ³⁷ от 0,112 до 0,070 ⁴⁴	0,140 ³⁷ 0,141 ³⁹ 0,145 ⁴² 0,137 ⁴³ 0,127 ²⁵ 0,141 ⁴ 0,136 ⁴⁴ 0,101 ⁴⁵	0,142 (20°) ³⁷ 0,132 ³⁹ 0,128 ⁴³ 0,129 ⁴⁴	0,120 ⁴⁴	0,098 ⁴⁴	0,428 ⁴³ 0,516 (20°) ³⁷ 0,456 ³⁹	0,397 ⁴³	0,528 ⁴ 0,520 ⁴³	2,792 ³⁹ 2,950 ⁴³
Br ⁻	—	от 0,252 до 0,084 ⁴⁴	0,110 ⁴	0,123 ⁴³	0,104 ⁴⁴	0,078 ⁴⁴	—	—	—	—
I ⁻	—	0,163 ⁴⁴	0,115 ⁴³ 0,131 ⁴⁴	0,117 ⁴⁴	0,086 ⁴⁴	0,062 ⁴⁴	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	0,019 ⁴ 0,016 ²⁵ 0,018 ³⁹ 0,019 ⁴² —	от 0,196 до —0,040 ⁴⁴	0,124 ⁴⁴	0,090 ⁴ 0,092 ⁴³ 0,093 ⁴⁴ 0,100 ⁴ 0,099 ³⁹ 0,100 ⁴³ 0,105 ⁴⁴	0,096 ⁴⁴	0,066 ⁴⁴	—	—	—	—
OH ⁻	—	от 0,218 до 0,066 ⁴⁴ от 0,332 до 0,091 ⁴⁴	0,160 ⁴⁴	0,150 ⁴⁴	0,138 ⁴⁴	—	—	—	—	—
	—	—	0,179 ⁴ 0,178 ²⁵ 0,183 ³⁹ 0,188 ⁴² 0,179 ⁴³ 0,180 ⁴⁴	0,175 ⁴⁴ 0,172 ²⁵ 0,183 ³⁹	0,168 ⁴⁴	0,158 ⁴⁴	—	—	—	—
	—	—	—	0,152 ⁴⁰	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Анион	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Ca ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	NH ₄ ⁺
SO ₄ ²⁻	0,104 ⁴	0,244 ⁴⁴	0,306 ⁴³ 0,323 ³⁹ 0,376 ⁴⁴	0,170 ⁴¹	0,290 ⁴⁴	0,255 ⁴⁴				
	0,086 ²⁶			0,176 ⁴²						
	0,089 ³⁹			0,175 ³⁴						
	0,152 ⁴⁰			0,168 ³³						
	0,091 ⁴²			0,176 ⁴⁴						
	0,081 ⁴³			0,344 ⁴						
CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	—	0,254 ⁴⁴	0,464 ⁴⁴ 0,652 ⁴⁴	0,334 ²⁵						
	0,053 ³⁵			0,346 ⁴²						
	0,046 ⁴⁰			0,304 ⁴³						
				0,323 ³⁹						

Следующим по сходимости с экспериментальными данными является уравнение теории «эффективного давления» (34). Это свидетельствует о том, что электрострикция растворов неэлектролитов при введении в них электролитов является фактором, достаточно полно учитывающим явления, вызывающие высаливание-всаливание неэлектролитов в растворах электролитов. Однако отсутствие в литературе величин ($V_s^r - V_s^0$) для достаточно большого числа электролитов ограничивает пока возможность расчета K по этому уравнению и его проверки сравнением с экспериментальными данными. Расчет K по уравнению (34) для поливалентных электролитов также показывает совершенно неудовлетворительную сходимость с экспериментальными данными.

Следует отметить, что сходимость теоретических и экспериментальных величин K во всех случаях считалась удовлетворительной, если расхождение между ними не превышало 10%.

