

УДК 536.77:[541.8+541.135]

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. П. ЛЕПНЕВ

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ОСМОТИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ И ПАРАМЕТРАМИ КВАДРАТИЧНОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 24 VII 1975)

Параграф, посвященный указанной в заголовке теме, неизменно встречается в общеизвестных монографиях о растворах электролитов (Харнед и Оуэн, 1965; Робинсон и Стокс, 1970). Нам кажется, что вопрос не исчерпан и более полное рассмотрение может дать полезные для практической работы с растворами соотношения.

Известны эмпирические уравнения для коэффициентов активности γ электролита i в смешанном растворе с j общей моляльностью $m = m_i + m_j = \text{const}$;

$$\lg \gamma_{ij} = \lg \gamma_{i0} - \alpha_i m_j - \beta_i m_j^2; \quad (1)$$

α_i, β_i — параметры, не зависящие от m_j , но зависящие от m .

В монографии ⁽³⁾ уравнения типа (1), как принято со времени работ Маккея ^(4, 5), подставлены в соотношения взаимности (мы ограничимся случаем 1 : 1 электролитов)

$$\left(\frac{\partial \lg \gamma_{ij}}{\partial m_j} \right)_{m_i} = \left(\frac{\partial \lg \gamma_{ji}}{\partial m_i} \right)_{m_j}; \quad (2)$$

после замены переменных $x = m_i/m$. В результате получено квадратное по x выражение, тождественно равное нулю, в силу чего коэффициенты при x , не зависящие от x , равны нулю:

$$\frac{d\beta_2}{dm} - \frac{d\beta_1}{dm} = 0; \quad (3)$$

$$m \frac{d\alpha_i}{dm} + m \frac{d\alpha_2}{dm} + 2m\beta_1 + 2m^2 \frac{d\beta_1}{dm} + 2m\beta_2 = 0; \quad (4)$$

$$\frac{d \lg \gamma_{10}}{dm} - \frac{d \lg \gamma_{20}}{dm} - \alpha_1 + \alpha_2 - m \frac{d\alpha_1}{dm} - 2m\beta_1 - m^2 \frac{d\beta_1}{dm} = 0. \quad (5)$$

Из (3) сразу имеем известное ограничение:

$$\beta_1 - \beta_2 = \text{const}'''(m). \quad (6)$$

Используя уравнение (3), преобразуем уравнение (4) к симметричной форме, заменив одно из двух квадратичных по m слагаемых на равное

$$m \frac{d\alpha_1}{dm} + 2m\beta_1 + m^2 \frac{d\beta_1}{dm} = - \left(m \frac{d\alpha_2}{dm} + 2m\beta_2 + m^2 \frac{d\beta_2}{dm} \right). \quad (7)$$

Уравнение (5) умножаем на 2 и тем же приемом приводим к симметричной форме, используя (7) и (3).

$$2 \left(\frac{d \lg \gamma_{10}}{dm} - \frac{d \lg \gamma_{20}}{dm} \right) + 2(\alpha_2 - \alpha_1) + m \left(\frac{d\alpha_2}{dm} - \frac{d\alpha_1}{dm} \right) + 2m^2(\beta_2 - \beta_1) = 0. \quad (8)$$

Умножаем на mdm и, учитывая соотношение (6), интегрируем от 0 до m :

$$2 \left(\int_0^m md \lg \gamma_{i0} - \int_0^m md \lg \gamma_{i20} \right) + m^2 (\alpha_2 - \alpha_1) + {}^2/{}_3 m^3 (\beta_2 - \beta_1) = 0. \quad (9)$$

Делим на m , переходим к натуральным логарифмам и получаем уравнение, почти совпадающее с уравнением (14—23) (1).

Поэтому

$$\frac{2k}{m} (\varphi_{i0} - \varphi_{i20}) + \alpha_2 - \alpha_1 + {}^2/{}_3 m (\beta_2 - \beta_1) = 0; \quad (10)$$

(φ_{i0} — осмотические коэффициенты бинарных растворов, $k=0,4343$). Это совпадает с (14—45) (1) при $x=1$.

Таким образом, уравнение (10) выводится как через уравнение Гиббса—Дюгема (у Харнеда), так и через соотношения взаимности. Нам неизвестно, чтобы кто-либо, кроме (6), использовал уравнение (10) для контроля обработки опытных данных, в то время как это удобный метод, свободный от предположений. Если переписать (10),

$$\frac{2k}{m} \Delta \varphi_{i0} + \Delta \alpha_i = {}^2/{}_3 m \Delta \beta_i; \quad (11)$$

то видно, что левая часть в зависимости от m даст луч, исходящий из начала координат. Это верно всегда, когда применимы уравнения (1), поскольку из этого следует ограничение (6).

