

УДК 541.8:532.12

**РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, УЧИТЫВАЮЩЕЙ
КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ**

© 2007 А.А. Зайцев, В.Н. Афанасьев*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 24 ноября 2006 г.*

Получено выражение для свободной энергии Гиббса, учитывающее вклад взаимодействий в гидратной оболочке ионов и согласованное с экспериментальными данными о зависимости чисел гидратации от концентрации. Найденный из данного выражения коэффициент активности показал хорошую согласованность с опытом вплоть до концентраций, соответствующих границе полной сольватации (ГПС). Предложены соотношения, позволяющие описывать термодинамику растворов в области концентраций, превышающих ГПС. Анализ полученных выражений свидетельствует об их адекватности эксперименту.

Ключевые слова: сольватация, число гидратации, граница полной сольватации, коэффициенты активности хлорида натрия, превышающие границу полной сольватации.

Актуальной в настоящее время является задача разработки теории электролитов, позволяющей правильно описывать их термодинамические свойства в широком интервале концентраций. Проверкой адекватности теории может служить сравнение вычисленных на ее основе значений коэффициентов активности с экспериментальными значениями [1, 2].

Как показывает такая проверка, теория, основанная на методе Дебая—Хюккеля, является хорошим приближением лишь для малых концентраций электролита. Для концентраций, превышающих моляльность $m \approx 0,01—0,1$, необходимы уточнения теории, которые должны учитывать поправки, связанные с размерами ионов, с зависимостью диэлектрической постоянной растворителя от концентрации электролита. Для учета этих эффектов часто вводят теоретически малообоснованные соотношения, позволяющие согласовать теорию и опыт только в ограниченных интервалах концентраций и температур. Для больших концентраций необходимо принимать во внимание возможность объединения ионов различных знаков. При таких расчетах обычно предполагается, что число ассоциированных с ионами молекул растворителя (число гидратации) не зависит от концентрации, и таким образом не учитывается вклад в энергию тех изменений, которые происходят в гидратной оболочке ионов. В настоящее время появилась возможность определения чисел гидратации на основе данных прецизионных измерений сжимаемости растворов. Теоретическое обоснование такого метода восходит к работам [3, 4]. Анализ предположений, лежащих в его основах, и его применения к различным соединениям показали [5—9], что после некоторых уточнений метода данные, полученные на его основе, следует считать непротиворечивыми и достаточно надежными.

В частности, из этих экспериментальных данных следует зависимость гидратного числа от концентрации x_2 в виде

$$h = h_0 e^{-kx_2}, \quad (1)$$

переходящая при малых концентрациях в

* E-mail: vna@isc-ras.ru

$$h = h_0 - Kx_2. \quad (2)$$

В связи с этим возникает проблема модернизации теории сильных электролитов, основанной на методе Дебая—Хюккеля, целью которой является создание выражения для свободной энергии Гиббса, соответствующего обнаруженным на опыте зависимостям, из которого должно следовать соотношение для активности растворов, справедливое в широком интервале концентраций.

При распространении теории за пределы границы полной сольватации (ГПС) нужно принять зависимость h от концентрации, следующую из баланса числа частиц и уже не соответствующую формулам (1) или (2). Для учета эффекта объединения положительных и отрицательных частиц электролита в различных сочетаниях будет использован один из вариантов метода решеточных теорий.

Сначала рассмотрим вопрос об учете размеров ионов в приближении Дебая—Хюккеля. Согласно этому приближению потенциал φ_b вблизи иона с индексом b , найденный путем решения уравнения Пуассона, определяется соотношением

$$\varphi_b = C \frac{e^{-\kappa r}}{\epsilon r}, \quad (3)$$

где $\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_a \rho_a Z_a^2}$, ρ_a — плотность числа ионов с индексом a ; Z_a — заряд ионов в атомных единицах заряда; ϵ — диэлектрическая постоянная.