При анализе данных, приведенных в табл. 3 и 4, можно легко заметить, что довольно сложное уравнение (19), которое авторы работы¹² предлагают в качестве усовершенствованного уравнения электростатической теории Дебая — Мак-Олея, дает худшую сходимость вычисленных с его помощью величин K для водорода и кислорода с экспериментально полученными, чем простое уравнение (10) той же теории. Это происходит, по-видимому, вследствие того, что для параметров, входящих в уравнение (19), как уже отмечалось выше, в литературе приводится по несколько величин, различающихся между собой на 50—70%. В этих условиях

ТАБЛИЦА 2'

Коэффициенты высаливания водорода, двуокиси углерода, сероводорода и этилена в водных растворах различных электролитов при 25° С

Анион	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	NH ₄ ⁺
<u>Водород</u>										
Cl ⁻	0,030 ¹ 0,027 ⁴² 0,020 ⁴⁵	0,076 ⁴ 0,075 (15°) ⁴² 0,095 (15°) ⁴³ 0,066 ⁴⁵	0,114 ⁴ 0,107 (15°) ⁴² 0,086 ⁴³ 0,094 ⁴⁵	0,102 (20°) ⁴ 0,087 (15°) ⁴²	—	0,217 (15°) ⁴² 0,065 ⁴⁵	0,190 ⁴⁸	—	0,270 (15°) ⁴² 0,028 ⁴⁵	—
NO ₃ ⁻	0,022 ⁴ 0,020 ⁴² 0,022 ⁴³	— — —	0,100 (20°) ⁴ 0,091 (15°) ⁴² 0,080 ⁴⁵	0,078 ⁴⁵ 0,070 (20°) ⁴ 0,061 ⁴⁵	—	—	—	—	—	0,035 (20°) ⁴⁸ 0,038 (20°) ⁴⁷
OH ⁻	—	—	0,140 ⁴ 0,142 ⁴²	0,130 ⁴ 0,126 ⁴² 0,146 ⁴³ 0,123 (21°) ⁴¹ 0,127 (21°) ³³	—	—	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	0,076 ⁴³	—	0,278 (15°) ⁴ 0,278 (15°) ⁴²	—	0,302 (15°) ⁴³ 0,057 ⁴⁵	—	—	0,211 (15°) ⁴²	—	—
CO ₃ ²⁻	—	—	0,293 (15°) ⁴²	0,273 (15°) ⁴²	—	—	—	—	—	—
PO ₄ ³⁻	0,034 (21°) ³³	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<u>Двуокись углерода</u>										
Cl ⁻	0,006 ⁴⁵	—	—	0,059 ⁴⁵	—	—	0,060 ⁴⁵	—0,008 ⁴⁶	—	—
Br ⁻	—	—	—	0,045 ⁴⁵	—	—	—	—	—	—
I ⁻	—	—	—	0,032 ⁴⁵	—	—	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	—	—	0,053 ⁴⁵	0,025 ⁴⁵	—	—	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	—	—	0,100 ⁴⁵	—	—	—	—	—	—	—
<u>Сероводород</u>										
Cl ⁻	-0,013 ⁴⁷	—	—	—	—	—	—	-0,005±0,002 ⁴⁷	—	—
<u>Этилен</u>										
Cl ⁻	—	—	0,093 ⁴⁵	0,062 ⁴⁵	0,055 ⁴⁵	0,058 ⁴⁵	0,067 ⁴⁵	—	0,044 ⁴⁵	—
NO ₃ ⁻	—	—	0,050 ⁴⁵	0,030 ⁴⁵	—	0,028 ⁴⁵	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	—	—	0,098 ⁴⁵	—	0,064 ⁴⁵	—	—	—	0,043 ⁴⁵	—
Br ⁻	—	—	0,077 ⁴⁵	0,049 ⁴⁵	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 3

Сравнение экспериментальных средних значений K для кислорода при 25°C с величинами, рассчитанными по уравнениям различных теорий высаливания-всаливания