Преобразуем уравнение (7), сгруппировав члены, умножив на dm и проинтегрировав под знаком дифференциала:

$$md \left(\sum \alpha_i \right) + d \left(m^2 \sum \beta_i \right) = 0.$$

Первый член интегрируется по частям, и после перегруппировки имеем

$$\sum \alpha_i + m \sum \beta_i = \frac{1}{m} \left(\text{const}'(m) + \int \left(\sum \alpha_i \right) dm \right). \quad (12)$$

Робинсон (6) ввел предположение, по его словам, произвольное $\beta_i = \text{const.}(m) \neq 0$, $\beta_2 = \text{const.}(m) \neq 0$. Тогда (7) упрощается и легко интегрируется

$$\sum \alpha_i = \text{const}''(m) - 2m \sum \beta_i. \quad (13)$$

Это соотношение общеизвестно. Но часто встречаются системы с $\beta_i = 0$.

Учитывая (3) и (6), так же упрощаем (7) и интегрируем

$$\sum \alpha_i = \text{const}(m) - 2m \beta_2. \quad (14)$$

Можно пойти и дальше. Уравнения (10) и (14) образуют систему. Исключаем α_2 , считая известной зависимость $\alpha_i(m)$, например, из опытов с ЭДС.

$$\frac{2k}{m} (\varphi_{i0} - \varphi_{i20}) - 2\alpha_1 = {}^4/{}_3 m \beta_2 - \text{const}; \quad (15)$$

Другой случай, известна зависимость $\alpha_2(m)$ и $\beta_2 \neq 0$;

$$\frac{2k}{m} (\varphi_{i0} - \varphi_{i20}) + 2\alpha_2 = \text{const} - {}^8/{}_3 m \beta_2. \quad (16)$$

Ясно, что если параметры одного из электролитов известны, можно найти константу и параметры другого электролита по (15), (16) и (14). Маккей (3) дал более трудный метод, связанный с интегрированием $\int_0^m \alpha_i(m) dm$, что не всегда легко (2).

Если при применении уравнения (16) не удастся построить линейную зависимость от m , это, конечно, означает, что $\beta_1 \neq 0$, оба параметра β_i не постоянны и, следовательно, (14) неверно. Используя уравнения (12) и (11), методом последовательных приближений можно подобрать α_1 и β_1 , удовлетворяющие опытным данным. Ясно, что аналогичные (15) и (16) уравнения легко получить и для Робинсоновского случая, когда верно соотношение (13).

Покажем приложимость уравнений (11), (15), (16). Известна сложная система $\text{LiCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ (7), для которой не выполняется уравнение (13). Робинсон оценил в концентрированных растворах $\beta_{\text{Li}}-\beta_{\text{Cs}}=0,0058$. При проверке по уравнению (11) наклон луча подтвердился, среднеквадратичное отклонение точек $\sigma=4 \cdot 10^{-4}$ единиц десятичного логарифма. Погрешность α_i приблизительно та же.

Обратимся к случаю $\beta_1=0$. Классическим примером применения уравнения Маккея—Перринга является работа (9). Найдено, что $\beta_{\text{KCl}}=0$ в системе $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$. Результаты нашего расчета по уравнениям (15) и (16) собраны в табл. 1.

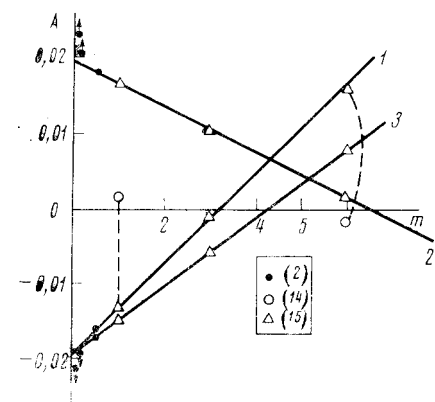


Рис. 1. Система $\text{NaNO}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$. 1 — зависимость по уравнению (16), $A=\text{const}-8/3 m \beta_2$; 2 — зависимость по уравнению (15), $A=4/3 m \beta_2-\text{const}$; 3 — зависимость по уравнению (14), $A=\text{const}-2 m \beta_2$. Данные (2, 14, 15)

Из табл. 1 видно, что с помощью вышеприведенных уравнений можно несколько улучшить результаты, например исправить β_{NaCl} и α_{KCl} для 0,5 m . Может возникнуть вопрос, как появилась возможность для таких исправлений? Причина в том, что уравнения (15) и (16) дают математическую основу для рассмотрения опыта в целом, а не отдельных величин α_i , β_i , что равносильно многократному увеличению числа измерений.

Нами проверена применимость обсуждаемых уравнений к системе $\text{HCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (10), обнаружена несогласованность данных в системах $\text{HCl}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ (11), $\text{HCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ (12). Данные (13) по системе $\text{KCl}-\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ находятся в противоречии с уравнением (3): несмотря на то, что $\beta_{\text{KCl}}=\text{const}=0$ и для нитрата калия применимо уравнение (1), β_{KNO_3} оказывается зависящим от m .