Для определения постоянной C в (3) используют различные соображения. На наш взгляд, наиболее непротиворечивым является путь определения C на основании известной в теории электричества теоремы Гаусса, из которой следует, что величина вектора электрической индукции на границе иона с радиусом r_0 и зарядом Z_b должна быть равна $D = \frac{Z_b e}{r_0^2}$. Откуда, при-

нимая во внимание связь напряженности $E = \frac{D}{\epsilon}$ с потенциалом φ_b в виде $E = -\frac{\partial \varphi}{\partial r}$, будем иметь

$$E = \frac{Z_b e}{\epsilon r_0^2} = C \frac{e^{-\kappa r_0}}{\epsilon r_0^2} (1 + \kappa r_0), \quad (4)$$

где

$$C = \frac{Z_b e}{1 + \kappa r_0} e^{\kappa r_0},$$

и тогда

$$\varphi_b = \frac{Z_b e}{1 + \kappa r_0} e^{\kappa r_0} \frac{1}{\epsilon r} e^{-\kappa r}. \quad (5)$$

Исходя из (5) находится полная энергия взаимодействия ионов в приближении Дебая—Хюккеля:

$$E_1 = -\frac{e^3}{\epsilon^{3/2}} \left(\sum_a Z_a^2 N_a \right)^{3/2} \frac{1}{(1 + \kappa r_0)^2} \sqrt{\frac{\pi}{kT}}, \quad (6)$$

где N_a — число ионов сорта a . Выражение (6) отличается от приведенного в [10], где не учитываются размеры ионов, наличием в знаменателе члена $(1 + \kappa r_0)^2$.

Вклад энергии взаимодействия E_1 в свободную энергию Гиббса, который обозначим ΔG_1 , можно найти, используя известное соотношение связи внутренней энергии U со свободной энергией Гельмгольца A :

$$\frac{U}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right). \quad (7)$$

Принимая во внимание, что вклад энергии E_1 в A и G будет в данном случае одинаков, получим:

$$\frac{E_1}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_1}{T} \right). \quad (8)$$

Для интегрирования уравнения (8) введем переменную интегрирования $x = \frac{1}{T}$ и, используя соотношение [11]

$$\int \frac{x^2}{(1+bx)^2} dx = \frac{1}{b^3} \left(1+bx - 2 \ln|1+bx| - \frac{1}{1+bx} \right), \quad (9)$$

получим

$$\Delta G_1 = -\frac{2e^3}{\varepsilon^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{kT}} \frac{1}{(r_0\kappa)^3} \left(1+r_0\kappa - 2 \ln|1+r_0\kappa| - \frac{1}{1+r_0\kappa} \right) \cdot \left(\sum N_\alpha Z_\alpha^2 \right)^{3/2}. \quad (10)$$

Известно, что диэлектрическая постоянная ε , входящая в (10), является функцией концентрации раствора и должна отличаться от диэлектрической постоянной ε_0 чистого растворителя. Однако обоснованной теории зависимости ε от концентрации не создано. Хастед, Ритсон и Колли [12] полагали, что почти все понижение диэлектрической постоянной, вызванное ростом концентрации, напрямую определяется изменением связанного заряда на стенках полости, образованной молекулами гидратной оболочки ионов, и, следовательно, определяется изменением числа гидратации.

Из электростатики известно, что связанный заряд q' на стенках полости, окружающей заряд q , равен

$$q' = -q \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (11)$$

Естественно считать, что относительное изменение связанного заряда на стенках полости $\frac{\Delta q'}{q} = \frac{q'_0 - q'}{q}$ должно быть пропорционально изменению числа диполей $\Delta h = h_0 - h$, окружающих ион $\frac{\Delta q'}{q} = \alpha' \Delta h$. Откуда следует, что

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot (1 + \alpha \Delta h), \quad (12)$$

где $\alpha = \varepsilon_0 \alpha'$ — постоянная, подлежащая определению.