Электролит	$K_{\text{эксп}}$	$10^4 b$, см	K (10)	K (19)	K (33)	K (34)
HCl	0,031	4,54	0,095	0,205	0,043	0,030
HNO ₃	0,018	4,47	0,097	0,225	0,021	—
H ₂ SO ₄	0,100	3,55	0,123	0,428	0,044	—
LiF	от 0,725 до —0,385	3,03	0,143	0,216	—	—
LiCl	от 0,112 до 0,070	3,51	0,124	0,198	—	0,109
LiBr	от 0,252 до 0,084	3,63	0,120	0,160	—	—
LiI	0,163	3,88	0,112	0,158	—	—
LiNO ₃	от 0,196 до —0,040	3,44	0,126	0,198	—	—
LiClO ₄	от 0,218 до 0,066	3,72	0,117	0,154	—	—
LiOH	от 0,332 до 0,091	3,87	0,112	0,237	—	—
Li ₂ SO ₄	0,244	2,61	0,166	0,470	—	—
Li ₂ CO ₃	0,254	2,40	0,181	—	—	—
NaF	0,284	3,34	0,130	0,254	—	0,235
NaCl	0,131	3,82	0,114	0,162	0,134	0,131
NaBr	0,119	3,94	0,110	0,173	0,125	0,126
NaI	0,120	4,19	0,104	0,185	0,118	0,097
NaNO ₃	0,124	3,75	0,116	0,175	0,112	0,109
NaClO ₄	0,160	4,03	0,108	0,173	—	0,091
NaOH	0,180	4,18	0,104	0,249	0,179	0,295
Na ₂ SO ₄	0,335	2,95	0,147	0,485	0,226	0,471
Na ₂ CO ₃	0,464	2,67	0,163	—	0,225	—
KF	0,203	3,82	0,114	0,283	—	—

даже средняя величина этих параметров, которая бралась при расчете K по уравнению (19), может иметь значительную погрешность.

Произвести экспериментальную проверку сходимости уравнения (22) электростатической теории Франка—Конвея с экспериментальными данными в настоящее время затруднительно вследствие его чисто математического несовершенства. Это несовершенство заключается в зависимости второго члена уравнения (22) от концентрации электролита, обусловленной изменением косферного радиуса $r_n = (3/4\pi n_s)^{1/3}$ с изменением концентрации электролита. Таким образом, коэффициент высаливания, описываемый уравнением (22), должен принимать разные значения в зависимости от концентрации электролита. Это противоречит понятию коэффициента высаливания как константы для данного неэлектролита в одном электролите. Но если считать, что входящая в уравнение (22) величина $V_s^h/1000$ является основной величиной, определяющей значение K , и вычислять $V_s^h/1000$ по формуле (23), то получаются значения K водорода и кислорода, довольно близкие к экспериментальным. Однако безусловно необходим учет специфики высаливания конкретного неэлектролита, а для этого уравнение (22) практически непригодно. Вычисленные значения $V_s^h/1000$ приведены в табл. 5.

Значения V_s , h и v_p^h , входящие в уравнение (23), взяты из ¹⁹. Для v_p^h в ¹⁹ дается следующее выражение:

$$v_p^h = v_p + 2 \text{ мл/моль},$$

где v_p — молярный объем растворителя. В случае использования в качестве растворителя воды $v_p = 20 \text{ мл/моль}$.

Изменение коэффициентов высаливания под влиянием изменения температуры исследовано только для водорода и кислорода в растворах КОН ^{34,41}. Аналитическое выражение для dK/dT дает только теория

«эффективного давления» (см. уравнение (42)). Однако в литературе нет данных о величинах dV_0^0/dT для водорода и кислорода в растворах КОН, необходимых для расчета температурного коэффициента K по уравнению (42).

Подводя итоги проверки сходимости теорий высаливания-всаливания неэлектролитов с экспериментальными данными, необходимо сделать вывод, что ни одна из теорий не дает удовлетворительной сходимости для водорода и кислорода во всех электролитах. Этого следовало ожидать, поскольку ни одна из теорий не учитывает всей совокупности факторов, влияющих на высаливание-всаливание. Однако наметившие-

ТАБЛИЦА 4

Сравнение экспериментальных средних значений K для водорода при 25° С и величин K , рассчитанных по формулам (10), (19), (22), (32) и по данным ²⁴

