

Г. ФАЛЬКЕНГАГЕН

ЭЛЕКТРОЛИТЫ



Г. ФАЛЬКЕНГАГЕН

ДЕП

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Перевод с немецкого Р. Л. Мюллера
под редакцией проф. С. А. Шукарева

Утверждено Наркомпросом РСФСР в качестве
учебного пособия для университетов



Республиканская
навукова-тэхнічная бібліятэка
Атрымана ў дар ад Бібліятэкі
НАН Беларусі

ОНИ — ХИМТЕОРЕТ — ЛЕНИНГРАД — 1935

ХЛ — 11, 5, 2

ELEKTROLYTE

von Dr. Hans Falkenhagen

Professor an der Universität Köln

Verlag von S. Hirzel in Leipzig, 1932.

Весьма сжато и вместе с тем в математически строгой форме автор излагает основы современной электростатической теории растворов. Последней предпослано исчерпывающее изложение исторически предшествовавших теоретических и экспериментальных исследований растворов электролитов. Настоящая монография является необходимым пособием для преподавателей вузов и научных работников в современных физических, физико-химических и химических, исследовательских лабораторий, а также для студентов, специализирующихся по физической химии и по растворам.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

Несмотря на значительную литературу, посвященную новейшему учению о растворах электролитов, для глубокого ознакомления с этой областью и более серьезного обоснования ее основных законов, до появления книги Фалькенгагена требовалось знакомство с многочисленными, не всегда доступными оригинальными работами. Монография Фалькенгагена, ученика Дебая и одного из наиболее активных участников создания современной теории электролитов, дает впервые полное систематическое изложение основ электростатической теории растворов электролитов. Изучающий эту книгу получает непосредственно из первых рук исчерпывающий материал в математически строгой форме.

Монография характеризуется резко выраженной целеустремленностью на протяжении всего изложения, ясным расчленением предмета, отличными вводными главами, посвященными развитию теоретических и экспериментальных основ учения об электролитах.

Лежащие в основе книги физико-математические построения являются весьма ценным пособием для тех, кто пожелал бы при помощи моделей и приближенного вычисления изучить известные экспериментальные соотношения активностей и электропроводностей у разбавленных растворов сильных электролитов. В круг вопросов, затронутых в книге, вошли самые разнообразные области современной физики и физической химии. Изучение теоретических математических выражений требует овладения современным физико-математическим вспомогательным аппаратом. Попутная работа по овладению последним весьма полезна для химика, — усвоенные им при этом физико-математические приемы могут быть использованы в его последующей работе.

При переводе были внесены мелкие исправления как в текст, так и в некоторые рисунки. В частности, были приняты во внимание указания, сделанные Э. Ланге в рецензии (*Z. f. Elektroch.* 38, 971, 1932).

Термин „термодинамический потенциал“, который автор дает вводимой им в §§ 5—6 функции φ , был заменен общепринятым названием „парциальный термодинамический потенциал“. „Ionenstärke“ („Ionic strength“) мы перевели — „ионная крепость“ (а не „ионная сила“), с целью более четкого разграничения между этим понятием и понятием „сил, действующих между ионами“. „Elektrochemische Wertigkeit“ мы переводили — „электровалентность“, имея в виду оттенить разницу между этим понятием и общим понятием химической валентности.

Теория Дебая предполагает электростатическое взаимодействие ионов сполна диссоциированного электролита. Полная диссоциация, понятно, возможна лишь в результате сольватации ионов в растворе. Школа Дебая

признает значительную роль растворителя в поведении растворов электролитов, однако, молчаливо предполагает, что в разбавленных растворах сольватация столь мало меняется с концентрацией, что практически не сказывается на наблюдаемых соотношениях. В силу этого, и отчасти, повидимому, вследствие неудовлетворительного состояния современной теории сольватации, Фалькенгаген очень мало уделяет внимания в своем изложении вопросу сольватации (ср. § 2). Этим он придает книге цельность и способствует большей строгости изложения. Тем не менее мы сочли необходимым наряду с дополнениями, обусловленными появлением новых работ за прошедшее время, внести еще специальную главу, посвященную вопросу сольватации. Нам представлялось это тем более уместным, что вопрос взаимодействия ионов с растворителем является в настоящее время столь же назревшим, как и вопрос взаимодействия ионов лет 15—25 назад.

Дополнительно помещены статьи А. Г. Самойловича, посвященные теории сольватации М. Борна, теории диффузии Фюосса, теории электродных процессов Герни (Gurney).

Со времени выхода немецкого издания монографии появились работы, посвященные критическому анализу основных положений электростатической теории. Работы эти относятся уже к новому этапу развития теории и не могли быть отажены в настоящем издании.

В област изучения природы растворов сделано все еще очень мало, предстоит еще огромная и трудная работа. Можно пожелать, чтобы выход этой книги помог русскому читателю правильно оценить проделанную уже работу в этом направлении и должным образом включиться в дальнейшее изучение этой области.

ПРЕДИСЛОВИЕ П. ДЕБАЯ

Для классической теории электролитов характерно отсутствие учета сил, действующих между ионами. Она подобна, таким образом, теории идеальных газов. С этой точки зрения не приходилось удивляться тому, что эта теория оказалась совершенно недостаточной при изучении сильно диссоциированных электролитов. Между тем, оставляя в стороне отдельные исследования, в частности Ван-Лаара, на это обстоятельство было мало обращено внимания. Вначале была только установлена аномалия сильных электролитов, ясно осознанная еще самим Аррениусом. Несомненно, что наличие зарядов у ионов предопределяет действие электрических сил между ионами. Эти силы значительно сильнее обычных межмолекулярных сил и они падают с увеличением расстояния несравненно медленнее последних. Тем самым возникла задача исследования действия этих сил и изыскания методов, наиболее применимых к силам такого рода. Подобно тому, как теория реальных газов Ван-дер-Ваальса не находится в противоречии с теорией идеальных газов, так и современная теория электролитов не противопоставляется представлениям, созданным Аррениусом. Современная теория пытается лишь сделать необходимое расширение, устраняющее аномалии аналогично тому, как учет обычных молекулярных сил привел к уравнию состояния, охватившему критические явления и явления сжижения.

Специфический характер ионных сил выявляется в наиболее чистом виде у растворов при большом разведении. Именно в этой области, большего частью задолго до появления каких-либо дополнений к классической теории, удалось на основе экспериментальных данных сформулировать такие весьма специфические закономерности, как закон Кольрауша для электропроводности и законы зависимости активности от концентрации Льюиса. В этих законах, так же как и в выражении для некоторых других свойств растворов электролитов, выступает всегда на первый план корень квадратный из концентрации. Первым успехом новой теории явилась непосредственная увязка этой характерной зависимости с известным квадратичным законом изменения с расстоянием для кулоновских сил.

Помимо формулирования этих законов уже сама по себе качественная картина распределения ионов, являющаяся следствием действующих между ионами сил, привела к значительно лучшему пониманию природы раствора электролитов. В растворе ионы не распределены вполне беспорядочно. Вероятность нахождения около какого-либо иона другого одноименно заряженного иона меньше, чем вероятность наличия противоположно заряженного иона. Это обуславливает известную структуру среднего распределения зарядов в растворе, которая имеет некоторое сходство с распределением зарядов в кристалле поваренной соли и определяет характерные свойства таких растворов. Впервые эта идея была ясно разработана Мильнером; это и есть та структура, которую мы описываем при помощи понятия ионного облака, характеризующегося пространственной протяженностью, с одной стороны, и временем релаксации, с другой. Впоследствии эти исследования были продолжены. Свойства ионного облака дали объяснения открытой М. Вином зависимости электропроводности от напряжений. Введение представления ионного облака позволило далее предсказать зависимость электропроводности от частоты приложенного поля, эффект, который можно в настоящее время считать несомненно доказанным.

Этим самым достигнуто известное предварительное завершение. Последнее, однако, отнюдь не означает, что все вопросы в этой области разрешены. Можно утверждать как раз противоположное: что именно вследствие такого развития стало только еще больше вопросов, подлежащих разрешению.

Несомненно настал момент для обозрения предшествовавшего развития исследования растворов электролитов, и при том обозрения под определенным углом зрения. Это сделано в настоящей монографии. Я приветствую то, что такой знаток, как Фалькенгаген, внесший в построение новой теории весьма ценные вклады, взял сам на себя столь значительный труд.

Лейпциг, 11 мая 1932 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Мыслью о составлении настоящей книги обязан я проф. Дебаю. При составлении было уделено серьезное внимание тому, чтобы не только ввести читателя в теоретическое познание проблемы электролитов на строго совре-

менных основах, но и ознакомить с надежными экспериментальными данными и соответствующими методами исследования.

При распределении материала имелось в виду, чтобы читатель в первую очередь ознакомился с достоверным экспериментальным материалом в связи с историческим развитием вопросов в учении о растворах электролитов, оставляя в стороне какие-либо гипотетические построения. Только после такого знакомства читателю разъясняются теоретические толкования установленных закономерностей. Для ориентации в частностях содержания книги может послужить следующий краткий обзор.

Фарадей был первым, который отметил роль ионов в электролитическом растворе. После некоторых вводных замечаний относительно известных определений и энергетических соотношений в растворах солей (гл. I), а также изложения теории идеально-разбавленных растворов по Планку (гл. II) следует рассмотрение теории Аррениуса (гл. III). Эта теория применима только к слабым электролитам, у которых лишь относительно малая часть молекул диссоциирована на ионы. Напротив, сильные электролиты в своем поведении отступают от теории Аррениуса; наиболее ясно это проявляется в области очень разбавленных растворов. Для овладения этими аномалиями Льюис создал термодинамическую эмпирическую теорию активностей. Последняя разбирается далее подробно (гл. IV). Вместе с тем явления электропроводности сильных электролитов показывают также аномалии, которые теория Аррениуса не в силах была объяснить (гл. V). Старые попытки теоретического обоснования отступлений сильных электролитов естественно должны были быть неудачными, поскольку не учитывались взаимодействия ионов (гл. VI).

Впервые Ван-Лаар, Бьеррум, а также Мильнер и, в последнее время, Дебай придали важное значение взаимодействию ионов. Созданной Мильнером и, в особенности, Дебаем теории электролитов мы обязаны должной оценкой поведения достаточно разбавленных растворов сильных электролитов, характеризующегося законами корня квадратного (гл. VII—X). Этой теории удалось даже предсказать новые эффекты зависимости электропроводности и диэлектрической постоянной от частоты. Экспериментальная разработка этих вопросов начата в последнее время (гл. IX). Точно также открытое американцами своеобразное поведение внутреннего трения растворов сильных электролитов хорошо объясняется при помощи представления ионного облака (гл. X).

В настоящее время теории еще затруднительно выйти за пределы достаточно разбавленных растворов и овладеть областью концентрированных растворов. Здесь необходимо еще включение в поле зрения действия поляризационных и дисперсионных сил между ионами, влияние отталкивательных сил между ионами и взаимодействие сил между ионами и молекулами растворителей. В настоящее время удалось лишь частично теоретически охватить эти сложные отношения. Попытки теоретической интерпретации свойств концентрированных растворов излагаются кратко в следующей главе (гл. XI). Сюда включается также вопрос об истинной степени диссоциации электролита в растворе. Далее небольшой очерк посвящается также таким вопросам, которые тесно связаны с оптическими свойствами растворов

электролитов и посвящены определению недиссоциированной части электролитов. Здесь мы рассматриваем интересные опыты определения структуры растворов электролитов с помощью эффекта Рамана.

В заключительной главе (гл. XII) разобраны статистические теории Фоллера и Крамерса. По крайней мере в области достаточно разбавленных растворов они подтверждают теорию Дебая, как строго логическое следствие общих законов статистики.

Появившаяся в самое последнее время работа Герни (Proc. Roy. Soc. A. 134, 137, 1931), рассматривающая электродные процессы на основе квантовой статистики, не могла быть рассмотрена, так как корректура монографии была в стадии завершения и пришлось бы заметно увеличить объем монографии сравнительно с предположенным. Не были также рассмотрены кинетические реакции, для которых являются особенно существенными многообещающие идеи Брэнстеда. Эти вопросы исчерпывающе отражены в других монографиях (напр., у Шваба¹). Что же касается явлений в коллоидных электролитических растворах, то к исследованию последних только лишь приступили, и поэтому они не могли быть рассмотрены.

Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность за Рокфеллеровскую премию для работы в Цюрихе-Лейциге и Мадисоне (США, штат Висконсин). Только благодаря этому я получил возможность длительное время работать совместно с моим глубоко уважаемым учителем, проф. Дебаем, а также войти в научное и личное общение со многими американскими исследователями. Все они оказали значительное влияние на проблему электролитов и любезно помогли мне, снабжая меня авторскими экземплярами своих работ. Выражаю также благодарность Германскому Обществу содействия науке за исследовательскую стипендию, позволившую мне углубить мои знания по растворам электролитов.

Кельн, Университет, Май 1932.

¹ G. M. Schwaab, Katalyse von Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin, 1931. Русский пер. вод, 1934 (Химтеоретиздат). См. также E. A. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford, 1933. Русский перевод готов к печати. Химтеоретиздат. (Прим. к переводу).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому переводу	стр. 3
Предисловие П. Дебая	4
Предисловие автора	5
Таблица важнейших обозначений	14

Глава первая

Вводные замечания об электролитах

§	1. Некоторые определения: электролит, ионы, степень диссоциации, сильные и слабые электролиты, сильно разбавленные, умеренно разбавленные и концентрированные растворы	17
§	2. Энергетическое рассмотрение бесконечно-разбавленных солевых растворов	23
§	3. Содержание монографии и деление ее на части	27

Глава вторая

Идеально-разбавленные растворы

§	4. Условия равновесия. Термодинамические потенциалы	29
§	5. Теория идеально-разбавленных растворов Планка; закон действующих масс Гульдберга-Вааге; уравнение Вант-Гоффа	34
§	6. Законы осмотического давления, понижения точки замерзания, повышения температуры кипения и понижения упругости пара идеально-разбавленных растворов	39

Глава третья

Некоторые данные классической теории электролитической диссоциации и приложимость ее к слабым электролитам

§	7. Наблюдаемые у электролитов отступления от законов Вант-Гоффа и Рауля	43
§	8. Гипотеза Сванте Аррениуса о диссоциации в водных растворах	45
	А. Объяснение осмотических и связанных с ними явлений	45
	В. Определение степени диссоциации по данным электропроводности по Аррениусу и Планку	46
	С. Сравнение степеней диссоциации, вычисленных из осмотических измерений с вычисленными из данных электропроводности по Аррениусу	47
§	9. Закон разбавления Оствальда (Зависимость электропроводности от концентрации у слабых электролитов)	49
§	10. Гетерогенное ионное равновесие. Влияние солей на растворимость по теории Нернста	53

Глава четвертая

стр.

Экспериментально установленные отступления сильных электролитов от классической термодинамической теории. Эмпирическая теория активностей Льюиса. Термодинамика активностей. Экспериментальные закономерности коэффициентов активностей достаточно разбавленных сильных электролитов.

§ 11. Термодинамические аномалии в весьма разбавленных растворах сильных электролитов	58
А. Невозможность объяснения закономерностей осмотических коэффициентов с помощью теории Аррениуса	58
В. Неприменимость закона действующих масс к сильным электролитам	60
С. Аномальное влияние на растворимость сильных электролитов	61
§ 12. Определение активности	63
§ 13. Термодинамический потенциал реальных растворов; введение понятия активности в термодинамику	65
§ 14. Связь коэффициента активности с осмотическим давлением, понижением точки замерзания, повышением точки кипения и понижением упругости пара сильных электролитов	69
§ 15. Связь между коэффициентами активности растворителя и растворенного компонента (Уравнение Гиббса)	71
§ 16. Активности и электродвижущие силы обратимых гальванических цепей	73
§ 17. Активности и коэффициенты активности сильных электролитов	74
§ 18. Рациональные и практические коэффициенты активностей	76
§ 19. Экспериментальные методы определения активностей сильных электролитов	80
А. Определение активностей по данным упругости пара электролитов	80
В. Определение активностей по данным упругости пара растворителя	81
С. Определение активности из электродвижущих сил	82
D. Определение активностей электролитов из точек замерзания по данным Льюиса	86
а) Разбавленные растворы	86
b) Замечания относительно активностей более концентрированных растворов	90
E. Определение понятия коэффициентов активностей в смесях электролитов. Определение значений коэффициентов активностей в смесях электролитов из данных измерения растворимостей. Принцип ионной силы Льюиса-Рандалла	93
§ 20. Сводка экспериментально найденных закономерностей для коэффициентов активностей в разбавленных водных растворах	96

Глава пятая

Аномалии электропроводности у сильных электролитов

§ 21. Электропроводность сильных электролитов в постоянном слабом электрическом поле	98
А. Зависимость электропроводности в водных растворах от концентрации. Несоблюдение закона Оствальда у сильных электролитов	98
В. Электропроводность неводных растворов	105

	стр.
§ 22. Эффект напряжения поля и дисперсионный эффект электропроводности сильных электролитов	109
А. Зависимость электропроводности электролитов от напряжения поля (Эффект Вина)	110
а) Постановка эксперимента	110
б) Экспериментальные результаты определения зависимости электропроводности от напряжения	112
В. Зависимость электропроводности от частоты при слабых полях	116

Глава шестая

Более ранние попытки теоретического объяснения аномалий сильных электролитов

§ 23. Химические теории (Друккер, Рот). Физические представления о полной диссоциации сильных электролитов (Ван-Лаар, Сутерленд, Либенов, Кьелли, Бьеррум)	118
§ 24. Теории Гертца, Мильнера и Гоша	120

Глава седьмая

Основы теории сильных электролитов Дебая-Мильнера

§ 25. Вводные замечания	124
§ 26. Средний электрический потенциал вокруг иона в растворе. Ионное облако, и его характерные свойства	126
А. Распределение среднего электрического потенциала вокруг иона в разбавленном растворе электролита. Ионное облако как следствие меж-ионных сил	126
В. Толщина ионного облака	132
С. Время релаксации ионного облака	134

Глава восьмая

Термодинамика сильных электролитов по теории Дебая

§ 27. Средний электрический потенциал в месте нахождения рассматриваемого иона	137
§ 28. Электрическая энергия раствора ионов	138
§ 29. Вычисление электрической работы W , необходимой для разряжения и обратного заряжения ионов. Предельный закон осмотического коэффициента	139
§ 30. Предельный закон для коэффициентов активностей	150
§ 31. Влияние на растворимость вполне диссоциированных электролитов по теории Дебая	156
§ 32. Электролитическое действие в свете теории Дебая (Осмотическое давление и активность в разбавленных растворах смесей электролитов и неэлектролитов. Высаливающий и обратный ему эффект, влияние нейтральных солей)	166
А. Вводные замечания	168
В. Осмотическое давление и активность в разбавленных смесях (Высаливающий и всаливающий эффекты)	171
С. Исправленная теория высаливания и всаливания	177
Д. Действие нейтральных солей	189

	стр.
§ 33. Теплота разбавления сильных электролитов	192
А. Теоретический предельный закон	192
В. Метод для измерения теплоты разбавления Нернста и Ортмана, а также Ланге и Месснера	196
С. Результаты экспериментальных измерений. Сопоставление их с теорией	198

Глава девятая

Явления электропроводности сильных электролитов по теории Дебая

§ 34. Наглядное объяснение явлений электропроводности с помощью свойств ионного облака	201
§ 35. Основные общие уравнения стационарных процессов в разбавленных растворах сильных электролитов	204
§ 36. Преобразование фундаментального уравнения применительно к проблеме электропроводности	211
§ 37. Последующее преобразование фундаментального уравнения для случая простого электролита с двумя сортами ионов	213
§ 38. Пример приложения основного уравнения для электропроводности. Распределение потенциала вокруг иона при отсутствии внешнего поля	214
§ 39. Время релаксации всей ионной атмосферы	218
§ 40. Подсчет действующей на ион электрофоретической силы (по Дебаю, Гюккелю и Онзагера)	221
§ 41. Зависимость электропроводности и диэлектрической постоянной сильных электролитов от частоты внешнего поля (Общая теория Дебая-Фалькенгагена)	224
А. Основное уравнение этой проблемы для случая двух сортов ионов	224
В. Вычисление асимметричного потенциала колеблющегося иона	229
С. Вычисление значения силы, действующей на вибрирующий ион	230
Д. Общие выражения для зависимости электропроводности и диэлектрической постоянной от частоты	232
§ 42. Формулы для электропроводности сильных электролитов для частного случая постоянных полей ($\omega = 0$). Сопоставление с экспериментом (теория Онзагера)	235
А. Проверка теории Онзагера на водных растворах электролитов	237
В. Зависимость электропроводности от температуры и давления	242
С. Проверка теории Онзагера на неводных растворах	244
§ 43. Следствия, вытекающие из теории дисперсии электропроводности и диэлектрической постоянной сильных электролитов	250
А. Общий способ вычисления дисперсионного явления электропроводности	250
В. Приложения теории дисперсии электропроводности	255
а) Подвижности, значения величины q , толщину и времени релаксации ионного облака для рассматриваемых примерных случаев	255
б) Влияние концентрации, температуры и диэлектрической постоянной на явления дисперсии электропроводности	255
в) Влияние электровалентности на характер зависимости электропроводности от частоты	257

	стр.
С. Общие формулы зависимости диэлектрической постоянной от частоты и интерполяционная таблица для подсчета дисперсионного эффекта у различных простейших растворов сильных электролитов	261
D. Приложение теории дисперсии диэлектрической постоянной	264
a) Диэлектрическая постоянная раствора сильного электролита в стационарном случае	264
b) Зависимость дисперсии диэлектрической постоянной от концентрации, температуры, электровалентности и растворителя	266
§ 44. Экспериментальное подтверждение приращения электропроводности при высоких частотах и зависимость диэлектрической постоянной от частоты преимущественно для водных растворов сильных электролитов	267
A. Метод для измерения электропроводности растворов электролитов при высоких частотах, разработанный Заком и его сотрудниками	267
B. Метод измерения электропроводности Цана и его сотрудников	272
C. Метод измерения высокочастотной электропроводности Дейбнера	275
D. Метод одновременного измерения электропроводности и диэлектрической постоянной М. Вина и сотрудников	278
E. Метод определения абсолютного значения высокочастотной электропроводности по Мальшу	280
§ 45. Эффект напряжения поля Вина и его теоретическое понимание	281
§ 46. Подвижность ионов в растворах смесей электролитов по Бенневитцу, Вагнеру и Кюхлеру	288

Глава десятая

Вязкость водных растворов сильных электролитов с точки зрения новой теории

§ 47. Историческое обозрение	296
§ 48. Новейшие исследования Джонса и Доле	299
§ 49. Количественный предельный закон вязкости сильных электролитов и его экспериментальное обоснование	299

Глава одиннадцатая

Концентрированные растворы

§ 50. Вводные замечания	301
§ 51. Теория Дебая-Гюккеля и ее приложения	305
Приложения	311
§ 52. Теория ассоциации ионов Бьеррума, Г. Мюллера, Гронвалля, Ламера и Зандведа. Сравнение с экспериментальными данными	313
A. Теория Бьеррума	314
B. Общая связь теории Г. Мюллера, Гронвалля, Ламера, Зандведа с теорией Бьеррума	320
C. Теория Гронвалля, Ламера и Зандведа	323
a) Общая теория	323
b) Исследование случая симметричного электролита	325
c) Исследование случая несимметричного электролита	331
d) Общие замечания	333
§ 53. Теплота разбавления концентрированных растворов по теории Дебая-Гюккеля, Гюккеля, Ламера, Гронвалля и Зандведа	333

	стр.
§ 54. Теория электролитической диссоциации Нернста. Приближенное определение истинной степени диссоциации	344
§ 55. Общие соображения, относящиеся к теории концентрированных растворов	351
§ 56. Приближенное определение истинной степени диссоциации из данных электропроводности по Онзагеру-Нернсту и Дэвису	353
§ 57. Приближенное определение истинной степени диссоциации по М. Вину	
А. Вводные замечания	362
В. Истинная степень диссоциации по Дэвису и Вину	362
С. Определение Вином истинной степени диссоциации из Дебай-Фалькенгагеновского эффекта диэлектрической постоянной	365
D. Степень диссоциации и эффект напряжения	
§ 58. Доказательство существования недиссоциированной части электролита в растворе с помощью оптических исследований	367
А. Спектры поглощения сильных электролитов (Бьеррум, Гальбан, Франк, Гантч, Эберт, Шейбе и Эйзенбранд, Гросс и Гольдштерн, Фромгерц и сотрудники)	368
В. Рефрактометрические исследования (По Фаянсу, Конеру и Гейфкену)	371
С. Эффект Рамана и структура электролитических растворов	377
§ 59. Теория специфического взаимодействия ионов Брёнстеда	380

Глава двенадцатая

Статистическое обоснование теории Дебая

§ 60. Теория Фаулера	387
§ 61. Теория Крамерса	397

Приложения

А. Г. Самойлович

I. Теория подвижностей ионов в дипольных жидкостях	400
II. К теории диффузии в растворах сильных электролитов	418
III. Теория электродных процессов	426
IV. К теории необратимых процессов в растворах электролитов	442
V. Теория строения воды и ионных растворов	449

Указатель авторов	450
Предметный указатель	465

ТАБЛИЦА ВАЖНЕЙШИХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A* Работа в общем случае.
a Активность в общем случае (В главе XI также поперечник ионов).
a_λ Активность сорта частиц *λ*.
a_± Средняя активность ионов.
D = 10^{-18} электро-стат. ед. (= 1 Дебай)
D Диэлектрическая постоянная раствора.
D_ω Диэлектрическая постоянная раствора при частоте *ω*.
D₀ Диэлектрическая постоянная растворителя.
d Плотность раствора.
d'A Бесконечно малая работа, затраченная на данную систему.
d'Q Бесконечно малая теплота, сообщенная данной системе.
E Значение электрического напряжения поля.
E Электродвижущая сила гальванического элемента.
e_i Электрический заряд иона сорта *i*.
F Эквивалент Фарадея.
F Свободная энергия в общем случае.
f Коэффициент активности в общем случае.
f_λ (соответственно *f'_λ* или *f^{*}_λ*). Коэффициент активности частиц сорта *λ*. (Они удовлетворяют соотношению: $\eta_\lambda f_\lambda^* = \gamma_\lambda f_\lambda = m_\lambda f_\lambda'$).
f₀ Коэффициент активности растворителя.
f_A = $\frac{A}{A_\infty}$ Коэффициент электропроводности.
G₀ Молекулярный вес растворителя.
G_E Молекулярный вес электролита.
G_λ Молекулярный вес частицы сорта *λ*.
g = $\frac{P}{P}$ Осмотический коэффициент.
J = $\frac{1}{2} \sum \gamma_i z_i^2$ Ионная крепость.
J = $\frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ Ионная крепость.
i Фактор Вант Гоффа.
K Константа равновесия закона действующих масс (42).
K_λ Константа равновесия обобщенного закона действующих масс (117).
k = $1,37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг.}}{\text{град.}}$ Константа Больцмана.
L Теплота разбавления в общем случае.
L Молярная теплота разбавления.

- (*L*) Растворимость.
- I_i Эквивалентная ионная проводимость при бесконечном разбавлении (только в §§ 46 и 56 она обозначена через $I_i\infty$ в отличие от эквивалентной ионной проводимости I_i при конечной концентрации).
- M_λ Число молей вещества λ .
- m Молярность, т. е. число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.
- m_λ Молярность частиц сорта λ .
- $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ Число Авогадро на моль.
- N_λ Число частиц сорта λ .
- N_0 Число молекул растворителя.
- n Число частиц в см^3 .
- n_i Число ионов сорта i на см^3 .
- $\bar{P}$ Осмотическое давление реального раствора.
- P Осмотическое давление идеально-разбавленного раствора.
- P Произведение растворимости.
- p Давление в общем случае.
- Q Количество тепла в общем случае.
- q Электролитическая величина (232).
- $R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг.}}{\text{град.}}$ Универсальная газовая постоянная.
- S Энтропия в общем случае.
- T Абсолютная температура.
- U Энергия в общем случае.
- U_e Электрическая энергия раствора ионов.
- V Объем.
- v_v Молярное разведение, т. е. число литров, содержащих один моль электролита (в § 21 *B* обозначено через v).
- v_0 Объем моля растворителя.
- W Электрическая работа разрядки и обратного зарядки ионов ($= F_e$).
- z_i Электровалентность иона сорта i .
- z_c Электровалентность = электрохимическая валентность в общем случае.
- α Степень диссоциации по Аррениусу.
- α^* Истинная степень диссоциации.
- $\Gamma = 2J$ Ионная концентрация.
- γ Концентрация раствора электролита в молях на литр раствора.
- γ^* Эквивалентная концентрация электролита в эквивалентах на литр раствора.
- γ_i Молярная концентрация частиц сорта i .
- $(\Delta \bar{T})_g$ Понижение точки замерзания идеально-разбавленного раствора.
- $(\Delta T)_g = \theta$ Понижение точки замерзания идеального раствора.

- $\Delta \lambda_E = \frac{\lambda_E - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$. Характеристическая величина эффекта Вина.
- $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ электростат. ед. Значение электрического заряда электрона.
- $\eta^{(\sigma)}_\lambda$ Доля моля вещества λ в фазе σ .
- η_0 Доля моля растворителя.
- η Внутреннее трение раствора.
- η_0 Внутреннее трение растворителя.
- Θ Время релаксации ионного облака.
- κ Характеристическая величина в электростатической теории электролитов ($1/\kappa$ = толщина ионного облака). Ср. также примеч. 1 на стр. 132.
- Λ Молярная электропроводность электролита в $\text{ом}^{-1} \text{см}^2$ (в стационарном случае) при концентрации один граммоль в литре раствора.
- Λ_ω Молярная электропроводность при частоте ω .
- Λ^* Эквивалентная электропроводность раствора электролита в $\text{ом}^{-1} \text{см}^2$ (в стационарном случае) при концентрации один граммэквивалент в литре раствора.
- λ Удельная электропроводность (в $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$).
- λ_E Удельная электропроводность при напряжении поля E .
- λ_0 Удельная электропроводность при напряжении поля $E = 0$ (очень малое значение).
- μ^σ_λ Целые положительные или отрицательные молекулярные числа, являющиеся характерными для данной химической реакции (см. стр. 37 и след.).
- ν Число ионов, на которое распадается одна молекула.
- ν_+ Соответствующее число положительных ионов.
- ν_- Соответствующее число отрицательных ионов.
- ν_i Соответствующее число ионов сорта i .
- ξ Химический потенциал.
- Π Плотность электрических зарядов.
- ϱ_i Величина трения ионов сорта i .
- Φ Термодинамический потенциал в общем случае (В некоторых курсах обозначается в память Гибса через G).
- $\bar{\Phi}$ Термодинамический потенциал идеально-разбавленного раствора.
- $\bar{\Phi}$ Термодинамический потенциал одного моля электролита.
- Φ_A Парциальный термодинамический потенциал одного моля составной части A .
- Ψ Электрический потенциал около иона.
- ω Частота электрического переменного поля.
- $\omega_j = \frac{1}{\varrho_j}$.

Глава первая

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

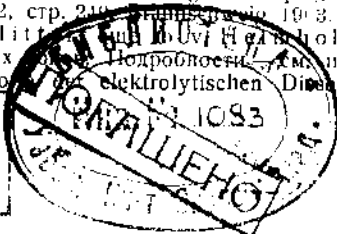
§ 1. Некоторые определения: электролит, ионы, степени диссоциации, сильные и слабые электролиты; сильно разбавленные, умеренно разбавленные и концентрированные растворы

Основное свойство электролита, его электропроводность, уже издавна приписывается переносу электрически заряженной материи. Этим специфическим видом электропроводности обладают соли, кислоты и основания. Уже в 1832 году Фарадей¹ открыл закон, названный им законом электролиза, согласно которому для выделения каждого граммэквивалента вещества требуется определенное количество электричества, равное 96 494 кулонам. Это количество электричества F называют электрохимическим эквивалентом или фарадеем. Таким образом ток в 9,6494 ампер выделяет в 10 000 секунд из любого электролита 1,008 г одновалентного водорода, $16/2$ г — двухвалентного кислорода, 107,88 г Ag и т. д. Все исследования показали строгое выполнение закона Фарадея и установили независимость электрохимического эквивалента от температуры, давления, концентрации, растворителя, от присутствия других электролитов и от других факторов.

Германн Гельмгольц² в своем знаменитом Фарадеевском докладе 1881 г. первый ясно объяснил закон Фарадея при помощи допущения атомов электричества, которые связаны с материальными атомами или с группами атомов согласно простым численным отношениям. Эти заряженные атомы или группы атомов называют по примеру Фарадея ионами; ионы, движущиеся в электрическом поле к отрицательному полюсу — катоду, называют катионами; ионы, стремящиеся к положительному полюсу — аноду, — анионами. Электролитическая проводимость отличается от металлической тем, что у первой проводимость обуславливается положительными и отрицательными ионами, а не электронами, как в случае металлов.

¹ M. Farady, Phil. Trans. 123, 379 (1833); 124, 481 (1834). Экспериментальные исследования электричества 3-5-я, 6-8-я серии, электрохимическое разложение (1833 и 1834), издано A. J. von Oettingen, „Ostwalds Klassiker“ № 86 и 87. См. также W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig 1896, Veit u. Co.

² H. v. Helmholtz, Wiedemanns Ann. 11, 737 (1880); Proc. Roy. Soc. Edinb. 1880/81, стр. 202. См. также „Wissenschaftliche Abhandlungen“, Leipzig 3, 52 (1895). Далее „Vorträge und Reden“ 5 изд., том 2, стр. 288. Гельмгольц'a высказали мысль о существовании свободных электронов. См. историческую сводку в книге: M. Roloff „Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation“ изд. Springer (Берлин 1903).



Таким образом носителями тока, возникающего под влиянием электрического поля, являются ионы, которые образуются из атомов или атомных групп в результате присоединения или отщепления электронов.