Вклад в свободную энергию Гиббса должны вносить изменения энергии гидратной оболочки, связанные с изменением гидратного числа h , зависимость которой от Δh априори неизвестна. Обозначим этот вклад как ΔG_2 . Ясно, ΔG_2 должен быть пропорционален числу ионов, и для сильных электролитов не слишком высокой концентрации из условия минимума свободной энергии Гиббса при $P, T = \text{const}$,

$$\frac{\partial \Delta G_1}{\partial \Delta h} + \frac{\partial \Delta G_2}{\partial \Delta h} = 0, \quad (13)$$

должно следовать соотношение (2). Из уравнения (13), в частности, следует, что для бесконечного разбавления, когда $\Delta G_1 = 0$,

$$\frac{\partial \Delta G_2}{\partial \Delta h} = 0, \text{ при } h = h_0. \quad (14)$$

Все эти требования будут выполнены, если для ΔG_2 принять соотношение

$$\Delta G_2 = \beta (\Delta h)^{3/2} N_2, \quad (15)$$

в котором коэффициент β должен быть взят таким, чтобы из (12) следовало бы экспериментальное значение K формулы (2).

При малых концентрациях, когда $r_0\kappa \ll 1$, $\frac{N_2}{N_1} \approx x_2$ и $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \approx 1$, применение формулы (13) дает зависимость между Δh и x_2 в виде

$$\Delta h = \frac{32 e^6}{9 \varepsilon_0^3 V_0 kT} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2 \cdot x_2, \quad (16)$$

где $V_0 = \frac{V}{N_1}$ — объем, приходящийся на одну молекулу растворителя. Сравнение (16) и (2) приводит к выражению

$$K = \frac{32 e^6}{9 \varepsilon_0^3 V_0 kT} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2. \quad (17)$$

Для сопоставления теории и опыта необходимо из полученных выражений для ΔG_1 и ΔG_2 найти коэффициент активности f^\pm , для чего использовать обычное соотношение

$$RT \ln f_i = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i}, \quad (18)$$

где $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$.

При дифференцировании ΔG зависимость h от n_2 , ввиду условия (13), учитывать не следует, пока не преодолевается концентрация, соответствующая ГПС.

Применение (18) дает

$$\begin{aligned} \lg f^\pm = & \frac{e^3 \left(1 + \alpha K \frac{18}{1000} y \right)^{3/2} \sqrt{\frac{2\pi}{V_0 kT}} \left(\frac{18}{1000} \right) y^{1/2}}{\varepsilon_0^{3/2} kT \cdot \left(1 + r_0 \kappa_0 \left(1 + K \alpha \frac{18}{1000} y \right)^{1/2} \right)^2} \cdot 2,303 \\ & + \frac{2}{3} \frac{e^3}{\varepsilon_0^{3/2} kT} \sqrt{\frac{2\pi}{V_0 kT}} K \alpha \cdot \left(\frac{18}{1000} \right)^{3/2} \frac{y^{3/2}}{2,303}. \end{aligned} \quad (19)$$

В формуле (19) y — величина, определяемая через моляльность m в виде $y = \frac{m}{1 + \frac{18}{1000}}$;

κ_0 — величина, входящая в формулу (3) при $\varepsilon = \varepsilon_0$. Согласно (19) $\lg f^\pm$ можно представить в виде

$$\lg f^\pm = - \frac{A y^{1/2} (1 + \gamma y)^{3/2}}{\left(1 + r_0 B y^{1/2} (1 + \gamma y)^{1/2} \right)^2} + b \gamma y^{3/2}, \quad (20)$$

где $\gamma = \alpha K \frac{18}{1000}$ — параметр, определяющий изменение диэлектрической постоянной растворителя (воды) в зависимости от изменения концентрации электролита. Величины A , B и b не зависят от растворенного вещества и определяются выражением (18). В [1] приводятся значения коэффициентов A и B для водных растворов при различных температурах. Используя (19), нетрудно найти для различных температур значения коэффициента b . Например, для температуры 25 °C формула (20) принимает вид

$$\lg f^\pm = - \frac{0,517 y^{1/2} (1 + \gamma y)^{3/2}}{\left(1 + 0,3287 r_0 y^{1/2} (1 + \gamma y)^{1/2} \right)^2} + 0,3405 \gamma y^{3/2}, \quad (21)$$

в которую r_0 необходимо подставлять в ангстремах.