Электролит	$K_{\text{эксп}}$	$10^6 b$, см	K (10)	K (19)	K (33)	K (34)
HCl	0,026	4,54	0,080	0,176	0,019	0,025
HNO ₃	0,021	4,47	0,081	0,198	—0,003	—
H ₂ SO ₄	0,076	3,55	0,103	0,270	0,020	—
LiCl	0,071	3,51	0,104	0,171	—	0,091
NaCl	0,098	3,82	0,095	0,139	0,110	0,126
NaNO ₃	0,080	3,75	0,097	0,152	0,088	0,091
NaOH	0,141	4,18	0,087	0,196	0,155	0,248
Na ₂ SO ₄	0,278 (15°)	2,95	0,128 (15°)	0,263	0,196 (15°)	0,394 (15°)
Na ₂ SO ₃	0,293 (15°)	2,67	0,141 (15°)	—	0,195 (15°)	—
KCl	0,078	4,30	0,085	0,123	0,093	0,101
KNO ₃	0,061	4,23	0,086	0,121	0,071	—
KOH	0,134	4,66	0,078	0,224	0,138	—
K ₂ CO ₃	0,273 (15°)	3,01	0,125 (15°)	—	0,161 (15°)	—
MgSO ₄	0,302 (15°)	3,88	0,097 (15°)	0,312	0,065 (15°)	—
CaCl ₂	0,217 (15°)	3,56	0,106 (15°)	0,248	0,087 (15°)	—
BaCl ₂	0,190	3,40	0,107	0,266	0,100	0,298
ZnSO ₄	0,211 (15°)	5,36	0,070 (15°)	—	0,062 (15°)	—
NH ₄ NO ₃	0,036 (15°)	3,91	0,096 (15°)	—	0,019 (15°)	—
KCl	0,132	4,30	0,101	0,152	0,117	0,121
KBr	0,120	4,42	0,098	0,154	0,108	—
KI	0,092	4,67	0,093	0,193	0,101	—
KNO ₃	0,101	4,23	0,103	0,207	0,095	—
KClO ₄	0,150	4,51	0,096	0,184	—	—
KOH	0,172	4,66	0,093	0,259	0,162	—
K ₂ SO ₄	0,324	3,38	0,128	0,462	0,192	—
K ₂ CO ₃	0,379	3,01	0,144	—	0,191	—
RbF	0,146	3,96	0,110	—	—	—
RbCl	0,120	4,44	0,098	0,236	—	0,109
RbBr	0,104	4,56	0,095	—	—	—
RbI	0,086	4,81	0,090	—	—	—
RbNO ₃	0,096	4,37	0,099	—	—	—
RbClO ₄	0,138	4,65	0,093	—	—	—
RbOH	0,168	4,80	0,090	—	—	—
Rb ₂ SO ₄	0,290	3,48	0,125	—	—	—
CsF	0,114	4,18	0,104	—	—	—
CsCl	0,098	4,66	0,093	—	—	0,091
CsBr	0,078	4,78	0,091	—	—	—
CsI	0,062	5,03	0,086	—	—	—
CsNO ₃	0,066	4,59	0,095	—	—	—
CsOH	0,158	5,02	0,086	—	—	—
Cs ₂ SO ₄	0,255	3,64	0,119	—	—	—
MgCl ₂	0,442	3,69	0,118	0,230	0,115	—
CaCl ₂	0,397	3,56	0,122	0,249	0,117	—
BaCl ₂	0,524	3,40	0,128	0,269	0,124	0,356

ТАБЛИЦА 5

Величины $V_9^h/1000$ в уравнении (22) для различных электролитов

Электролит	$V_9^h/1000, \text{ л/моль}$	Электролит	$V_9^h/1000, \text{ л/моль}$
LiCl	0,107	KBr	0,109
LiBr	0,097	KI	0,096
LiI	0,089	RbCl	0,096
NaF	0,148	RbBr	0,095
NaCl	0,125	RbI	0,090
NaBr	0,118	CsCl	0,094
NaI	0,110	CsBr	0,099
KF	0,135	CsI	0,093
KCl	0,112		

ся три направления теоретического истолкования явления подготовили необходимую теоретическую базу для создания обобщенной термодинамической теории высаливания-всаливания неэлектролитов в растворах электролитов. Примером учета в одной теории положительных сторон другой, имеющей совершенно иной подход к теоретической интерпретации явления, является уравнение (15)³, которое объединило достоинства гидратной теории и усовершенствованной электростатической теории Дебая — Мак-Олея.