Электровалентность иона определяется числом присоединенных или отщепленных внешних электронов атома, называемых валентными электронами. Двухэлектровалентный ион кадмия является, следовательно, атомом, лишенным двух электронов, сульфат-ион является атомным комплексом с двумя избыточными электронами. В электрохимии положительные заряды обозначаются точками, приписанными к соответствующим атомам или атомным группам, напр. Cd^{++} , и отрицательные заряды — соответственно приписанными черточками, напр. SO_4^{--} . В своих классических работах Гитторфу¹ первому удалось установить по концентрационным изменениям, на-

¹ W. Hittorf, Pogg. Ann. 89, 117—211 (1853); 98, 1 (1856); 103, 1 (1858); 106, 337 513 (1859); Z. f. Phys. Chem. 39, 612 (1901); 43, 49 (1903). См. также „Ostwalds Klassiker“ 21 и 22. Leipzig 1891. Многочисленную литературу к вопросу о числе переноса можно найти в статье J. R. Partington'a в книге Taylor'a „Treatise on Physical Chemistry“, 2 изд., том 1, стр. 607 и след. (1930), далее у K. Jellinek, „Lehrbuch der physikal. Chemie, 1 и 2 изд., том 3, стр. 437 и след. (1930); также у P. Walden'a, „Das Leitvermögen der Lösungen“, в Ostwald-Drucker, Handb. d. allg. Chemie, том 4. Leipzig 1924, 1-й изд. Verlagsges. Впервые найденный O. Lodge (Brit. Ass. Rep. стр. 389. 1886) „Moving boundary Method“ (метод перемещения границы) был впоследствии уточнен в особенности McInnes и J. A. Beattie [Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1117 (1920); D. A. McInnes и E. R. Smith [Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 2246 (1923); 46, 1398 (1924) 47, 1009 (1925)] и McInnes и T. B. Brightham [там же 47, 994 (1925); 48, 1909 (1926)]. D. A. McInnes, I. A. Cowperthwaite и T. Shedlovsky [Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 2671 (1929)] показали с помощью этого метода, что ион хлора Cl^- не дает комплексных образований в смесях NaCl и KCl до 0,1N, как часто принималось. Теория метода перемещающейся границы дана F. Kohlrausch [Ann. d. Phys. (3) 62, 209 (1897)]. H. Weber [Berl. Ber. 936 (1897)], W. L. Miller [Z. phys. Chem. 69, 437 (1900)] и в особенности M. Laue [Z. f. anorg. Chem. 93, 329 (1915)], J. W. McBain и P. J. Rysseiberge [Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 3609 (1928), 52, 2336 (1930)], J. W. McBain, P. J. van Rysseiberge и W. A. Squance [Journ. Phys. Chem. 35, 999 (1931)] нашли, что в смеси 0,05 моль/литр сульфата магния и 0,95 моль/литр сульфата калия, магний движется к аноду, вместо того чтобы двигаться к катоду. Они заключили отсюда, что сильные электролиты содержат недиссоциированные молекулы и комплексные ионы. Необходимо, однако, подчеркнуть, что числа переноса, как известно, очень чувствительны к аналитическим ошибкам. Поэтому заключение Mc Bain и Rysseiberge нуждается в повторной количественной проверке. Из литературных данных (см. Landolt-Börnstein) и собственных измерений C. Drucker [Z. f. Elektrochem. 18, 797 (1913); Z. phys. Chem. 121, 326 (1926)] и диссертации Düsedau, Leipzig 1931] заключается, что числа переноса аниона третичных солей (приблизительно при 0,01 моль литр для BaCl_2) имеют минимум, и делает вывод о существовании первичных катионов. В последнее время Jones и Dole [Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1073 (1929)] нашли, что такого минимума не существует, что число переноса аниона непрерывно возрастает в области очень разбавленных растворов согласно теоретически выведенному закону (550- и (515). Природа комплексных ионов поставлена недавно S. Freed и Ch. Kasper [Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 2632 (1930)] в интересную связь с магнитными свойствами. Магнитная восприимчивость MnSO_4 и подобных электролитов независима от концентрации. Это постоянство делает весьма мало вероятным в рассматриваемом случае комплексобразование. Freed и Kasper полагают, что обращение направления движения иона Mg^{++} в Mc Bain-Rysseiberge'ском смысле может быть вероятно объяснено с точки зрения итерионной теории.

ступающим при электролизе, виды ионов, на которые распадается молекула; эти концентрационные изменения происходят вследствие различной скорости перемещения ионов. Раствор CdSO_4 называется бинарным электролитом, так как молекулы этой соли распадаются на два иона, именно Cd^{++} и SO_4^{--} , BaCl_2 -трехионный электролит, ибо одна молекула распадается на один ион Ba^{++} и два иона Cl^- . LaCl_3 является примером четырехионного электролита, который распадается на четыре иона, именно La^{+++} -ион и три иона Cl^- .¹ Каждый из упомянутых электролитов является простым электролитом; часто приходится иметь дело со смесями электролитов. Еще Кольрауш в 1876 году формулировал закон, по которому электропроводность многочисленных простых электролитов может быть сложена аддитивно из двух характерных для ионов величин.² Он назвал это законом независимой подвижности ионов. Странно, что этот закон не привел непосредственно к ионной теории.

Только Сванте Аррениус³ впервые ясно высказал и обосновал, что молекулы в электролите в определенном количестве распадаются на свободные ионы, даже если никакое внешнее электрическое поле на них не действует. Толчком к этим исследованиям послужили теория растворов Вант Гоффа и его собственные обширные исследования электропроводности растворов электролитов. Еще Берцелиус полагал, что гальванический ток вызывает разрыв молекул и обуславливает таким образом полярность обоих групп молекул. Тогда, при напряжении ниже известной границы, через электролит не должно протекать никакого тока, и поскольку напряжение достигает известной границы, появление тока должно происходить внезапно. Опыт противоречит этому, ибо уже при самых незначительных напряжениях, приложенных к электролиту, наблюдается ток в согласии с законом Ома. Клаузиус⁴ впервые указал на это очевидное противоречие между старым пониманием и опытом и вместе с тем уже высказал идею электролитической диссоциации молекул. В то же время Клаузиус полагал, что ионы в растворе появляются относительно редко и что в подавляющем большинстве имеются недиссоциированные молекулы соли. Это представление Клаузиуса ничем не подтверждается.

Большая заслуга Аррениуса заключается в том, что ему удалось обосновать и развить теорию диссоциации, что имело громадное значение для дальнейшего развития физической химии.

Ионная теория дала сначала точное определение для кислот и оснований. Ранее было, конечно, известно, что H^+ или OH^- являются их составными частями; но кислые или основные особенности их не были понятны, так

¹ Многие электролиты, особенно кислоты и соли высшего типа, обнаруживают более сложный распад на интермедийные (промежуточные) ионы. В этом случае говорят о ступенчатом распаде. Обширную литературу об этом см. особенно в курсах Taylor'a и Jellinek'a, l. c.

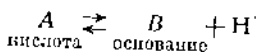
² F. Kohlrausch, *Göttinger Nachrichten*, стр. 213, 1876.

³ Sv. Arrhenius, *Bih. Svensk. Akad. Handl.* 8, вып. 13 и 14 (1884); *Z. phys. Chem.* 1, 631 (1887).

⁴ R. Clausius, *Pogg. Ann.* 101, 338 (1857). Подобные мысли высказывал Grotthuis в 1806 году, хотя и не с той ясностью, как Clausius; см. Th. v. Grotthuis, *Ann. chim.* 58, 54 (1806).

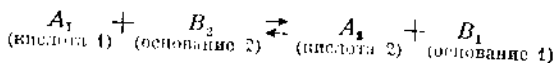
как были известны многие соединения, которые также содержат Н и ОН, не обладая в то же время кислотным или щелочным характером. Ионная теория впервые показала, что в растворе должны существовать Н⁺ и ОН⁻ в виде ионов, чтобы обуславливать кислые или щелочные свойства.¹ Соли мы можем рассматривать как соединения, поставляющие ионы, но не содержащие ни Н⁺, ни ОН⁻ ионов. Полезно для полноты нашего понимания электролитов ввести еще

¹ Это определение оснований и кислот правильно до тех пор, пока мы имеем дело с водными растворами. Напротив, анилин обладает, например, в неводных растворах основными свойствами, хотя и речи нет об образовании ОН-ионов; или растворы аммиака в эфире ведут себя как водные растворы NH₃, хотя они не содержат никаких ОН⁻-ионов. Далее, Н⁺-ион, т. е. протон, не может существовать в каком либо растворителе в свободном состоянии; если, например, растворителем является вода, то образуются H₃O⁺-ионы, которые в обычной терминологии фигурируют как водородные ионы. В этиловом спирте C₂H₅ОН₂⁺-ионы функционируют как водородные ионы. Брэнстед в некоторых новейших работах рассмотрел эти соотношения и дал более общие, чем Аррениус, независимые от растворителя определения кислотно-основной функции. Брэнстед ставит вопрос: можно ли считать классическую теорию кислот и оснований окончательным выражением собственно природы кислот и оснований. Следующее определение является по Брэнстеду вообще характерным для кислот и оснований:

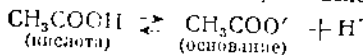


Здесь *A* означает кислоту и *B* основание. Из этого соотношения в отчетливой формуле выступает связь кислот и оснований благодаря особенностям протона. Кислоты и основания по Брэнстеду — вещества, способные к отщеплению и, соответственно, к присоединению водородного иона. Приведенная схема не может, однако, выражать стехиометрически протекающего процесса, ибо протон не может существовать свободным. Для полного превращения *B* в *A* необходимо присутствие другой молекулы, из которой можно было бы извлечь протон; эта молекула по необходимости должна обладать кислотным характером.

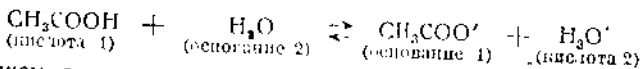
Для того, чтобы *A* полностью превратилось в *B*, необходимо присутствие молекулы, которая бы приняла освободившийся протон, т. е. молекулы с основным характером. Практически, следовательно, воздействие кислоты на щелочь протекает согласно



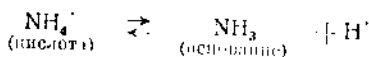
Если, например, уксусная кислота является кислотой, то соответствующим основанием будет отрицательный ацетат-ион, согласно:



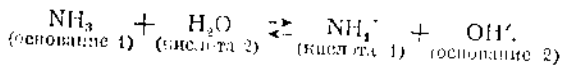
Если уксусная кислота растворена в воде, то ионизационный процесс должен быть представлен схемой:



Если основанием является аммиак, то соответствующей кислотой будет аммоний-ион, согласно:



Если мы растворим основание NH₃ в воде, то реакция наступит соответственно упомянутой схеме:



степень диссоциации, как меру расщепления молекул. Мы понимаем под степенью диссоциации отношение числа расщепленных молекул к общему числу существующих в растворе молекул. Сильные электролиты характеризуются тем, что уже при больших концентрациях они диссоциированы значительно больше, чем наполовину. Слабыми электролитами мы называем те, степень диссоциации которых весьма мала сравнительно с единицей. Распределение некоторых важных групп электролитов явствует из последующего.¹

Отсюда вытекает, что „водородный ион“ H_3O^+ и „гидроксильный ион“ OH^- только для данного растворителя могут рассматриваться соответственно как кислота и основание.

Мы в дальнейшем сохранили старое аррениусовское понимание, так как приводимые термодинамические выводы остаются правильными и при видоизменении Брёнстеда.

При кинетических же явлениях, например, при катализе водородными или гидроксильными ионами брёнстедовское понимание вносит изменение, на что мы хотим кратко указать.

Известно, что водородный и гидроксильный ионы ускоряют каталитически химические реакции; каталитические реакции часто применяются также для определения концентраций H^+ - и OH^- -ионов. Если вспомнить, однако, что водородные ионы H_3O^+ являются кислотой и не занимают поэтому существенно-отличного положения среди других кислот, то, надо думать, они не должны иметь особого положения также и в отношении катализа. Такие процессы должны также катализироваться какой-либо другой присутствующей в растворе кислотой. Аналогично обстоит дело с гидроксильным ионом. Тем самым достигается, по мысли Брёнстеда, обобщенная теория кислотного или основного катализа; следовательно, способность к приобретению и отдаче протона является вообще решающей для каталитических свойств. Подробности смотри у: J. N. Brönsted, Rec. Trav. chem. Pays-Bas 42, 718 (1923); J. N. Brönsted u. K. Pedersen, Z. phys. Chem. 108, 185 (1924); J. N. Brönsted u. H. C. Duus, там же 117, 299 (1925); J. N. Brönsted, Journ. chim. Phys. 30, 777 (1926); J. N. Brönsted a. E. A. Guggenheim, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 2554 (1927); J. N. Brönsted, Chem. Rev. 5, 284 (1928) (здесь можно найти многочисленные литературные ссылки); Trans. Faraday Soc. 24, 630 (1928); Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2049 (1928); J. N. Brönsted a. W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 59 (1929); A. Hantzsch, Z. Electroch. 29, 229 (1923) и след. годы; Hantzsch u. W. Voigt, Chem. Ber. 62, 975 (1929); Hantzsch u. Burawoy, Ibid. 63, 1181 (1930); L. P. Hammett, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 2666 (1928); Trans. Faraday Soc. 20, 58 (1924); T. M. Lowry, Chemistry and Ind. 42, 43 (1923); Journ. Chem. Soc. стр. 2554 (1927); T. M. Lowry a. G. F. Smith, Journ. Chem. Soc. London, стр. 2539 (1927); J. B. Conant a. N. F. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 3062 (1927); 49, 3047 (1927); N. F. Hall, New views on acids and bases; The Nucleus, Ioston, Jan. 87 (1929); Journ. of Chem. Education 7, 782 (1930); Chem. Rev. 8, 191 (1931); N. F. Hall a. T. H. Werner, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 2367 (1928); A. W. Davidson, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1890, 2367 (1928); 52, 507 519 (1930); 53, 1341 (1931); V. K. La Mer a. H. C. Downes, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 888 (1931). См. также P. Walden, Salts, acids and bases. Mc. Graw-Hill, New York (1925). Многочисленную литературу см. в книге G. M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt d. chemischen Kinetik, Berlin (1931).

¹ Укажем здесь кратко на весьма своеобразные группы электролитов, по своим свойствам отличающиеся от обычных электролитов: псевдоэлектролиты и амфотерные электролиты; псевдоэлектролиты по Hantzsch только в результате предварительного превращения становятся поставщиками ионов, или только после: реакции с растворителем приобретают кислые или основные свойства (напр., угольная кислота). Молекулы амфотерных электролитов могут отдавать либо положительный H^+ -, либо отрицательный OH^- -ион,

К сильным электролитам принадлежит большинство нейтральных солей в водных растворах, включая аммонийные и замещенные аммонийные соли; исключаются, например, галогениды ртути, кадмия, олова и сурьмы. Сильными электролитами являются также сильные кислоты HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , далее H_2SO_4 и все сульфокислоты; при этом серная кислота и плавиковая кислота менее диссоциированы, чем HCl , HBr , HI и HNO_3 . Из оснований или гидроксильных соединений сюда относятся четырехзамещенные аммиачные основания, в то время как, напротив, аммиак и одно-, двух- и трехзамещенные амины принадлежат к слабым электролитам. К слабым электролитам принадлежат большинство органических кислот и многие истинные основания и гидрооснования, а также аммиак; далее следуют многочисленные неорганические слабые кислоты и основания, а именно, гидрокислоты и гидрооснования; к слабым электролитам относятся также гидроксиды двух- и трехвалентных металлов, кроме некоторых, например, ртути, кадмия и цинка. Слабыми солями являются вышеприведенные нейтральные соли, например CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , HgCl_2 , Hg(CN)_2 , Fe(CNS)_3 , FeF_3 , $\text{Fe(COOCH}_3)_3$ и т. д.

Между сильными и слабыми электролитами, взаимное различие которых следует рассматривать как относительное и непрерывное, существуют, конечно, переходы, хотя бы потому, что степень диссоциации в сильной степени зависит от концентрации. Переходную группу образуют, примерно, соли тяжелых металлов, также наиболее сильные органические кислоты, как лимонная кислота, винная, шавелевая, муравьиная, также как многие галогено- и нитрозамещенные органические кислоты. Особенно слабыми электролитами являются кислоты: сероводородная, синильная, кремневая, борная и основания: анилин, пиридин и т. д., далее вода и т. п. В связи с этим весьма существенно следующее замечание: электролит приобретает свой характер всегда в результате взаимодействия с растворителем. Данная соль может быть в воде сильным электролитом, в то время как, например, в ацетоне или, по-прежнему, в бензоле должна быть отнесена к слабым электролитам.¹ Это находится в известной связи с тем, что диэлектрическая постоянная воды (которая равна около 80) велика сравнительно с диэлектрическими постоянными ацетона и бензола (соответственно равными 21 и 2,3). Вследствие этого, в соответствии с законом Кулона, взаимодействующие силы между ионами в воде будут значительно меньше, нежели в ацетоне и бензоле. Диссоциирующая сила в воде значительно больше, чем в ацетоне и бензоле.

или та же молекула может отщепить одновременно H^+ -ион и OH^- -ион; последние ионы называются, по Кюстеру, амфотерными (Zwitterionen). Мы удовлетворяем упоминанием этих своеобразных групп электролитов и в последующем исключаем их из рассмотрения, чтобы избежать ненужных усложнений [Электростатическая теория амфотерных ионов до сих пор не была еще разработана, между тем должна иметь весьма большое значение. К изучению этого вопроса приступили в последнее время G. Scatchard и J. G. Kirkwood, Phys. Z. 33, 297 (1932)]. Подробнее смотри у A. Thiel, „Sammt chem. u. chem.-techn. Vorträge“, 16, 307 (1911); H. Lundén, там же 14, 49 (1908); E. Baars, там же 29, 65 (1927). См. также L. Miesche, „Die Wasserstoffionkonzentration“ 2 изд. Berlin, 1 часть, стр. 59 (1922). См. далее курсы по физической химии, особенно W. Nernst, „Theoretische Chemie“, 8-10 изд., стр. 440; H. S. Taylor, „A Treatise on Physical Chemistry“ 2 изд. I, 700 (1931).

¹ Ср. стр. 244 и след. этой монографии; см. также реферат о диссоциации сильных электролитов в изводных растворах R. Schilling, Z. Elektrochem. 38, 861 (1930).

На это впервые указали Нернст и Томсон.¹ П. Вальден², например, ярко подтвердил закономерность Нернста-Томсона для электролита $N(C_2H_5)_4J$; эта соль — иодистый тетраэтиламмоний — растворяется довольно хорошо примерно в 50 различных растворителях. При этом получается известный параллелизм между диссоциацией и диэлектрической константой, который, однако, не соблюдается абсолютно, так как часто играют роль другие специфические влияния, например, химического характера, как образование комплексных ионов или ассоциация ионов с молекулами растворителя.³

В тесной связи с этими соображениями Нернста-Томсона находится также определение степени разбавления электролита. Бесконечно разбавленными или идеально разбавленными мы будем считать такие растворы, в которых действующие между ионами силы притяжения и отталкивания не оказывают заметного влияния на свойства растворов и одновременно взаимодействие между ионом и молекулами растворителя не претерпевает заметного влияния со стороны других ионов; если эти влияния появляются в малых размерах, то раствор называется по Друкеру⁴ умеренно разбавленным. В концентрированных растворах эти влияния делаются уже весьма значительными. Здесь также играют роль взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Разграничение растворов зависит от растворителя. Например, растворы, в литре которых содержится 0,01 моля электролита в воде, называются очень разбавленными, в ацетоне — просто разбавленными и в бензоле — сильно концентрированными, в согласии с пониманием Нернста-Томсона роли диэлектрической постоянной.

Прежде чем приступить к обозрению распределения материала в монографии, о втором вводном параграфе мы рассмотрим энергетические соотношения в солевых растворах по Габеру и Фаиясу.

§ 2 Энергетическое рассмотрение бесконечно разбавленных солевых растворов

Теперь поставим вопрос: как вообще образуются растворы солей.⁵ Пусть кристаллик поваренной соли будет введен в воду. Как только вода

¹ W. Nernst, Gött. Nachr. № 12 (1893); Z. phys. Chem. 13, 531 (1894); Z. Elektrochem. 3, 484 (1902). В этом же году появилась по тому же вопросу работа J. J. Thomson, Phil. Mag. 36, 320 (1893).

² P. Walden, Z. phys. Chem. 54, 228 (1905); 55, 693 (1906); 94, 263 и след. (1920). Последующую литературу см. P. Walden, Z. physik. Chem. (A) 147, 1 (1930); сравните также стр. 103 и след. этой монографии.

³ См. возражения Fredenhagen'a, Z. Elektrochem. 37, 257 (1931). Прим. к перев.

⁴ К. Drucker называет умеренно разбавленными растворы электролитов, в которых ионы в термодинамическом отношении отличаются, правда, от идеально ведущих себя ионов, но концентрация растворителя может еще считаться практически постоянной. Ср. K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Stuttgart 1906.

⁵ Взаимоотношения у кислот и оснований еще не так ясны, они запутаннее, на что указывал особенно Fajans. См. K. Fajans, Naturwiss. 9, 520 (1921). Подробнее см. также H. G. Grimh в Handb. d. Physik von Geiger-Scheel, XXIV, стр. 550 и след.

придет в соприкосновение с маленьким кристаллом соли, ионы солевой молекулы начнут влиять на воду. Ион будет стремиться окружить себя оболочкой из молекул воды. По Дебаю ¹ известно, что молекулы воды имеют диполи. Если мы еще мало можем судить о структуре столь сильно ассоциированной жидкости, как вода, то все же кажется в известной степени правдоподобным, что диполи воды будут притянуты и ориентированы в поле иона. Силовые взаимодействия между ионом и диполем будут проявляться тем более, чем меньше расстояние диполя от иона; ориентирующее действие иона будет возрастать с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона. Количественной мерой этого воздействия ионов на диполи воды можно вместе с Фаянсом ² считать теплоту гидратации свободных газообразных ионов, которая определяется следующим образом: это та теплота, которая выделяется при соединении свободных газообразных ионов с жидкой водой в ионные гидраты, существование которых безусловно установлено. ³

Мы проведем теперь по Фаянсу следующий круговой процесс Бюрна. ⁴ Сначала один моль соли переводится в газообразные ионы; для этого необходима энергия решетки U_0 ; последняя теоретически известна для решетки типа NaCl по исследованиям Бюрна, но может быть найдена также легко из экспериментальных данных: теплоты сублимации, ионизационной работы, теплоты образования и сродства к электрону хлора.

По Бори-Габеру соединение, напр., KCl, может быть получено двумя различными путями (см. рис. 1 на стр. 25). 1-ый путь — прямое соединение элементов, при котором освобождается теплота образования Q_D . 2-ой путь состоит из четырех частей. 1) Элемент K сублимируется; при этом подводится извне теплота сублимации Q_s . 2) Вырывается электрон у атомов K; для этого необходима работа ионизации J . 3) Хлорные молекулы разлагаются на атомы, при чем необходимо произвести работу диссоциации D , на грамматом. Каждый хлорный атом превращается в С-ион путем присоединения электрона; при этом высвобождается энергия сродства к электрону E_A на грамматом. 4) Разобившиеся друг от друга газообразные ионы K и Cl⁻ соединяются в твердую решетку KCl; при этом выделяется энергия решетки U_0 . На рис. 1 направление стрелок указывает переход, при котором тепло выделяется. Из рис. 1 мы выводим следующее соотношение:

$$(1) \quad Q_D = U_0 - J_K - Q_s - D + E_A$$

Вошедшие сюда величины описаны к 1 грамматому или 1 мол KCl (сравни таблицу 1).

Газообразные ионы растворяются в воде; при этом освобождается теплота гидратации аниона Q_A и катиона Q_K .

¹ См. недавно появившуюся монографию по этому предмету, P. Debye, „Polare Molekeln“; S. Hirzel, Leipzig, 1922. Русский перевод П. Дебая „Полярные молекулы“. ГИЗ 1931 (Прим. к пер.)

² K. Fajans, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 21, 549, 709, 714 (1919); F. Haber, там же 21, 750 (1919).

³ См. W. Nernst, „Theoretische Chemie. 11—15 изд., 447 (1913); также H. S. Taylor, l. c. стр. 686 и след.

⁴ M. Born, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 21, 13, 679 (1919).

Тогда из кругового процесса следует:

$$(2) \quad Q_a + Q_L = Q_L + U_g$$

при обозначении экспериментально определенной теплоты растворения через Q_L .

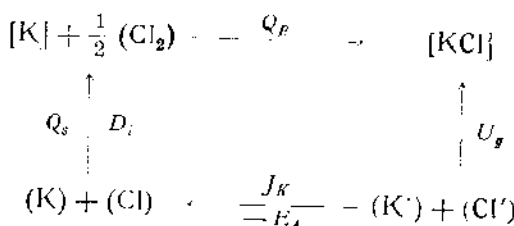


Рис. 1.

В следующей таблице 1, которая заимствована из совершенно нового исследования термодинамики сольватации ионов Е. Ланге и К. Н. Мищенко¹ даны энергии решеток U_g и теплоты растворения Q_L для некоторых солей.

ТАБЛИЦА 1

Энергии решеток U_g и теплоты растворения Q_L галогенидов щелочных металлов в больших калориях

	$J_{Me}^2 - E_A^3 + Q_s^4 + D_i^5 + U_B^6 = U_g^7$					U_g^{18}	U_g^{19}	Q_L^{10}
LiF	123	(94)	40	—	120	—	231	— 1,04
LiCl	123	85	40	29	97	204	189	+ 8,76
LiBr	123	82	40	22	87	190	180	+ 11,72
LiJ	123	75	40	17	71	176	—	+ 14,76
NaF	118	(94)	27	—	111	—	—	— 0,6
NaCl	118	85	27	29	98	187	183	— 1,7
NaBr	118	82	27	22	90	175	173	— 0,2
NaJ	118	75	27	17	76	163	160	+ 1,3
KF	99	(94)	23	—	109	—	182	+ 4,24
KCl	99	85	23	29	104	170	164	— 4,29
KBr	99	82	23	22	97	159	157	— 4,91
KJ	99	75	23	17	85	149	146	— 4,98
RbF	96	(94)	22	—	108	—	—	+ 5,80
RbCl	96	85	22	29	105	167	156	— 4,5
RbBr	96	82	22	22	99	157	149	— 5,96
RbJ	96	75	22	17	87	107	140	— 6,5
CsF	89	(94)	26	—	107	—	—	+ 8,37
CsCl	89	85	26	29	106	159	—	— 4,75
CsBr	89	82	26	22	101	150	—	— 6,73
CsJ	89	75	26	17	90	141	—	— 8,25

¹ E. Lange u. K. P. Mischenko, Z. phys. Chem. (A) 149, 1 (1930)

² ¹⁰ Литературу к табл. см. стр. 26.

Энергия решетки составляет для KCl 164 ккал/моль, для KBr — 157 ккал/моль. Соответствующие теплоты растворения будут для KCl — 4,3 ккал/моль, для KBr — 4,9 ккал/моль, отсюда следует:

$$(Q_a + Q_k)_{\text{cl}} = 159,7 \text{ ккал/моль,}$$

$$(Q_a + Q_k)_{\text{br}} = 152,1 \text{ ккал/моль}$$

Работа, необходимая на разрыв кристалла, в значительной степени производится за счет теплот гидратации. ¹

² Работа ионизации для металлических атомов (данные взяты из спектроскопической литературы последних лет): E. Rabinowitsch и E. Thilo, Z. physik. Chem. (B), 6, 288 (1930).

³ Сродства к электрону приняты как средние значения из спектральных данных [E. v. Angerer и A. Müller, Physik. Z. 26, 613 (1925)] и теории решеток [M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, стр. 752. Leipzig (1923)].

⁴ Теплоты сублимации элементов (по данным Landolt-Börnstein'a рассчитаны E. Rabinowitsch и E. Thilo, l. c. Стр. 298).

⁵ Теплоты диссоциации газов (из спектроскопических данных H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 75 (1927)).

⁶ Теплоты образования солей (по Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, стр. 1505 и след.)

⁷ Из 1 до 5 рассчитанные по (1) энергии решеток.

⁸ Энергия решетки, рассчитанная согласно электростатической теории решетки [Na-и K-соли по E. Lange, Z. phys. Chem. 116, 337 (1925); Rb-соли по H. G. Grimm, Handb. d. Physik XXIV, стр. 440].

⁹ Энергия решетки по J. C. Slater, Physic. Rev. 23, 488 (1924).

¹⁰ Первые теплоты растворения по Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen и E. Lange. Под первой теплотой растворения Q_L понимается теплота растворения на 1 моль в предельном случае бесконечного разбавления.

¹ Мы не входим здесь в подробности относительно термодинамической гидратации, которая видит сущность явления в поляризации молекул воды [подробнее см. M. Born, Z. Physik, 1, 45 (1920); T. J. Webb, Proc. Nat. Acad.-Wash. 12, 524 (1926); Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2589 (1926); W. M. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1234 (1926); Latimer и R. M. Buffington, 48, 2297 (1926); N. Bjerrum, Z. physik. Chem. 127, 369 (1927). См. также обзор у A. E. van Arkel и J. H. de Boer, „Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung“. Стр. 203 и след. Hirzel, Leipzig (1931)]. Идея М. Борна, по которой максимальная работа введения шарообразного иона радиуса r и заряда e из вакуума в растворитель с диэлектрической постоянной D_0 выражается через:

$$\frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D_0} \right)$$

получила многообразное применение. Мы отметим только соображения Sca tchard'a о значении растворителя для потенциала гальванических цепей [см. Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2098 (1925); Trans. Faraday Soc. 23, 454 (1927); Chem. Rev. 3, 383 (1927) и далее работы по изучению коэффициентов распределения в различных средах N. Bjerrum и E. Larsson, Z. phys. Chem. 127, 358 (1927)]. В связи с этим отметим работу Н. Hammerschmid и E. Lange [Z. phys. Chem. (A) 155, 85 (1931)], в которой авторы выясняют отношение к представлениям K. Frenkel'a [Z. physik. Chem. (A) 152, 321 (1931); Z. Elektrochem. 37, 257 (1931)] об электролитических силах растворения. Фанис и Борн часто подчеркивали, что энергия сольватации, отвечающая переходу газообразного иона в раствор, может быть только грубо подсчитана, после чего накладываются еще такие дополнительные влияния, как химическая связь с одной или многими окружающими ион молекулами воды. Силы между соседними растворенными ионами и между ионом и соседними

Интересным может быть еще следующее замечание. Меняя анион, мы получим для разностей теплот гидратации анионов:

$$\Delta Q_{a'a''} = \Delta Q_{La'a''} + \Delta U_{gr'a''}$$

и соответственную разность для катиона:

$$\Delta Q_{k'k''} = \Delta Q_{Lk'k''} + \Delta U_{gr'k''}$$

Таким образом, есть возможность определять разности теплот гидратации анионов и соответственно катионов. В следующей маленькой таблице приведены эти разности теплот гидратаций газообразных ионов по Фаинсу в ккал на моль. Эти разности помещены между соответствующими ионами:

ТАБЛИЦА 2
Разности теплот гидратации газообразных ионов по
Фаинсу в ккал на моль

	F	Cl	Br	I	
	40	11	10		
H	Li	Na	K	Rb	Cs
113	27	21	3	8	
		Mg	Zn	Cd	
		30	25		

Таблица 2 показывает, что с уменьшением радиуса иона, — радиус иона падает от J' через Br' , Cl' к F' — и с увеличением заряда, разности теплот гидратации между двумя катионами и двумя анионами имеют совершенно определенные значения, которые при различном выборе противоположных партнеров также очень хорошо согласуются.

§ 3. Содержание монографии и деление ее на части

Сделаем теперь обзорное подлжающих рассмотрению явлений в растворах электролитов. Вначале мы остановимся на закономерностях, наблюдаемых в слабых электролитах. У них, как увидим, только небольшой

молекулами растворителя специфичны и определяются не только диэлектрической постоянной и ионными расстояниями. Поэтому способность к растворению и ионизации также носит индивидуальный характер. Наоборот, взаимодействия между более отдаленными ионами могут быть выражены через кулоновские силы. Поэтому изменение свободной энергии при разбавлении может быть приблизительно вычислено согласно предельному закону Дебая-Гюккеля (см. стр. 150 и след.). В недавно появившейся работе Г. У. Лиу подчитывает гидратации числа ионов из ионной энтропии [см. Z. Elektrochem. 36, 497 (1930)] и находит хорошую согласованность с полученными гидратационными числами из подвижностей ионов. [См. H. U. Fick, „Über die Beweglichkeit elektrolytischer Ionen, Fortschr. d. chem. u. physik. Chem. 18, H. 10, Berlin (1926); H. U. Fick, Trans. Faraday Soc. 23, 388 (1927); H. U. Fick u. Birr, Z. angew. Chem. 41, 443 (1928)].

процент молекул диссоциирован на ионы, а в молекулах между ионами преобладают прерывные химические силы, подчиняющиеся законам квантовой механики.¹

При этом мы будем основываться как на термодинамических обратимых² явлениях, так и на необратимых процессах электропроводности; будет показано, что эти законы совсем не выполняются для сильных электролитов, у которых степень диссоциации близка к единице; эти аномалии впервые нашли себе объяснение в новейших электростатических теориях, в особенности в теориях Мильнера и Дебая, по крайней мере для достаточно разбавленных растворов. Поэтому, после критического обзора других теорий, которые были предложены для объяснения аномалий сильных электролитов, будет разобрана преимущественно теория Мильнер-Дебая. В сильных электролитах решающую роль играют электростатические кулоновские силы между ионами. На протяжении последних лет Дебаем и его сотрудниками теория была значительно расширена и в большинстве случаев экспериментально обоснована в области разбавленных растворов. Ей удалось даже предсказать новые эффекты, экспериментальное изучение которых начато в последнее время.³

В последующем изложении этой электростатической теории мы разберем также проблему внутреннего трения электролитических растворов, которая была недавно разъяснена с помощью этой теории.

Классическая теория слабых электролитов, с одной стороны, и дебаевская теория сильных электролитов, с другой, представляют собой некоторым образом предельные случаи малой степени диссоциации и, соответственно, почти полной диссоциации. Обе теории оправдываются опытом, поскольку выполнены их предпосылки.

Отсюда дебаевская теория имеет значение по крайней мере для достаточно разбавленных растворов.

В наши дни теории еще трудно переступить эту границу и охватить также, хотя бы отчасти, область концентрированных растворов. Здесь соотношения настолько, естественно, запутаны, что по настоящее время не существует еще никакой безукоризненной теории концентрированных растворов. В такой теории потребуется принять во внимание поляризационные силы и дисперсионные силы между ионами⁴ (последние отвечают Ван-дер-Ваальсовским силам в газах), также как отталкивательные ионные силы и сверх того взаимодействие между ионами и молекулами растворителя. До настоящего времени не удалось еще охватить теоретически все эти сложные влияния. Попытки теоретической интерпретации

¹ См. напр., *Quantentheorie und Chemie*, Leipziger Vorträge 1928, издание H. Falkenhagen'ом, под W. Heitler, *Physik. Z.* 31, 185 (1930) и F. London, *Sammerfeldschr.* S. Hirzel, стр. 101 (1928).

² Вопросы, относящиеся к области кинетики реакций, оставлены в дальнейшем большей частью вне поля зрения, так как они находятся в стадии зарождения. Литература см. стр. 21, 109 и след.

³ См. стр. 221 и след.

⁴ R. Eisenschitz и F. London, *Z. Physik* 60, 491 (1930); G. Podolski, *Physik. Z.* 31, 803 (1930); F. London, *Z. Physik* 63, 215 (1930); H. Margenau, *Z. Physik* 61, 584 (1930); *Physic. Rev.* 36, 1782 (1930).

тации явлений в концентрированных растворах, правда, существуют и на протяжении последующих глав они будут кратко обсуждены.

В связи с этим стоит далее вопрос о действительной степени диссоциации электролита; мы останавливаемся поэтому в небольшом отделе на таких вопросах, которые находятся в тесной связи с оптическими свойствами электролитов; мы приводим здесь, между прочим, новейшие опыты определения структуры электролитических растворов с помощью эффекта Рамана.

В заключительной главе мы покажем, что, согласно исследованиям Фаулера и Кремерса, результаты, которые Дебаем были получены путем очень остроумных искусственных построений, следуют также из общестатистических законов, по крайней мере в области разбавленных растворов.

Так как новейшая теория пользуется некоторыми термодинамическими соотношениями, которые нам будут впоследствии весьма полезны, мы разберем их кратко в следующей главе.¹

Глава вторая

ИДЕАЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

§ 4. Условия равновесия. Термодинамические потенциалы²

Представим себе какую-либо систему, например раствор поваренной соли, окруженную твердыми, непроводящими тепло стенками, и поставим вопрос: когда эта термодинамическая система будет в равновесии? Нам известно из термодинамики, что энтропия S в замкнутой системе всегда возрастает. Достигнув максимального значения, она его сохраняет, не имея возможности более возрастать; термодинамическое равновесие достигнуто. Так как S является функцией переменных, характеризующих состояние системы, абсолютной температуры и обобщенных координат $x_1, x_2, \dots, x_n$, то равновесие может иметь место лишь при равенстве первой вариации энтропии S нулю,

$$(3) \quad \delta S = 0$$

Предпосылкою этому условию будет постоянство энергии $U = \text{const}$ и в простейшем случае одной обобщенной³ координаты — постоянство объема $V = \text{const}$, так как система должна быть изолированной. Поэтому в качестве предпосылки принята твердая адиабатическая стенка. Однако,

¹ Сводка важнейших обозначений помещена на стр. 14 и след.