Значения $\lg f^{\pm}$ для NaCl при $t = 25^{\circ}\text{C}$, вычисленные по различным соотношениям

Моляльность	$\lg f^{\pm}$				Моляльность	$\lg f^{\pm}$			
	По формуле (22)	По формуле (23)	По формуле (21)	Эксперимент [13]		По формуле (22)	По формуле (23)	По формуле (21)	Эксперимент [13]
0,001	-0,01615	-0,01565	-0,01544	-0,0155	0,2	-0,2283	-0,1578	-0,1325	-0,1308
0,002	-0,02283	-0,02186	-0,02145	-0,0214	0,5	-0,3611	-0,2115	-0,1596	-0,1593
0,005	-0,03611	-0,03377	-0,03275	-0,0327	1	-0,5108	-0,2553	-0,1664	-0,1671
0,01	-0,05107	-0,04643	-0,04457	-0,0446	2	-0,7222	-0,2991	-0,1430	-0,1453
0,02	-0,0722	-0,06327	-0,05984	-0,0599	4	-1,0214	-0,3405	-0,04847	-0,0477
0,05	-0,1142	-0,09333	-0,08548	-0,0859	6	-1,2509	-0,392	0,07358	0,0789
0,1	-0,1615	-0,1227	-0,1084	-0,1072					

По формуле (21) нами были рассчитаны значения $\lg f^{\pm}$ для раствора хлорида натрия. На основании экспериментальных данных по сжимаемости растворов [8], где определялся объем стехиометрической смеси ионов, следует, что значения r_0 лежат в пределах 2—3 Å, в соответствии с чем можно принять $r_0B = 0,7$. Как явствует из расчетов, подходящим для параметра γ является значение 0,07.

В таблице приведены значения $\lg f^{\pm}$, найденные для растворов NaCl по формуле (21) в сравнении с экспериментальными данными, взятыми из [13], а также по полуэмпирическим формулам, приведенным в [1]:

$$\lg f^{\pm} = -0,5107m^{1/2}, \quad (22)$$

$$\lg f^{\pm} = -\frac{0,5107m^{1/2}}{1 + Bam^{1/2}}. \quad (23)$$

Видно превосходное совпадение опытных значений со значениями, найденными по формуле (21) во всем интервале концентраций, приведенных в [13], которые простираются вплоть до ГПС, которая, как следует из ультразвуковых исследований [7, 8], для NaCl соответствует моляльности $m \approx 5,1$. Такие же расчеты были проделаны нами для водного раствора LiCl; они опять показали удовлетворительное совпадение теории с экспериментальными данными.

В связи с тем, что по своему построению теория Дебая—Хюккеля должна быть применима только для малых концентраций, возникает вопрос о причинах столь хорошего соответствия представленной здесь модифицированной теории. Согласно предыдущим расчетам, вклад взаимодействий в свободную энергию Гиббса состоит из двух членов ΔG_1 и ΔG_2 , где ΔG_1 — вклад, рассчитанный по теории Дебая—Хюккеля с учетом размеров ионов и зависимости диэлектрической постоянной растворителя от концентрации, а ΔG_2 — вклад от изменения числа ассоциированных с ионами молекул растворителя. Конкретный вклад ΔG_2 был найден из условия совпадения при малых концентрациях зависимости h от x_2 , найденной из опытов по изучению сжимаемости растворов. Анализ вкладов ΔG_1 и ΔG_2 в логарифм активности, обозначим их $(\lg f^{\pm})_1$ и $(\lg f^{\pm})_2$, показывает, что при малых концентрациях основной вклад в общее значение логарифма активности дает член $(\lg f^{\pm})_1$, рассчитываемый по Дебаю—Хюккелю. При увеличении концентрации член $(\lg f^{\pm})_1$ уменьшается, а $(\lg f^{\pm})_2$ увеличивается, и при больших концентрациях он является определяющим, так что неточности в теории, по которой найден $(\lg f^{\pm})_1$, мало сказываются на общем значении активности. Совпадение при больших концентрациях теории и опыта говорит о том, что вид ΔG_2 , а следовательно, и $(\lg f^{\pm})_2$ найдены правильно, что также дает возможность распространить теорию и на случай гораздо больших концентраций.