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЫСАЛИВАНИЮ-ВСАЛИВАНИЮ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ

Одной из важнейших характеристик растворенных веществ является их коэффициент активности. Величины f_{\pm} электролитов изучены сравнительно хорошо при различных концентрациях, вплоть до весьма высоких. Однако до недавнего времени значения f_{\pm} определялись экспериментально с помощью сложных лабораторных методов, требующих применения прецизионной аппаратуры и занимающих много времени.

С помощью коэффициентов высаливания неэлектролита в данном электролите можно просто вычислять величины f_{\pm} при различных концентрациях электролита по уравнению (40). Использование этого уравнения возможно, так как растворимости газообразных неэлектролитов в воде и в растворах электролитов весьма невелики ($\sim 10^{-3}$ — 10^{-5} моль/л). Так как $f_{\pm}^0 = 1$, то уравнение (40) может быть записано в виде

$$\lg f_{\pm} = Kc_{\pm}. \quad (46)$$

В работе⁵⁵ для измерения f_{\pm} и других физико-химических характеристик трехкомпонентных растворов вода — электролит — газообразный неэлектролит с использованием данных по высаливанию неэлектролитов был предложен новый электрохимический метод. В методе используется измерение предельных диффузионных токов электровосстановления или электроокисления растворенных газообразных неэлектролитов на электроде, отделенном от исследуемого раствора мембраной из полиэтилена, полипропилена или фторопласта-4 толщиной 10—40 мк. Как показано в⁵⁵, предельный диффузионный ток I_d растворенного газа на таком

электроде пропорционален не концентрации, а активности газа в растворе:

$$I_d = k_1 a_{\text{H}_2} = k_1 f_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}. \quad (47)$$

Если измерять I_d в условиях насыщения раствора электролита газообразным неэлектролитом, то

$$I_d = k_1 f_{\text{H}_2} s_{\text{H}_2}. \quad (48)$$

Так как, согласно уравнению (1), $s_{\text{H}_2} = s_{\text{H}_2}^0 - 10^{Kc_3}$, то после подстановки этого выражения в (48) можно получить

$$f_{\text{H}_2} = \frac{I_d}{k_1 (s_{\text{H}_2}^0 - 10^{Kc_3})}. \quad (49)$$

Для определения k_1 в (49) предварительно измеряется величина I_d^I неэлектролита в насыщенной им воде, в которой $s_{\text{H}_2} = s_{\text{H}_2}^0$; для k_1 имеем:

$$k_1 = I_d^I / s_{\text{H}_2}^0.$$

Путем измерения I_d в растворах неэлектролит — вода — электролит могут быть определены объемы моля гидратированных молекул электролита V_3^h . В⁵⁶ было показано, что

$$\lg f_{\text{H}_2} = -\lg (1 - c_3 V_3^h). \quad (50)$$

Таким образом, в растворе электролита по уравнению (50) с использованием вычисленной по уравнению (49) величины f_{H_2} может быть рассчитан объем 1 моля гидратированных молекул этого электролита.

Измеряя предельные диффузионные токи неэлектролитов в воде и в растворах электролитов, насыщенных одним из неэлектролитов, можно определить числа гидратации электролитов при различных их концентрациях. Определение чисел гидратации основано на том, что, как было показано в⁵⁵, величины I_d неэлектролитов на электроде, покрытом мембраной, одинаковы при насыщении неэлектролитами как воды, так и растворов электролитов различных концентраций. Это имеет место вследствие того, что на таком электроде значение I_d пропорционально не концентрации растворенного неэлектролита, а его активности. Активность неэлектролита в жидкой фазе пропорциональна парциальному давлению неэлектролита над насыщаемой им водой или раствором электролита. А так как насыщение воды и растворов электролитов газообразным неэлектролитом производится при одном и том же парциальном давлении его над ними, то активность неэлектролита в жидкой фазе при этом также постоянна.