² Подробнее см. примечательные труды М. Планка *Vorlesungen über Thermodynamik*, Berlin u. Leipzig 1927, 3. Aufl. (русск. перевод А. Гурельмана, Гиз, Москва 1925) G. N. Lewis u. M. Randall, *Thermodynamics*. Немецкий перевод дополнениями и примечаниями O. Redlich, Wien 1927; W. Schottky, H. Ullrich u. C. Wagner, *Thermodynamik*, Berlin. И последнее издание в капитальных справочных изданиях по физике Geiger-Scheel, Wien Harns u. Miller-Powell.

³ Этот случай является для начала единственным. Обобщение на многие координаты будет сделано в процессе последующего изложения (см. стр. 32).

эти добавочные условия, $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, почти никогда практически не выполняются. Мы должны поэтому по Гельмгольцу и Гиббсу найти условия равновесия, отвечающие условиям опыта. Важными величинами являются здесь, во-первых, свободная энергия, которую ввел Гельмгольц, и во-вторых — гиббсовский термодинамический потенциал. Сначала рассмотрим ближе свободную энергию. Будем сохранять в системе Σ объем V и температуру T постоянными. Для нахождения условий равновесия (в рассматриваемом случае) дополним систему Σ до замкнутой $\Sigma + \Sigma'$. Адиабатической стенкой может нам, например, служить какая-нибудь поверхность, ни в одной точке которой ни в малейшей степени не отражаются изменения в системе Σ . Для замкнутой системы $\Sigma + \Sigma'$ мы знаем условие равновесия:

$$(4) \quad \delta(S + S') = \delta S + \delta S' = 0$$

если обозначить энтропии систем Σ и Σ' соответственно через S и S' . Согласно определению имеем

$$(5) \quad \delta S' = \frac{d'Q'}{T}$$

Здесь $d'Q'$ обозначает количество тепла, подведенное системе Σ'^1 . В состоянии равновесия температуры T и T' систем Σ и Σ' будут между собой равны: $T = T'$. Количество же тепла $d'Q'$ может исходить только из Σ , так как внешняя защитная стенка адиабатична. Если мы теперь подведем системе Σ' количество тепла $d'Q'$, то подаче тепла из системы Σ отвечает: $d'Q = -d'Q'$. Следовательно имеем:

$$(5') \quad \delta S' = -\frac{d'Q}{T}$$

Если мы введем это соотношение в наше условие равновесия (4), то получим

$$(6) \quad \delta S - \frac{d'Q}{T} = 0$$

С другой стороны, согласно первому закону термодинамики

$$(7) \quad d'Q = \delta U + p dV$$

(p = давление)

Так как было предположено, что $V = \text{const}$, то, следовательно,

$$\delta S - \frac{\delta U}{T} = 0$$

¹ Значок у d' должен напоминать, что $d'Q$ не является полным дифференциалом, но только бесконечно малой величиной.

или, так как T также постоянна,

$$(8) \quad \delta(U - TS) = \delta F = 0$$

$$(9) \quad F = U - TS$$

мы называем по Гельмгольцу свободной энергией. Так как $TS - U$ как и $S + S'$ должно при равновесии принять максимальное значение, то свободная энергия $F = U - TS$ должна иметь при равновесии минимум.

Рассмотрим теперь вкратце гиббсовский термодинамический потенциал. При многочисленных физических и химических исследованиях являются часто постоянными: давление p и абсолютная температура T . Присоединим опять к системе $\sum$ систему $\sum'$. Так же как в случае свободной энергии мы имеем в качестве условия равновесия (4) или

$$\delta S - \frac{\delta' Q}{T} = \delta S - \frac{\delta U + p \delta V}{T} = 0$$

Теперь однако появляется различие сравнительно с тем, что мы видели выше.

Так как p и T постоянны, то

$$(10) \quad \delta(TS - U - pV) = 0$$

Это означает, что функция $TS - U - pV$ должна принять максимальное значение или функция

$$(11) \quad \Phi = U - TS + pV$$

имеет минимальное значение. Φ называют по Гиббсу термодинамическим потенциалом.¹ Условие равновесия гласит таким образом, — если давление и температура постоянны, то вариация термодинамического потенциала Φ равна нулю:²

$$(12) \quad \delta\Phi = 0$$

¹ В литературе часто предпочитают обозначать эту функцию через G в честь Гиббса. Планк пользуется функцией

$$\Phi = - \frac{U - TS + pV}{T}$$

² Наши формулы $\delta S = 0$; $\delta F = 0$; $\delta\Phi = 0$ ничего не говорят о том, является ли равновесие устойчивым или неустойчивым. Для того, чтобы иметь суждение относительно характера равновесия, мы должны еще исследовать поведение второй вариации этих функций. Существуют системы, которые могут еще далее стабилизировать свой максимум энтропии путем перехода в новый максимум (случай не абсолютного максимума S). Пересыщенный раствор гипосульфита натрия может служить тому примером; окончательное равновесное состояние достигается через посредство согревания или введения в раствор кристаллика растворенного вещества. Исключительно неустойчив хорошо высушенный иодистый азот; достаточно самого легкого прикосновения, чтобы вызвать сильный взрыв, при чем соединение распадается на иод и азот.

Классическая термодинамика ничего не говорит о скорости, с которой будет достигнут максимум.

Формулы для свободной энергии и термодинамического потенциала могут быть легко обобщены на случай, при котором внешняя работа может быть выражена через

$$(13) \quad d'A = \sum_h X_h \delta x_h$$

при этом выражение для свободной энергии остается тем же, как и ранее (9), в то время как термодинамический потенциал при этом обобщении выразится в виде:

$$(14) \quad \Phi = U - TS - \sum_h X_h x_h$$

Из (6), (7), (9) и (14) непосредственно, в согласии с первым и вторым основными законами, следуют часто употребляемые соотношения:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial U}{\partial S} = T; & \frac{\partial U}{\partial x_h} = X_h \\ \frac{\partial F}{\partial T} = -S; & \frac{\partial F}{\partial x_h} = X_h \\ \frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S; & \frac{\partial \Phi}{\partial x_h} = -x_h \end{array} \right.$$

Можно, казалось бы, склониться к рассматриванию термодинамических потенциалов U , S , F , Φ , как вспомогательных величин или математических фикций, лишенных конкретного физического значения. Однако, это было бы неправильно. Энергия U является вполне постижимым понятием; энтропия может быть с молекулярно-теоретической точки зрения истолкована, как вероятность определенного распределения. Такое толкование термодинамики требует, однако, знания элементарных состояний, например, молекул, которые нам во многих случаях неизвестны. Мы будем поэтому предпочитать в дальнейшем феноменологический путь рассмотрения;¹ лишь при статистическом обосновании теории Дебая мы попутно еще раз обратимся к взаимной связи свободной энергии и соотношений теории вероятностей.²

Выясним значение свободной энергии F . Для этого допустим, что система перейдет из одного состояния в другое с сохранением прежней температуры; тогда изменение свободной энергии, отвечающее этому переходу, будет согласно (9) равно

$$(16) \quad dF = dU - TdS$$

Предполагая обратимость рассматриваемого перехода, из второго начала следует, что TdS отвечает количеству подведенного системе тепла $d'Q$.

¹ В действительности, применяя термодинамику, мы должны знать кое-что о встречающихся видах молекул и атомов; например, для того чтобы иметь возможность дать термодинамический потенциал идеального раствора, мы должны знать имеющиеся в наличии виды отдельных частиц (подробнее см. стр. 34 и след.).

² Сравните стр. 387 и след.

Согласно же первому началу произведенная системой при обратимом процессе внешняя работа равна

$$(17) \quad -d'A = d'Q - dU = -dF$$

Это равенство означает, что для какого-либо другого изотермического процесса, который протекает от того же самого начального состояния к одинаковому конечному состоянию, произведенная системой работа равна $-dF$. В действительности же произведенная системой работа в результате какого-нибудь изотермического процесса меньше, чем $-dF$, благодаря трению и другим необратимым явлениям. Следовательно, $-dF = -d'A$ является максимальной работой процесса, которая достигается лишь в случае обратимости. При постоянном давлении системой производится всегда работа pdV , где dV обозначает сопровождающий процесс, прирост объема; эта работа пропадает и не включается в полезную работу $-d'A_N$. Отсюда „чистая“, максимально полезная работа $-d'A_N$ равняется

$$(18) \quad -d'A_N = -d'A - pdV$$

Если процесс обратим, то $-d'A$ достигнет максимального значения $-dF$. В этом случае следует также

$$(19) \quad -d'A_N = -dF - pdV = -d\Phi$$

Т. е. при любом процессе, протекающем при постоянной температуре и постоянном давлении, разность $\Phi_A - \Phi_B$ выражает максимальную полезную работу; последняя выигрывается при протекании процесса между двумя состояниями A и B и может быть сделана полезной. Отметим еще, что у жидкостей вследствие незначительности pdV согласно (17) и (19) dF и $d\Phi$ численно мало между собой отличаются.¹

Приложения вышеприведенных выводов чрезвычайно разнообразны; они распространяются на теорию гомогенных систем, например, теорию гальванического элемента и термодинамику, охватывают, однако, также гетерогенные системы. Они позволяют сделать вывод правила фаз Гиббса и многое другое. Весьма важны приложения к газам и газам, разбавленным растворам. В связи с теорией электролитов нам потребуются здесь в первую очередь только теория идеально разбавленных растворов, к которой мы теперь и обратимся. В качестве приложения мы приводим кратко законы осмотического давления, понижения точки замерзания, повышения точки кипения и понижения упругости пара. Затем будут подобно рассмотрены наблюдаемые у электролитов отступления от этих законов.

¹ Отметим, что pdV , о котором говорит автор, означает работу преодоления только внешней сопротивляющей силы, а не работы, идущей на преодоление сил межмолекулярного притяжения, которая в жидкостях может быть очень велика. Прим. к перев.

§ 5. Теория идеально разбавленных растворов Планка; закон действующих масс Гильдберга-Вааге; уравнения Вант Гоффа

Выведем теперь количественные соотношения для разбавленных растворов. В разбавленных растворах один из видов молекул содержится в преобладающем количестве сравнительно с другими присутствующими в той же фазе.¹ Но система может состоять из очень многих фаз. Обобщение теории на этот случай может быть легко проведено.²

Сначала займемся упомянутым простейшим случаем и спросим: чем характеризуется термодинамическое равновесие такой системы и в какой форме выражается зависимость этого равновесия от давления и температуры? Пусть в данной фазе присутствуют l веществ, при этом M_λ молей каждого ($\lambda = 1 \dots l$). Пусть M_1 будет очень велико сравнительно со всеми другими M_λ . Назовем M_1 числом молей растворителя. Если мы назовем U энергией раствора, то прежде всего следует вообще:

$$(20) \quad \frac{U}{M_1} = \chi \left(\frac{M_2}{M_1}, \frac{M_3}{M_1} \dots \frac{M_l}{M_1} \right)$$

Мы можем функцию χ разложить в ряд по формуле Тэйлора, остановившись на линейных членах, так как $M_1 \gg M_2, M_3 \dots M_l$. Тогда из (20) получим:

$$(21) \quad \frac{U}{M_1} = \chi_1 + \sum_{\lambda=2}^l \frac{M_\lambda}{M_1} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \frac{M_\lambda}{M_1}} \right)_0$$

Подставив независимые от концентраций (в области малых концентраций) величины:

$$(22) \quad \chi_1 = u_1, \quad \left(-\frac{\partial \chi}{\partial \frac{M_\lambda}{M_1}} \right)_0 = u_\lambda, \quad (\lambda = 2, 3 \dots)$$

получим:

$$(23) \quad U = \sum_{\lambda=1}^l M_\lambda u_\lambda$$

Следовательно, энергия U является линейной однородной функцией величин M_λ . Эта линейная зависимость энергии от M_λ происходит физически от того, что свойства разбавленного раствора зависят в первом приближении только от взаимодействия молекул растворителя и молекул растворенного вещества, но не от взаимодействия растворенных молекул между собой; последние выявятся бы при дальнейшем развертывании ряда Тэйлора, для (20) например, при рассмотрении квадратичных членов. Растворы, у которых мы можем пренебречь этими взаимодействиями, мы будем назы-

¹ M. Planck, Wied. Ann. 34, 139—154 (1888). См. также труды, приведенные в примеч. 1 стр. 29.

² Мы вернемся к этому в последующем (см. стр. 36 и след.).

вать „идеальными разбавленными растворами“. u_λ являются функциями давления и температуры и зависят сверх того от свойств присутствующих в растворе веществ, u_1 зависит от p и T и еще только от свойства растворителя; u_2 зависит (не говоря о p и T) от свойства первого растворенного вещества и от свойства растворителя; то же имеем для u_3 и т. д. Объем раствора V может быть аналогично приведен к форме:

$$(24) \quad V = \sum_1^i M_\lambda v_\lambda$$

Здесь v_λ зависит от p и T , а также от химического состава веществ в только что интерпретированном смысле. Теперь вычислим энтропию идеального разбавленного раствора. Сначала напишем в согласии с (6) и (7):

$$(25) \quad dS = M_1 \frac{du_1 + p dv_1}{T} + M_2 \frac{du_2 + p dv_2}{T} + \dots$$

Так как величины u_λ и v_λ не зависят от M_λ , но являются функциями p и T , то коэффициенты при $M_1, M_2, \dots$ в (25) должны быть полными дифференциалами, которые мы выразим:

$$(26) \quad ds_1 = \frac{du_1 + p dv_1}{T} \dots$$

таким образом

$$(27) \quad dS = \sum_1^i M_\lambda ds_\lambda$$

Интегрирование уравнения (27) дает:

$$(28) \quad S = \sum_1^i M_\lambda S_\lambda + C$$

Здесь константа интегрирования C не зависит от p и T , но может, конечно, зависеть от числа молей $M_1, \dots, M_i$. Эту величину C очень легко определить. Допустим частный случай: мы поднимаем температуру при постоянстве числа молей и понижаем давление таким образом, что вся система — как растворитель, так и растворенные вещества — переходит в идеальное газообразное состояние. В действительности этот процесс не может быть реализован, так как наступили бы изменения химические и агрегативного состояния и M_λ не могли бы остаться постоянными; мы угадали бы тогда от устойчивого равновесия раствора. Между тем для расчета это не имеет значения, теоретически это изменение во всяком случае мыслимо.¹ Для идеального же

¹ Это Планковское обоснование для определения не совсем безукоризненно, так как оно предполагает, что свойства идеальности остаются независимыми от T и p . Это не безукоризненным является статистическое обоснование, которое мы для краткости не рассматриваем. И др. см. у R. F. Herzfeld, Enzykl. phys. titel и R. H. Fowler, Statistical mechanics, 1928; немецкий перевод O. Halpern и H. Smereker, Leipzig, 1931, особенно с.р. 292 и след.

газового состояния энтропия легко вычисляется. Пусть в объеме V находятся l различных газов с числом молей $M_1 \dots M_l$. Обозначая парциальные давления через $p_1 \dots p_l$ и молярные теплоемкости газов при постоянном давлении через $C_{p1} \dots C_{pl}$, далее универсальную газовую константу через

$$R = 8,31 \times 10^7 \text{ эрг. град.}^{-1}$$

получим для энтропии смеси всех газов (S)

$$(29) \quad (S) = \sum_1^l M_\lambda (C_{p\lambda} \ln T - R \ln p_\lambda + b_\lambda);$$

здесь b_λ является константой интегрирования. Вводя молярные доли (Molenbrüche) η_λ и общее давление p согласно

$$(30) \quad p_\lambda = \frac{M_\lambda p}{\sum M_\lambda} = \eta_\lambda p$$

получаем для энтропии смеси газов¹

$$(31) \quad (S) = \sum_1^l M_\lambda (C_{p\lambda} \ln T - R \ln p + b_\lambda) - \sum_1^l M_\lambda R \ln \eta_\lambda$$

или короче

$$(31') \quad (S) = \sum (s_\lambda) M_\lambda - \sum M_\lambda R \ln \eta_\lambda$$

Переводим газ опять в жидкое состояние, при чем M_λ и η_λ не должны меняться; сравнение (28) и (31') дает для константы C значение

$$(32) \quad C = -R \sum_1^l M_\lambda \ln \eta_\lambda$$

так как (s_λ) переходит с изменением p и T в s_λ

Полагая далее

$$(33) \quad \varphi_\lambda = u_\lambda - Ts_\lambda + pv_\lambda$$

(при чем φ_λ функции от p и T) для термодинамического потенциала идеального разбавленного раствора получим согласно (11), (23), (24), (28) и (32) вид:²

$$(34) \quad \overline{\Phi} = \sum_1^l M_\lambda \varphi_\lambda + \sum_1^l M_\lambda RT \ln \eta_\lambda$$

¹ Скобки в (29), (31) и (31') указывают на газообразное состояние.

² Этой формой (3) мы пользуемся далее в новейшей теории, см. стр. 150 и след. Значок — над Φ указывает на то, что мы имеем дело с разбавленным раствором. Более жирная черта над какой-либо величиной указывает на отнесение данной величины к одному молю (сравни напр. стр. 65).

Если система содержит многие фазы идеальных растворов или идеальных газовых смесей, то термодинамический потенциал всей системы будет равен сумме термодинамических потенциалов всех фаз. Предполагая, что общее число фаз будет равно n , различая эти фазы между собою с помощью индекса σ и полагая:

$$(35) \quad \bar{\Phi}^{(\sigma)} = \sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)} \varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)} \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)}$$

мы получим для общего термодинамического потенциала идеально разбавленного раствора выражение:

$$(36) \quad \bar{\Phi} = \sum_1^n \bar{\Phi}^{(\sigma)}$$

или

$$(37) \quad \bar{\Phi} = \sum_1^n \sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)} \varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \sum_1^n \sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)} \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)}$$

Выведем отсюда условия равновесия системы. Согласно вышеизложенному (сравн. стр. 32) при равновесии $\bar{\Phi}$ имеет минимальное значение, следовательно вариация термодинамического потенциала $\delta\bar{\Phi}$ при постоянных p и T должна быть равной нулю. Так как $\varphi_{\lambda}^{(\sigma)}$ зависят только от p и T , то они не меняются при данной вариации $\bar{\Phi}$. Таким образом получим:

$$0 = \sum_1^n \sum_1^l \varphi_{\lambda}^{(\sigma)} \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \sum_1^n \sum_1^l \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \sum_1^n \sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)} \frac{\delta \eta_{\lambda}^{(\sigma)}}{\eta_{\lambda}^{(\sigma)}}$$

или, так как по определению:

$$(38) \quad \eta_{\lambda}^{(\sigma)} = \frac{M_{\lambda}^{(\sigma)}}{\sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)}}$$

то получаем в качестве условия равновесия

$$(39) \quad 0 = \sum_1^n \sum_1^l \varphi_{\lambda}^{(\sigma)} \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \sum_1^n \sum_1^l \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)}$$

Отсюда легко вывести для $\eta_{\lambda}^{(\sigma)}$ уравнения, отвечающие равновесию. Встречающиеся вариации $\delta M_{\lambda}^{(\sigma)}$ могут быть определены из уравнений химических реакций. Последние имеют форму:¹

$$(40) \quad \mu_1^{(\sigma)} A_1^{(\sigma)} + \mu_2^{(\sigma)} A_2^{(\sigma)} + \dots + \mu_l^{(\sigma)} A_l^{(\sigma)} = 0$$

Здесь $A_1^{(\sigma)}$, $A_2^{(\sigma)}$... обозначают химические формулы веществ и $\mu_{\lambda}^{(\sigma)}$ пропорциональны $\delta M_{\lambda}^{(\sigma)}$. Каждая реакция тем самым характеризуется при помощи совершенно определенного соотношения молярных чисел:

$$(41) \quad \delta M_1^{(\sigma)} : \delta M_2^{(\sigma)} : \dots : \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} : \dots = \mu_1^{(\sigma)} : \mu_2^{(\sigma)} : \dots : \mu_{\lambda}^{(\sigma)} : \dots$$

$\mu_{\lambda}^{(\sigma)}$ тем самым являются простыми положительными или отрицательными целыми числами, в зависимости от того, образуется соответствующий вид молекул при реакции или расходуется.

В заключение мы получаем из (39)

$$(42) \quad \sum_1^{\infty} \sigma \sum_1^l \mu_{\lambda}^{(\sigma)} \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)} = - \sum_1^{\infty} \sigma \sum_1^l \frac{\mu_{\lambda}^{(\sigma)} \varphi_{\lambda}^{(\sigma)}}{RT} = \ln K(p, T)$$

В другом начертании это соотношение гласит:

$$(43) \quad \prod_{\sigma=1}^{\infty} \prod_{\lambda=1}^l [\eta_{\lambda}^{(\sigma)}]^{\mu_{\lambda}^{(\sigma)}} = K(p, T)$$

Это уравнение (43) является законом Гильдберга-Вааге² в его наиболее общей форме, т. е. известным законом действующих масс.

Отсюда легко выводятся оба закона Вант Гоффа, которые выражают зависимость от давления и температуры константы равновесия K , величины весьма важной для химических реакций.

$$(44) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = - \frac{Q}{RT^2}$$

$$(45) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial p} = - \frac{AV}{RT}$$

¹ $\delta M_{\lambda}^{(\sigma)}$... не должны отвечать реакции в фазе σ , но могут также относиться к переходу из одной фазы в другую. При этом могут трактоваться 1) равновесие по отношению к реакциям в каждой фазе; 2) равновесие по отношению к переходам из одной фазы в другую. Если 1) выполнено для одной фазы и 2) для всех переходов из этой фазы в другие, то, очевидно, будет выполнено 1) также и для всех других фаз.

² С. М. Guldberg и P. Waage. Исследования о химических средствах. Статьи 1864, 1867, 1879 гг., переведены на немецкий и изданы R. Abegg'ом в „Ostwalds Klassiker“ № 104. Leipzig. 1899.

Здесь Q количество тепла, переданного системе извне при реакции, которая определяется через величины $\mu_{\lambda}^{(a)}$, а ΔV наблюдаемое при этом изменение объема всей системы.

§ 6. Законы осмотического давления, понижения точки замерзания, повышения температуры кипения и понижения упругости пара идеально разбавленных растворов

Если в сосуде находится раствор сахара, а над последним чистая вода, то такая система не сохраняет своего состояния. Энтропия будет расти до тех пор, пока не установится равновесие, последнее наступит лишь при вполне равномерном распределении сахара. Отделим теперь раствор от воды при помощи полупроницаемой стенки, пропускающей только воду. Раствор имеет тенденцию к разбавлению. Мы можем, однако, воспрепятствовать перетеканию воды тем, что произведем при помощи поршня добавочное давление на раствор. Это добавочное давление на см^2 , которое точно устанавливает равновесие, называется осмотическим давлением раствора. Мы приложим теперь общие соотношения, которые были выведены в предыдущем параграфе к нашей простой системе. Пусть растворитель 0 образует ¹ первую фазу, которую мы будем обозначать при помощи верхнего штриха; раствор состоит из растворителя 0 и растворенного вещества I и образует вторую фазу, которую мы обозначим двумя верхними штрихами. Пусть единственной протекающей реакцией будет переход одного моля воды из первой фазы во вторую.

Таким образом имеем:

$$\mu_0' = -1; \mu_0'' = +1; \mu_1'' = 0$$

Соответствующие молярные доли (Molenbrüche) пусть будут

$$\eta_0', \eta_0'', \eta_1''$$

Тогда согласно (42) следует

$$(46) \quad \ln \eta_0'' = - \frac{1}{RT} (\varphi_0'' - \varphi_0')$$

Это уравнение осмотического давления. Так как мы имеем дело с разбавленным раствором, то η_0'' близко к единице и $\ln \eta_0''$ — весьма малое отрицательное число. Если бы сахар не был растворен, то было бы равенство $\varphi_0'' = \varphi_0'$. Так как, однако, немного вещества растворено, то уравнение (46) показывает, что $\varphi_0'' < \varphi_0'$ и даже $\varphi_0'' > \varphi_0'$. При равновесии парциальный ² термодинамический потенциал одного моля чистой воды больше, чем термодинамический потенциал воды в растворе должен быть больше, чем термодинамический потенциал одного моля чистой воды. Это неравенство тесно связано с избыточным у раствора внешним давлением, значение которого легко может быть определено следующим образом.

¹ Растворитель здесь и в дальнейшем будет обозначаться индексом 0.

² Парциальный термодинамический потенциал или химический потенциал см. стр. 64. *Прим. к перев.*

Положим, что у чистого растворителя

$$(47) \quad \varphi'_0(p, T) = f(p, T)$$

Для достижения равновесия мы вынуждены были у раствора внешнее давление p увеличить на значение осмотического давления $\bar{P}$. Тогда мы получим для растворителя в растворе при постоянной температуре

$$(48) \quad \varphi_0'' = f(p + \bar{P}, T)$$

Так как $\ln \eta_0''$ весьма мало, то отступление φ_0'' будет относительно φ_0' весьма незначительным; поэтому мы сможем при разложении по Тейлору остановиться на линейном члене и получим:¹

$$(49) \quad \varphi_0'' = f(p, T) + \bar{P} \frac{df(p, T)}{dp}$$

или согласно (11) и (15), если мы введем молярный объем воды v_0 ,

$$(50) \quad \varphi_0'' - \varphi_0' = \bar{P} v_0$$

или

$$(51) \quad \frac{\bar{P} v_0}{RT} = -\ln \eta_0''$$

С другой стороны, из (38) следует

$$(52) \quad \eta_0'' + \eta_1'' = 1$$

Следовательно

$$(53) \quad \frac{\bar{P} v_0}{RT} = -\ln(1 - \eta_1'')$$

Так как мы имеем дело с разбавленным раствором, то закон для осмотического давления $\bar{P}$ будет гласить:

$$(54) \quad \bar{P} = \frac{RT}{v_0} \eta_1''$$

Если в воде растворено несколько веществ — пусть n_i будет число молей вещества сорта i в одном моле воды —, то осмотическое давление такого идеально разбавленного раствора при сближении (51) будет

$$(54') \quad \bar{P} = \frac{RT}{v_0} \sum_i n_i$$

Здесь необходимо $\sum_i$ распространить на все виды растворенных частиц.

¹ Поскольку у разбавленных растворов, подчиняющихся закону Вант Гоффа, осмотическое давление может быть не малой величиной, правильнее будет не разлагать φ'' в ряд, но выразить эту величину сразу:

$$(49a) \quad \varphi_0'' = f(p, T) + \int_0^{\bar{P}} \frac{df(p, T)}{dp} dp = f(p, T) + v_0 \int_0^{\bar{P}} d\pi$$

Выводим таким образом закон. В очень разбавленных растворах осмотическое давление прямо пропорционально температуре и концентрации растворенного вещества. η_1'' молей вещества растворено в одном моле воды, строго говоря, следовало бы сказать — в одном моле раствора, т. е. в $(1 - \eta_1'')$ моле воды; так как, однако, мы вычисляем для очень разбавленного раствора, то весьма незначительная ошибка в данном случае не имеет значения. Приписав поэтому объему 1 моля раствора значение v_0 , получим для объема, заполняемого одним молем вещества:

$$(55) \quad \frac{v_0}{\eta_1''} = v_1$$

Введя этот объем v_1 в (54), получим закон осмотического давления Вант Гоффа.

$$(56) \quad \bar{P} v_1 = RT$$

Один моль растворенного вещества содержит $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ молекул; другими словами

$$R = Nk = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг./град. } (k = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ эрг./град.}).$$

Итак мы можем написать уравнение для осмотического давления идеальных разбавленных растворов в виде

$$\bar{P} v_1 = NkT$$

Введя еще число частиц в $\text{см}^3 n$, при чем

$$n = \frac{N}{v_1}$$

для осмотического давления получаем

$$(56') \quad \bar{P} = nkT$$

Это уравнение (56') отвечает знакомому уравнению идеального газа в понимании кинетической теории газов.

Таким же образом выводится из общих законов, изложенных в § 5, уравнения для понижения точки замерзания, повышения точки кипения и понижения упругости пара идеальных разбавленных растворов. Мы приводим непосредственно результаты подобных выводов для этих явлений. Для понижения точки замерзания идеального разбавленного раствора $(\Delta T)_g$ получаем соотношение, действительное при незначительных концентрациях:¹

$$(57) \quad (\Delta T)_g = - \frac{RT_g^2}{r_g} \eta_1''$$

¹ При этом твердая фаза растворителя предполагается чистой. В случае растворения многих видов веществ η_1'' должно быть в (57), (61) и (63) заменено через $\sum \eta_i$ (ср. формулу (54) и (54')).

Здесь T_g температура замерзания и r_g молярная теплота плавления чистого растворителя. Этот закон Рауля для понижения точки замерзания показывает, что понижение точки замерзания в первом приближении пропорционально концентрации растворенного вещества η_1'' . Если концентрация растворенного вещества выражается не в молярных долях (Molenbrüche), но в молях на 1000 г растворителя, которые будем обозначать через m и называть молярностями (Molarität), то имеет место соотношение:

$$(58) \quad \eta_1'' = \frac{m}{\frac{1000}{G_0} + m}$$

в котором G_0 означает молекулярный вес растворителя. Отсюда для достаточно малых концентраций имеем:

$$(58') \quad \eta_1'' = \frac{G_0}{1000} \cdot m$$

и, следовательно, понижение точки замерзания

$$(59) \quad (\Delta T)_g = - \frac{RT_g^2}{r_g} \cdot \frac{G_0}{1000} \cdot m$$

Для воды имеем

$$G_0 = 18,02, \quad r_g = 1438 \text{ кал}, \quad T_g = 273,2$$

Таким образом понижение точки замерзания равно

$$(60) \quad (\Delta T)_g = -1,858 \, m$$

в полном соответствии с наблюдаемым значением 1,860 m .

На практике формулу (60) применяют для определения молекулярных весов; растворяют известное количество вещества, наблюдают понижение точки замерзания $(\Delta T)_g$ и находят молекулярный вес вещества. Тростниковый сахар и другие органические вещества дают при достаточном разбавлении для $\frac{(\Delta T)_g}{m}$ значение, близкое к 1,86. Соли, не слишком слабые основания и кислоты показывают, напротив, более высокие значения, которые большей частью нарастают с уменьшением концентрации и приближаются к значению, кратному числу 1,86. Это отступление было впервые объяснено Аррениусом при помощи гипотезы электролитической диссоциации, о чем мы будем говорить в следующей главе.¹

Для повышения точки кипения получается соответственно

$$(61) \quad (\Delta T)_k = \frac{RT_s^2}{r_s} \cdot \eta_1''.$$

Здесь r_s обозначает молярную теплоту испарения и T_s температуру кипения чистого растворителя. У воды имеем при давлении 1 атмосферы:

$$r_s = 9715 \text{ кал}, \quad T_s = 373,2, \quad \eta_1'' = \frac{18,02}{1000} \, m$$

¹ См. стр. 43 и след.

и, следовательно,

$$(62) \quad (\bar{\Delta T})_s \approx 0,512 \text{ } m$$

в полном соответствии с наблюдаемым значением 0,511 *m*. Мы видим, что смещение точки кипения менее значительно, чем смещение точки замерзания. Определение точки кипения также позволяет нам определять молекулярный вес растворенного вещества. Не слишком слабые соли, кислоты и основания здесь также показывают значительные отклонения от $(\bar{\Delta T})_s = 0,512 \text{ } m$, на что мы обратим внимание в следующей главе.

Понижение упругости пара:

$$(63) \quad -\bar{\Delta p} = \frac{1}{v_0} \eta_1'' \cdot \frac{RT}{v_0}$$

является также пропорциональным концентрации η_1'' . Здесь v_0' означает объем моля пара. Если рассматривать пар как идеальный газ, то

$$p v_0' = RT$$

и, следовательно,

$$(63') \quad \frac{\bar{\Delta p}}{p} = -\eta_1''$$

где p упругость пара чистого растворителя. Таким образом относительное понижение упругости пара равно концентрации η_1'' растворенного вещества, выраженной в молярных долях. Диссоциирующие вещества показывают опять аномальные понижения упругости пара.

Теперь спрашивается, в состоянии ли гипотеза Аррениуса объяснить эти отступления.

Глава третья

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ И ПРИЛОЖИМОСТЬ ЕЕ К СЛАБЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМ ¹

§ 7. Наблюдаемые у электролитов отступления от законов Вант Гоффа и Рауля

Водные растворы солей, а также растворы не слишком слабых кислот и оснований обнаруживают отступления от выведенных нами выше законов. Эти растворы имеют более высокое осмотическое давление, чем это сле-

¹ Здесь излагаются лишь некоторые основные положения классической теории, знание которых необходимо для понимания повешенного развития теории электролитов. Полное изложение классической теории и ее многочисленных применений можно найти в ряде превосходных курсов и монографий. См., например, W. Nernst, Theoretische Chemie; A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, 1930. Исчерпывающая литература имеется у K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. II, 1928; Bd. III, 1929; H. S. Taylor, A Treatise on Physical Chemistry, 2 изд., New-York, D. van Nostrand Company, 1931.

дует из закона Вант Гоффа; значения понижений температур замерзания, повышенный точек кипения и понижений упругостей паров у них выше следующих из закона Рауля.

Отношения экспериментально наблюдаемых значений этих величин к вычисленным по формулам, полученным в предыдущих параграфах, были впервые изучены Вант Гоффом.¹

Такое отношение обозначают через i и называют обычно фактором Вант Гоффа.

Аррениусу удалось показать, что фактор i обусловлен электролитической диссоциацией молекул на ионы и является мерой увеличения числа частиц растворенного вещества.

В виде примера, в таблице 3 приведены экспериментально найденные значения молярной депрессии замерзания $\frac{(\Delta T)_g}{m}$ растворов некоторых электролитов при различных концентрациях, а также значения i и α .

ТАБЛИЦА 3

	m 2 моль 1000 г H_2O	$(\Delta T)_g$	$\frac{(\Delta T)_g}{m}$	i	α
KCl	0,0010	— 0,00365°	3,65	1,97	0,97
	0,0050	— 0,0182	3,64	1,96	0,96
	0,0100	— 0,0361	3,60	1,94	0,94
	0,0497	— 0,176	3,54	1,91	0,91
	0,0867	— 0,299	3,45	1,86	0,86
$BaCl_2$	0,000214	— 0,00119°	5,57	2,09	0,99
	0,000872	— 0,00474	5,32	2,86	0,93
	0,00273	— 0,0144	5,27	2,83	0,915
	0,01142	— 0,0577	5,05	2,72	0,86
	0,11358	— 0,5310	4,68	2,52	0,76
$La(NO_3)_3$. .	0,00132	— 0,00915°	6,93	3,75	0,92
	0,00354	— 0,02345	6,62	3,56	0,84
	0,00806	— 0,0509	6,32	3,40	0,80
	0,0177	— 0,103	5,8	3,12	0,71
	0,0430	— 0,235	5,5	2,96	0,95
CH_3COOH . .	0,00952	— 0,001946°	2,05	1,10	0,10
	0,003007	— 0,006062	2,01	1,08	0,08
	0,01002	— 0,0196	1,96	1,054	0,054
	0,03535	— 0,06839	1,93	1,04	0,04
	0,0951	— 0,1841	1,90	1,02	0,02

¹ J. H. van't Hoff, Z. phys. Chem. 1, 481 (1887). См. также „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie“.