Рассмотрим вопрос о том, как необходимо находить вклад от ионных взаимодействий в свободную энергию Гиббса при концентрациях, превышающих ГПС. В этой области зависи-

мость гидратного числа h от x_2 следует из баланса чисел растворителя и растворенного вещества. Так как теперь $N_1 = hN_2$, то для $x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ вместо формул (1) или (2) будем иметь

$$h = \frac{1}{x_2} - 1, \quad \Delta h = h_0 + 1 - \frac{1}{x_2}. \quad (24)$$

При больших концентрациях следует учитывать вклад в ΔG от взаимодействий ионов, которые могут оказаться рядом при различных комбинациях положительных и отрицательных зарядов. Обозначим его через ΔG_3 . Подходящим инструментом для приближенного расчета ΔG_3 могут служить так называемые решеточные теории. Тогда

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3, \quad (25)$$

где ΔG_1 и ΔG_2 имеют тот же смысл, что и раньше, но только величину Δh в найденные ранее соотношения нужно подставлять в виде (24). С точки зрения решеточных теорий величину ΔG_1 , найденную по Дебая—Хюккелю, нужно рассматривать как вклад, возникающий вследствие искажения в результате взаимодействий геометрии идеальной решетки, образованной положительными и отрицательными зарядами.

Соотношение для логарифма активности будет, в соответствии с (15), включать теперь три члена

$$\lg f^\pm = (\lg f^\pm)_1 + (\lg f^\pm)_2 + (\lg f^\pm)_3 \quad (26)$$

и $(\lg f^\pm)_1$ будет теперь состоять из двух частей:

$$(\lg f^\pm)_1 = (\lg f^\pm)'_1 + (\lg f^\pm)''_1, \quad (27)$$

где первый член получается из выражения, определенного ранее по методу Дебая—Хюккеля, подстановкой в него Δh по соотношению (24), второй член появляется вследствие того, что уже не должно выполняться уравнение (13) и необходимо при расчете $\lg f^\pm$ учитывать зависимость Δh от n_2 . В случае, когда молекула растворенного вещества распадается на два иона, будем иметь

$$RT(\ln f^\pm)''_1 = \frac{\partial(\Delta G_1 + \Delta G_2)}{\partial(\Delta h)} \cdot \frac{\partial \Delta h}{\partial n_2}. \quad (28)$$

Формула для $(\lg f^\pm)_2$ теперь будет получаться путем подстановки в полученное ранее выражение Δh из соотношения (24).

Таким образом находятся соотношения для $(\lg f^\pm)'_1$, $(\lg f^\pm)''_1$ и $(\lg f^\pm)_2$ в виде:

$$\begin{aligned} (\lg f^\pm)'_1 &= - \frac{e^3 \left(1 + \alpha \left(h_0 - \frac{1000}{m} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{2\pi}{V_0 kT}} \left(\frac{18}{1000} \right)^{1/2} y^{1/2} \right)}{\varepsilon_0^{3/2} kT \cdot 2,303 \left(1 + r_0 \kappa_0 \left(1 + \alpha \left(h_0 - \frac{1000}{18m} \right) \right)^{1/2} \right)^2}, \quad (29) \\ (\lg f^\pm)''_1 &= - \frac{e^3 \left(1 + \alpha \left(h_0 - \frac{1000}{18m} \right) \right)^{1/2} \alpha y^{1/2} \left(\frac{1000}{18} \right)^{1/2}}{9,212 (2\pi V_0)^{1/2} (\varepsilon_0 kT)^{3/2} \left(1 + r_0 \kappa_0 \left(1 + \alpha \left(h_0 - \frac{1000}{18m} \right) \right)^{1/2} \right)^2 m} + \\ &+ \frac{\alpha \left(h_0 - \frac{1000}{18m} \right)^{1/2}}{2,303 \sqrt{K} (kT)^{3/2}} \frac{1000}{18m}, \quad (30) \end{aligned}$$

$$\left(\lg f^{\pm}\right)_2 = \frac{2}{3} \frac{e^3 \alpha \sqrt{\frac{2\pi}{V_0 k T}} \left(h_0 - \frac{1000}{18m}\right)^{3/2}}{2,303 k T \sqrt{K}}. \quad (31)$$