Количество свободных молекул воды при насыщении ее неэлектролитом на 1 молекулу неэлектролита n_w^I равно

$$n_w^I = \frac{c_w^I}{s_{\text{H}_2}^0} = \frac{c_w^I k_1}{I_d^I}, \quad (51)$$

где c_w^I — молярная концентрация воды в растворе неэлектролита в воде. Величина c_w^I равна

$$c_w^I = c_w - V_{\text{H}_2}. \quad (52)$$

При введении электролита в воду, насыщенную неэлектролитом, и созданием какой-то определенной молярной концентрации электролита c_3 количество свободных молекул воды на 1 молекулу неэлектролита n_w^{II} вследствие гидратации электролита уменьшится и будет равно

$$n_w^{\text{II}} = \frac{c_w^{\text{II}} - c_w^{\text{I}}}{s_{\text{нз}}^{\text{II}}} = \frac{(c_w^{\text{II}} - c_w^{\text{I}}) k_2}{I_d^{\text{II}}}, \quad (53)$$

где c_w^{II} — молярная концентрация воды в растворе вода — электролит — неэлектролит; c_w^{I} — количество молей воды в 1 л этого раствора, связанных в гидратной оболочке растворенного электролита; $s_{\text{нз}}^{\text{II}}$ — растворимость неэлектролита в растворе электролита концентрации c_3 , выраженная в моль/л. Уравнение (53) получено с использованием выражения:

$$s_{\text{нз}}^{\text{II}} = \frac{I_d^{\text{II}}}{k_2}.$$

Величина c_w^{II} в (53) равна

$$c_w^{\text{II}} = c_w - V_{\text{нз}} - V_3, \quad (54)$$

где V_3 — собственный объем 1 моля электролита.

Так как $I_d^{\text{I}} = I_d^{\text{II}}$, то из уравнений (51) и (53) можно получить

$$c_w^{\text{I}} k_1 = (c_w^{\text{II}} - c_w^{\text{I}}) k_2,$$

или иначе

$$c_w^{\text{I}} = (c_w^{\text{II}} k_2 - c_w^{\text{I}} k_1) / k_2. \quad (55)$$

Используя уравнение (55), можно легко определить число гидратации электролита h_3 при данной его концентрации c_3 :

$$h_3 = \frac{c_w^{\text{I}}}{c_3} = \frac{c_w^{\text{II}} k_2 - c_w^{\text{I}} k_1}{c_3 k_2}. \quad (56)$$

Величины k_1 и k_2 вычисляют по измеренным значениям I_d^{I} и I_d^{II} в насыщенной неэлектролитом воде и в растворе вода — электролит — неэлектролит. Необходимые для этого величины $s_{\text{нз}}^{\text{II}}$ определяют по уравнению (1) с использованием известного коэффициента высаливания неэлектролита в исследуемом электролите.

Рюйчи и Амли³ предложили использовать уравнение (2) гидратной теории высаливания-всаливания и полученное ими уравнение (5) для вычисления объема моля гидратированных молекул электролита V_3^h и собственного объема моля электролита при бесконечном разбавлении. Они подставили значение $s_{\text{нз}}^0 / s_{\text{нз}}$, полученное из (5), в (2) и по известной величине V_3^h подсчитали $v_3 V_3^0$ для КОН; отсюда они рассчитали радиус гидратированной молекулы КОН r_h . Полученная величина r_h совпала с приводимой другими авторами. Таким же образом Рюйчи и Амли подсчитали V_3^0 для HCl, LiCl, NaCl, KCl, NaOH и КОН. Однако уравнения (2) и (5) гидратной теории высаливания-всаливания, как отмечалось выше, являются приближенными, что делает расчеты Рюйчи и Амли также приближенными.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Сеченов, Сочинения, Санкт-Петербург, 1907 г., т. 1, стр. 38.
2. I. M. Setschenow, Z. Phys. Chem., 4, 117 (1889); 8, 657 (1891).
3. P. Ruetschi, R. F. Amli, J. Phys. Chem., 70, 718 (1966).
4. F. A. Long, W. F. McDevit, Chem. Rev., 51, 119 (1952).
5. P. Debaye, J. McAuley, Phys. Ztschr., 26, 22 (1925).
6. G. Scatchard, Chem. Rev., 3, 383 (1927).
7. M. Rendall, C. F. Failey, Там же, 4, 271 (1927).