§ 8. Гипотеза Свантэ Аррениуса о диссоциации в водных растворах¹

А. Объяснение осмотических и связанных с ними явлений

Из предыдущего изложения следует, что фактор Вант Гоффа i указывает, во сколько раз снижен молекулярный вес, получаемый из осмотических измерений (напр. измерения понижения точки замерзания). Аррениус объяснял этот аномальный фактор в соответствии со своей диссоциационной гипотезой следующим образом. Если выразить дробную часть моля электролита, распавшегося на ионы, через α , то $1-\alpha$ будет отвечать недиссоциированной части моля. Один моль электролита, состоящий из $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ молекул, содержит $N(1-\alpha)$ недиссоциированных молекул и $N\alpha$ диссоциированных на $\nu \cdot \alpha \cdot N$ ионов, где ν число ионов, образующихся из одной молекулы. Таким образом общее число частиц Ni будет равно

$$(64) \quad iN = N(1-\alpha) + \nu \alpha N$$

откуда получаем значение для фактора Вант Гоффа i :

$$(65) \quad i = (1-\alpha) + \nu \alpha = 1 + (\nu-1) \alpha$$

Приведенные на стр. 44 в таблице 3 данные показывают, что фактор Вант Гоффа i действительно растет с разбавлением и приближается у 1—1 электровалентного электролита к числу 2 ($\nu=2$), у 1—2 электровалентного электролита к числу 3 ($\nu=3$) и у 1—3 электровалентного электролита к числу 4 ($\nu=4$). Мы можем вычислить степень диссоциации α из экспериментально полученных значений i и получить числа, приведенные в той же таблице 3. Оказывается, что степень диссоциации у сильных электролитов, напр. KCl, KOH, HCl, BaCl_2 и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ мало отличается от единицы, в то время как у слабых электролитов, напр. CH_3COOH , она значительно меньше единицы; здесь, очевидно, только относительно небольшая часть растворенных молекул уксусной кислоты распалась на ионы $\text{CH}_3\text{COO}'$ и H^+ .² Таким образом диссоциационная гипотеза Аррениуса объясняет возрастание осмотического давления и т. п. у растворов электролитов увеличением числа отдельных частиц в растворе вследствие расщепления растворенных молекул на ионы. Распространяя далее по Вант Гоффу законы идеальных газов на растворенное вещество, мы приходим к заключению,

¹ Ионная теория многократно с успехом применялась к неводным растворам. В последних, однако, преобладают часто специфические особенности, до сих пор не разъясненные. В этой монографии они не будут рассматриваться. Лишь попутно будут указаны некоторые из полученных до настоящего времени надежных результатов в области растворов, по свойствам близких к водным (Подробнее см. напр. в монографиях Ch. A. J. van der Pijl, *Electrically Conducting Systems*, 1922; P. Walden, *Elektrolytische nichtwässrige Lösungen*, 1924, также H. S. Taylor, *loc. cit.* стр. 25 настоящей монографии; рефераты в Chem. Rev. 8, апрельский выпуск 1931).

² Отступления от приведенных в табл. 3 электролитов имеются, напр., у плавиковой кислоты. HF в силу до некоторой степени концентрации обладает свойствами слабого электролита. Лишь при более значительном разбавлении α приближается к единице. При больших концентрациях наступает комплексное образование. См. H. Pick, *Nernst-Festschrift*, стр. 360 (1912); C. W. Davies and L. J. Hindlestone, *Journ. Chem. Soc.*, 125, 260 (1924).

что осмотическое давление и термодинамически с ним связанные явления понижения точки замерзания, депрессия упругости паров определяются числом отдельных частиц растворенного вещества, возросшим вследствие расщепления молекул. В то же время приведенные данные в таблице 3 (стр. 44) указывают нам на то, что осмотическое давление имеет более низкое значение, чем то следует ожидать для случая распада всех молекул на ионы. При этом делается допущение, что число частиц меняется с концентрацией, давлением и температурой согласно закону действующих масс. Какие отсюда следуют изменения с концентрацией и в какой степени сильные электролиты отступают от закономерностей классической теории, — будет показано ниже. ¹

Аррениус и почти одновременно Планк предположили далее, что электропроводность раствора электролита должна находиться в тесной связи со степенью диссоциации α , при чем электрическая проводимость должна быть тем лучшей, чем больше будет в наличии ионов и, следовательно, чем дальше пойдет распад молекул на ионы. Осветим теперь ближе взаимную связь между термодинамическими явлениями и электропроводностью.

В. Определение степени диссоциации по данным электропроводности по Аррениусу и Планку ²

Прохождение электричества через электролиты осуществляется в результате движения ионов. Отсюда легко заключить, что молярная проводимость ³ должна быть пропорциональна степени диссоциации α , и мы можем, следовательно, написать

(66)

$$A = C\alpha$$

В состоянии бесконечного разбавления молекулы можно считать вполне распавшимися на ионы, степень диссоциации будет тогда равна $\alpha = 1$, а молярная проводимость возрастет до A_{∞} . Отсюда следует, что

$$C = A_{\infty}$$

Таким образом степень диссоциации может быть выражена по Аррениусу и Планку через коэффициент:

(67)

$$\alpha = \frac{A}{A_{\infty}}$$

Аррениус, как видим, полагает так назыв. коэффициент проводимости

(67')

$$f_A = \frac{A}{A_{\infty}}$$

равным степени диссоциации α . ⁴

¹ Ср. стр. 48 и след., а также 50 и след.

² Sv. Arrhenius, l. c. стр. 3 монографии и M. Planck, Ann. d. Physik 32, 462 (1887); Z. Physik. Chem. 1, 577 (1887).

³ Под молярной проводимостью A понимают отношение удельной электропроводности κ , с. проводимости одного см³ к молярной концентрации в моль/см³.

⁴ У сильных электролитов, как мы показываем на стр. 344 и след., это допущение не соблюдается строго.

Определение этого коэффициента позволяет по классической теории определить и степень диссоциации и сравнить ее с получаемым значением ее из осмотического давления или понижения точки замерзания. В следующей таблице 4 даны молярные проводимости Λ в практических единицах $\text{ом}^{-1} \text{см}^2$ по измерениям¹ Кольрауша для водных растворов хлористого калия при 18°C ; там же приведены вычисленные из этих данных коэффициенты проводимости f_A . Численные значения в скобках отвечают степеням диссоциации, которые вычислены из данных понижения точки замерзания. Они хорошо согласуются с коэффициентом проводимости f_A .

ТАБЛИЦА 4

Коэффициент электропроводности f_A для KCl в воде при 18°C

γ (моль/литр)	Λ ($\text{ом}^{-1} \text{см}^2$)	$f_A (= \alpha, \text{ по Аррениусу})$	γ (моль/литр)	Λ ($\text{ом}^{-1} \text{см}^2$)	$f_A (= \alpha \text{ по Аррениусу})$
0	130	1,0	5×10^{-3}	124,34	0,956
10^{-4}	129	0,992	10^{-2}	122,37	0,941 (0,94)
2×10^{-4}	128,7	0,990	2×10^{-2}	119,90	0,922
5×10^{-4}	128,04	0,985	5×10^{-2}	115,69	0,889
10^{-3}	127,27	0,979 (0,97)	10^{-1}	111,97	0,861
2×10^{-3}	126,24	0,971	—	—	—

Отметим еще, что почти для всех солей, построенных из одноэлектро-валентных радикалов, величина $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ имеет при одинаковых концентрациях почти одно и то же значение. Эти соли могут при одинаковых молярных концентрациях γ рассматриваться по Аррениусу как в равной степени диссоциированные.

С. Сравнение степеней диссоциации, вычисленных из осмотических измерений, с вычисленными из данных электропроводности по Аррениусу

Аррениус впервые высказал ясно гипотезу электролитической диссоциации и установил ее приблизительную правильность. Последнее было им сделано путем сравнения степени диссоциации, вычисленной из электропроводности, с рассчитанной из данных понижения точки замерзания. Для иллю-

¹ При этом Λ_∞ должна быть точно известна, между тем Λ_∞ получают лишь путем экстраполяции на бесконечное разбавление.

страции мы приводим следующую таблицу 5.¹ В ней приведены степени диссоциации α , вычисленные из данных измерения точек замерзания растворов (см. § 8 А), и сопоставлены с вычисленными из измерений электропро-

ТАБЛИЦА 5

Степень диссоциации α , по измерениям электропроводности, α_2 по измерениям точки замерзания согласно классической теории диссоциации при различных концентрациях

Растворитель вода. Электропроводность при температуре 18° С. γ^* = эквивалентная концентрация в грамм-эквивалентах на литр раствора

Электролит	$\gamma^* =$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
KCl	$\alpha_1 = f_A$	0,956	0,941	0,922	0,889	0,860
($\nu = 2$)	α_2	0,963	0,943	0,918	0,885	0,861
NaCl	$\alpha_1 = f_A$	0,952	0,936	0,914	0,878	0,852
($\nu = 2$)	α_2	0,953	0,935	0,922	0,892	0,875
LiCl	$\alpha_1 = f_A$	0,949	0,931	0,908	0,870	0,846
($\nu = 2$)	α_2	0,944	0,937	0,928	0,912	0,901
HCl	$\alpha_1 = f_A$	0,981	0,973	0,962	0,944	0,923
($\nu = 2$)	α_2	0,991	0,972	0,957	0,933	0,912
KOH	$\alpha_1 = f_A$	0,964	0,956			0,893
($\nu = 2$)	α_2	0,992	0,982			0,858
MgSO ₄	$\alpha_1 = f_A$	0,739	0,666	0,592	0,498	0,434
($\nu = 2$)	α_2	0,694	0,618	0,536	0,420	0,324
BaCl ₂	$\alpha_1 = f_A$		0,882	0,848	0,791	0,751
($\nu = 3$)	α_2	0,839	0,873	0,855	0,819	0,788

водностей (см. § 8 В). Взаимная связь обоих значений α в целом хорошо подтверждается как в первых вычислениях Аррениуса, так и при последующих точных проверках на растворах кислот, оснований и солей.²

¹ Значения $\alpha_1 = f_A$ взяты из данных измерений А. А. Нойес и К. Г. Фалк [Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 462 (1912)]. Остальные вычислены, и для них введены некоторые поправки на вязкость растворами. См. напр. F. E. King и J. R. Partington, Trans. Faraday Soc. 23, 531 (1927); D. A. McInnes и I. A. Cowperthwaite, там же 23, 409 (1927); см. также Gr. Jones и M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 2215 (1930). Эти поправки не имеют значения при кон. в растворах, приведенных в таблице 5. Поэтому в приведенных значениях взаимодействия они не учтены.

² См. C. Drucker, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 16, 1 (1906); А. А. Нойес и К. Г. Фалк, l. c.

Оба значения α_1 и α_2 согласуются между собой на первый взгляд настолько хорошо, что гипотеза Аррениуса могла бы в общем считаться правильной.¹ Падение молярной электропроводности Λ с повышением концентрации может быть в первом приближении объяснено уменьшением числа ионов, принимающих участие в прохождении тока. Если же присмотреться более внимательно к числам, приведенным в таблице 5, то легко заметить небольшие различия между α_1 и α_2 . Степень точности измерений электропроводности и точки замерзания не позволяет отнести эти расхождения за счет погрешностей измерения. При этом различия α_1 от α_2 возрастают по мере удаления от простейших электролитов, напр. от 1—1 электровалянтного KCl. Причину этого здесь правда едва заметного различия следует искать в отсуствии учета междоионных взаимодействий, о чем в последующем будет изложено.² Для выяснения этого противоречия мы обратимся сейчас к ознакомлению с количественной зависимостью электропроводности от концентрации в том виде, как того требует классическая теория Аррениуса. Мы увидим, что несогласованность с теорией проявится в особенности у сильных электролитов, в то время как к слабым электролитам классическая теория окажется вполне применимой.

§ 9. Закон разбавления Оствальда

(Зависимость электропроводности от концентрации у слабых электролитов)

Гипотеза Аррениуса принимает наличие равновесия между молекулами электролита и свободными ионами; это равновесие зависит от температуры и давления согласно закону действующих масс Гульдберга-Вааге (43). Выведем теперь выражение вида $f(\Lambda, \gamma) = 0$, предполагая, что молекула электролита распадается сразу, без последовательного ступенчатого распада, на ν_+ положительных и ν_- отрицательных ионов. Введя соответствующие молярные доли η_+ , η_- , η , мы получаем для закона Гульдберга-Вааге (43) следующее выражение:

$$(68) \quad \frac{(\eta_+)^{\nu_+} (\eta_-)^{\nu_-}}{\eta} = \bar{K}_\eta(p, T)$$

где $\bar{K}_\eta$ является величиной, зависящей от давления и температуры. Обозначим через M число молей растворителя, через M — число молей раство-

¹ Для определения степени диссоциации имеется еще ряд других методов. Так например, можно определить ее с помощью измерения электродвижущей силы концентрационной цепи (на стр. 72 и след. выведены более общие формулы, при чем вместо концентраций введены активности). Методы эти дают значения, близкие к приведенным здесь данным.

² См. стр. 124 и след.

ренного вещества и далее α — степень диссоциации, мы получим по определению:

$$(69) \quad \begin{cases} \eta = \frac{(1-\alpha) M}{M_0 + [1 + (\nu-1)\alpha] M} \\ \eta_+ = \frac{\nu_+ \alpha M}{M_0 + [1 + (\nu-1)\alpha] M} \\ \eta_- = \frac{\nu_- \alpha M}{M_0 + [1 + (\nu-1)\alpha] M} \end{cases}$$

здесь предполагается, что

$$(70) \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

Если воспользоваться еще концентрацией σ

$$(71) \quad \sigma = \frac{M}{M_0}$$

и ввести коэффициент Вант Гоффа i , то получим:

$$\frac{\alpha^\nu}{1-\alpha} \sigma^{\nu-1} = \frac{(1+i\sigma)^{\nu-1}}{(\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-}} \bar{K}_\eta$$

В случае очень разбавленных растворов в правой части можно $(1+i\sigma)^{\nu-1}$ приравнять единице; в этом случае остающееся справа выражение зависит уже только от давления и температуры. Выразим для краткости правую часть при этом через $K_\sigma(p, T)$; в результате получаем:

$$(72) \quad \frac{\alpha^\nu}{1-\alpha} \sigma^{\nu-1} = K_\sigma(p, T)$$

Для бинарных электролитов ν будет равно двум и выражение (72) упростится до

$$(73) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \sigma = K_\sigma(p, T)$$

Можно конечно вместо σ выбрать какое нибудь другое выражение для концентрации, напр., число молей электролита на литр раствора γ или число эквивалентов на литр раствора γ^* . Только тогда величина $^1 K$ примет иное значение, ибо σ , γ и γ^* связаны между собою определенным образом, в частности для разбавленных растворов они друг другу пропорциональны. Рассчитывая концентрации в молях на литр раствора, мы можем написать (73) в следующем виде:

$$(74) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \gamma = K_\gamma(p, T)$$

При этом значок у K будет напоминать о сделанном нами выборе выражения для концентрации. Вводя, наконец, молярную электропроводность из (67) мы, получим закон разбавления Оствальда

$$(75) \quad \frac{\Lambda^2 \gamma}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)} = K_\gamma$$

¹ K называют константой сродства или константой диссоциации. Ostwald.

Слабые электролиты меняют свою молярную электропроводность Λ с молярной концентрацией γ в согласии с этим законом (75). Эта формула была прекрасно подтверждена Оствальдом ¹ для большого числа органических кислот. Этому закону следуют также слабые органические основания. ² Иллюстрацией точности ³ выполнения закона могут служить приводимые нами ниже данные для уксусной кислоты (таблица 6) и для аммиака (таблица 7), растворенных в воде. Для того, чтобы дать понятие о температурной зависимости K_γ , мы приводим также значения K_γ при 18° С и 25° С. Приведенное в табл. 6-ой v_γ означает молярное разведение, т. е. число литров, содержащих один моль электролита. Таким образом

$$(76) \quad v_\gamma = \frac{1}{\gamma}$$

При $t = 25^\circ$ K_γ у уксусной кислоты равна $1,78 \cdot 10^{-5}$. Мы видим, что закон действующих масс вполне приложим к уксусной кислоте и

¹ W. Ostwald, Z. phys. Chem. 2, 36 и 270 (1888); 3, 170, 241, 418 (1889); M. Planck, Wied. Ann. 34, 139 (1888).

² G. Bredig, Z. phys. Chem. 13, 289 (1894); H. G. Goldschmidt u. R. Salcher, ibid. 29, 89 (1899).

³ У слабых электролитов закон разведения выполняется почти до концентрации 0.1 н.; см. H. C. Jones a. G. F. White, Amer. Chem. Journ. 42, 520 (1909); H. C. Jones a. E. P. Wightman, ibid. 46, 56 (1911).

ТАБЛИЦА 6

К проверке закона разведения Оствальда на водных растворах уксусной кислоты при различных молярных концентрациях

$$t = 18^\circ$$

$\gamma \frac{\text{моль}}{\text{литр. раствора}}$	Λ	$100\alpha = \frac{100\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$K_\gamma = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0	349,5	--	—
0,0001	107,0	30,6	$1,31 \cdot 10^{-5}$
0,001	41,0	11,8	$1,50 \cdot 10^{-5}$
0,01	14,3	4,1	$1,70 \cdot 10^{-5}$
0,1	4,6	1,32	$1,70 \cdot 10^{-5}$
1	1,32	0,38	$1,40 \cdot 10^{-5}$
Среднее			$1,52 \cdot 10^{-5}$

$$t = 25^\circ$$

v_γ	Λ	K_γ
0,989	1,443	$1,405 \times 10^{-5}$
1,977	2,211	$1,652 \times 10^{-5}$
3,954	3,221	$1,759 \times 10^{-5}$
7,908	4,618	$1,814 \times 10^{-5}$
15,82	6,561	$1,841 \times 10^{-5}$
31,63	9,28	$1,846 \times 10^{-5}$
63,28	13,03	$1,846 \times 10^{-5}$
126,52	18,30	$1,847 \times 10^{-5}$
253,04	25,60	$1,843 \times 10^{-5}$
506,1	35,67	$1,841 \times 10^{-5}$
1012,2	49,50	$1,844 \times 10^{-5}$
2024,4	68,22	$1,853 \times 10^{-5}$
∞	387,9	—
Среднее		$1,78 \times 10^{-5}$

к гидрату окиси аммония; несмотря на то, что концентрация этих слабых электролитов меняется более чем на четыре степени, K_u остается довольно постоянной. Экспериментальный материал, которым Оствальд обосновал

ТАБЛИЦА 7

К проверке закона разбавления Оствальда на водных растворах аммиака при различных концентрациях

$t = 18^\circ$

γ	Λ	100α	K_u
0	238,4	—	—
0,0001	66	27,7	$1,06 \times 10^{-5}$
0,001	28	11,7	$1,56 \times 10^{-5}$
0,01	9,6	4,1	$1,68 \times 10^{-5}$
0,1	3,3	1,4	$1,92 \times 10^{-5}$
1,0	0,89	0,37	$1,40 \times 10^{-5}$
Среднее			$1,51 \times 10^{-5}$

закон разведения, чрезвычайно обширен. Многочисленные таблицы в книге Kohlrausch'a и Holborn'a „Das Leitvermögen der Elektrolyte“ или, например, у Landolt-Börnstein'a свидетельствуют о том, что закон действующих масс выполняется у большинства слабых органических кислот и оснований в области концентраций, в которой можно его прилагать, соблюдая условия, введенные при выводе.

В какой степени закон разведения Оствальда выполняется, по-

казывают новейшие измерения Кендалла.¹ Для примера мы выбираем опять водный раствор уксусной кислоты при 25° .

Если остановиться для величины Λ_∞ на новейшем значении 392 по Краусу и Паркеру,² то получаются значения следующей таблицы 8. В этой таблице приведены еще значения, вычисленные ранее Кендаллом, в предположении, что молярная электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разбавлении равны 387,9. Это значение, примененное также в старой таблице Оствальда 6, является по Краусу и Паркеру слишком низким. Далее в таблице 8 заметно слабое нарастание K_u с повышением концентрации. Несравненно резче это выражено у сильных электролитов, как это мы покажем позднее.³ Более сильные органические кислоты дают также более значительное нарастание K_u , чем уксусная кислота; взгляд на приведенную в таблице 8 более сильную циануксусную кислоту подтверждает сказанное.

Классическая теория обнимает обширную, весьма многообразную область явлений в растворах электролитов. Рассматривая подобным образом сделанное Нернстом⁴ приложение этой теории к электродвижущей силе обратн-

¹ J. Kendall, Journ. Chem. Soc. 101, 1275 (1912).

² C. A. Kraus and H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2129, (1922). Ср. также стр. 53, примеч. 2.

³ См. стр. 61.

⁴ Мы коснемся этого вопроса с современной точки зрения в главе „об активностях“. См. стр. 58 и след.

мого гальванического элемента, легко показать неприменимость этой теории к сильным электролитам. Аналогичным образом можно рассмотреть равновесие между многими электролитами.¹ Мы всегда будем получать отступления от классической теории у сильных электролитов и хорошее согласие в случае слабых электролитов. Остановим далее кратко свое внимание еще на одном из многочисленных термодинамических явлений — на гетерогенном ионном равновесии, которое нам понадобится впоследствии.

ТАБЛИЦА 8

К проверке закона разбавления Оствальда на водных растворах уксусной кислоты и циануксусной кислоты

$$t = 25^{\circ}$$

Уксусная кислота ²			Циануксусная кислота			
γ	A	$K_{\gamma} \times 10^5$ ($A_{\infty} = 387,9$)	$K_{\gamma} \times 10^5$ ($A_{\infty} = 392$)	γ	A	$K_{\gamma} \times 10^3$ ($A_{\infty} = 390,7$)
0,07369	6,086	1,845	1,835	0,003716	238,7	3,58
0,03685	8,591	1,851	1,825	0,003005	252,4	3,56
0,01842	12,091	1,849	1,818	0,001858	262,6	3,53
0,009208	16,98	1,849	1,810	0,001593	294,9	3,51
0,004606	23,81	1,851	1,811	0,0009287	320,9	3,47
0,002303	33,22	1,849	1,807	0,0007515	329,2	3,42
0,001151	46,13	1,850	1,806	0,0004644	347,1	3,33
0,0005757	63,60	1,854	1,807	0,0003757	353,2	3,25
0,0002879	86,71	1,853	1,807	0,0002322	361,8	3,12

§ 10. Гетерогенное ионное равновесие. Влияние солей на растворимость по теории Нернста

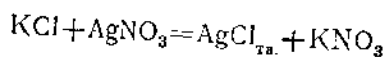
В аналитической химии ставятся задачи качественного опознавания ионов электролита и, далее, количественного определения. С этой целью в исследуемый раствор вводят растворы определенных реагентов и наблюдают затем наступающие изменения в смеси. При этом либо меняется окраска

¹ Пример такого равновесия см. стр. 61 и след. Классическая теория гомогенных равновесий была дана Аррениусом [Z. phys. Chem. 2, 284 (1888); 5, 1 (1890)]. Толкование экспериментального материала привело к большим трудностям; последние трактуются в монографии Бьеррума [Bjerrum, Samfund. chem. u. chem.-t.chn. Vorträge 21, 1 (1915)]. Другие аномалии нашел Михаэлис [см. L. Michaelis u. A. Guentant, Biochem. Z. 109, 187 (1920)]. Обширную литературу, относящуюся к отступлениям сильных электролитов от теории Аррениуса, см. в рефератах: L. Ebert, Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik, 18, 134 (1921); F. Auerbach, Ergeb. d. exakt. Naturw. 1, 223 (1921); E. Baars, Handb. d. Phys. von Geiger-Scheel, 13, 397 (1927), а также в цитируемых на стр. 43 сочинениях.

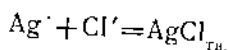
² Еще более точные измерения имеются у D. A. MacInnes a. Th. Shedlovsky, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1429 (1932). Ср. также стр. 349. Они находят $A_{\infty} = 390,6$. Ср. также стр. 52, примеч. 2.

раствора вследствие появления различно окрашенных ионов или бесцветных молекул, либо в смеси образуется труднорастворимый осадок. В первом случае говорят о реакциях окрашивания, основанных на окислительно-восстановительных процессах или же на свойствах индикаторов. Во втором случае говорят о реакциях осаждения. Мы обратимся теперь к реакциям осаждения. Они интересны тем, что у них в равновесии принимают участие и твердые соли. Конечно, в этом случае мы будем иметь дело уже не с гомогенной системой, а с гетерогенной. Вопросом гетерогенного равновесия мы теперь и займемся.

Примером реакции осаждения может служить



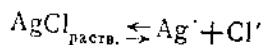
Выпадение осадка хлористого серебра наступает всегда, лишь только концентрации Ag^+ и Cl^- ионов превосходят определенные минимальные значения. Другие ионы, напр. K^+ и NO_3^- , не оказывают по Аррениусу влияния на реакцию осаждения. Поэтому в ионной теории эту реакцию осаждения пишут проще следующим образом:



Этим самым оставляют вне поля зрения присутствующие при осаждении другие компоненты. При реакции осаждения имеют всегда дело с насыщенным раствором относительно осаждающегося вещества. При этом в насыщенном водном растворе AgCl , соприкасающемся с осадком $\text{AgCl}_{\text{тв.}}$, устанавливается при данной температуре равновесие между растворенными молекулами AgCl и твердой солью, а также между находящимися в растворе молекулами AgCl и ионами Ag^+ и Cl^- . Эти равновесия мы изображаем равенством:



Воспользуемся здесь законом действующих масс (43) для равновесия:



и получим:

(77)

$$\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = K_{\gamma} \gamma_{\text{AgCl}_{\text{раств.}}}$$

Концентрация недиссоциированных молекул в растворе является по Нернсту¹ величиной хотя и весьма незначительной, но вполне постоянной, обусловливаемой равновесием между раствором и осадком, т. е. определяемой упругостью паров осадка при данной температуре. Поэтому мы должны считать $\gamma_{\text{AgCl}_{\text{раств.}}}$ величиной постоянной при данной температуре и получаем согласно (77)

(78)

$$\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = K_{\gamma} \gamma_{\text{AgCl}_{\text{раств.}}} = P_{\text{AgCl}} = \text{const.}$$

¹ W. Nernst, Z. physik. Chem. 4, 372 (1889).

Величина P_{AgCl} , измеряемая произведением константы диссоциации на концентрацию насыщения γ_{AgCl} , называется ионным произведением или произведением растворимости насыщенного раствора. Это произведение должно быть неизменным при постоянных температуре и давлении и быть независимым от присутствия в растворе других ионов и молекул. Мы принимаем для трудно растворимых соединений, вследствие малых концентраций в растворах, полную диссоциацию молекул их на ионы. Тогда получается весьма простая зависимость между произведением растворимости и насыщающей концентрацией в молях на литр:

$$(79) \quad \gamma_{\text{AgCl}} \text{ раст.} = \gamma_{\text{Ag}} = \gamma_{\text{Cl}} = \sqrt{P}$$

Если мы имеем дело с лучше растворимыми соединениями и потому не вполне диссоциированными в растворе, то выражение примет вид

$$P = \alpha^2 \gamma^2$$

где α — степень диссоциации и γ — насыщающая концентрация в молях на литр. В тех случаях, когда γ не может быть непосредственно определена, измеряют удельную электропроводность λ . Эквивалентная электропроводность 1^* , известная из ионных эквивалентных электропроводностей, в рассматриваемом случае вследствие чрезвычайного разбавления раствора тождественна 1^* . Пользуясь этими данными, γ определяют при помощи соотношения $1000 \lambda = \gamma z_e 1^*$; здесь z_e является электрохимической валентностью. Кольраушем было проведено большое число подобных измерений. Этим путем стали известны, например, насыщающая концентрация γ и вычисляемые из нее растворимости и произведения растворимости для очень трудно растворимых бинарных электролитов в воде при 18°C .² Под растворимостью (L) понимают количество свободного от растворителя вещества в граммах, которое содержится в 100 граммах раствора. Выразая через G_E молекулярный вес электролита и через d плотность раствора, получаем для молярной концентрации выражение

$$\gamma = \frac{10 \cdot d \cdot L}{G_E}$$

Взяв для примера насыщенный раствор бромистого серебра, определяем для него (L)

$$(L) = \frac{\gamma \cdot G_E}{10 \cdot d} = \frac{4,5 \times 10^{-7}}{10} (79,9 + 107,9) = 8,4 \times 10^{-6} \text{ г AgBr на 100 г раствора}$$

¹ Удельная электропроводность λ , эквивалентная концентрация γ^* и эквивалентная электропроводность 1^* связываются между собою по определению согласно: $\frac{1000\lambda}{\gamma^*} = 1^*$. В общем случае 1^* равно произведению суммы ионных эквивалентных электропроводностей на истинную степень диссоциации [Ср. (674) и (686)].

² См. напр. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Hauptwerk II, 1150; Ergänzungsband I, 662; II b, 1109.

Произведение растворимости P согласно (78) равняется $2 \cdot 10^{-13}$.

Перейдем теперь к вопросу об изменении растворимости бинарного электролита вследствие присутствия второго бинарного электролита с одним общим ионом. Пусть γ_1 будет концентрацией одного из двух ионов бинарного электролита при отсутствии второго электролита. Произведение растворимости первого электролита будет тогда равно

$$(80) \quad P = \gamma_1^2$$

После введения второго электролита с общим ионом в количестве, отвечающем концентрации его в растворе γ_2 , должно снова установиться равновесие, отвечающее постоянству произведения растворимости при неизменности температуры и давления согласно

$$(81) \quad P = \gamma_1' (\gamma_1' + \gamma_2)$$

т. е. должно иметь место неравенство

$$\gamma_1' < \gamma_1$$

Растворимость будет, следовательно, снижена. Возьмем для примера насыщенный раствор AgCl и повысим в нем концентрацию ионов Ag^+ путем прибавления раствора AgNO_3 до получения, напр., 1 нормального раствора AgNO_3 . При этих условиях концентрация ионов Ag^+ будет практически равна:

$$\gamma_{\text{Ag}^+} = 1$$

Пользуясь равенством (81), получаем приближенную концентрацию ионов хлора равной

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-10}$$

Растворимость хлористого серебра, таким образом, будет значительно снижена.

Несколько более сложные примеры были изучены Нернстом¹ теоретически и экспериментально и позднее проверены Нойесом и другими.² Исследовались растворимости соли в присутствии электролита с общим и без общего иона. Было, напр., установлено, что эквивалентные количества AgNO_3 и KBrO_3 в одинаковой степени снижают растворимость бромата серебра. Теоретически вычисленные по классической теории значения совпадают здесь близко с экспериментально найденными. Нойес исследовал также трехионные электролиты, в частности им изучено уменьшение

¹ W. Nernst, Z. phys. Chem. 4, 372 (1889).

² A. A. Noyes, Z. phys. Chem. 6, 241 (1890); 9, 633 (1892); (совместно с Ch. G. Abbot) 16, 125 (1895); 27, 267 (1898); см. далее R. Griessbach, там же 97, 22 (1921). Дальнейшую литературу см. V. Rothmund, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“, Leipzig (1907), так же как J. H. Hildebrand, „Solubility“, Chem. Cat. Co., New-York (1924); затем Taylor, I. c. стр. 43 настоящей монографии; Kraus, I. c. стр. 44 наст. моногр.; Handb. d. allg. Chem. P. Walden'a и C. Drucker'a, том 8; далее у K. Jellinek'a, Lehrb. d. phys. Chemie, 1 и 2 изд., том 3, 580 и след. (1929). См. также стр. 62 и след. и 150 и след. наст. мон.

растворимости хлористого свинца в присутствии хлористого магния, хлористого калия, хлористого олова и хлористого марганца.

Далее Нойесом¹ было теоретически и экспериментально выяснено, что растворимость соли возрастает при прибавлении электролита, не имеющего общего иона с первым электролитом. Посторонние ионы будут в общем частично связывать противоположно заряженные ионы первоначально растворенного электролита. Так, например, если к раствору бромата серебра прибавить нитрат калия, то образуется известное число молекул нитрата серебра и бромата калия. Этот процесс сопровождается расходом молекул бромата серебра и вызывает дополнительное растворение твердой соли. В данном случае растворимость мало возрастает, так как число способных к существованию не диссоциированных молекул относительно незначительно. Это возрастание становится однако весьма значительным, если, например, к насыщенному раствору ацетата серебра прибавить азотную кислоту. При этом, вследствие малой степени диссоциации уксусной кислоты образуется значительное количество недиссоциированных молекул ее, а нарушенное произведение растворимости ионов серебра и ацетатных ионов восстанавливается в результате растворения значительного количества твердого ацетата серебра. Таким же образом объясняется значительная растворимость в кислотах и щелочах мало растворимых в воде солей.² Подобным же образом объясняется и взаимодействие солей со слабыми кислотами и основаниями.³ Щавелевокислый калий, растворяющийся хорошо в сильной кислоте, в слабых кислотах, как например уксусная, практически не растворяется. Объяснение очень простое: концентрация водородных ионов в растворе после прибавления сильной кислоты достаточно велика, чтобы преодолеть произведение растворимости $\gamma_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \times \gamma_{\text{K}^+}$ и вследствие этого сдвинуть равновесие в сторону образования недиссоциированных $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; нарушение равновесия благодаря исчезновению ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе и вызывает растворение твердого осадка соли. При прибавлении слабой кислоты концентрация водородных ионов ее недостаточна, и произведение растворимости щавелевой кислоты оказывается непреодолимым; осадок вследствие этого не подвергается никаким изменениям. Такие же соотношения наблюдаются в растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при NH_4Cl . При достаточном количестве ионов NH_4^+ образуется недиссоциированное основание NH_4OH , в результате чего возрастает растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или, соответственно, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. У сильных электролитов мы наблюдаем отклонения от только что вкратце изложенных классических представлений. Давно было отмечено, что при прибавлении электролита с общим ионом растворимость снижается

¹ См. A. A. Noyes и соавт. Journ. Amer. chem. Soc. 33, 1643 (1911) и позднее.

² См. A. A. Noyes и D. Schwartz, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 742 (1898); Noyes и E. S. Chapin, там же 20, 751 (1898); Z. physik. Chem. 27, 279 (1898). Последующую литературу см. преимущественно у Taylor, l. c. стр. 43.

³ См. J. M. Lovén, Z. anorg. Chem. 11, 404 (1896); A. A. Noyes и E. Chapin, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 751 (1898); Z. phys. Chem. 27, 442 (1898); 28, 518 (1899); E. Larsson, там же 127, 233 (1927).

менее, чем то следует ожидать по классической теории.¹ Отступления эти приводят нас к понятию коэффициентов активности, к которым мы теперь и перейдем.

Глава четвертая

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО УСТАНОВЛЕННЫЕ ОТСТУПЛЕНИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ. ЭМПИРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АКТИВНОСТЕЙ ЛЬЮИСА. ТЕРМОДИНАМИКА АКТИВНОСТЕЙ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТЕЙ ДОСТАТОЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 11. Термодинамические аномалии² в весьма разбавленных растворах сильных электролитов

А. Невозможность объяснения закономерностей, наблюдаемых у осмотических коэффициентов с помощью теории Аррениуса

Распространяя идеальные газовые законы по Вант Гоффу на растворы и предполагая полную диссоциацию каждой молекулы растворенной соли на ν ионов, мы получаем для осмотического давления выражение³

$$(82) \quad \overline{P} = \nu nkT$$

где n означает число молекул соли в кубическом сантиметре. Осмотическое давление реального раствора, понятно, отклоняется от этого идеального значения. Мерой такого отступления может служить предложенный Бьеррумом⁴ осмотический коэффициент g , определяемый соотношением

$$(83) \quad P = g\nu nkT$$

или

$$(84) \quad \frac{\overline{P} - P}{\overline{P}} = 1 - g$$

¹ Подробнее см., например, у Н. Карплуса, „Die Löslichkeitsbeeinflussung. Dissertation, Berlin, 1907, так же как цитированные на стр. 43 наст. моногр. сочинения. Значительные возрастания растворимости, например, при взаимодействии AgCN и KCN объясняются образованием комплексных ионов. Подобного рода случаи мы исключаем из объектов последующей дискуссии. Подробнее см. у А. Жака „Complex ions in aqueous solutions“ Longmans, Green & Co., London 1914, и цитированные сочинения на стр. 56 наст. моногр. См. также 61 и след., а также 156 и след.