Для большей точности теперь под V_0 следует уже понимать не объем, приходящийся на одну молекулу растворителя, а объем, приходящийся на одну частицу раствора $\left(V_0 = \frac{V}{N_1 + N_2}\right)$.

В выражениях (29), (30), (31) фигурируют в качестве параметров h_0 , K , α , где h_0 и K определяются из данных по сжимаемости растворов, α — исходя из найденных значений параметра $\gamma = \alpha K \frac{18}{1000}$, входящего в соотношение (20).

Для расчета ΔG_3 применяется решеточная модель, согласно которой N ($N = N_2$) положительных и столько же отрицательных зарядов располагаются в узлах пространственной решетки, заполняющей весь объем раствора. Сопоставим каждому узлу с номером i величину s_i , способную принимать значения $+1$ и -1 в соответствии со знаком заряда, находящегося в узле. При учете взаимодействий частиц располагающихся только в соседних узлах, выражение для энергии будет иметь обычный вид энергии модели Изинга:

$$E = -u \cdot \sum_{i,j} s_i s_j. \quad (32)$$

В нашем случае величина u определяется из формулы для энергии кулоновского взаимодействия двух зарядов, находящихся на расстоянии r друг от друга. Для случая плотной упаковки сфер, в центрах которых находятся ионы, r определяется исходя из плотности числа частиц $\frac{V}{2N_2}$:

$$r = 2^{1/6} \left(\frac{V}{2N_2}\right)^{1/3}. \quad (33)$$

Ясно, что данная модель является приближением к действительности и может служить лишь для оценки вклада от возможной нерегулярности расположения положительных и отрицательных зарядов в растворе. То, что кулоновские силы не являются силами ближнего действия, можно учесть, как это делается при расчете ионных кристаллических решеток, путем введения постоянной Маделунга α [14].

Для приближенного расчета термодинамических свойств систем с энергией, описываемой формулой (32), разработано несколько методов, наиболее известным из которых является метод Брэгга—Вильямса и несколько более точный квазихимический метод Бете—Пайерлса [15]. Применим к данному случаю метод Бете—Пайерлса, согласно которому средняя энергия решетки U выражается через так называемые параметры ближнего (σ) и дальнего (L) порядка. Так как число положительных зарядов равно числу отрицательных, то $L = 0$, что дает возможность представить $\sum_{i,j} s_i s_j$ в виде

$$\sum_{i,j} s_i s_j = \gamma N_2 (2\sigma + 1), \quad (34)$$

где γ — усредненное координационное число.

Определяя по методу Бете—Пайерлса параметр σ и учитывая дальнее действие путем введения постоянной Маделунга α , получим для внутренней энергии U выражение

$$U = -N_2 \alpha \cdot u \cdot \text{th} \left(\frac{u}{kT}\right), \quad (35)$$

где величина энергии взаимодействия соседних частиц с учетом (33) будет равна

$$U = \frac{e^2}{r\epsilon} = \frac{e^2}{\epsilon} 2^{1/6} \left(\frac{N_2}{V} \right)^{1/3}. \quad (36)$$

Вклад энергии U в свободную энергию Гельмгольца найдется из соотношения (7) в виде

$$\Delta A_3 = -N_2 \alpha kT \ln \left(\operatorname{ch} \frac{u}{kT} \right). \quad (37)$$

Принимая во внимание выражение для химического потенциала $\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T,V}$ и обычную формулу связи активности с химическим потенциалом, получим

$$\left(\lg f^{\pm} \right)_3 = -\frac{\alpha}{4,606} \left(\ln \left(\operatorname{ch} \frac{u}{kT} \right) + \frac{1}{3} \frac{u}{kT} \operatorname{th} \left(\frac{u}{kT} \right) \right). \quad (38)$$