В работах (2, 14, 15) измерены α_{NaCl} в системе $\text{NaCl}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Результаты анализа с применением обсуждаемых уравнений показаны на рис. 1, где пунктиром обозначены незначительные, с первого взгляда, исправления величин $\lg \gamma_{\text{NaCl}}$ (14), сделанные в работе (15) для $1m+0,004$, для $6m-0,011$. Без этих исправлений применение уравнений (15) и (16) было бы невозможно. Авторы (15) выяснили также отклонения от правила Харнеда для NaCl , поэтому построение на рис. 1 сделано сначала по уравнению (16), затем для α_{NaNO_3} — по (15) и, наконец, для проверки — по уравнению (14). На рисунке ясно видно, что в растворах низких концентраций выявляются очень сильные отклонения от обсуждаемых закономерностей. Мы не касаемся этого вопроса в данном сообщении. Результаты вычислений α_{NaNO_3} даны в табл. 2.

Анализ вышеизложенного позволяет сказать, что формулы (15) и (16) вместе с (11), (14) и (14)–(45) (1) упрощают задачу вычисления хими-

Таблица 1

Расчет по уравнениям (15) и (16) для системы KCl–NaCl–H₂O φ_0 по данным (5), единицы десятичного логарифма $\times 10^4$

m	$\frac{2k}{m} (\varphi_{\text{KCl}} - \varphi_{\text{NaCl}})$	α_{KCl}	$\frac{1}{2} m \beta_{\text{Na}} - \text{const}$	α_{NaCl}	$\text{const} - \frac{1}{2} m \beta_{\text{Na}}$	α_{KCl} испр.	α_{NaCl} испр.	Уравн. (11)	Уравн. (14)
0,5	-368	-(130)	-108	(250)	132	-117	253	2	136
1,0	-326	-95	-136	235	144	-95	234	3	139
2,0	-309	-84	-141	230	150	-84	230	5	146
3,0	-314	-84	-146	235	156	-85	236	7	151
4,0	-326	-90	-146	246	166	-90	246	10	156
5,0	-342	-98	-146	260	198	-96	258	12	162
const β_{NaCl}			132 -3,3	(-5)	132 -2,7			0 -3,6	132 -2,5
$\beta_{\text{средн.}} = -3,0 \pm 0,4$									

Таблица 2

Параметры α_{NaCl} , α_{NaNO_3} в системе NaCl–NaNO₃–H₂O $\beta_{\text{NaCl}} = -0,0023$

m	0,05	0,1	0,5	1	3	6
α_{NaCl} α_{NaNO_3} расч.	0,020	0,025	0,032 -0,0490	0,0290 -0,0450	0,0336 -0,0393	0,0445 -0,0369

ческих потенциалов всех компонентов по измерениям одного компонента для частного, но не редкого случая.

По-видимому, нам удалось показать и то, что «систему Харнеда — Оуэна» для описания растворов электролитов не следует отбрасывать (а такие рекомендации встречаются в литературе), поскольку она дает предельно простой и в настоящее время наиболее точный способ описания тройных растворов электролитов. Подчеркнем, что при сопоставлении теории и опыта, проведенных в данной работе, проверяются уравнения типа (1) с помощью математических следствий соотношений перекрестного дифференцирования в том случае, если точность экспериментальных данных позволяет это сделать.

Автор искренне признателен чл.-корр. АН СССР проф. М. М. Шульцу за интерес и помощь в работе.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
17 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М, 1952, стр. 433, 443. ² Н. Ш. Гохман, Г. П. Ленев, М. М. Шульц, ЖФХ, т. 45, № 11, 2951 (1971); Дел. ВИНТИ № 3161, 1971. ³ G. N. Lewis, M. Rendall et al., Thermodynamics, N. Y., 1961. ⁴ E. Gluckauf, H. A. C. McKay, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1949, S. 299. ⁵ H. A. C. McKay, Trans. Farad. Soc., v. 51, 902 (1955). ⁶ R. A. Robinson, Symposium on Electrochemical Constants, 1953, p. 171. ⁷ R. A. Robinson, Trans. Farad. Soc., v. 49, 1147 (1953). ⁸ K. S. Pitzer, G. Mayorga, J. Phys. Chem., v. 77, № 19, 2300 (1973). ⁹ R. A. Robinson, J. Phys. Chem., v. 65, № 4, 662 (1961). ¹⁰ H. S. Harned, J. Phys. Chem., v. 63, № 8, 1299 (1959). ¹¹ H. S. Harned, J. Phys. Chem., v. 67, № 8, 1739 (1963). ¹² H. S. Harned, J. Phys. Chem., v. 64, № 1, 112 (1960). ¹³ J. I. Padova, J. Phys. Chem., v. 74, № 26, 4587 (1970); S. M. Amdur, J. I. Padova, A. M. Schwarz, J. Chem. Eng. Data, v. 15, № 3, 417 (1970). ¹⁴ R. D. Lanier, J. Phys. Chem., v. 69, № 11, 3992 (1965). ¹⁵ C. P. Bezboruah, A. K. Covington, R. A. Robinson, J. Chem. Thermodyn., v. 2, 431 (1970).