² Эти аномалии были уяснены в свое время уже Аррениусом, Conférences sur quelques problèmes actuels de la chimie physique et cosmique, Paris, 1923.

³ Ср. (56') стр. 41. Прич. к перев.

⁴ N. Bjerrum, Z. Elektroch. 24, 259 (1907).

Введя в последнее выражение фактор Вант Гоффа i и соответственно степень диссоциации α Аррениуса, мы получим¹

$$(85) \quad i = 1 + (\nu - 1)\alpha = \nu g$$

или

$$(86) \quad 1 - g = \frac{\nu - 1}{\nu} (1 - \alpha)$$

Привлекая наконец закон разведения Оствальда (72), мы преобразуем соотношение (86) для достаточно разбавленных растворов в

$$(87) \quad 1 - g = \gamma^{\nu-1} \frac{(\nu-1)}{K_{\gamma}^{\nu}}$$

Нанося теперь $1 - g$, как функцию молярной концентрации, мы должны были бы в согласии с классической теорией ожидать, что кривая $1 - g = f(\gamma)$ будет иметь у бинарных электролитов в начале координат конечные значения касательной. У трехионных и более сложных электролитов ($\nu > 2$) $1 - g$ должна, согласно (87), давать кривую, производная которой становится исчезающе малой по мере приближения к началу координат. При этом кривая эта будет тем в более высокой степени прижиматься к абсциссе, чем выше ν , т. е. чем больше число ионов, на которые распадается молекула.² На рис. 2 для представителей четырех типов солей нанесены значения $1 - g$ в зависимости от γ . Эти величины вычислены из надежных данных измерений точек замерзания, произведенных Адамсом, Голлом и Гаркинсом.³ Рассматриваемые четыре типа солей различаются между собой числом ионов и зарядами последних. На оси абсцисс отложены γ , потому что по Вант Гоффу вполне диссоциированные электролиты должны иметь при одинаковых γ одинаковое осмотическое давление, полагая по классической теории отсутствие влияния заряда ионов.⁴ Из рисунка 2 видно, правда не вполне удовлетворительно, что кривые для бинарных электролитов KCl и MgSO₄ у

¹ Из изложенного на стр. 45 следует известное выражение осмотического давления электролита по Аррениусу:

$$P = i n k T$$

Прим. к перев.

² Из (87) следует: $\frac{d(1-g)}{d\gamma} = (\nu-1) \cdot \gamma^{\nu-2} \cdot \frac{(\nu-1)}{K_{\gamma}^{\nu}}$. Для бинарных электролитов имеем: $\frac{d(1-g)}{d\gamma} = \frac{1}{2K_{\gamma}} = \text{const}$; при $\nu > 2$, с приближением γ к нулю производная $\frac{d(1-g)}{d\gamma}$ также стремится к нулю. Порядок исчезновения в последнем случае будет не ниже единицы, при чем порядок соприкосновения кривой с абсциссой будет, естественно, возрастать с ростом числа ν . Прим. к перев.

³ L. H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 494 (1915); R. E. Hall and W. D. Harkins, Ibid. 38, 2658 (1916).

⁴ Электролит будет вполне диссоциирован только при $\gamma = 0$ и, строго говоря, только при $\nu = 0$ осмотические давления для всех электролитов будут одинаковы. См. (82). При остальных концентрациях будут сказываться индивидуальные особенности степени диссоциации. Прим. к перев.

начала координат не имеют конечных производных, как того требует закон действующих масс. У трехионного электролита и у четырехионного $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ видно вполне отчетливо, что производная не принимает в начале координат исчезающе малого значения; скорее наоборот, она делается бесконечно большой. Рис. 2 интересен еще тем, что из него следует наличие влияния заряда ионов на концентрационный ход кривой $1-g$. Величина $1-g$ для KCl , например, при том же γ значительно меньше, чем для MgSO_4 . Это

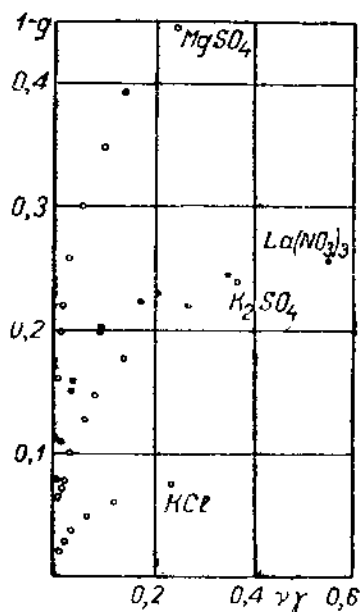


Рис. 2.

свидетельствует, согласно (83), о меньшем осмотическом давлении у MgSO_4 сравнительно с таковым у KCl .¹ Если бы на рис. 2 были дополнительно нанесены кривые $(1-g)$ для NaCl и CuSO_4 , то при незначительных концентрациях эти кривые совпали-бы с соответствующими кривыми KCl и MgSO_4 . Только при больших концентрациях становятся заметными отклонения их друг от друга. Все это дает основание полагать, что здесь заметную роль играют прежде всего заряды ионов, существованием которых классическая теория пренебрегала.

В. Неприменимость закона действующих масс к сильным электролитам

Закон действующих масс (74) требует, чтобы константа равновесия K_{γ^*} была постоянной. Проверку этой закономерности на некоторых сильных электролитах можно произвести, воспользовавшись значениями степени диссоциации, приведенными в таблице 5 на стр. 49, и подсчитав для них

величину $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\gamma^* = K_{\gamma^*}$. Приводимая ниже таблица 9 содержит значения K_{γ^*} для некоторых сильных электролитов при различных концентрациях. Вполне очевидно, что не может быть никакой речи о постоянстве величины K_{γ^*} . Как видим, сильные электролиты ведут себя здесь также аномально относительно законов классической теории. Аномалия у сильных электроли-

¹ Само по себе различие $(1-g)$ для KCl и MgSO_4 не противоречит еще классической теории. Говоря о формуле (83) Фалькенгаген имеет ввиду неравенство $P_{\text{MgSO}_4} < P_{\text{KCl}}$, что вовсе не противоречит (83) при $\gamma_{\text{MgSO}_4} < \gamma_{\text{KCl}}$. Последнее вполне закономерно с точки зрения классической теории, поскольку мы допустим $K_{\gamma^* \text{MgSO}_4} < K_{\gamma^* \text{KCl}}$ [сравни. (87)]. Объясняя таким образом ход кривой $(1-g)$ изменением степени диссоциации, старая теория впадала, однако, в известное противоречие с законом действующих масс. Это противоречие видно из несоответствия экспериментально наблюдаемого хода рассмотренных выше производных $d(1-g)/d\gamma$ с тем ходом их, который следует ожидать по классической теории. *Прим. к перев.*

тов наблюдается и в отношении влияния на растворимость, как будет сейчас показано. Все эти аномалии были известны издавна и побуждали исследователей покинуть позицию классической теории.

ТАБЛИЦА 9

Значения $K_{\gamma^*} = \frac{a^2}{1-a} \gamma^*$ у некоторых сильных электролитов

($t = 18^\circ$, растворитель H_2O)

γ^*	NaCl		KCl		LiCl		BaCl ₂		MgSO ₄	
	a	K_{γ^*}	a	K_{γ^*}	a	K_{γ^*}	a	K_{γ^*}	a	K_{γ^*}
0	1		1		1		1		1	
10^{-4}	0,9921	0,0123	0,9923	0,0128	0,9915	0,0116			0,9807	0,00235
2×10^{-4}	0,9895	0,0185	0,9900	0,0196	0,9886	0,0171			0,9447	0,00323
5×10^{-4}	0,9836	0,0294	0,9849	0,0332	0,9819	0,0266	0,9678	0,0145	0,9109	0,00466
10^{-3}	0,9772	0,0419	0,9793	0,0456	0,9751	0,0382	0,9552	0,0209	0,8732	0,00601
2×10^{-3}	0,9686	0,0598	0,9711	0,0652	0,9660	0,0549			0,8229	0,00764
5×10^{-3}	0,9523	0,0952	0,9565	0,1051	0,9489	0,0831			0,7389	0,01046
10^{-2}	0,9355	0,1358	0,9413	0,1510	0,9309	0,1254	0,8823	0,0661	0,6662	0,01329
2×10^{-2}	0,9141	0,1947	0,9223	0,2190	0,9084	0,1802	0,8481	0,0947	0,5916	0,01714
5×10^{-2}	0,8784	0,3173	0,8899	0,3597	0,8701	0,2915	0,7944	0,1535	0,4976	0,02464
10^{-1}	0,8444	0,4584	0,8613	0,5349	0,8328	0,4148	0,7509	0,2263	0,4343	0,03334

С. Аномальное влияние на растворимость сильных электролитов

Выше было уже выяснено, что основным требованием теории влияния на растворимость электролитов Нернста является постоянство произведения растворимости.¹ Последняя не должна меняться после прибавления разных электролитов, независимо от количества и характера их. Остановимся для примера на хлористом таллии (TlCl). Его произведение растворимости при $18^\circ C$ равно

$$P_{TlCl} = \gamma_{Tl} \cdot \gamma_{Cl} = 2,1 \times 10^{-4}$$

или в десятичных логарифмах от $10^5 \cdot P$

$$\log (P_{TlCl} \times 10^5) = 1,32$$

Прибавим теперь к насыщенному раствору хлористого таллия различные количества KCl. Мы не будем при этом наблюдать постоянства произведения растворимости; по мере прибавления хлористого калия оно будет непре-

¹ Ср. стр. 53 и след.

равно возрастать.¹ Если, например, к насыщенному раствору TlCl прибавить $3,55 \times 10^{-2}$ моль/литр хлористого калия, то произведение растворимости P хлористого таллия, как показывает опыт, возрастет до $2,8 \times 10^{-4}$. При этом первоначальная концентрация таллия равнялась $\sqrt{P_{\text{TlCl}}} = 1,45 \times 10^{-2}$, а общая ионная концентрация² в растворе

$$(88) \quad \sum z_i^2 \gamma_i = \Gamma$$

была равна в рассматриваемом случае

$$\Gamma = \sum \gamma_i = 2,90 \times 10^{-2} + 7,10 \times 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-1}$$

Мы можем теперь написать:

$$\log^{10} (P \times 10^5)_{\Gamma=10^{-1}} = 1,45$$

Если мы для графического изображения выберем ординатой $\log^{10} (P \times 10^5)$ и абсциссой $\log^{10} (\sum \gamma_i \times 10^3)$, то для рассмотренного нами только что случая абсциссе³ $\log^{10} (\Gamma \times 10^3) = 2$ будет отвечать ордината 1,45.

На рисунке 3 представлен для TlCl $\log^{10} (P \times 10^5)$, как функция от $\log^{10} (\sum \gamma_i \times 10^3)$ для ряда примесей, как, например, KCl , TlNO_3 , KNO_3 , K_2SO_4 . Идущая параллельно абсциссе пунктирная прямая на уровне 1,32 отвечает закону действующих масс. Из рисунка видно, что с точным соблюдением закона действующих масс не приходится говорить; наоборот, количество и характер добавленных к насыщенному раствору солей оказывают специфические влияния на произведение растворимости. На том же рисунке мы имеем еще кривые для PbCl_2 и Ag_2SO_4 , ход которых дает ясное представление о зависимости произведений растворимости этих электролитов от $\sum \gamma_i \times 10^3$ при различных добавлениях.

Мы касались выше⁴ попутно второго допущения, сделанного Нернстом относительно существования в растворе определенной концентрации недиссоциированных молекул. С целью его проверки, на рис. 4 приведена зависимость $\log^{10} (\gamma \times 10^3)$ концентрации недиссоциированных молекул раство-

¹ Непостоянство произведения растворимости установлено в результате обширных исследований американских ученых. См. напр. A. E. Hill a. J. P. Simmons, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 821 (1909); Hill, там же, 32, 1186 (1910); A. A. Noyes a. W. C. Bray, там же 33, 1643 (1911); W. C. Bray a. Winninghoff, там же 33, 1663 (1911); Hill, там же 39, 218, (1917); W. D. Harkins, там же 33, 1807 (1911). Последующую литературу см. в связи с электролитической теорией.

² Ионная концентрация употреблена здесь в соответствии с последующей теорией (ср. стр. 160 и след).

³ Для случая 1—1 электровалентных электролитов имеет место равенство $\sum \gamma_i = \Gamma$ [ср. (88)].

⁴ Ср. стр. 54.

ной соли от величины $\log^{10} \sum \gamma_i \times 10^3$. Согласно классической теории концентрации недиссоциированных молекул должны быть постоянными (на рис. 4 пунктирная прямая, параллельная абсциссе). Приведенные на рис. 4 кривые для солей TiCl , PbCl_2 и Ag_2SO_4 показывают, что здесь также нельзя говорить о постоянстве γ , требуемом теорией Нернста. В то время как произведение растворимости P постоянно нарастает с увеличением ионной концентрации, γ может также уменьшаться, как это мы, например, видим у TiCl . В то же время замечаем, что с увеличением числа зарядов на ионах осадка имеется более значительное отклонение кривых, обстоятельство, указывающее опять на междоионные силы, неучтенные классической теорией.

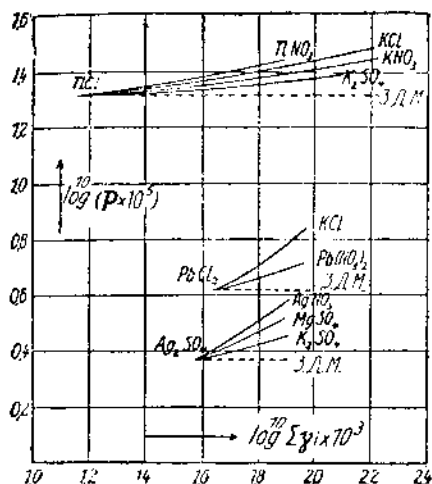


Рис. 3.

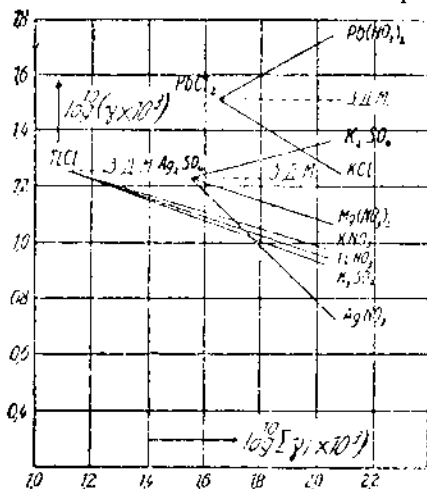


Рис. 4.

Мы могли бы значительно увеличить число примеров из термодинамики растворов. При этом мы всегда наблюдали бы у сильных электролитов аномалии относительно классических законов.² Льюису удалось путем введения понятия активности построить эмпирическую теорию этих аномалий. На основе экспериментального материала он выяснил значение введенной выше „ионной концентрации“ для термодинамического состояния сильных электролитов. Мы обратимся теперь к этой теории активностей.

§ 12. Определение активности

Обратимся опять к только что рассмотренному нами влиянию на растворимость. Произведение растворимости P трудно растворимой соли, напр. хлористого таллия, определяется равенством (78). Теперь мы знаем, что

¹ Это непостоянство было отмечено впервые Аррениусом по данным А. А. Нойеса (Noyes) для солей серебра. См. Z. phys. Chem. 31, 197 (1899); см. также J. Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 946 (1908).

² Литературу см. стр. 118 и след.

в действительности P не всегда постоянно и возрастает с ростом концентрации прибавленной посторонней соли. Отсюда можно сделать заключение, что в равновесии активное участие принимает лишь определенная дробная часть концентрации ионов γ_{Ti} или γ_{Cr} . Обозначим эти дробные части через f_{Ti} и f_{Cr} . При изложении отклонений реальных электролитических растворов от идеальных законов, отвечающих бесконечному разбавлению, целесообразно для реальных растворов сохранить форму закономерностей идеального состояния. Для этого достаточно в вытекающие из закона действующих масс формулы вместо концентрации данного вида ионов ввести фиктивные концентрации

$$(89) \quad a_i = \gamma_i f_i$$

как меру химической активности данного иона.

Рассматриваемый нами случай мы можем, следовательно, формулировать:

$$(90) \quad a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{Cr}} = P_{a(\text{TiCr})}$$

или соответственно (89)

$$(91) \quad (\gamma_{\text{Ti}} f_{\text{Ti}}) (\gamma_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}}) = P_{a(\text{TiCr})}$$

a_i называется активностью и f_i коэффициентом активности ионов данного сорта i . В случае бесконечного разбавления имеется равенство

$$(92) \quad a_i = \gamma_i$$

другими словами, коэффициент активности

$$(93) \quad f_i = 1$$

По мере увеличения концентрации f_i становится меньшим единицы. Из уравнения (91) мы заключаем, что

$$(94) \quad \gamma_{\text{Ti}} \gamma_{\text{Cr}} = P_{\text{TiCr}} > P_{a(\text{TiCr})}$$

На опыте мы это и наблюдаем. Вначале коэффициенты активности были введены Льюисом формально и независимо от каких-либо теоретических представлений. Позднее с 1912 г. Льюисом и Рандаллом¹ и с 1915 г. Брэнстедом² свойства коэффициентов активности были изучены подробнее, а впоследствии Дебай и Гюккель³ дали им теоретическое толкование.

Льюис⁴ ввел понятие активности следующим образом. Предположим, что $\bar{\Phi}_A$ является парциальным термодинамическим потенциалом (одного моля)

¹ Льюис и Рандалл, Химическая термодинамика. Химтеорет, Ленинград 1935 г.

² См. J. N. Brønsted, D. Kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter (7) 12, 241 (1915); Medd. k. Vet. Akad. Nobel Institut 5, № 25 (1919); Det Kgl. Danske Vidensk. Math.-fysisk. Medd. III, 9 (1920), или Lectures on Contemporary Developments in Chemistry, 1927, Columbia University Press, New-York.

³ Подробнее см. стр. 158.

⁴ G. N. Lewis, Proc. Americ. Acad. 37, 45 (1901); 43, 259, (1907); Z. phys. Chem. 61, 129 (1907).

составной части A , например, определенного сорта ионов, реального раствора. Пусть далее $\bar{\Phi}_A^0$ будет парциальным термодинамическим потенциалом той же составной части в некотором нормальном состоянии. Льюис определяет тогда активность a данной составной части при помощи следующего соотношения:

$$(95) \quad \bar{\Phi}_A - \bar{\Phi}_A^0 = RT \ln a.$$

Как видим, активность a является относительной величиной. Она обычно нормируется таким образом, чтобы в пределах малых концентраций она была равна самой концентрации γ или чтобы связанный с ней коэффициент активности f равнялся единице. Активность при нормальном состоянии ($\bar{\Phi}_A = \bar{\Phi}_A^0$) по определению равна единице. Выше мы уже выяснили,¹ что разность $\bar{\Phi}_A - \bar{\Phi}_A^0$ имеет значение работы. Во всех рассматриваемых нами практических случаях мы можем пренебрегать сжимаемостью электролита и потому изменение $\bar{\Phi}_A = \bar{\Phi}_A^0$ за время реакции приравнивать изменению свободной энергии моля данной составной части. Так, например, изменение свободной энергии в концентрационных цепях будет отвечать величине работы электродвижущей силы. Вообще все влияния, которые непосредственно связаны со свободной энергией, могут быть пригодными для определения активностей. Значения активностей могут быть таким образом получены в результате измерений понижений упругости пара, понижений точки замерзания или же измерений электродвижущих сил подходящих цепей. Льюис и его школа² определили этим путем значительное число активностей электролитов и их ионов. Мы займемся вскоре этими важными исследованиями. Сейчас же мы предположим им введение в термодинамику эмпирически полученного понятия активности.

§ 13. Термодинамический потенциал реальных растворов; введение понятия активности в термодинамику

Для построения теории реальных растворов электролитов целесообразно выяснить изменения, которые необходимо будет внести в законы идеальных растворов. Выше было выяснено,³ что у идеальных растворов термодинамический потенциал $\bar{\Phi}$ является однородной функцией первой степени от числа молей. Удобно принять, что величина W , которую при переходе к реальным растворам необходимо добавить к термодинамическому потенциалу идеальных растворов $\bar{\Phi}$ (ср. (37), стр. 37) может быть также выражена однородной функцией первой степени относительно $M_A^{(\sigma)}$, т. е.:

$$(96) \quad W = \sum_{\sigma} W^{(\sigma)} = \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} M_{\lambda}^{(\sigma)} \omega_{\lambda}^{(\sigma)},$$

¹ См. стр. 33.

² Льюис и Рандалл, Химическая термодинамика, Химгосиздат, Ленинград.

³ См. стр. 37.

Здесь $w_{\lambda}^{(\sigma)}$ является функцией от давления, температуры и концентрации. Из последнего уравнения следует, что

$$(97) \quad \frac{\partial W}{\partial M_{\lambda}^{(\sigma)}} = w_{\lambda}^{(\sigma)} + \sum_1^l k M_h^{(\sigma)} \frac{\partial w_h^{(\sigma)}}{\partial M_{\lambda}^{(\sigma)}}$$

Пользуясь (37) и (96) мы можем термодинамический потенциал Φ реально-го раствора выразить через:

$$(98) \quad \Phi = \sum_1^{\sigma} \sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)} (\varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)} + w_{\lambda}^{(\sigma)})$$

Отсюда следует, что изменение термодинамического потенциала $\delta\Phi$, которое произойдет с вариацией числа молей $\delta M_{\lambda}^{(\sigma)}$ при постоянном давлении и постоянной температуре, будет равно:¹

$$\delta\Phi = \sum_1^{\sigma} \sum_1^l \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \left(\varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)} + w_{\lambda}^{(\sigma)} + M_{\lambda} \sum_1^l k \frac{\partial w_h}{\partial M_h} \delta M_h \right)$$

или, пользуясь (97),

$$(99) \quad \delta\Phi = \sum_1^{\sigma} \sum_1^l \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \left(\varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)} + \frac{\partial W}{\partial M_{\lambda}^{(\sigma)}} \right)$$

мы можем упростить последнее выражение, введя

$$(100) \quad \frac{\partial W}{\partial M_{\lambda}^{(\sigma)}} = RT \ln f_{\lambda}^{(\sigma)*}$$

при этом получаем:

$$(101) \quad \delta\Phi = \sum_1^{\sigma} \sum_1^l \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \left[\varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \ln (f_{\lambda}^{(\sigma)*} \eta_{\lambda}^{(\sigma)}) \right]$$

Фактор $y \delta M_{\lambda}^{(\sigma)}$

$$(102) \quad \varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \ln (f_{\lambda}^{(\sigma)*} \eta_{\lambda}^{(\sigma)})$$

называют по Гиббсу² химическим потенциалом данной составной

¹ Очевидно, что в предшествующем выражении:

$$\sum_1^{\sigma} \sum_1^l M_{\lambda}^{(\sigma)} \sum_1^l k \frac{\partial w_{\lambda}^{(\sigma)}}{\partial M_h^{(\sigma)}} \delta M_h^{(\sigma)} = \sum_1^{\sigma} \sum_1^l \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \cdot \sum_1^l k M_h^{(\sigma)} \frac{\partial w_h^{(\sigma)}}{\partial W_{\lambda}^{(\sigma)}}$$

Прим. к перев.

² J. W. Gibbs, Transactions of the Connecticut Academy 3 (1875—1878); Scientific Papers, том 1, Longmans Co. 1906; The Collected Works, vol. 1, Longmans, Green and Co., N. Y. 1928; см. также Thermodynamische Studien, перев. W. Ostwald'a, Leipzig.

части λ в фазе σ . Для идеального раствора химический потенциал согласно (93) будет равен

$$(103) \quad \varphi_{\lambda}^{(\sigma)} = RT \ln \eta_{\lambda}^{(\sigma)}$$

Новое выражение (102) отличается от последнего тем, что вместо действительной концентрации $\eta_{\lambda}^{(\sigma)}$ в формуле стоит фиктивная $f_{\lambda}^{(\sigma)*} \eta_{\lambda}^{(\sigma)}$. Химический потенциал данной составной части λ в фазе σ реального раствора равняется, таким образом,

$$(104) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial M_{\lambda}^{(\sigma)}} = \varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \ln (f_{\lambda}^{(\sigma)*} \eta_{\lambda}^{(\sigma)})$$

Произведение $f_{\lambda}^{(\sigma)*} \eta_{\lambda}^{(\sigma)}$ называют активностью данной составной части λ в фазе σ и обозначают ее через $a_{\lambda}^{(\sigma)}$, а $f_{\lambda}^{(\sigma)*}$ называют соответственно рациональным коэффициентом активности.¹

Вводя в выражение (101) активности $a_{\lambda}^{(\sigma)}$, мы можем теперь выразить изменение термодинамического потенциала $\delta \Phi$ реального раствора через

$$(105) \quad \delta \Phi = \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} [\varphi_{\lambda}^{(\sigma)} + RT \ln a_{\lambda}^{(\sigma)}]$$

Чтобы лучше осознать связь с определением Льюиса (95), вспомним, что отнесенная к нормальному состоянию $a_{\lambda}^{(o)}$ равна единице. Следовательно изменение термодинамического потенциала при нормальном состоянии равняется

$$(106) \quad \delta \Phi^0 = \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \varphi_{\lambda}^{(\sigma)}$$

а изменение термодинамического потенциала $\delta \Phi$ реального раствора может быть представлено виде:

$$(107) \quad \delta \Phi = \delta \Phi^0 + RT \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \delta M_{\lambda}^{(\sigma)} \ln a_{\lambda}^{(\sigma)}$$

В результате соответствующего видоизменения получаем:

$$(108) \quad \delta \Phi - \delta \Phi^0 = RT \ln \left\{ \prod_{\sigma} \prod_{\lambda} (a_{\lambda}^{(\sigma)})^{\delta M_{\lambda}^{(\sigma)}} \right\}$$

Для случая равновесия следует, согласно (12), сделать подстановку

$$\delta \Phi = 0;$$

¹ О связи между рациональным и практическим коэффициентами активности см. стр. 76 и след.

а так как каждая реакция характеризуется определенным соотношением $\delta M_{\lambda}^{(\sigma)}$ (см. 41), то из (12), (106), (107) и (108) следует¹ равенство

$$(109) \quad \sum_1^{\infty} \sigma \sum_1^I \mu_{\lambda}^{(\sigma)} \ln a_{\lambda}^{(\sigma)} = - \sum_1^{\infty} \sigma \sum_1^I \frac{\mu_{\lambda}^{(\sigma)} \varphi_{\lambda}^{(\sigma)}}{RT} = \ln K_a(p, T)$$

и мы получаем обобщенное равенство Гильдберга-Вааге:

$$(110) \quad \prod_{\sigma=1}^{\infty} \prod_{\lambda=1}^I (a_{\lambda}^{(\sigma)})^{\mu_{\lambda}^{(\sigma)}} = K_a(p, T)$$

Выведем теперь закон действующих масс в обобщенном виде (110) для частного случая одной фазы несколько проще непосредственно из определения активности (95) данного Льюисом. Пусть при постоянном давлении и постоянной температуре взаимодействуют μ_1 молей вещества A_1 , μ_2 молей вещества A_2 и т. д., с образованием μ_1' молей вещества A_1' , μ_2' молей вещества A_2' и т. д.,² эта реакция будет выражаться уравнением

$$(111) \quad \mu_1 A_1 + \mu_2 A_2 + \dots = \mu_1' A_1' + \mu_2' A_2' + \dots$$

Из определения активности (95) следует, что

$$(112) \quad \begin{aligned} (\Phi - \Phi^0)_{A_1} &= \mu_1 RT \ln a_{A_1} \\ (\Phi - \Phi^0)_{A_2} &= \mu_2 RT \ln a_{A_2} \\ &\dots \dots \dots \\ (\Phi - \Phi^0)_{A_1'} &= \mu_1' RT \ln a_{A_1'} \\ (\Phi - \Phi^0)_{A_2'} &= \mu_2' RT \ln a_{A_2'} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Для вычисления изменения термодинамического потенциала при реакции (111) составим соотношение

$$(113) \quad (\Phi - \Phi^0)_{A_1'} + (\Phi - \Phi^0)_{A_2'} + \dots - (\Phi - \Phi^0)_{A_1} - (\Phi - \Phi^0)_{A_2} - \dots = \\ = -RT \ln \frac{a_{A_1'}^{\mu_1'} a_{A_2'}^{\mu_2'} \dots}{a_{A_1}^{\mu_1} a_{A_2}^{\mu_2} \dots}$$

полагая

$$(114) \quad \Phi_{A_1'} - \Phi_{A_1} + \Phi_{A_2'} - \Phi_{A_2} + \dots = \Delta \Phi$$

и

$$(115) \quad \Phi_{A_1'}^0 - \Phi_{A_1}^0 + \Phi_{A_2'}^0 - \Phi_{A_2}^0 + \dots = \Delta \Phi^0$$

¹ Индекс σ введен для отличия от (42).

² Это согласуется с обозначением на стр. 19.

мы видим, что $\Delta\Phi$ выражает общее изменение термодинамического потенциала в результате реакции, а $\Delta\Phi - \Delta\Phi^0$ изменение термодинамического потенциала относительно нормального состояния 0. При равновесии

$$\Delta\Phi = 0$$

и в согласии ¹ (108) получаем:

$$(116) \quad \Delta\Phi^0 = -RT \ln \frac{a_{A_1}^{n_1} a_{A_2}^{n_2} \dots}{a_{A_1}^{m_1} a_{A_2}^{m_2} \dots}$$

Здесь $\Delta\Phi^0$ зависит от давления и температуры. Мы получаем этим путем обобщенный закон действующих масс для случая одной фазы.

$$(117) \quad \frac{a_{A_1}^{n_1} a_{A_2}^{n_2} \dots}{a_{A_1}^{m_1} a_{A_2}^{m_2} \dots} = K_a(p, T)$$

Таким образом очевидно, что для определения коэффициентов активности может быть принципиально использовано каждое термодинамическое равновесие. Будем ли мы определять осмотическое давление, или понижение точки замерзания, или электродвижущие силы концентрационных цепей, мы всегда сможем получить активности. Прежде чем приступить к этим определениям, мы приведем еще некоторые теоретические дополнения, которые облегчают понимание этих исследований. С целью лучшего выяснения значения коэффициентов активностей мы перейдем непосредственно к приложениям только что выведенных термодинамических соотношений. При этом на практике необходимо различать процессы, при которых меняется число молей растворителя, от таких, при которых меняется число молей растворенного вещества. К первой категории относятся явления осмотического давления, понижения точки замерзания, повышения точки кипения и понижения упругости паров. Ко второй категории относятся связанные с законом действующих масс явления растворимости, влияния на растворимость, электродвижущей силы и т. п.

§ 14. Связь коэффициента активности с осмотическим давлением, понижением точки замерзания, повышением точки кипения и понижением упругости пара растворов сильных электролитов

Закон осмотического давления реальных растворов может быть легко получен путем обобщения сделанных нами прежде на стр. 39 выкладок. Такое обобщение достигается простой заменой концентраций активностями. Пусть растворитель опять образует первую фазу, обозначаемую нами с помощью верхнего штриха. Второй фазой, обозначаемой при помощи двух верхних штрихов, является раствор. Последний состоит из растворителя 0 и растворенного вещества 1. Обобщая указанным только что образом со-

¹ Мы ввели здесь конечные разности в начертании Льюнса $\Delta\Phi$ и $\Delta\Phi^0$, которые в рассматриваемом случае отвечают конечным значениям μ .

отношение (51) на стр. 40, мы получаем для осмотического давления P реального раствора выражение

$$(118) \quad \frac{Pv_0}{RT} = -\ln(\eta_0 f_0^*)$$

в котором f_0^* означает коэффициент активности растворителя и η_0 молярную долю последнего.¹ Для упрощения начертания два верхних штриха у η_0 и f_0^* опущены. Из (38) следует, что

$$\sum \eta_i = 1;$$

таким образом

$$\eta_0 = 1 - \sum' \eta_i$$

В результате подстановки в (118) получаем

$$(119) \quad \frac{Pv_0}{RT} = -RT \ln \left[\left(1 - \sum' \eta_i \right) f_0^* \right]$$

При достаточно малом значении концентрации $\sum' \eta_i$ растворенного вещества относительно единицы, мы можем (119) разложить в ряд и получить

$$(120) \quad P = RT \left(\frac{1}{v_0} \sum' \eta_i - \frac{1}{v_0} \ln f_0^* \right)$$

Выше мы нашли для осмотического давления идеально разбавленных растворов выражение²

$$(121) \quad \bar{P} = \frac{RT}{v_0} \sum' \eta_i$$

Теперь эта формула получает свое новое обоснование. В самом деле, у идеально разбавленного раствора $f_0^* = 1$, т. е. $\ln f_0^* = 0$, и формула (120) принимает вид (121).

Осмотическое давление реального раствора, как видим, отличается от осмотического давления идеально разбавленного раствора дополнительным членом $-\frac{RT}{v_0} \ln f_0^*$. Если коэффициент активности f_0^* больше единицы, то осмотическое давление будет меньше идеального осмотического давления; обратное наблюдается при коэффициенте активности меньше единицы. Вводя осмотический коэффициент g , получим согласно (84), (120) и (121)

$$(122) \quad 1 - g = \frac{\ln f_0^*}{\sum' \eta_i}$$

¹ Уравнение (118) для осмотического давления реальных растворов легко может быть выведено из формулы (38) термодинамического потенциала, принимая в соответствие условие равновесия (12). Подробнее см. напр. в сводном реферате E. Hückel, *Ergeb. d. exakten Naturwissenschaften* 3, 199 (1924).

² См. стр. 40, формула (54').

или

$$(122') \quad g = 1 - \frac{\ln f_0^*}{\sum \eta_i}$$

Осмотический коэффициент может быть выражен посредством коэффициента активности растворителя f_0^* . Являясь более общим понятием, коэффициент активности мог бы служить отправной точкой для вывода осмотического коэффициента при помощи (122'). Однако, для понимания и для практического употребления осмотический коэффициент бывает очень часто удобнее.

Аналогичным образом могут быть выведены для реальных растворов значения понижения точки замерзания $(\Delta T)_g$, повышения точки кипения $(\Delta T)_s$ и понижения упругости паров Δp . Пользуясь коэффициентами активности f_0^* растворителя и соответствующими величинами для идеально разбавленного раствора $(\Delta T)_g$, $(\Delta T)_s$ и Δp , получаем формулы

$$(123) \quad \frac{(\Delta T)_g - (\Delta T)_g}{(\Delta T)_g} = \frac{(\Delta T)_s - (\Delta T)_s}{(\Delta T)_s} = 1 - g = \frac{\ln f_0^*}{\sum \eta_i}$$

и

$$(124) \quad \frac{\Delta p - \Delta p}{\Delta p} = 1 - g = \frac{\ln f_0^*}{\sum \eta_i}$$

Между активностью растворенного вещества и активностью растворителя существует определенная взаимная связь. К выяснению этой связи мы теперь и перейдем.