Анализ хода зависимостей активностей от концентрации водных растворов различных электролитов, на основе данных [2], показывает, что во всех случаях активность с ростом концентрации сначала уменьшается, оставаясь меньшей единицы, что соответствует отрицательным значениям $\lg f^{\pm}$, затем, начиная с некоторых значений моляльностей, различных для разных соединений, но обычно не превышающих $m = 1$, начинает увеличиваться, достигая в ряде случаев при $m = 10 - 20$ нескольких десятков единиц, что соответствует положительным значениям $\lg f^{\pm} \approx 1 - 1,5$.

Нами были произведены ориентировочные расчеты вклада в общую активность членов $(\lg f^{\pm})_1$, $(\lg f^{\pm})_2$ и $(\lg f^{\pm})_3$ при значениях параметров r_0 , h_0 , γ , взятых для соединения NaCl. Результаты расчетов показывают, что при малых концентрациях за уменьшение активности отвечает член $(\lg f^{\pm})_1$, значения которого являются отрицательными и сначала уменьшаются с ростом m . При очень малых концентрациях $(\lg f^{\pm})_1 \sim -m^{1/2}$, при возрастании концентраций $(\lg f^{\pm})_1 \approx (\lg f^{\pm})_1$ приближается к пределу, равному для параметров NaCl — 0,24. При малых концентрациях $(\lg f^{\pm})_2$, оставаясь положительным, дает очень малый вклад в общую активность, при увеличении активности он возрастает и становится определяющим, достигая при $m = 10$ значений, близких к единице. Вклад же члена $(\lg f^{\pm})_3$ в $(\lg f^{\pm})$ является всегда отрицательным и при не очень высоких температурах достаточно мал. Так как эффект объединения положительных и отрицательных зарядов связан с уменьшением энергии, то и более точные расчеты члена $(\lg f^{\pm})_3$ не могут повлиять на вывод о его отрицательности.

Таким образом, данный анализ показывает, что учет изменения числа диполей в гидратной оболочке ионов позволяет понять ход зависимости активности электролитов от концентрации, и что выведенные соотношения в общем случае правильно отражают наблюдаемую зависимость.

Выражаем благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку данной работы (грант № 05-03-32251).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физическая химия* / Под ред. К.С. Краснова. — М.: Химия, 1982.
2. *Вопросы физической химии растворов электролитов* / Под ред. Г.И. Микулина. — Л.: Химия, 1968.
3. *Савицкас Р.И., Цитанис И.Н.* // Акустический журн. — 1977. — № 23. — С. 271.
4. *Onogi G.* // J. Chem. Phys. — 1987. — **87**. — Р. 1951.
5. *Афанасьев В.Н.* // Докл. РАН. — 2005. — **402**. — С. 496 — 500.
6. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Рябова В.В.* // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 5. — С. 883 — 888.
7. *Афанасьев В.Н., Устинов А.Н.* // Там же. — 2005. — **46**, № 3. — С. 459 — 467.
8. *Афанасьев В.Н., Зайцев А.А., Тюнина Е.Ю., Устинов А.Н.* // Журн. физич. химии. — **79**, № 7. — С. 1230 — 1235.
9. *Афанасьев В.Н., Тихомиров С.Ю.* // Журн. неорган. химии. — 2005. — **50**, № 9. — С. 1548 — 1553.
10. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Т. 1. — М.: Наука, 1976.
11. *Двайт Г.Б.* Таблицы интегралов и другие математические формулы. — М., 1966.
12. *Hasted J.B., Ritson D.H., Collic C.H.* // J. Chem. Phys. — 1948. — **16**, N 1. — Р. 475.
13. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. — М.: ИЛ, 1953.
14. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Иностран. лит-ра, 1953.
15. *Хуанг К.* Статистическая механика. — М.: Иностран. лит-ра, 1966.