8. J. B. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie, J. Chem., 16, 1 (1948).
9. M. Born, Z. Physik, 1, 45 (1920).
10. P. Debaye, Z. Phys. Chem., 130, 56 (1927).
11. E. J. Cohn, J. T. Edsell, Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1943.
12. M. Givon, I. Marcus, M. Shilah, J. Phys. Chem., 67, 2495 (1963)
13. F. E. Harris, T. O'Konski, Там же, 61, 310 (1957).
14. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952, стр. 242, 575.
15. C. B. Monk, Electrolytic Dissociation, Acad. Press, London, 1961, p. 271.
16. H. S. Frank, J. Chem. Phys., 23, 2023 (1955).
17. B. E. Conway, J. E. Desnoyers, A. C. Smith, Phil. Trans. Royal Soc., London, A256, 389 (1964).
18. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
19. Ж. Денгайе, К. Жоликер, в сб. Современные проблемы электрохимии, «Мир», М., 1971, стр. 37, 68, 69.
20. J. G. Kirkwood, Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1943, ch. 12.
21. J. G. Kirkwood, Chem. Rev., 24, 233 (1939).
22. J. O'M. Bockris, J. Bowler-Reed, J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., 47, 184 (1951).
23. F. London, Там же, 33, 8, (1937).
24. P. V. Danckwerts, Gas-Liquid Reactions, McGraw Hill Co., N. Y., 1970, p.p. 15—20.
25. G. Geffcken, Z. Phys. Chem., 49, 257 (1904).
26. G. Tammann, Z. Anorg. Chem., 158, 25 (1926).
27. W. F. McDevit, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., 74, 1773 (1952).
28. B. Lunden, Z. Phys. Chem., 192, 345 (1943).
29. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc., 56, 865 (1934).
30. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Barth, Leipzig, 1907.
31. Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, Ж. структ. хим., 5, 510 (1964).
32. H. S. Frank, M. W. Ewans, J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
33. А. М. Яцковский, Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1969.
34. R. E. Davis, G. L. Horvath, C. W. Tobias, Electrochim. Acta, 12, 287 (1967).
35. М. Б. Кнастер, Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1963.
36. T. J. Morrison, Trans. Faraday Soc., 40, 43 (1944).
37. A. Eucken, G. Hertzberg, Z. Phys. Chem., 195, 1 (1950).
38. W. Geffcken, Там же, 155, 1 (1931).
39. Н. П. Жук, Коррозия и защита металлов, «Машгиз», М., 1957, стр. 295.
40. K. E. Gubbins, R. D. Walker, J. Electrochem. Soc., 112, 469 (1965).
41. М. Б. Кнастер, Л. А. Анельбаум, ЖФХ, 38, 223 (1964).
42. Справочник химика, Госхимиздат, М.—Л., 1964, т. 3, стр. 319.
43. Справочник по растворимости, «Наука», М., 1969, т. 3, кн. 1, стр. 39.
44. Н. Е. Хомутов, Э. И. Конник, ЖФХ, 48, 620 (1974).
45. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952, стр. 528.
46. K. A. Kobe, J. S. Williams, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 37 (1935).
47. А. Ф. Капустинский, В. И. Анваер, ДАН, 30, 625 (1971).
48. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 40, 587 (1966).
49. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», М., 1966, стр. 561.
50. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Solubility of Non-Electrolytes, 3-rd edition, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1942.
51. B. E. Conway, Physical Chemistry. An advances treatise, vol. 9A, N. Y, 1970, p. 1.
52. R. H. Stokes, R. A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1870 (1948).
53. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, кн. 2, ИЛ, М., 1962, стр. 801.
54. Справочник химика, Госхимиздат, М.—Л., 1963, т. 1, стр. 945.
55. Э. И. Конник, А. А. Кузьмин, ЖАХ, 24, 1571 (1969).
56. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 30, 2016 (1956).