§ 15. Связь между коэффициентами активности растворителя и растворенного компонента (уравнение Гиббса)

Обратимся опять к равенству (96), определяющему часть термодинамического потенциала W . Эта величина должна быть прибавлена к значению термодинамического потенциала идеального раствора для того, чтобы получить термодинамический потенциал реального раствора. Так как мы будем иметь дело с одной фазой, то опустим верхний индекс σ ; тем самым суммирование будет распространено только по одному параметру. Мы получаем:

$$(125) \quad W = \sum M_i \omega_i$$

в согласии с (100)

$$(126) \quad \frac{\partial W}{\partial M_i} = RT \ln f_i^*$$

Отсюда непосредственно следует, что:

$$(127) \quad \frac{\partial \ln f_2^*}{\partial M_1} = - \frac{\partial \ln f_1^*}{\partial M_2}$$

Подставляя $\lambda=0$ и относя тем самым равенство (127) к коэффициенту активности f_0^* растворителя, мы получаем

$$(128) \quad \frac{\partial \ln f_0^*}{\partial M_v} = \frac{\partial \ln f_v^*}{\partial M_0}$$

Это выражение дает нам искомую связь между коэффициентом активности растворителя и коэффициентом активности растворенного компонента v .¹ Интересно отметить, что только что установленные соотношения находятся в тесной связи с выведенным Гиббсом² уравнением.

Связь с обобщенным уравнением Гиббса

Из равенства (125) в согласии с (97) следует

$$(129) \quad W = \sum M_\lambda \frac{\partial W}{\partial M_\lambda} = \sum M_\lambda \omega_\lambda$$

Действительно, общее изменение W при постоянном давлении и постоянной температуре равно согласно (125)

$$dW = \sum M_\lambda d\omega_\lambda + \sum \omega_\lambda dM_\lambda$$

В то же время

$$W = W(M_1 \dots M_i),$$

и следовательно,

$$dW = \sum \frac{\partial W}{\partial M_\lambda} dM_\lambda = \sum \omega_\lambda dM_\lambda$$

Отсюда следует (129) и далее:

$$\sum M_\lambda d\omega_\lambda = 0$$

или

$$(130) \quad \sum M_\lambda d \ln f_\lambda^* = 0$$

Это выражение (130) отвечает искомому обобщенному уравнению Гиббса-Дюгема-Маргулеса. В результате введения активности $a_\lambda = f_\lambda^* \nu_{i\lambda}$, это выражение преобразовывается в

$$(130') \quad \sum M_\lambda d \ln a_\lambda = 0;$$

ибо

$$\sum M_\lambda d \ln \nu_{i\lambda} = 0$$

¹ Уравнения (128) также как (130) мы коснемся впоследствии еще раз. Ср. 87 и след.

² См. цит. соч., стр. 66 этой монографии.

В самом деле

$$\sum \eta_k d \ln \eta_k = \frac{1}{M_1 + \dots + M_n} \sum M_k d \ln \eta_k = \sum d \eta_k = 0$$

вследствие равенства

$$\sum \eta_k = 1$$

§ 16. Активности и электродвижущие силы обратимых гальванических цепей

Выше мы уже рассматривали максимально-полезную работу, получаемую при обратимом процессе. Теперь получим значение ее для гальванического элемента. В этом случае $-\Delta\Phi$ будет равно просто максимальной электрической работе, производимой элементом.

Введем число Фарадея, отвечающее одному эквиваленту.

$$F = 96494 \text{ кулона,}$$

затем z_0 — число таких эквивалентов, прошедших через элемент, и E — электродвижущую силу гальванического элемента. При обратимом протекании реакции в элементе мы получаем в соответствии с (19)

$$(131) \quad \Delta\Phi = -z_0 FE$$

Обозначая электродвижущую силу элемента в нормальном состоянии через E^0 и пользуясь соотношениями (113), (114), (115) и (131), мы получаем общий закон, связывающий электродвижущую силу с активностями² следующим образом:

$$(132) \quad E = E^0 - \frac{RT}{z_0 F} \ln \frac{a_{A_1}^{\nu_1} \dots}{a_{A_1}^{\nu_1} \dots}$$

Это выражение имеет обширное применение. Так, например, оно может быть приложено к гальваническому элементу, электродвижущая сила которого зависит только от рода и от состояния электродов. Ричардс и Даниэльс³ исследовали подобный элемент, содержавший электроды из амальгамы таллия, отличающиеся между собой лишь составом. Им удавалось пока-

¹ Ср. стр. 33 и 68.

² Следует отметить, что активности в растворе отнесены к гидратированным ионам, а в электроде к негидратированным ионам. Между гидратированными и негидратированными ионами имеется равновесие, подчиняющееся обобщенному закону действующих масс (117). Отсюда ясно, что активности растворителя войдет также в рассматриваемое выражение. (Подробнее см. у N. Bjerrum, Z. anorg. Chem. 109, 275, (1920); Z. phys. Chem. 104, 406 (1923) и E. Hückel Physik. Z. 26, 99, 100 (1925).)

³ T. W. Richards and E. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 41, 1732 (1919); см. также Lewis и Randall, там же 43, 233 (1921). Дальнейшие приложения (132) к сильным электролитам мы рассмотрим позднее. Еще ранее Бьеррум отметил расхождение экспериментальных данных с уравнением Нернста. См. Z. Elektrochemie 17, 302 (1911).

зять, что обычное уравнение Нернста, отвечающее (132), после замены активностей простыми концентрациями, не согласуется с экспериментальными данными. Наблюдаемые же отступления от классической теории находили объяснение в результате введения активностей.

§ 17. Активности и коэффициенты активности сильных электролитов¹

Отправной точкой нам послужит обобщенный закон действующих масс (117), который мы применим сначала к простым бинарным электролитам. Обозначим активность недиссоциированной части растворенного электролита через a_2 . Активность катиона пусть будет a_+ и аниона a_- . Тогда обобщенный закон действующих масс гласит:

$$(133) \quad \frac{a_+ a_-}{a_2} = K_a$$

где величина K_a постоянна при данном давлении и данной температуре. Практически K_a зависит только от температуры. При бесконечном разбавлении активности каждого иона тождественны молярному содержанию этого иона в растворе. Принимая далее постулированную еще Льюисом полную диссоциацию, мы получаем в этом случае также равенство активности иона молярному содержанию бинарного электролита в растворе. Понятие „молярное содержание“, или молярность, введенное в исследованиях Льюиса и его школы, означает число растворенных молей в 1000 г воды. Молярность обозначается нами далее через m . Нам недостает надежного представления о величине концентрации недиссоциированной соли. Только что сказанное относится в особенности к сильным электролитам. Мы выбираем поэтому нормальное состояние и при том таким образом, чтобы K_a в уравнении (133) было равно единице. Это допустимо, так как активности могут быть определены только до постоянного, от концентрации не зависящего, фактора. Этот нормирующий фактор мы можем всегда отнести к независимой от концентрации части химического потенциала² (102) ϵ_2 . Другими словами, мы определяем активность a_2 бинарного электролита через произведение активностей обоих его ионов

$$(134) \quad a_+ a_- = a_2$$

Полагая молярное содержание катионов равным молярному содержанию анионов, получаем равенство

$$(135) \quad a_+ = a_- = \sqrt{a_2} = a_2^{1/2}$$

¹ Подробнее см. в Химической термодинамике Льюиса и Рандалла (Химтеорет. Ленинград. 1935), а также исчерпывающее изложение у Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, 562 и сл., 1930.

² Ср. стр. 76 и след.

Если же пользоваться средним геометрическим значением обеих активностей ионов ¹

$$(136) \quad a_{\pm} = \sqrt{a_{+} a_{-}}$$

то в согласии с (134) получим и для концентрированных растворов сходное выражение:

$$(137) \quad a_{\pm} = a_2^{1/2}$$

Отношение средней активности $a_{\pm}$ к молярному содержанию электролита m в растворе мы назовем коэффициентом активности f' .

Таким образом ²

$$(138) \quad \frac{a_{\pm}}{m} = f'$$

Если рассматриваемый нами простой электролит содержит также более высоковалентные ионы, как это имеет, например, место у LaCl_3 или K_2SO_4 , то соотношения, полученные аналогично (137) и (138), становятся более сложными. При распаде молекулы на ν ионов, а именно на ν положительных и на ν отрицательных, мы будем иметь равновесие согласно (117) при

$$(139) \quad a_{+}^{\nu} a_{-}^{\nu} = a_2$$

а среднее значение обеих активностей ионов будет равно

$$(140) \quad a_{\pm} = a_2^{1/\nu}$$

Определим теперь коэффициент активности f' , бери в качестве примера очень разбавленный раствор LaCl_3 ; мы получаем:

$$a_{+} = m; \quad a_{-} = 3m$$

$$a_{\pm} = [m \times (3m)^3]^{1/4} = 3^{3/4} m$$

В этом случае коэффициент активности определяется соотношением

$$f' = \frac{a_{\pm}}{m} = 3^{3/4}$$

и при бесконечном разбавлении равен единице. В общем случае коэффициент активности определяется уравнением

$$(141) \quad f' = \frac{a_{\pm}}{m} = \left(\frac{a_{+}^{\nu} a_{-}^{\nu}}{m^{\nu}} \right)^{1/\nu}$$

¹ Введение коэффициентов активностей отдельных ионов удобно, однако само по себе не нужно, так как они никогда не могут быть определены экспериментально. Причина этого заключается в том, что отдельный сорт ионов в единственном числе никогда не может реагировать вследствие электронейтральности каждой фазы: не ионы, а молекулы являются независимыми составными частями. Если бы удалось измерить потенциал электрода в отдельности, то можно было бы определить коэффициент активности отдельных ионов (Литературу см. стр. 97).

² Мы отмечаем коэффициент активности f' штрихом, потому что концентрация выражена в молярностях m . Подробнее см. стр. 76 и след.

Последнее определение нам станет более понятным, если мы введем коэффициенты активности для различных ионов:

$$(142) \quad f_{+} = \frac{a_{+}}{m_{+}}; \quad f_{-} = \frac{a_{-}}{m_{-}}$$

Здесь m_{+} обозначает стехиометрическое молярное содержание положительных ионов и соответственно m_{-} содержание отрицательных ионов. Введя для ионов среднюю их молярность в соответствии со средней активностью (140), мы получаем:

$$(143) \quad m_{\pm} = (m_{+}^{v_{+}} m_{-}^{v_{-}})^{1/v}$$

Так как, с другой стороны:

$$(144) \quad \begin{aligned} m_{+} &= v_{+} m \\ m_{-} &= v_{-} m \end{aligned}$$

то средняя молярность может быть выражена в виде

$$(145) \quad m_{\pm} = m \left(\frac{v_{+}}{v_{+} + v_{-}} \frac{v_{-}}{v_{+} + v_{-}} \right)^{1/v}$$

Теперь мы можем в согласии со (141) для среднего коэффициента активности написать равенство:

$$(146) \quad f_{\pm} = f' \cdot \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = (f_{+}^{v_{+}} f_{-}^{v_{-}})^{1/v}$$

Последнее соотношение преобразовывается в следующую, более наглядную форму

$$(146') \quad v \ln f' = v_{+} \ln f_{+} + v_{-} \ln f_{-}$$

Теперь будет целесообразно перейти к выяснению различных применяемых на опыте коэффициентов активностей и их взаимной связи.

§ 18. Рациональные и практические коэффициенты активности

Прежде чем начинать изложение экспериментально найденных законов, которым подчиняются коэффициенты активности растворов электролитов, мы сопоставим сначала между собою употребляемые на практике коэффициенты и термодинамические коэффициенты активности. Мы встречали выше¹ в термодинамических законах в их первоначальной форме молярные доли η_i . Затем мы ввели коэффициенты активности f_i^* . Последние являются по определению теми факторами, на которые необходимо помножить концентрации η_i , встречающиеся в выражениях законов идеально разбавленных растворов, чтобы сделать эти выражения применимыми для реальных растворов. Эти коэффициенты активности f_i^* называют рациональными коэффициентами активности. На практике употребляют большую часть коэффи-

¹ См. стр. 36 и сл.

циенты активности, отличные от рациональных, и называют их практическими коэффициентами активности. Применение практических коэффициентов вызвано тем обстоятельством, что концентрации выражаются большей частью не через термодинамические рациональные молярные доли η_i , а через моли на литр раствора γ_i или моли на 1000 г растворителя m_i .¹ Вследствие пересчета γ_i или m_i на η_i практические коэффициенты отличаются от рациональных коэффициентов активности. Мы выведем теперь соотношения,² которые существуют между различно выраженными концентрациями. Обозначим объем раствора в см^3 через V и плотность его через d . Далее пусть в растворе будут присутствовать различные сорта частиц, а именно сорта $0 \dots i \dots s$. Соответствующими числами присутствующих в растворе частиц этих сортов будут

$$N_0 \dots N_1 \dots N_i \dots N_s$$

Обозначая число Авогадро ($= 6,06 \times 10^{23}$ частиц в одном моле) через N , мы получаем следующие значения содержащихся в растворе молей для сортов частиц $0 \dots i \dots s$:

$$\frac{N_0}{N} \dots \frac{N_i}{N} \dots \frac{N_s}{N}$$

Будем, наконец, молекулярные веса соответствующих частиц выражать через

$$G_0 \dots G_1 \dots G_s$$

Молярные доли определяются согласно (38) следующим выражением:

$$(147) \quad \eta_i = \frac{N_i}{N_0 + \sum_1^s N_i} = \frac{\frac{N_i}{N}}{\frac{N_0}{N} + \sum_{i=1}^s \frac{N_i}{N}} \quad (i = 0 \dots s)$$

Молярные концентрации γ_i , выраженные в молях на литр раствора, определяются равенством

$$(148) \quad \gamma_i = \frac{N_i}{NV} \cdot 1000$$

Употребляемые Льюисом и его школой концентрации m_i в молях на 1000 г растворителя связаны соотношением

$$(149) \quad m_i = \frac{N_i}{N_0 G_0} 1000 = \frac{\frac{N_i}{N}}{\frac{N_0}{N} G_0} 1000$$

¹ Обозначаемые в тексте через γ_i и m_i .

² В связи с этим см. A. Macfarlane and O. Gatty, Phil. Mag. 13, 283, 291 (1932).

При этом плотность раствора d равна

$$(150) \quad d = \frac{\frac{N_0 G_0}{N} + \sum_{i=1}^s \frac{N_i G_i}{N}}{V}$$

Из приведенных четырех равенств непосредственно вытекают следующие соотношения между различно выраженными концентрациями:

$$(151) \quad \gamma_i = \frac{m_i d}{1 + \sum_{i=1}^s \frac{G_i m_i}{1000}}$$

$$(152) \quad m_i = \frac{\lambda_i}{d - \sum_{i=1}^s \frac{G_i \gamma_i}{1000}}$$

$$(153) \quad \eta_i = \frac{G_0 \gamma_i}{1000} \frac{1}{d - \sum_{i=1}^s (G_i - G_0) \frac{\gamma_i}{1000}}$$

$$(153') \quad \eta_i = \frac{G_0 m_i}{1000} \frac{1}{1 + G_0 \sum_{i=1}^s \frac{m_i}{1000}}$$

Эти соотношения выполняются во всех случаях. У достаточно разбавленных растворов эти три различно выраженные концентрации будут между собою просто пропорциональны:

$$(154) \quad \eta_i = \frac{\gamma_i}{1000} \frac{G_0}{d_0} = \frac{m_i G_0}{1000}$$

Здесь $\frac{G_0}{d_0}$ является молярным объемом v_0 растворителя. Для воды с плотностью $d_0 = 1$ будем иметь равенство $v_0 = G_0$. Поэтому при достаточно малых концентрациях в этом случае γ_i и m_i будут тождественны. Вполне понятно, что активности должны быть независимы от выбора исчисления концентраций, т. е.

$$(155) \quad \eta_i f_i^* = \gamma_i f_i = m_i f_i'$$

Отсюда следует взаимная связь между практическими и рациональными коэффициентами активности.

$$(156) \quad f_i = \frac{f_i^* G_0}{100} \frac{1}{d - \sum_{i=1}^s (G_i - G_0) \frac{\gamma_i}{1000}}$$

$$(157) \quad f_i' = \frac{f_i^* G_0}{1000} \frac{1}{1 + G_0 \sum_{i=1}^s \frac{m_i}{1000}}$$

Как мы уже отмечали коэффициенты активности определяются до постоянного, от концентрации независимого фактора.¹ Действительно, мы можем логарифм такого постоянного фактора ввести в соответствующее выражение φ_i (98). Мы нормируем f_i и f'_i далее так, чтобы они в пределах исчезающе-малого значения концентраций равнялись численно f_i^* . Выше мы уже видели (154), что при достаточном разбавлении, величины концентраций, выраженных в упомянутых трех различных единицах, будут друг другу пропорциональны. Нормируем теперь практические коэффициенты f_i и f'_i так, чтобы при очень малых концентрациях имело место равенство

$$f_i^* = f_i = f'_i$$

Из уравнений (154) и (155) следует

$$(158) \quad f_i^* \frac{\gamma_i G_0}{1000 d_0} = f_i \gamma_i = f'_i \gamma_i$$

Очевидно, что желаемое равенство всех трех коэффициентов будет иметь место, если мы при вычислении практических коэффициентов активности будем умножать f_i^* на $\frac{1000 d_0}{G_0}$. В общем случае выражения нормированных таким образом коэффициентов f_i и f'_i принимают следующий вид:

$$(159) \quad f_i, f'_i = \frac{1}{\frac{d}{d_0} - \frac{1}{d_0} \sum_{i=1}^r (G_i - G_0) \frac{\gamma_i}{1000}}$$

и, соответственно,

$$(160) \quad f_i^* = f_i^* \frac{1}{1 + G_0 \sum_{i=1}^r \frac{m_i}{1000}}$$

В самом деле, теперь при очень малых концентрациях коэффициенты f_i , f'_i и f_i^* становятся тождественными. Итак, в области малых концентраций коэффициенты активности, относящиеся к концентрациям γ_i или m_i , могут быть получены согласно (158) путем умножения рационального коэффициента активности на постоянный фактор. Напоминая еще раз, что коэффициенты активности определяются до постоянного фактора, мы имеем возможность при достаточно малых концентрациях считать практические коэффициенты активности и рациональные коэффициенты равными между собой.²

¹ Ср. стр. 74.

² Е. Нйске¹ подводит целый ряд численных примеров [см. Physik. Z. 26, 93 (1925)]. Из расчетов следует, что для 1—1 электролитных электродитов при концентрациях порядка $\gamma = 0.1$ различие между f_i и f_i^* не превышает 1/2%, а при концентрациях $\gamma = 1$ расхождение около 1,7%.

§ 19. Экспериментальные методы определения активностей сильных электролитов

Рассмотрим теперь кратко экспериментальное определение активностей растворов электролитов. Систематическая разработка этих определений производится с 1907 года Льюисом¹ и его сотрудниками. Каждое термодинамическое явление дает нам возможность определять активности. В последующем изложении будут кратко разобраны наиболее часто употребляемые методы определения активностей. Среди них наиболее точными являются методы определения активностей с помощью измерения электродвижущих сил и понижения точки замерзания, а также исследование влияния на растворимость.

А. Определение активностей по данным упругости пара электролитов

Из определения термодинамического потенциала следует (15)

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V$$

Здесь p означает давление и V — объем. Если мы имеем дело изотермическим процессом, то из приведенного равенства следует

$$(161) \quad \int d\Phi = \int V dp$$

Приложим это уравнение к веществу, находящемуся в двух различных состояниях при одинаковой температуре и при различных давлениях. Положим давление и объем в первом состоянии равными p_A и V_A , а во втором состоянии эти величины соответственно равными p_B и V_B . Тогда из (161) следует разность термодинамических потенциалов этих двух состояний

$$(161') \quad \Phi_B - \Phi_A = \int_A^B V dp$$

Отнесем теперь это уравнение к паре, который мы будем рассматривать как совершенный газ. Относя это выражение к одному молю электролита и отождествляя объем V с молекулярным объемом v , а также пользуясь равенством $v dp = \frac{RT dp}{p}$, получаем:

$$(162) \quad \int_A^B v dp = RT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

¹ Подробнее см. Химическую термодинамику Льюиса и Рандалла, loc. cit., далее статью H. S. Harned'a в книге H. S. Taylor, цит. соч. 2 изд., том 1, стр. 731 и след. (1931). См. также Randall, Trans. Farad. Soc., 23, 502 (1927). Многочисленную литературу можно найти у K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chem., 1 и 2 изд., т. III, стр. 521 и след., 708 и след. (1930).

Сравнивая последнее выражение с (95), мы замечаем, что активность в рассматриваемом случае идентична давлению пара. Если мы имеем дело с достаточно летучим электролитом, то величина упругости его пара может служить для определения активности. Приведем здесь в качестве примеров произведенные Бейтсом и Киришманом¹ измерения парциальных давлений галогеноводородов HCl, HBr и HI при 25° С. Активность a_2 недиссоциированного галогеноводорода пропорциональна упругости пара. Согласно (137) средний коэффициент активности ионов галогеноводорода равен

$$\frac{a_{\pm}}{m} = \frac{a_2}{m}^{1/2}$$

т. е. $\frac{p^{1/2}}{m}$ будет согласно (138) пропорционально f' :

$$(163) \quad \frac{p^{1/2}}{m} = k' f'$$

Мы не имеем, однако, возможности измерить величину $\frac{p^{1/2}}{m}$ для очень разбавленных растворов. Иначе мы могли бы этим путем определить константу k' , пользуясь предельным значением упругости при бесконечном разбавлении; коэффициент активности равнялся бы при этом единице. Вычисление такой константы удастся сделать с помощью других методов, например, определения точки замерзания.²

В. Определение активностей по данным упругости пара растворителя

Активность a_2 растворенного вещества может быть определена также из активности растворителя a_0 . Для этого мы вернемся к выведенному нами прежде уравнению (130'), которое применительно к рассматриваемому случаю можно написать в виде:

$$(164) \quad \int^* d \ln a_2 \dots = \int^* \frac{v_1}{v_2} d \ln a_0$$

Это уравнение позволяет вычислить активность a_2 растворенного вещества из активности a_0 растворителя. Так, например, измерение упругости p_0 паров воды над подходящим раствором электролита даст нам возможность определить a_2 . Обозначим упругость пара чистой воды через p_0^0 , тогда активность растворителя выразится согласно (95) и (162) через

$$(165) \quad a_0 = \frac{p_0}{p_0^0}$$

Если известна молярная доля η_2 электролита и соотношение $\frac{p_0}{p_0^0}$, то (164) позволяет путем вычисления квадратур определить значение разностей

¹ S. J. Bates and H. D. Kirschman, J. Am. Chem. Soc. 41, 1991 (1919).

² Ср. стр. 87 и след. настоящей монографии.

и $\ln a_2$. При помощи (165) вычисляются отношения коэффициентов активности. Рандалл и Уайт¹ определили этим путем коэффициент активности KCl; они пользовались экспериментальными данными Ловеласа, Фразера и Сизе.² Гроллманн и Фразер³ определяли коэффициенты активности растворенных веществ, пользуясь, например, произведенными Бренстедом измерениями упругости паров воды над растворами серной кислоты.⁴ Скачард⁵ подобным образом определял коэффициенты активности LiCl по измерениям Ловеласа, Балке и Фразера.⁶

Рассмотренные нами методы определения коэффициентов активности становятся очень неточными в случае применения их к разбавленным растворам. Между тем разбавленные растворы особенно интересны с теоретической точки зрения. Несравненно более точными являются методы определения коэффициентов активности из электродвижущих сил и по данным точки замерзания.

С. Определение активности из электродвижущих сил⁷

В § 16 было выведено основное уравнение для электродвижущей силы обратимого гальванического элемента. При этом предполагалось, что реакция протекает при прохождении z_e эквивалентов электричества. Мы воспользуемся теперь уравнением (131) для определений активностей электролитов. Для примера представим себе, что электрод из ртути и твердой хлористой закисной ртути HgCl вместе с водородным электродом под парциальным атмосферным давлением опущены в раствор соляной кислоты определенной концентрации. При определенной температуре и постоянном парциальном давлении водорода электродвижущая сила E будет зависеть только от молярного содержания m кислоты. При прохождении одного эквивалента электричества $z_e = 1$ свободная энергия изменится на $\Delta\Phi$ согласно (131)

$$\Delta\Phi = -FE$$

Воспользуемся теперь двумя такими элементами с различным молярным содержанием HCl. Такая система, включающая в себе два раствора с различной концентрацией электролитов, называется концентрационным

¹ M. Randall a. A. M. White, J. Am. Chem. Soc. 48, 2514 (1926).

² B. F. Lovelace, J. C. W. Frazer, V. B. Sease, J. Am. Chem. Soc. 43, 102 (1921).

³ A. Grollmann a. J. C. W. Frazer, там же 47, 712 (1925).

⁴ J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. 68, 693 (1910).

⁵ G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc. 47, 648 (1925).

⁶ B. F. Lovelace, W. H. Balke a. J. C. W. Frazer, там же 45, 2930 (1923); см. также Herbig, Chem. Soc. 550 (1932).

⁷ Подробнее см. в Химической термодинамике Льюис и Рандалл, так же как статью H. S. Harned, The Electrochemistry of solutions в книге H. S. Taylor'a, loc. cit., том 1, стр. 731 и след. (есть русский перевод). Многочисленную литературу см. в Lehrb. d. phys. Chem. K. Jeffinek, т. III, 699 и след. (1930) и у R. Krellmann и R. Müller, Elektromotorische Kräfte в Ostwald-Walden-Drucker, Handb. d. allg. Chemie, т. 8, Leipzig (1930).

элементом без жидкой связи.¹ В последнем, между прочим, две жидкости с различной концентрацией никогда не соприкасаются между собой непосредственно. Допустим, что молярное содержание HCl в первой ячейке равно m , а во второй m' . Изменение термодинамического потенциала² при переносе одного моля кислоты из фазы с концентрацией m' в фазу с концентрацией m будет равно согласно уравнению (132)

$$(166) \quad \Delta\Phi = \bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_2' = -RT \ln \frac{a_2}{a_2'} = -F(E - E')$$

Если в одном из растворов концентрации будет отвечать нормальному состоянию, то мы будем иметь следующие равенства:

$$(167) \quad \bar{\Phi}_2' = \bar{\Phi}_2^0, \quad E' = E^0, \quad a_2' = 1$$

Отсюда следует, что при некоторой другой концентрации парциальная молярная свободная энергия кислоты $\bar{\Phi}_2$ будет согласно (166) выражаться уравнением:

$$(168) \quad \bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_2^0 = RT \ln a_2 = -F(E - E^0)$$

Если известна из (137) средняя полная активность $a_{\pm} = \sqrt{a_2}$, то получим

$$(169) \quad 2RT \ln a_{\pm} = -F(E - E^0)$$

Измеряя электродвижущую силу таких концентрационных элементов в зависимости от молярного содержания m , мы можем непосредственно из (169) определить активность a_2 или $a_{\pm}$. При извлечении необходимо обратить особое внимание на экстраполирование до бесконечного разбавления; последнему отвечает электродвижущая сила E^0 .³ Таким образом точно известными величинами являются относительные значения, а не абсолютные значения a . Концентрационные цепи исследовались очень чисто, преимущественно при 25° C. Толман и Фериксон⁴ впервые произвели такие определения для соляной кислоты.

Эллис⁵ и Лингарт⁶ вскоре значительно расширили область концентраций. Затем ртуть и катоды были заменены серебром и хлористым се-

¹ Мы не включаем в последующем изложении диффузионный потенциал, появляющийся при соприкосновении жидкостей, из-за отсутствия удовлетворительной теории этого явления. Подробнее см. у В. Taylor, Journ. of Phys. Chem. 31, 1478 (1927), и в то только что упомянутой статье Harned'a, стр. 813 и след.

² В соответствии с обозначением Ньютона жирная черта над Φ_2 означает отнесение термодинамического потенциала к одному молю.

³ В этом заключается известная трудность метода; ср. таблицы 12 и 13. Более точные данные получаются методами определения точек замерзания и, в особенности, исследованием влияния на растворимость; см. стр. 87 и след. и стр. 95 и след., так же как стр. 130 и след.

⁴ R. C. Tolman and A. L. Ferguson, J. Am. Chem. Soc. 34, 232 (1912).

⁵ J. H. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 38, 737 (1916).

⁶ G. A. Linhart, J. Am. Chem. Soc. 39, 2601, (1917).

ребром. Нойес совместно с Эллисом ¹ и с исключительной точностью Лингарт ² исследовали разбавленные растворы соляной кислоты и достигли в этой области очень высокой степени точности. Результаты их исследований приведены нами здесь на рис. 5. Пользуясь десятичными логарифмами, мы перепишем уравнение (169) в виде:

$$(170) \quad 0,1183 \log^{10} a_{\pm} = E^0 - E$$

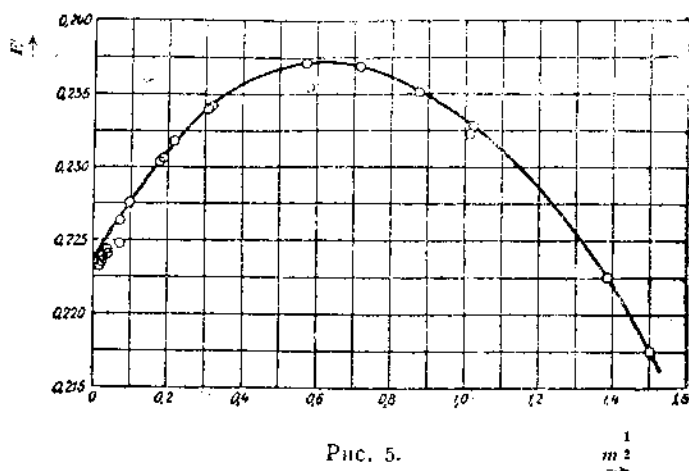


Рис. 5.

Вычитая из этого уравнения $0,1183 \log^{10} m$ и вводя коэффициент активности

$$\frac{a_{\pm}}{m} = f'$$

мы получим

$$(171) \quad 0,1183 \log^{10} \frac{a_{\pm}}{m} = 0,1183 \log^{10} f' = E^0 - (E + 0,1183 \log^{10} m)$$

При бесконечном разбавлении

$$0,1183 \log^{10} \frac{a_{\pm}}{m} = 0$$

Полагая

$$(172) \quad E + 0,1183 \log^{10} m = E',$$

приводим E' , как функцию $\sqrt{m}$. Согласно данным Лингарта предельное значение этой величины при бесконечном разбавлении равно 0,2234 вольта.

Нонгелль ³ получил для этой величины значение 0,2228 вольт; Скачард ⁴ нашел позднее 0,2226 вольт. Несколько точнее, повиному, будет

¹ A. A. Noyes and J. H. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 39, 2532 (1917).

² G. A. Linhart, J. Am. Chem. Soc. 41, 1175 (1919).

³ G. Nonhebel, Phil. Mag. (7) 2, 1085 (1926).

⁴ G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc. 47, 641 (1925).

значение 0,2221, полученное Рэндаллом и Юнгом.¹ Значение величины — $0,1183 \log^{10} f'$ мы получим, если из значения координат (171), отвечающего данной произвольной концентрации, вычтем число 0,2221. На рис. 5 на абсциссе отложены $\sqrt{m}$, потому что при малых концентрациях значения ординат пропорциональны этому корню $\sqrt{m}$. Весьма важно, что современной теории электролитов Дебая удалось количественно подсчитать эту линейную зависимость в согласии с экспериментальными данными.²

На рис. 5 приведены также данные, полученные для элемента с хлористым серебром. Ординаты кривой, отвечающей каломелевому электроду, выше чем для хлористого серебра на постоянную величину вследствие различия значений E^0 . Активности и коэффициенты активностей получаются для хлористого

ТАБЛИЦА 10

Активность ³ водных растворов HCl при 25° C

m	(f)	f'	$(a_{\pm})$	$(a_{\pm})$	$(\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_2^0)$
0,0005	0,991	0,985	0,000496	0,000 000 246	— 9022
0,001	0,984	0,959	0,000984	0,000 000 909	— 8204
0,002	0,971	0,946	0,001942	0,000 003 77	— 7403
0,005	0,947	0,923	0,00474	0,000 022 8	— 6336
0,01	0,924	0,901	0,00924	0,000 085 5	— 5552
0,02	0,894	0,872	0,01788	0,000319	— 4772
0,05	0,860	0,839	0,0430	0,00185	— 3732
0,1	0,814	0,794	0,0814	0,00664	— 2977
0,2	0,783	0,763	0,1566	0,0246	— 2197
0,3	0,768	0,749	0,2304	0,0530	— 1742
0,4	0,763	0,744	0,305	0,0929	— 1409
0,5	0,762	0,743	0,381	0,145	— 1144
0,6	0,770	0,751	0,462	0,213	— 917
0,75	0,788	0,768	0,591	0,348	— 625
1	0,823	0,802	0,823	0,676	— 232
2	1,023	0,997	2,064	4,17	846

¹ M. Randall a. L. E. Young, J. Am. Chem. Soc. 50, 989 (1928).² См. стр. 150 и след.³ Методом электродвижущих сил были также исследованы коэффициенты активности хлористого водорода в неводных растворах; см. Ph. S. Danner, J. Am. Chem. Soc., 44 2832 (1922) (этиловый спирт); H. S. Harned a. M. H. Fleyscher, там же, 47, 82 (1925); G. Scatchard, там же 47, 2098 (1925) (смеси воды и спирта); Nonhebel a. Hartley, Phil. Mag. (6) 50, 298, 729 (1925) (метилловый спирт) и W. W. Lucasse, Z. phys. Chem., 121, 254 (1926) (метилловый и этиловый спирты, смеси глицерина с водой); J. H. Wolfenden, C. P. Wright, N. L. Ross Kane, P. S. Buckley, Trans. Proc. Far. Soc. 23, 491 (1927) (метилловый спирт) и J. W. Woolcock, H. Hartley, Phil. Mag. (7) 5, 1133 (1928) (смесь воды с этиловым спиртом).

водорода¹ с помощью уравнения (171) из хода кривой на рис. 5. При этом мы получаем значения, воспроизведенные в вышеуказанной таблице 10.

Приведенные в таблице 10 значения коэффициента активности в скобке (f') отвечают расчету, сделанному с помощью значения $E_0' = 0,2234$ вольта по Лингарту. Если же принять более точное значение $E_0' = 0,2221$ вольт, то расчет дает коэффициент активности f' , в таблице 10 стоящий без скобок.² Соответственно получаем более точные значения для $a_{\pm}$, a_2 , $\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_2^0$ согласно (168), (169), (171) и (172):

$$a_{\pm} = (a_{\pm}) 0,975$$

$$a_2 = a_{\pm}^2 = (a_2) 0,9506$$

$$\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_2^0 = RT \ln(a_2) = RT \ln(a_2) + RT \ln 0,9506 = (\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi}_2^0) - 30^{\circ}$$

Для упрощения таблицы 10 мы эти данные в ней не привели. Из таблицы ясно, что коэффициент активности f' хлористого водорода, равный единице при молярной концентрации = 0, имеет около $m = 0,5$ минимальное значение и с последующим увеличением m сильно возрастает. Такой ход коэффициента активности наблюдается часто у сильных электролитов. Описанный метод определения коэффициентов активности применялся в разнообразной форме и к другим электрохимическим элементам.³

D. Определение активностей электролитов из точек замерзания по данным Льюиса⁴

а) Разбавленные растворы

Определение активностей в области разбавленных растворов по методу Льюиса из понижения точки замерзания является более точным, чем методы, упомянутые выше в разделах А, В и С. Несколько ранее нами было выведено уравнение (123), связывающее понижение точки замерзания с величиной активности растворителя. Несколько далее нами была найдена взаимная связь активности растворителя с активностью растворенного вещества (128). Пользуясь этими соотношениями, мы можем непосредственно из установленного экспериментально концентрационного хода понижения точки замер-

¹ Ход кривой коэффициента активности бромистого водорода вполне аналогичен ходу хлористого водорода (см. G. N. Lewis and Storch, J. Am. Chem. Soc. 39, 2544 (1917); R. S. Livingston, там же 48, 45 (1926). Иодистый водород был также исследован [см. J. N. Pearce and A. R. Fortsch, J. Am. Chem. Soc. 45, 2352 (1923)].

² Эти значения хорошо согласуются с приведенными в табл. 12 на стр. 90 данными.

³ Ср. литературу, стр. 82, примеч. 7.

⁴ G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 34, 1631 (1912). Этот метод был впоследствии применен Lewis'ом и Linhart'ом к очень разбавленным растворам [там же 41, 1951 (1919)] и распространен Lewis'ом и Randall'ем на концентрированные растворы [там же 43, 1112 (1921)]. Подробнее см. в их Термодинамике. Многочисленные результаты измерений см. во втором дополнительном Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, стр. 1113 и след. (1931).

зания определить концентрационную зависимость активности растворенного вещества.

Для ознакомления с методом Дьюнса мы исходим из выражения (123) понижения точки замерзания. Обозначим для краткости понижение точки замерзания реального раствора через

$$(173) \quad (\Delta T)_g = \vartheta$$

Тогда (123) примет вид

$$(174) \quad 1 - \frac{\vartheta}{(\Delta T)_g} = \frac{\ln f_0}{\frac{G_0}{1000} \cdot m}$$

ибо

$$\sum \eta_i' = \frac{G_0}{1000} m$$

Теперь из (174) мы получим выражение для $d\vartheta$

$$d\vartheta = - \frac{d \ln f_0}{\frac{G_0}{1000} \cdot m} (\Delta T)_g$$

Для разбавленных водных растворов в частности мы получаем таким образом

$$(175) \quad d \ln f_0 = - 0,009696 d\vartheta$$

или

$$(175') \quad \ln f_0 = - 0,009696 \vartheta$$

Эти выражения получены после подстановки $(\Delta T)_g = 1,858 m$ и $G_0 = 18,02$.

Молярная доля растворителя у разбавленных растворов в достаточной степени приближения равна единице. Поэтому, вводя в равенство (175) активность растворителя a_0 , мы получим идентичное выражение:

$$(176) \quad d \ln a_0 = - 0,009696 d\vartheta$$

или

$$(176') \quad \ln a_0 = - 0,009696 \vartheta$$

Пользуясь ранее выведенным уравнением (130'), мы получаем зависимость активности растворенного вещества a_2 от активности растворителя a_0

$$(177) \quad \eta_0 d \ln a_0 + \eta_2 d \ln a_2 = 0$$

Далее

$$\eta_2 = \frac{G_0}{1000} m$$

Так как у воды $\frac{1000}{G_0}$ равно 55,51, то в этом случае

$$d \ln a_2 = -\frac{55,51}{m} d \ln a_0,$$

и пользуясь соотношением (176), мы получаем

$$(178) \quad d \ln a_2 = -\frac{55,51}{m} (-0,009696 d\vartheta) = \frac{d\vartheta}{1,858 m}$$

Если при полной диссоциации каждая молекула электролита образует ν ионов, то в согласии со (140)

$$(179) \quad \frac{1}{\nu} d \ln a_2 = d \ln a_2^{1/\nu} = d \ln a_{\pm} = \frac{d\vartheta}{1,858 \nu m}$$

Обозначим для краткости¹

$$(180) \quad j = 1 - g = 1 - \frac{\vartheta}{1,858 \nu m}$$

тогда

$$dj = -\frac{d\vartheta}{1,858 \nu m} + (1 - j) d \ln m$$

Пользуясь последним соотношением, мы преобразуем теперь (179)

$$(181) \quad d \ln \frac{a_{\pm}}{m} = d \ln f' = -dj - j d \ln m$$

Последнее уравнение может быть представлено в виде

$$(182) \quad \frac{\partial \ln f'}{\partial m} = -\frac{\partial j}{\partial m} - \frac{j}{m},$$

соотношения, выведенного впервые Бьеррумом.²

Из экспериментальных данных измерений температур замерзания растворов мы знаем функциональную зависимость j от m . Льюис и Лингарт нашли, что в разбавленных растворах j в пределах погрешностей опыта стремится в пределе к следующей закономерной зависимости

$$(183) \quad j = B m^A$$

Для солей этот закон соблюдается при $m \leq 0,01$. A и B являются для каждого электролита характеристическими константами. При более высоких концентрациях экспериментально получаемые значения j меньше, чем следующие из формулы (183) и в некоторых случаях переходят через макси-

¹ Предполагая в очень разбавленном растворе полную диссоциацию молекулы на ν ионов, мы в согласии с (60), (65) имеем равенство $(\Delta T)_0 = 1,858 \nu m$; представляя его в (123) и пользуясь (173), мы получаем (180). *Прим. к перев.*

² N. Bjerrum, Proc. of the Inter. Congr. Applied Chemistry, Sect. X, London 1909; Z. Elektrochem. 24, 321 (1918).

мум. Здесь мы рассматриваем только разбавленные растворы. Из (182) и (183) следует

$$(184) \quad \log_{10} f' = - \frac{B(A+1)m^A}{2,303 A}$$

Льюис и Лингарт¹ пользовались этим соотношением для определения зависимости коэффициентов активности различных электролитов от молярной концентрации в очень разбавленных растворах. Вычисленные ими значения приведены² в таблице 12. В таблицу включены также коэффициенты активности, полученные другими исследователями преимущественно тем же методом. В следующей таблице 11 приведены значения A и B некоторых электролитов по Льюису и Лингарту.

ТАБЛИЦА 11

Электролит	KCl	KNO ₃	KJO ₃	K ₂ SO ₄	BaCl ₂	MeSO ₄	La(NO ₃) ₃
A	0,535	0,565	0,500	0,374	0,364	0,38	0,42
B	0,329	0,427	0,417	0,572	0,477	1,44	1,148

Me = Mg, Zn, Cd

Здесь следует отметить, что электростатическая теория требует³ для показателя степени A в (184) значение 0,5. Льюис и Бренстед⁴ установили эту численную закономерность из эмпирического основного закона еще до электростатической теории. Между тем, на основании данных таблицы 12 не было возможности окончательно установить предельное значение для $A = 0,5$. Происходило это потому, что не была достигнута необходимая степень разбавления раствора. Только исследования влияния на растворимость, произведенные Бренстедом и Ламером (La Mer), дали возможность подтвердить этот закон в общем виде.⁵ Далее из таблицы 11 видно, что у 1—1 электровалентных электролитов значения B гораздо меньше, чем

¹ G. N. Lewis a. G. A. Linhart. J. Am. Chem. Soc. **41**, 1951, (1919). Они использовали новые, весьма тщательные измерения температур замерзания H. Hausrat'h'a, Ann. d. Phys. **9**, 522 (1902); T. G. Bedford, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 454, (1909); L. H. Adams, J. Am. Chem. Soc., **37**, 494 (1915); W. D. Harkins a. W. A. Roberts, там же, **38**, 2676 (1917); R. E. Hall a. Harkins, цит. соч., стр. 40 этой моногр., также M. Randall a. A. P. Vanselow, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2433 (1924).

² Благодаря незначительной температурной зависимости f' приведенные значения применимы как к 0°, так и к 25° C.

³ Ср. стр. 156 и след.

⁴ Brönsted, J. Am. Chem. Soc. **44**, 938 (1922).

⁵ Ср. стр. 160 и след.

у 2 — 2 электровалентных электролитов. Здесь сказываются, понятно, силы, действующие между ионами. Эта связь с электровалентностью побуждала искать объяснения экспериментальным данным и в тоже время способствовала появлению электростатической теории растворов.

ТАБЛИЦА 12

Коэффициенты активности очень разбавленных растворов в области температур от 0° С до 25° С в зависимости от молярной концентрации m в молях на 1000 г H₂O

$m =$	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01
KCl, NaCl	0,993	0,984	0,977	0,946	0,922
KCl ¹	—	—	0,961	0,926	0,903
KCl ²	—	—	0,965	0,926	0,899
NaCl ¹	—	—	0,963	0,928	0,906
NaCl ²	—	—	0,965	0,928	0,903
LiCl ²	—	—	0,965	0,927	0,901
HCl ¹	—	—	0,965	0,928	0,904
TiCl ¹	0,990	0,979	0,970	0,935	0,910
KNO ₃	0,994	0,984	0,976	0,943	0,916
HNO ₃ ⁸	—	—	—	0,930	0,905
KJO ₃ , NaJO ₃	0,988	0,972	0,961	0,915	0,882
K ₂ SO ₄	0,935	0,885	0,853	0,749	0,687
H ₂ SO ₄ ⁶	—	0,912	0,876	0,734	0,648
BaCl ₂	0,939	0,894	0,865	0,771	0,716
CoCl ₂	0,943	0,900	0,873	0,784	0,731
Ba(NO ₃) ₂ ⁶	—	0,915	0,884	0,770	0,701
Pb(NO ₃) ₂ ⁴	0,964	0,921	0,880	0,770	0,692
MeSO ₄	0,85	0,75	0,60	0,50	0,40
CdSO ₄ ⁷	—	0,774	0,699	0,476	0,383
K ₃ Fe(CN) ₆	0,922	0,853	0,808	0,657	0,571
La(NO ₃) ₃	0,922	0,853	0,808	0,657	0,571

Me = Mg, Zn, Cd

б) Замечания относительно активностей более концентрированных растворов

Здесь будет сделано лишь несколько замечаний относительно активностей для более концентрированных растворов.

¹ H. S. Harned, J. Am. Chem. Soc. 44, 252 (1922).

² G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc. 47, 613 (1925); Harned и Scatchard пользовались измерениями точек замораживания F. Flügge'я, Z. physik. Chem., 79, 577 (1912) и H. Jahn'a, там же 50, 144 (1905); 59, 33 (1907).

³ M. Randall a. L. E. Young, J. Am. Chem. Soc. 50, 989 (1928).

⁴ M. Randall a. A. P. Vanselow, J. Am. Chem. Soc. 46, 2418 (1924).

⁵ E. Abel, O. Redlich u. B. v. Lengyel, Z. phys. Chem. 132, 189 (1928).

⁶ M. Randall a. G. N. Scott, J. Am. Chem. Soc. 49, 617 (1927).

⁷ V. K. LaMer a. W. G. Parks, J. Am. Chem. Soc. 53, 2910 (1931).

Определения коэффициентов активности растворов электролитов чрезвычайно затруднительны. Для краткости воздержимся от изложения здесь строго разработанного метода определения.¹ Огромная заслуга основоположника теории активностей Льюиса заключается в том, что он проверил эти выкладки в многочисленных работах и тем самым ввел в термодинамику растворов свое понятие об активностях, как безусловно надежное положение физической химии.

Льюисом и его школой был определен ряд активностей, дополненных позднее измерениями электродвижущих сил. Упомянутые три метода дали хорошо согласующиеся между собой результаты.² Для ознакомления с концентрационным ходом коэффициентов активности мы воспроизводим в следующей таблице 13 небольшое извлечение из результатов измерения. Коэффициенты активности, как видим, сначала падают с повышением концентраций, достигают минимального значения и растут затем с дальнейшим повышением концентрации. В последнее время Гетманом были исследованы растворы CdCl_2 , CdBr_2 и CdJ_2 . Они не дают при значительных разбавлениях тех же коэффициентов активностей, что BaCl_2 . Причина отступлений заключается в том, что эти вещества не могут быть рассматриваемы, как сильные электролиты; это относится в особенности к CdJ_2 и CdCl_2 ; эти соли имеют склонность к комплексобразованию уже в сравнительно разбавленных растворах. Плавиковая кислота ведет себя в разбавленных растворах, как слабый электролит, и при более высоких концентраци-

¹ Тако: исчерпывающее изложение имеется в Термодинамике Льюиса и Рандалла. Лежащие в основе этого метода соображения заключаются, кратко говоря, в следующем. Обобщая уравнение Вант Гоффа (44), получают для температурной зависимости активности данного компонента h уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln a_h}{\partial T}\right)_p = -\frac{\bar{L}_h}{RT^2}$$

Здесь $\bar{L}_h$ означает относительное молярное содержание энтальпии компонента h . Большею частью энтальпию относят к состоянию, отвечающему бесконечному разбавлению, так что здесь $\bar{L}_h = 0$. Далее уравнение (177) дает для активности a_2 вещества, растворенного в воде, соотношение

$$d \ln a_2 = \frac{d\theta}{1,858 \text{ } ^\circ\text{m}} + 0,0057 \frac{d\theta}{m}$$

являющееся обобщением (179). Отсюда можно вычислить активность и вместе с ней коэффициент активности. Вследствие зависимости теплоты разбавления от температуры и отличия теплоемкости изучаемого раствора электролита от теплоемкости при бесконечном разбавлении необходимо ввести еще поправки, особенно существенные при более высоких концентрациях. Большею частью активность относят к температуре, отличной от температуры плавления (часто 25°), и поэтому необходимо еще раз применять только что упомянутое уравнение.

² Измерение при помощи электродвижущих сил при концентрациях около 0,001 M не могут быть использованы для экстраполяции на бесконечное разбавление $\gamma \rightarrow 0$, ибо в этой области концентраций очень часто наступают не поддающиеся устранению побочные реакции. В этом случае коэффициенты активности, полученные при помощи электродвижущих сил, расходятся с полученными методами понижения точки замерзания. При концентрациях выше 0,03 M (для 1—1 электровалентных электролитов) оба метода дают весьма удовлетворительно согласующиеся между собой результаты.

ТАБЛИЦА 13

Таблица коэффициентов активностей * некоторых электролитов в воде (25°)

$m =$	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	3
KCl ¹	0,922	0,840	0,794	0,749	0,682	0,634	—
NaCl ¹	0,922	0,842	0,798	0,752	0,689	0,650	0,704
LiCl ¹	0,922	0,843	0,804	0,774	0,754	0,776	1,20
HCl ¹	0,924	0,860	0,814	0,783	0,762	0,823	1,35
KNO ₃ ¹	0,916	0,806	0,732	—	—	—	—
AgNO ₃ ¹	0,902	0,783	0,723	0,655	0,526	0,396	—
KOH ^{2, 3, 4}	0,901	0,815	0,772	0,739	0,723	0,743	1,041
NaOH ⁵	0,901	0,809	0,765	0,723	0,679	0,667	0,812
LiOH ⁶	0,899	0,794	0,742	0,685	0,602	0,541	0,482
BaCl ₂ ^{7, 8, 9}	0,723	0,554	0,495	0,439	0,395	0,398	—
SrCl ₂ ^{7, 8, 9}	0,729	0,571	0,512	0,465	0,427	0,449	1,083
CaCl ₂ ^{7, 8, 9}	0,732	0,582	0,528	0,492	0,510	0,725	3,385
CdCl ₂ ¹	0,532	0,30	0,219	(0,158)	(0,098)	(0,065)	—
CdBr ₂ ¹⁰	0,50	0,23	0,17	(0,134)	(0,079)	(0,053)	(0,031)
CdJ ₂ ¹⁰	0,39	0,14	0,09	0,059	0,031	0,020	—
K ₂ SO ₄ ⁸	0,720	0,504	0,420	0,326	0,233	—	—
Na ₂ SO ₄ ⁸	0,721	0,51	0,435	0,356	0,267	0,206	—
Li ₂ SO ₄ ⁸	0,722	0,522	0,447	0,380	0,306	0,267	—
H ₂ SO ₄ ¹	0,617	0,397	0,318	0,244	0,178	0,150	—
MgSO ₄ ¹	0,404	0,225	0,168	0,119	—	—	—
CuSO ₄ ¹	0,404	0,216	0,158	0,110	0,067	—	—
La(NO ₃) ₃ ¹	0,571	0,591	0,326	0,271	—	—	—

* Подробнее см. в Термодинамике Льюиса и Рандалла, цит. соч. Многочисленные значения можно найти в обработанных Редлихом и Розенфельдом таблицах во втором дополнительном томе Ландольт-Бернштейн-Рот-Шеел II, стр. 1113 и след. (1931).

¹ G. N. Lewis и M. Randall, J. Am. Chem. Soc. 43, 1112 (1921). Числа в скобках принадлежат W. W. Lucasse, J. Am. Chem. Soc. 51, 2597 (1929).

² Scatchard, там же 47, 648 (1925).

³ M. Knobel, там же 45, 70 (1923).

⁴ Randall и Young, там же 50, 989 (1928).

⁵ Harned, там же 47, 676 (1925).

⁶ Harned и F. E. Swindells, там же 48, 126 (1926).

⁷ W. W. Lucasse, там же 47, 743 (1925).

⁸ Harned, там же 43, 326 (1926).

⁹ Harned и G. Akerlöf, Physik. Z. 27, 411 (1926).

¹⁰ F. H. Getman, J. of Physical Chemistry 32, 91 (1928); 33, 1781 (1929).

Соли кальция в последнее время исследовал R. J. Fosbinder, J. Am. Chem. Soc. 51, 1345 (1929). Новые данные для хлористого свинца определены W. R. Carmody [там же, 51, 2905 (1929)] для галогенидов кадмия Getman'ом (l. c.) и Lucasse [J. Am. Chem. Soc. 51, 2597 (1929)] и для хлористого цинка Scatchard и R. F. Tefft [J. Am. Chem. Soc. 52, 2272 (1930)]. Randall и S. Murakami измеряли SnCl₂ [там же 52, 3967 (1930)]. Галогениды серебра и цианида серебра в HCN и NH₄OH недавно были исследованы M. Randall'ом и J. O. Halford'ом [J. Am. Chem. Soc. 52, 178, 192 (1930)]. В последнем случае образуются комплексные соединения, которые могут быть также трактованы с точки зрения обобщенного закона действующих масс (117). Далее были определены свободные энергии ряда соединений серебра.

ях образует комплексы. Эта кислота имеет типично отличный ход коэффициентов активностей.¹ Делались, между прочим, попытки найти взаимную связь между коэффициентами активностей галогенных гидратов окисей или сульфатов щелочей. Попытки эти нас здесь интересуют мало.²

Е. Определение понятия коэффициентов активностей в смесях электролитов, определение значений коэффициентов активностей в смесях электролитов из данных измерения растворимостей. Принцип ионной крепости Льюиса-Рандалла³

Ознакомимся теперь бегло с поведением электролитов в растворах, содержащих несколько электролитов. Коэффициент активности электролита в смеси определяется аналогично простым электролитам следующим образом. Обозначим через m_+ молярное содержание в растворе положительных ионов и через m_- соответственно молярное содержание отрицательных ионов, тогда коэффициент активности положительного иона будет равен

$$f'_+ = \frac{a_+}{m_+}$$

а отрицательного иона

$$f'_- = \frac{a_-}{m_-}$$

Пусть молекула данного электролита распадается в растворе на ν_+ положительных ионов и ν_- отрицательных ионов, следовательно всего распадается на $\nu_+ + \nu_- = \nu$ ионов. Тогда средний коэффициент активности электролита будет определяться согласно (146) следующим соотношением:

$$f' = (f'_+{}^{\nu_+} f'_-{}^{\nu_-})^{1/\nu} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

Возьмем, например, смесь 0,1 M NaCl и 0,1 M BaCl₂, тогда

$$m_+ = 0,1 \text{ для Na}^+ \text{ и } m_+ = 0,1 \text{ для Ba}^{++}$$

наоборот, для Cl⁻

$$m_- = 0,3$$

Отсюда следует, что среднее молярное содержание NaCl будет равно

$$m_{\pm} = (0,1 \cdot 0,3)^{1/2}$$

а BaCl₂

$$m_{\pm} = (0,1 \cdot 0,3^2)^{1/3}$$

¹ Особенно многочисленную литературу см. в цитированной статье Н. S. Haged'a, цит. соч., стр. 80 примеч. 1.

² См. статью Haged'a, цитированную на стр. 82 прим. 7.

³ См. „Химическая термодинамика“ Льюиса и Рандалла.

Первые исследования коэффициентов активностей стремились выяснить вопрос, зависят ли коэффициенты активности просто от общей эквивалентной концентрации, или же преобладают более сложные зависимости. Льюис и Сарджент¹ установили, что электродвижущая сила и вместе с ней активность зависит только от общей концентрации электролита. Они исследовали золотой электрод в растворе хлористого калия, который содержал незначительные сравнительно с хлористым калием количества ферро-феррианида. Гарнел² исследовал пень из водородной и каломелевой электрода в 0,1 молярном растворе соляной кислоты и прибавлял к последней различные количества хлористого калия. На обширном ряде измерений он показал, что в очень разбавленных растворах коэффициент активности соляной кислоты не зависит от относительного содержания обоих электролитов, а зависит только от общей суммарной концентрации электролитов в растворе. Так, например, коэффициент активности HCl в присутствии NaCl до 0,5 мол. общей концентрации, а в присутствии других хлоридов приблизительно до 0,2 мол. остается тем же, что и в растворе чистой соляной кислоты при той же общей концентрации. Можно было бы ожидать, что многие электролиты, принадлежащие по числу и заряду ионов к одному типу, будут подчиняться общему закону. Между тем мы покажем, что этот предельный закон следует рассматривать, как частный случай более общей закономерности. Мы могли бы убедиться в этом на основании вычислений активностей смесей из измерений электродвижущих сил или понижений точек замерзания. Существует, однако, еще один чрезвычайно важный метод определения активностей, а именно — измерение влияния на растворимость данной соли какой-либо другой соли, присутствующей в растворе. Этот метод определения дал в области очень разбавленных растворов важные предельные законы.³ Эти определения активностей в смесях эле-

¹ G. N. Lewis and L. W. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 355 (1909); см. также E. P. Schoch and W. A. Felsing, там же **38**, 1928 (1916), и Linhart, там же **39**, 615 (1917);

² Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 2469 (1915); **38**, 1986 (1916). Эти соображения были впоследствии распространены на более концентрированные растворы, в которых они во всяком случае не действительны. Подробнее см. H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1808 (1920); **47**, 681 (1925); **47**, 689 (1925); **48**, 326 (1926), *Z. phys. Chem.* **117**, 1 (1926); Harned and N. J. Brimbaugh, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2729 (1922); Harned and R. D. Sturgis, там же **47**, 945 (1925); Harned and F. E. Swindells, там же **48**, 196 (1926); Harned and G. M. James, *Journ. Phys. Chem.* **30**, 1000 (1926); H. S. Harned and O. E. Schupp, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3886, 3892 (1930); Harned and G. Åkerlöf, *Physik. Z.* **27**, 411 (1926); Åkerlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1160 (1926); Güntelberg, *Z. phys. Chem.*, **123**, 199 (1926); M. Randall and C. T. Langford, там же **49**, 1445 (1927); Randall and G. F. Breckenridge, там же **49**, 1435, (1927). Позднее Harned совместно со своими сотрудниками разработал метод для вычисления коэффициентов активности и степеней диссоциации слабых кислот и оснований в растворах солей с помощью измерений электродвижущих сил элементов без жидких соединений. Этот метод исключал тем самым неточности, вызываемые жидким соединением, которое применялось при других методах. См. Harned and R. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 3157 (1928); Harned and J. M. Harris, там же **50**, 2633 (1928); Harned and R. B. Owen, там же **52**, 5079, 5091 (1930); E. J. Roberts, там же **52**, 3877 (1930).

³ Подробнее см. стр. 156 и след.

ктролитов по данным измерениям влияния на растворимость были выполнены Ноллесом и сотрудниками,¹ а также Льюисом и Бренстедом.²

Твердая соль находится при данной температуре в равновесии с раствором. Следовательно активность соли в растворе в присутствии твердой ее фазы оказывается вполне определенной при данной температуре. Таким образом, при упомянутых условиях на активность соли не могут повлиять какие-либо изменения в природе раствора, например, прибавление постороннего электролита. Активность соли $a_{\pm}$, твердая фаза которой присутствует в растворе, постоянна при данной температуре. В то же время будет постоянна средняя активность ионов $a_{\pm}$ согласно (140).³ Выше мы видели, что коэффициент активности выражается через (146):

$$f = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

Так как активность соли $a_{\pm}$ постоянна, то, очевидно, что коэффициент активности соли будет обратно пропорционален средней молярности ее ионов. Для пояснения значения этого обстоятельства для определения коэффициентов активности рассмотрим пример. Пусть раствор насыщен 1—1 электровалентной солью в присутствии другой соли, не имеющей с первой общего иона. В этом случае $m_{\pm}$ будет просто равно растворимости.⁴ Меняя концентрацию посторонней соли, мы будем наблюдать и изменение растворимости, насыщающей раствор соли. Согласно только что изложенному, коэффициент активности соли обратно пропорционален среднему молярному содержанию $\frac{1}{m_{\pm}}$. Отложим последнее на оси ординат, как функцию общей молярности раствора или, лучше, как функцию корня квадратного из общей молярности. Из опыта известно, что с уменьшением общей молярности кривая $\left(\frac{1}{m_{\pm}}\right)$ быстро приближается к прямой. Последняя пересе-

¹ A. A. Noyes, Z. phys. Chem. 6, 241 (1890); Noyes a. W. C. Bray, J. Am. Chem. Soc. 33, 1613 (1911); Bray a. W. J. Winninghoff, там же 33, 1663 (1911); W. D. Harkins a. Winninghoff, там же, 33, 1827 (1911); Harkins a. H. M. Paine, там же 41, 1155 (1919); Harkins a. W. T. Pearce, там же 38, 2379 (1916).

² Льюис и Рандалл, Химическая термодинамика, Химтеорет. Ленинград 1925 г. Эти соотношения были подтверждены прекрасными измерениями Bjoernstedt'a [J. Am. Chem. Soc. 42, 761 (1920); 44, 1338 (1922)], а позднее они нашли свое теоретическое толкование с помощью дебаевской теории электролитов (последующую литературу см. стр. 156 и след.).

³ В согласии с соображениями на стр. 63 и след.

⁴ Для солей с общими ионами мы должны учесть нижеследующее. Рассмотрим в качестве примера влияние на растворимость TiCl добавления KCl . Из опыта следует, что при добавлении 0,059 M KCl в растворе будет находиться TiCl в количестве $m = 0,0059$. Следовательно $m_{+} = 0,0059$, $m_{-} = 0,0559$, или согласно (145) $m_{\pm} = (0,0059 \cdot 0,0559)^{1/2} = 0,0181$. Отсюда рассчитываем $\frac{1}{m_{\pm}}$. В рассматриваемом случае

$\left(\frac{1}{m_{\pm}}\right) = 70,3$. В согласии с последующим изложением коэффициент активности при общей молярности 0,0559 будет равен 0,79.

кает ординату при определенном значении, которое мы обозначим через $\left(\frac{1}{m_{\pm}}\right)_0$. Из приведенных в § 12 соображений следует, что в области очень малых концентраций коэффициент активности f' стремится с разбавлением к единице. Отсюда следует, что коэффициент активности электролита численно равен частному от деления соответствующего значения ординаты $\frac{1}{m_{\pm}}$ на $\left(\frac{1}{m_{\pm}}\right)_0$.

Льюис и Рандалл¹ нашли простое общее правило, которому подчиняется коэффициент активности в области разбавленных растворов. Согласно этому правилу коэффициент активности данного сильного электролита имеет одинаковое значение во всех разбавленных растворах одной и той же ионной крепости. При этом под ионной крепостью J' понимают

$$(185) \quad J' = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

Здесь m_i обозначает стехиометрическую молярность иона i в некотором растворе сильного электролита, а z_i означает число зарядов у рассматриваемого иона. Суммирование в (185) распространено по всем ионам. Если бы мы нанесли $\frac{1}{m_{\pm}}$ как функцию от $\sqrt{J'}$, то полученные кривые в области разбавленных растворов почти совпали бы между собой. Так как $\frac{1}{m_{\pm}}$ пропорционально коэффициенту активности f' , то мы можем ожидать подобный ход для f' в зависимости от $\sqrt{J'}$.²

Принцип ионной крепости Льюиса-Рандалла применим только к достаточно разбавленным растворам. Неприменимость этого правила при более высоких концентрациях следует по Бренстеду³ из соотношения (130').

§ 20. Сводка экспериментально найденных закономерностей для коэффициентов активностей в разбавленных водных растворах

Приведем здесь кратко еще раз закономерности для коэффициентов активностей, полученные Льюисом и его школой и Бренстедом чисто экспериментальным путем. Заслуживает особого внимания, что Льюис и Бренстед уклонились от всяких умозаключений молекулярно-теоретического характера и пришли к этим закономерностям чисто экспериментальным путем. Тем более высоко значение теории Дебая, который смог дать объяснение почти всем этим законам в хорошем согласии с экспериментальными данными.⁴

¹ G. N. Lewis and M. Randall, J. Am. Chem. Soc. 43, 1112 (1921).

² Ср. рис. 25 и след. на стр. 162 и след., которые прекрасно характеризуют зависимость коэффициентов активности от ионной крепости.

³ Подробнее см. стр. 380 и след.

⁴ Ср. стр. 150 и след.

I. Для разбавленных растворов (приблизительно до $m = 0,01$) натуральный логарифм коэффициента активности простой соли ¹ равен

$$\ln f = - \frac{B(A+1)m^A}{A}$$

при чем

$$1 - g = Bm^A$$

Здесь g означает осмотический коэффициент. Согласно экспериментальным данным показатель степени A для 1—1-электровалентных электролитов лежит между 0,50 и 0,565. Для более высоко электровалентных электролитов получаются меньшие значения вплоть до 0,364. В области достаточно малых концентраций, когда поведение электролита определяется исключительно числом зарядов у ионов, у 1—1-электровалентных электролитов имеются по измерениям Брэнстеда следующие закономерности:

$$1 - g = a\sqrt{\gamma}$$

$$\ln f = -3a\sqrt{\gamma}$$

При этом входящая в эти соотношения константа a мало зависит от температуры; при 0° согласно опытным данным она равна 0,32.

С повышением концентрации ² становятся заметными отступления, которые могут быть эмпирически в первом приближении выражены с помощью дополнительного члена, линейно связанного с концентрацией. Таким образом:

$$1 - g = a\sqrt{\gamma} - b\gamma$$

$$\ln f = -3a\sqrt{\gamma} + 2b\gamma$$

При этом $b > 0$ и зависит от природы соли.

II. В области разбавленных растворов коэффициент активности данного электролита имеет одинаковое значение во всех растворах той же ионной крепости. ³

$$J' = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

При этом для достаточно разбавленных растворов натуральный логарифм коэффициента активности пропорционален квадратному корню ионной крепости.

III. Гипотеза о независимости коэффициентов активностей ионов не выполняется строго, она гласит: ⁴ в разбавленных растворах электролитов

¹ В области разбавленных растворов можно вместо m подставить γ и f вместо f . Ср., например, стр. 79.

² Новейшие дополняющие исследования см. стр. 163 и след. в связи с теорией.

³ Ср. прим. 2.

⁴ Термодинамически невозможно вычислить индивидуальные коэффициенты активностей ионов из потенциалов деиции. Поэтому коэффициенты активностей ионов являются лишь вспомогательными величинами. Ср. примечание на стр. 75. См. P. B. Taylor, J. Phys. Chem., **31**, 1478 (1927); L. Onsager, там же, **32**, 1461 (1928), также как E. A. Guggenheim, там же, **33**, 842 (1929); **34**, 1758, 1930; см. также H. S. Harned и P. S. Taylor, A Treatise on Physical Chemistry, 2-ое изд., т. I, стр. 731 (1931) (имеется русский перевод).

коэффициент активности иона зависит только от общей ионной крепости раствора. Эта гипотеза позволяет вычислить коэффициент активности некоторой соли, если мы знаем коэффициент активности другой известной соли. Если мы сделаем правдоподобное допущение, что коэффициент активности K' -иона равен коэффициенту активности Cl' -иона, то становится возможным определить коэффициенты активности отдельных ионов при различных значениях ионной крепости.

Брэнстед нашел, что при малых концентрациях в растворах одинакового состава натуральный логарифм коэффициентов активностей ионов с различным числом зарядов пропорционален квадрату числа зарядов.

Мы подчеркиваем, что известные положения упомянутых законов основаны исключительно на термодинамике, в то время как некоторые имеют более гипотетическую природу. Методы определения коэффициентов активностей из данных измерения растворимостей, электродвижущих сил и т. д. основаны на чистой термодинамике. Допущение II грешит по Брэнстеду, строго говоря, против основных термодинамических законов, что не трудно показать.¹ Гипотеза III о независимости коэффициентов активностей в концентрированных растворах не может быть строго применяема, так как в этом случае поведение каждого иона безусловно связано с природой рассматриваемого иона.

В предшествующем изложении было уделено внимание ряду существенных термодинамических явлений и аномалиям их в растворах сильных электролитов.² Все термодинамические закономерности, в которые согласно теории Аррениуса входили ранние концентрации, показывают у сильных электролитов аномалию. По мнению Льюиса это происходит потому, что концентрации должны быть замещены активностями.

Мы покинем теперь обратимые термодинамические явления и обратимся к аномалиям электропроводности сильных электролитов.

Глава пятая

АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ У СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 21. Электропроводность сильных электролитов при стационарных слабых электрических полях

А. Зависимость электропроводности в водных растворах от концентрации электролита. Отступление от закона Оствальда у сильных электролитов

Приступая к ознакомлению с аномалиями электропроводности сильных электролитов, мы поставим себе опять задачей привести сначала эмпирически установленные факты, подобно тому, как это было сделано в термо-

¹ Подробнее см. стр. 380 и след.

² Другие аномалии, как, например, влияния нейтральной соли, распределения между фазами, теплоты разбавления, а также соотношения при других растворителях будут изложены позднее, поскольку они по настоящее время исследованы в связи с теорией.

динамической части. Электропроводность водных растворов была основательно изучена Кольраушем и его школой, далее Оствальдом, Бредигом, Гейдвейллером, Джонсом, Нойесом и Фальком, Лоренцом, Вальденом, Краусом, Дэвисом и их сотрудниками. ¹ Мы даем в следующей таблице 14 выборку эквивалентных электропроводностей для ряда электролитов. Выбор был при этом сделан применительно к последующей теоретической обработке.

Помещенные здесь рисунки 6 и 7 воспроизводят зависимость удельной электропроводности λ и эквивалентной электропроводности Λ^* ² от эквивалентной концентрации γ^* некоторых приведенных в таблице 14 электролитов. У всех упомянутых здесь представлений эти электропроводности имеют одинаковый качественный ход изменения в зависимости от эквивалентной концентрации.

Удельная электропроводность начинается с нулевого значения и растет с повышением концентрации до некоторого максимального значения. Концентрация, отвечающая этому максимуму, различна у разных электролитов. Так, например, KCl и AgNO₃ не имеют этого максимума вследствие того,

¹ Мы отсылаем к обширному собранию экспериментального материала по электропроводности растворов, а также собранию литературы у F. Kohlrausch, L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2 изд., Leipzig и Berlin 1916, у Walden'a, Das Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924. См. также L. Holborn, Elektrolytische Leitung у Graetz, Handb. d. Elektrizität und des Magnetismus, Bd. 3, Leipzig 1923; Ostwald-Luther-Drucker, Physiko-chemische Messungen, 4 изд., Leipzig 1925 (есть перевод); G. Pfeiderer, Leitfähigkeitsmessungen в Stahlers Handbuch d. Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 2, Leipzig 1914; E. Baars, Elektrizitätsleitung in Flüssigkeiten в Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. 13, Berlin 1928, также E. Baars, Elektrochemische Messungen, там же, Bd. 16, 1927. Бесчисленные таблицы см. Landolt-Börnstein, Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, 5 изд., Berlin 1923; к ним новейшие численные данные в 1 и 2 доп. томах, Berlin 1927 и 1931. Смотри далее International Critical Tables; смотри также богатый материал в монографиях Ch. A. Kraus, The Properties of electrically conducting Systems, Chem. Catalog Co, N. Y.; C. W. Davies, The Conductivity of Solutions, John Wiley and Sons, N. Y. 1930; H. C. Jones и A. A. Noyes, в The Carnegie Institute Reports. См. также статью J. R. Partington'a Conductance, Ionization and Ionic Equilibria у Taylor, I. c., стр. 43, так же как труд H. Hartley, O. Gatty, W. A. McFarlane и D. M. Murray-Rust, Electrical conductivity of solutions, Chemical Society. Annual reports 1930; F. H. Newman, Electrolytic Conduction, London, Chapman и Hall, 1931. Интересное исследование, посвященное ошибкам при измерении электропроводности, дают Gr. Jones с сотрудниками (см. Gr. Jones и R. C. Josephs, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1049 1928); Gr. Jones а. G. M. Bollinger, там же 51, 2407 (1929); 53, 411 (1931). L. Ebert, Leitfähigkeit der Elektrolyte в Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. XII, в печати, * H. Jahn, Grundriss der Elektrochemie, 2 изд., 1905; H. J. Creighton, Electrochemistry, New York 1925 (есть русский перевод); M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 11 и 12 изд., Leipzig 1925 и G. Grube, Grundzüge der Elektrochemie, 2 изд. 1930; F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 4 изд. Leipzig 1925.

* Издан осенью 1932 (Прим. к перев.).

² Мы напоминаем соотношения:

$$\gamma^* = z_e \gamma; \Lambda^* = \frac{\Lambda}{z_e}; \Lambda = \frac{1000 \lambda}{\gamma}$$

где z_e электрохимическая валентность.

ТАБЛИЦА 14

Эквивалентные электропроводности λ
 Растворитель вода; $t = 18^\circ\text{C}$

Электролит	$\gamma^* = 0$	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}	5×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}	0,5	1	5	10
LiCl	98,83	98,14	97,19	96,52	93,92	92,14	86,12	82,42	70,71	63,86	33,8	11,3
LiJO ₃	67,86	68,66	68,87	65,27	62,89	61,23	55,28	51,50	38,98	31,21	—	—
LiNO ₃	95,18	94,46	93,57	92,87	90,33	88,61	82,72	79,19	67,98	60,77	—	—
NaCl	108,99	108,10	107,18	106,49	103,78	101,95	95,71	92,02	80,94	74,85	42,2	—
NaJO ₃	77,42	76,89	75,83	75,19	72,62	70,87	64,43	60,45	—	—	—	—
NaNO ₃	105,33	104,55	103,53	102,85	100,06	98,16	91,43	87,24	74,05	—	—	—
KCl	180,10	129,07	128,11	127,34	124,41	122,43	115,75	112,03	102,41	98,27	—	—
KBr	132,30	131,15	130,15	129,38	126,40	124,43	117,78	114,22	105,37	—	—	—
KJ	131,10	121,76	128,95	128,23	125,33	123,44	117,26	113,98	106,2	103,6	—	—
KJO ₃	98,49	97,64	96,72	96,04	93,19	91,23	84,06	79,67	—	—	—	—
KNO ₃	119,70	118,63	117,68	116,92	113,54	111,64	103,74	99,19	85,28	—	—	—
KNO ₂	126,50	125,5	124,44	123,65	120,47	118,19	109,86	104,79	89,24	80,46	—	—
KCNs	121,30	120,22	119,38	118,95	115,81	113,95	107,74	104,28	95,69	91,61	—	—
CsCl	138,50	132,3	131,98	130,68	127,47	125,2	—	113,55	—	—	—	—
AgNO ₃	115,50	113,89	113,15	112,04	107,81	105,51	99,51	94,33	77,5	—	—	—
TiNO ₃	127,75	126,62	125,60	124,68	121,10	118,39	107,93	101,19	49,4	41,2 (10,5)	—	—
CH ₃ COONa	77,4 *	(76,8)	(75,8)	(75,2)	(72,4)	70,2	64,2	61,1	—	—	—	—
Na ₂ H	217,4 *	—	—	208	—	20,1	—	183	160	132	20,2	—
KOH	238,5 *	—	—	(234)	230	228	219	213	197	184	105,8	44,8
H ₂ L	378	—	—	(377)	373	370	360	351	327	301	162,2	64,4
HN	377	—	—	(375)	371	368	357	350	324	300	156	65,4
CH ₃ COOH	349,5 *	107	57	41	20	14,3	6,48	4,6	2,01	1,32	0,285	0,049
NH ₃	212	(68)	38	28	13,2	9,6	4,6	3,3	1,35	0,89	0,202	0,054
MgCl ₂	110,88	109,43	107,68	106,35	101,30	98,14	88,48	83,42	69,87	61,45	—	—
CaCl ₂	116,69	115,17	113,34	111,95	106,69	103,37	93,29	88,19	74,92	67,54	35,6	(11)
Ca(NO ₃) ₂	113,56	111,91	109,92	108,47	103,03	99,53	88,41	82,48	65,70	55,86	21,5	—

Продолжение табл. 14

Электролит	$\gamma^* = 0$	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}	5×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}	0,5	1	5	10
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	113,42	111,74	109,75	108,30	102,72	99,03	87,30	80,93	62,72	52,07	16,4	—
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	116,95	113,3	113,3	111,72	103,29	100,96	86,81	78,94	56,6	—	—	—
K_2SO_4	132,23	130,71	128,53	126,88	120,26	115,8	101,93	94,93	78,48	71,59	—	—
H_2SO_4	384,5 *	—	372	361	—	309	253,5	233,3	—	—	—	—
MgSO_4	113,5	109,85	104,16	99,84	84,49	76,21	56,92	49,68	—	28,91	8,8	—
CdSO_4	113,9	109,84	102,93	97,72	79,70	70,32	49,60	42,21	28,74	23,58	—	—
ZnSO_4	113,5	(110,1)	103,15	98,4	(82,5)	72,75	(53,4)	45,34	—	(26,6)	—	—
CuSO_4	113,85	109,95	103,54	98,54	91,91	71,72	51,16	43,85	37,66	25,77	—	—
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	125	—	—	—	146,9	135,35	108,3	98,2	—	—	—	—
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	189	173,1	—	—	—	49,9	86,5	95,1	—	—	—	—
$\text{Ca}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	147	—	—	—	91	83	59	50	30,8	22,4	5,3	—
CdCl_2	113,9 *	—	—	—	86,5	76,3	53,2	44,6	25,3	13,3	5,3	—
CdJ_2	113,3 *	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Вычислено из эквивалентных электропроводностей ионов. Значения, помещенные в скобках, найдены путем интерполяции.

1 Приведенные в таблице данные взяты большей частью из книги Кольрауша-Гольборна (F. Kohlrausch, L. Holborn) I. с. Собственная электропроводность воды принята во внимание и вычтена. По Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 11, 401 (1893) и F. Kohlrausch [Wied. Annal. 26, 191 (1885)], это допустимо для солей. Кислоты и основания значительно влияют на собственную электропроводность воды. Поэтому в этом случае нельзя производить простого вычитания собственной электропроводности воды. Ошибки становятся особенно очевидными при высоком разбавлении. Именно в этом случае крайне необходимо употреблять исключительно чистую воду. При пользовании водой, обычно употребляемой при измерениях электропроводности, определения при концентрациях ниже 10^{-6} становятся неточными. Обстоятельную дискуссию экспериментальных методов можно найти, например, в упомянутых выше трудах (см. стр. 99, примеч. 1). Электропроводность значительно зависит от температуры — подробнее см. в упомянутых на стр. 99 работах. Там же помещена дискуссия по вопросу о влиянии давления на электропроводность.

что эти соли не растворяются достаточно удовлетворительно, чтобы достигнуть его. Поведение кислот и оснований качественно очень отлично от поведения солей. За малыми исключениями соли образуют относительно хорошо проводящие растворы. Максимальная удельная электропроводность примерно одного порядка. Кислоты и основания, напротив, дают все переходные значения. Наибольшие удельные электропроводности дают HCl , HNO_3 , KOH и наименьшие фенол и гидразин. Известно, что CH_3COOH имеет низкое значение удельной электропроводности.

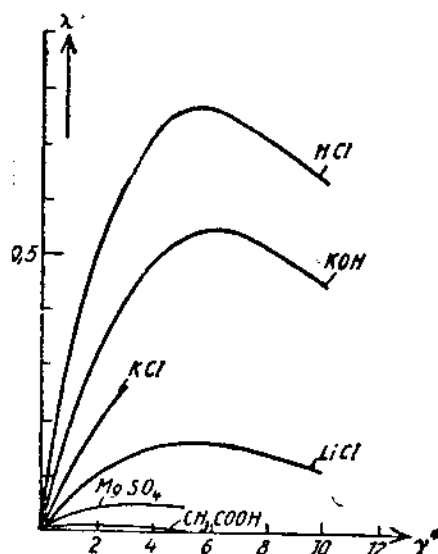


Рис. 6.

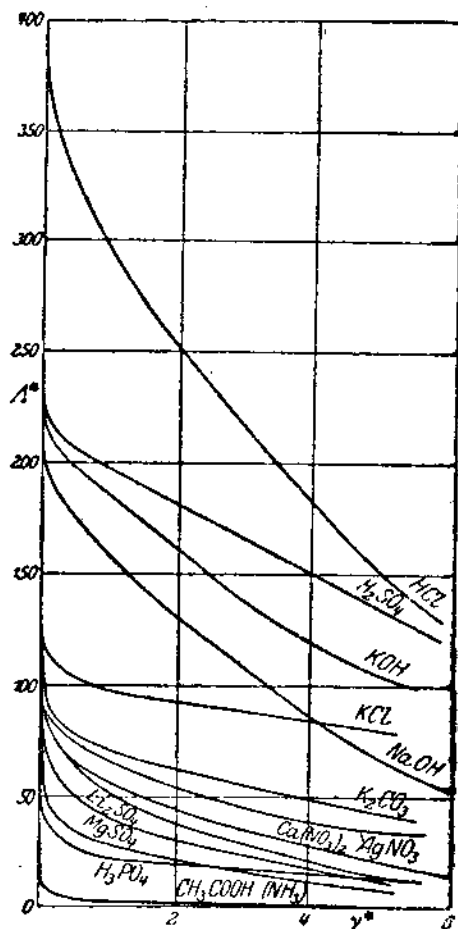


Рис. 7.

Различие сильных и слабых электролитов между собой видно из приведенного здесь рис. 7, изображающего зависимость эквивалентной электропроводности от эквивалентной концентрации. Мы видим, что падение эквивалентной электропроводности особенно значительно у слабых электролитов.

Согласно закону разбавления Оствальда (75), которому подчиняются слабые электролиты, эквивалентная электропроводность Λ^* связана с эквивалентной концентрацией γ^* соотношением

$$\frac{a - \Lambda^*}{\Lambda^{*2}} = b\gamma^*$$

в котором a и b являются характерными для данного электролита константами. У сильных электролитов эта закономерность уже не выполняется. В области же разбавленных растворов она находится в полном противоречии с опытными данными. Действительно, по теории Аррениуса, для коэффициента электропроводности f_A разбавленного раствора электролита, молекула которого распадается на ν ионов, следовало бы ожидать закономерности, вытекающей из соотношений (86) и (87)¹

$$(186) \quad \begin{aligned} (\nu - 1) \frac{1 - f_A}{\gamma} &= \\ &= \frac{\nu - 1}{\nu} \frac{\gamma^{\nu-1}}{K_\gamma} \end{aligned}$$

В случае распада молекулы на два иона это соотношение упрощается:

$$(186') \quad 1 - f_A = \frac{\gamma}{K_\gamma}$$

и согласно (67) преобразуется в

$$(186'') \quad A = A_\infty - \gamma \frac{A_\infty}{K_\gamma}$$

Таким образом кривые эквивалентной электропроводности A^2 должны у бинарных электролитов приближаться к величине A_∞ при конечном значении касательной. У электролитов, молекулы которых распадаются на большее число ионов, эта кривая должна в согласии с (186) соприкасаться с точкой A_∞ при бесконечно малом значении производной. Из рисунка 7

следует с очевидностью, что рассматриваемые здесь электролиты вовсе не удовлетворяют этим условиям. Классическая формула, как видим, находится в полном противоречии с экспериментальными данными для очень разбавленных сильных электролитов. В высшей степени интересно, что для разбавленных растворов Кольраушем³ давно уже была предложена формула,

$$^1 f_A = \frac{A}{A_\infty}.$$

² См. прим. 1 к стр. 99.

³ F. Kohlrausch a. M. E. Maltby, Wiss. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt 3, 156 (1900).

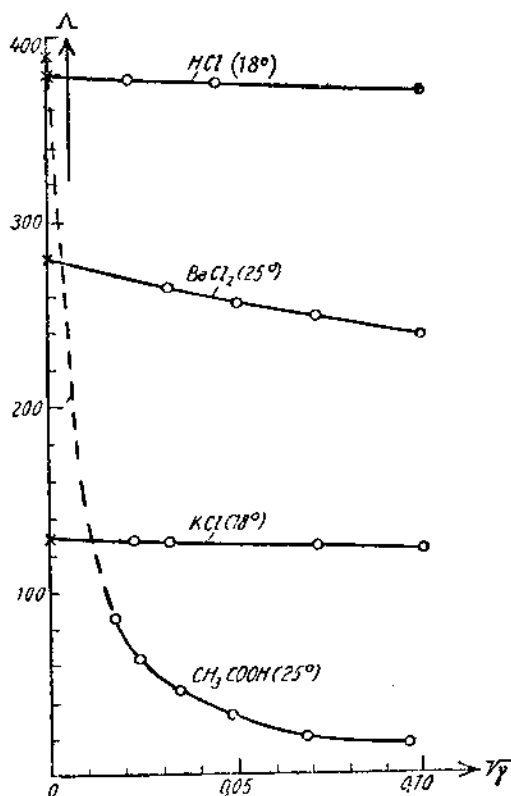


Рис. 8.

полученная им чисто эмпирическим путем

$$(187) \quad \Lambda^* = a'' - b'' \sqrt{\gamma^*}$$

Это соотношение оказалось поразительно хорошо применимым к экспериментальным данным для всех сильных солей, кислот и оснований. Рис. 8 и последующие¹ позволяют судить, насколько хорошо этот закон соблюдается у разбавленных растворов. Рис. 8 содержит для некоторых электролитов кривые, выражающие молярную электропроводность Λ в зависимости от $\sqrt{\gamma}$. Данные измерений для HCl и KCl отвечают 18° С, а для BaCl₂ и CH₃COOH 25° С. Далее видно, что заряд оказывает на ход кривых Λ

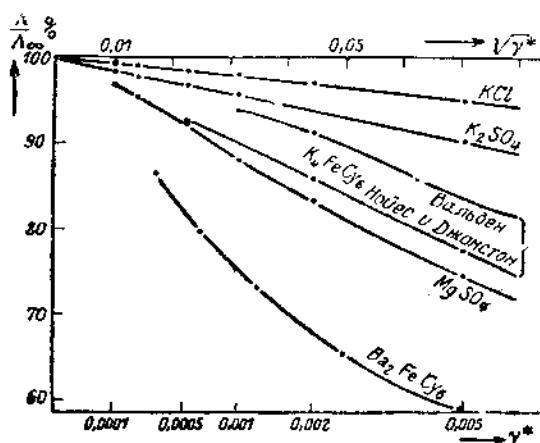


Рис. 9.

характерное влияние. Так, например, Λ у 1—2-электровалентных солей сохраняет свой линейный характер уже при более низких концентрациях, нежели у 1—1-электровалентных солей. Затем наклон кривых у первых солей больше, чем у последних. Здесь целесообразно упомянуть, что теория Дебая согласуется с этими данными.² Пока достаточно будет отметить, что число зарядов ионов играет существенную роль как в смысле границы применимости кривой $\Lambda^* = \sqrt{\gamma^*}$, так и на-

клона ее. Надо заметить, что закон Кольрауша пока удалось подтвердить только для наиболее простых электролитов, а именно для 1—1-электровалентных и 1—2-электровалентных. Измерения электролитов с более высокозаряженными ионами весьма неточные, несмотря на то, что изменения Λ с концентрацией у них особенно значительны. На рис. 9 приведено отношение молярной электропроводности Λ к молярной электропроводности при бесконечном разбавлении Λ_∞ в процентах для электролитов с различным числом зарядов в зависимости от эквивалентной концентрации.³ Только у электролитов с 1—1 или 1—2-электровалентными ионами кривая имеет прямолинейный характер на большом протяжении концентраций.

Весьма отчетливо отступают от закона Кольрауша слабые электролиты, например, уксусная кислота, в области концентраций, отвечающих рис. 8.

Мы можем также отметить, взглянув на рисунки 8 и 9, что в области приведенных концентраций молекулярная электропроводность с повышением

¹ Сравн. кривые рисунка 40 и след. на стр. 238 и след., которые сопоставлены там с теоретически полученными закономерностями.

² Ср. стр. 237 и след.

³ Масштаб отвечает корню квадратному из концентрации $\sqrt{\gamma^*}$.

концентрации всегда падает. Только лишь в очень концентрированных солевых растворах наблюдается иногда в ограниченной области концентраций обращение кривой $\Lambda^* - \gamma^*$. При более высоких температурах это явление встречается чаще. Очень часто это явление наблюдается в неводных растворителях.¹

Были сделаны также попытки представить эквивалентную электропроводность в области малых концентраций посредством формулы с корнем кубическим в виде:

$$(188) \quad \Lambda^* = a''' - b''' \sqrt[3]{\gamma^*}$$

Это соотношение является, однако, неудовлетворительным в области очень разбавленных растворов, в чем очень нетрудно убедиться, прибегнув к помощи графиков.²

В. Электропроводность неводных растворов

Неводные растворы были в последнее время обстоятельно исследованы преимущественно Каррара, Дютуа, Джонсом, Вальденом, Франклином, Краусом, Сахановым, Гольдшмидом, Мюллером и другими.³ Для нас является здесь наиболее существенным то, что в широкой области разбавления неводных растворов мы часто наблюдаем соблюдение закона квадратного корня Кольрауша. При этом с понижением диэлектрической постоянной растворителя D_0 область применения закона делается более ограниченной, при чем граница его применения смещается в сторону большего разбавления.⁴

Вальден установил приближенное правило для наименьшего разбавления $v = \frac{1}{\gamma}$, при котором закон Кольрауша еще соблюдается. Это пра-

вило гласит: $D_0 \sqrt[3]{v} = 272$. Оно применимо, однако, только для вальденовских нормальных электролитов, являющихся большей частью четырехзамещенными аммонийными солями. К ним применимо одновременно другое вальденовское правило $\Lambda_{\infty} \tau_0 = \text{const}$, связывающее предельную электропроводность с коэффициентом внутреннего трения и соблюдаемое при замене растворителя, а также при изменении температуры при том же растворителе. Последнее вытекает преимущественно из произведенных Мюллером измерений электропроводностей ряда органических растворителей.⁵ Закон Коль-

¹ Литературу см. в цитированных на стр. 99 сочинениях, преимущественно P. Walden'a и H. S. Taylor'a. Мы исключаем из обсуждения эти еще не вполне теоретически выясненные случаи.

² Подробнее см. цитированные на стр. 99 труды.

³ См. приведенные на стр. 99 труды и книги: P. Walden, *Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*, Leipzig 1924; R. Müller, *Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen*, Stuttgart 1923; см. также Chem. Rev., 8, стр. 187 и сл. (1931).

⁴ Между тем соотношения бывают часто очень специфическими и значительно более сложными. См., напр., стр. 244 и стр. 361 и след.

⁵ Подробнее см., например, в реферате, посвященном диссоциации сильных электролитов в неводных растворах R. Schinzig'a, Z. Elektrochem. 36, 861 (1930). Если привлечь измерения других авторов, то оказывается, что константа

рауша соблюдается иногда весьма точно. Последнее видно из наблюдений, сделанных Фразером и Гартлей,¹ которые исследовали эквивалентную электропроводность некоторых электролитов в метиловом спирте при 25° С в зависимости от концентрации.

Интересно сравнить между собою электропроводности какого-либо определенного электролита в различных растворителях. На рис. 10 представлены

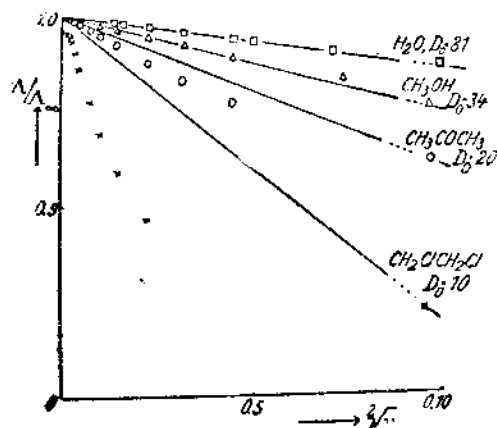


Рис. 10.

эквивалентные электропроводности тетраэтиламмоний-пикрата при различных концентрациях в следующих растворителях: вода, метиловый спирт, ацетон и этиленхлорид.

Нернст и Томсон² первые указали на то, что диэлектрическая постоянная растворителя D_0 является существенной для коэффициента электропроводности. Чем выше D_0 , тем более ослабляются кулоновские межионные силы. Следующая таблица 15 показывает параллелизм между диэлектрической постоянной и коэффициентом электропроводности; в таблице приведены данные произведенных

Вальденом измерений³ коэффициентов электропроводностей тетраэтиламмоний-пикрата и тетраамиламмоний-пикрата. Эти пикраты являются отно-

$\Lambda_{\infty} \eta_0$ не соблюдается точно даже для нормальных электролитов; эти расхождения требуют еще последующего разъяснения. Литературу к правилу Вальдена см. цитированные труды на стр. 99 и Ulich, Ueber die Beweglichkeit elektrolytischer Ionen, Fortschr. d. Chem. 1926; далее Z. angew. Chem. 41, 443, 467, 1075, 1141 (1928).

¹ J. E. Frazer и H. Hartley, Proc. Roy. Soc. (A), 109, 351, 1163 (1925). Дискуссия помещена в связи с теорией (см. стр. 214 и след.).

² Л. с. стр. 6 моногр. Правило Нернста-Томсона часто соблюдается, см., например, В. H. Schlundt и R. C. Palmer, Journ. Phys. Chem. 15, 381 (1911); A. Sachanov и I. Prsheborowski, Z. Elektrochem. 20, 39 (1914); H. Joachim, Ann. d. Phys. (4) 60, 570 (1919). Между тем существуют еще другие влияния, обуславливающие электролитическую диссоциацию; при этом химическая природа растворителя очень часто играет существенную роль. Так, например, диэлектрическая постоянная HCN около 95; между тем соли в HCN являются плохими проводниками. * Наоборот, диэлектрическая постоянная HBr, HJ очень низка, в то время как известные органические кислоты проводят в них очень хорошо. Подробнее смотри у L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 3, 13 (1899); O. C. Schäfer и Schlundt, там же 13, 689 (1909); Саханов, Журн. Русск. Физ.-хим. О-ва 42, 1863 (1910); Z. Phys. Chem. 81, 1320 (1912); И. Плотников и В. Е. Рокотьян, Журн. Русск. Физ.-хим. О-ва, 45, 193 (1913).

³ По новейшим данным диэлектрическая постоянная HCN равна 152,1 при 0° С [K. Fredenhagen и J. Dahmlos, Z. anorg. u. allgem. Chemie 179, 77 (1929)]. О законе Нернста-Томсона в связи с ролью химической природы растворителя см. также K. Fredenhagen, Z. Elektrochemie 37, 257 (1931); Z. Physik Chemie, 152, 321 (1931).

⁴ P. Walden, Z. Phys. Chem. 147, 1 (1930).

Прим. к перев.

ТАБЛИЦА 15¹Взаимная связь $\frac{A_v}{A_\infty}$ и диэлектрической постоянной (DK)

Ионизирующая среда ($t = 25^\circ$)	(DK) _{t=20}	Дипольный момент, ² в в. р. в D	Бинарная соль	A_∞^1	A_v $v = 1000$	A_v $v = 10000$	$\left(\frac{A_v}{A_\infty}\right)$ $v = 1000$	$\left(\frac{A_v}{A_\infty}\right)$ $v = 10000$
Вода ($t = 18^\circ$) . .	81	1,9	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	53,3	51,4	52,9	0,965	(0,992)
Метиловый спирт . .	35	1,7	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	103,0	96,1	100,7	0,933	0,978
Ацетонитрил	36	3,1	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	163,8	152,0	160,1	0,928	0,978
Этиловый спирт . .	25	1,7	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	51,45	43,85	48,97	0,852	0,952
Ацетон	20,7	2,8	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	177,3	148,1	167,8	0,835	0,946
Метилэтилкетон . .	17,8	2,8	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	139,7	113,5	131,7	0,812	0,943
Метиламин (-15°) . .	10	1,2	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	192	—	107,5	(0,28)	0,59
Тетрахлорэтан . . .	8,15	—	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	25,3	7,1	(14)	0,25	0,553
Этиламин ($t = 0^\circ$) . .	6,17	1,3	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	165	0,75	17,8	0,045	0,108
Хлороформ	4,95	1,2	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	105	0,16	0,55	0,0015	0,0053
Эфир ($t = 0^\circ$)	4,3	1,1	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	150	—	0,367	0,001	0,0025
Пентахлорэтан . . .	3,73	1,0	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	19	0,013	—	0,0007	0,001
Трихлорэтилен . . .	3,42	—	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	75	0,01	—	0,0001	—
Бензол ($t = 22^\circ$) . .	2,1	0	N(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	117	(измерено, очень мало)	—	—	—

¹ По измерениям Вальдена, Z. physik. Chem. 147, I (1930). В качестве бинарного электролита был выбран пикрат тетраэтил- (или амил-) аммония. Предельное значение A_∞ было определено по закону квадратного корня Коляраша (187),

² 1 Дебай (Debye) $\approx 10^{-18}$ электростатических единиц. Мы охотно присоединяемся к сделанному недавно предложению обозначить единицу дипольного момента Дебая через 1 D.

сительно сильными электролитами, по крайней мере в растворителях с высокой диэлектрической постоянной. Вальден¹ подтвердил такой параллелизм для бинарных электролитов из одновалентных ионов на основании обширного ряда работ. Ему удалось найти простые, хотя и приблизительно лишь соблюдаемые соотношения. Некоторые из них мы приведем здесь кратко. Вальден отметил, что коэффициенты электропроводности 1—1-электровалентной соли в различных растворителях равны между собой, если только кубические корни молярных разведений обратно пропорциональны диэлектрическим постоянным растворителей D_0 . Отсюда следует, что для $f_A = \text{const}$ мы имеем приближенное, но не всегда выполняемое² соотношение³

$$(189) \quad D_0 v^{1/3} = \text{const} \sim \frac{41,5}{1 - \alpha}$$

Из опыта известно, что 1—1-электровалентные соли в одной и той же среде при одинаковых концентрациях показывают⁴ одну и ту же степень диссоциации. Отсюда можно сделать заключение, что произведение $D_0 v^{1/3}$ для различных электролитов этого же типа будет равно одной общей константе.

Приведенное простое соотношение (189) никак не применимо для солей, содержащих ионы более высокой валентности. Точно также соотношения у кислот и оснований значительно сложнее. Так, например, соляная кислота очень плохо проводит в таких средах, как муравьиная кислота ($D_0 = 58,5$), ацетонитрил ($D_0 = 36$) и нитробензол ($D_0 = 35$), между тем как в воде она является одним из наиболее сильных электролитов. В определенных растворителях, как, например, в спиртах, жидком аммиаке и других, опять наблюдается значительная диссоциация. Так как диэлектрическая постоянная у спиртов меньше, чем у муравьиной кислоты, то становится иллюзорной простая зависимость диссоциации от диэлектрической постоянной. Такое же усложнение встречается у кислот, подобных пикриновой и трихлоруксусной.

Возможно, что мы имеем в этих случаях дело с псевдоэлектролитами, молекулы которых диссоциируют лишь в определенных подходящих растворителях.⁵

Поведение электропроводности значительно осложняется у концентрированных растворов. Здесь мы наблюдаем на кривых $\Lambda^* - \gamma^*$ максимумы и минимумы, которые тем резче выражены, чем слабее исследуемый электролит и чем ниже диэлектрическая постоянная. В некоторых случаях с повышением концентрации наблюдается возрастание эквивалентной электро-

¹ P. Walden Z. Phys. Chem. 54, 228 (1905); 55, 683 (1906); 70, 569 (1910); 94, 263 и 374 (1920).

² См. рефераты, указанные в примечаниях 3 и 5 на стр. 105 и примеч. 1 на стр. 99.

³ S. Partington, Trans. Farad. Soc. 15, 113 (1919); Kraus, цит. соч. стр. 99; L. B. Turner & C. C. Bissett, Journ. Chem. Soc. 105, 947 (1914).

⁴ Ср. стр. 47.

⁵ Подробнее, см. Walden, цит. соч. и особенно Taylor, цит. соч. В последующем мы не рассматриваем этих специфических влияний.

проводности; последнее мы имеем, например, у $N(C_2H_5)_4Br$ в хлороформе.

Значительные отступления встречаются также в неводных растворах большинства кислот и оснований. Галогеноводородные кислоты, являющиеся в воде лучшими электролитически проводящими соединениями, проводят очень плохо в других средах, за исключением спиртов. При этом наступают значительные аномалии у зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации. Очень мало изучены неводные растворы многочисленных электролитов, являющихся слабыми в водных растворах. Здесь господствуют запутанные и до сих пор невыясненные соотношения. Иногда в неводных растворах мы встречаем исключительно своеобразное явление: вещества, которые по своему составу не могут вовсе служить источниками ионов, все же проводят электричество в определенных растворителях. В качестве примеров отметим Br_2 в жидком SO_2 , эфир в жидком SO_2 ,¹ нитро- и амидосоединения в жидком NH_3 .²

Явление это объясняется, вероятно, взаимодействием растворителя и растворенного вещества, при чем природа такого взаимодействия может иметь чисто химический характер.

§ 22. Эффект напряжения поля и дисперсионный эффект электропроводности сильных электролитов

Мы обратимся теперь к двум другим явлениям, открытым лишь в последнее время, и выясним насколько теория Аррениуса их объясняет. Речь идет, во-первых, о зависимости электропроводности от напряжения поля и, во-вторых, о зависимости электропроводности от частоты приложенного электрического поля. Первое явление было открыто М. Вином³ экспериментальным путем. Второе явление было предсказано Деблем и Фалькенгагеном⁴ теоретически и позднее экспериментально подтверждено Сакком. Второй из названных эффектов исследовался в течение последнего времени особенно Цаном, Риккгоффом, Бренделем, Дейбнером, Миттельштедтом, М. Вином, Мальшом и Гертнером. Классическая теория не в состоянии объяснить эти явления; объяснение становится возможным лишь в результате привлечения электростатической теории.⁵

Сначала мы обратимся к эффекту Вина.

¹ См. P. Walden, Chem. Ber. 34, 4194 (1901); 35, 1771, 2022 (1902); Z. physik. Chem. 43, 407 (1903); L. Bruner u. E. Bekier, там же 84, 572 (1913); Th. Henderson, E. L. Hirst a. A. K. Macbeth, Journ. Chem. Soc. 123, 1130 (1923).

² E. C. Franklin a. Ch. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 191 (1905) и позднейшие работы: см. особенно работу W. C. Fernelius'a, W. C. Johnson, Journ. Chem. Education 5, 664, 828 (1928); 6, 20, 441 (1929); 7, 981, 1291, 1602, 1850, 2600 (1930).

³ M. Wien, Ann. d. Phys. (4) 83, 327 (1927); (4) 85, 795 (1928). См. также стр. 281 и след.

⁴ Подробнее см. стр. 267 и след.

⁵ Ср. стр. 224 и след.

А. Зависимость электропроводности электролитов от напряжения (эффект Вина)

а) Постановка эксперимента¹

Все приведенные выше определения электропроводности производились при наложении небольших электрических полей порядка 1 вольта на см. При данных условиях скорость движения ионов чрезвычайно мала и равна, например, у иона K^+ в поле 1 вольт/см — 0,00068 см/сек., а у Na^+ -иона 0,00044 см/сек.; последнее значение отвечает продвижению на 1,6 см в час. При этих малых скоростях сила тока всегда пропорциональна приложенному напряжению и, таким образом, соблюдается закон Ома. Электропроводность сохраняется постоянной. Возникает вопрос, не наступает ли изменение электропроводности при высоких напряжениях, когда ионы приобретают относительно большие скорости. Этим вопросом занимался в последние годы М. Вин. Ему удалось установить отступление от закона Ома при наложении сильных полей порядка 100000 В/см. Открытые им отступления приобрели выдающееся значение для теоретического развития проблемы электролитов. Под влиянием таких высоких напряжений ионы имеют сравнительно высокие скорости порядка нескольких метров в секунду.

Остановимся теперь кратко на постановке эксперимента, сделанного Вином. Трудность этого исследования заключалась в том, что более или менее длительное нахождение раствора под высоким напряжением влечет за собой громадное выделение джоулева тепла и значительное электролитическое разложение и делает поэтому измерение электропроводности невозможным. Оставалось только для этих измерений попытаться применить чрезвычайно кратко длящиеся импульсы тока. Длительность употреблявшихся импульсов измерялась миллионными долями секунды.

Лучше всего, конечно, было бы, если бы в течение только что упомянутого отрезка времени применяемое напряжение E было бы постоянным и имело функциональную зависимость от времени t , по форме близкую к приведенной на рис. 11 непрерывной кривой. На самом деле приложенное напряжение имеет вид нанесенной (рис. 11) прерывной кривой. Количественные соотношения между электропроводностью и напряжением получаются после расчета среднего напряжения и данных измерений электролитических сопротивлений.² Здесь мы опишем очень кратко экспериментальную установку, впервые предложенную Вином, далее улучшенную Вином и Мальшем и использованную Вином и его сотрудниками. Сначала ими применялся метод отброса.³ Схема последнего состоит из двух контуров (рис. 12).

¹ Часть а) любезно просмотрена Malsch'ем.

² Подробнее см. у J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83, 317 и след. (1927). В последнее время появилась работа W. Fuchs [Ann. d. Phys. [8], 12, 306 (1932)], в которой введен метод, позволяющий, повидимому, непосредственно измерять зависимость электропроводности от напряжения. В то же время экспериментально подтверждается применение метода определения средних значений Malsch'a и Wien'a.

³ Подробнее о методе „искрового разряда“ ср. O. Meisser, Jahrb. d. drahtlos. Telegraphie und Telephonie, 22, 204 (1923).

Один из них является колебательным контуром и включает в себе сопротивление исследуемого электролита и сопротивление из жидкости для сравнения. Второй приемный контур индукционно связан с колебательным контуром. Самоиндукция колебательного контура подбирается такая, чтобы конденсатор разряжался аperiодически через искровой промежуток и исследуемый электролит. Измерение сопротивления происходит путем наблюдения взятого по времени интеграла Джоулева тепла единичного разряда (эффект тока) при помощи свободно связанного, аperiодически затухающего приемного контура, включающего в себе термоэлемент и гальванометр. Исследуемое сопротивление замещалось известным сопротивлением, не зависевшим от напряжения. Величину известного сопротивления меняли до тех пор, пока отбросы гальванометра не оставались неизменными при замещении неиз-

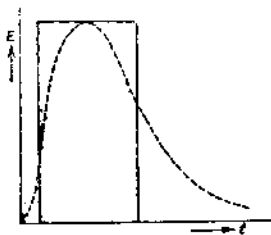


Рис. 11.

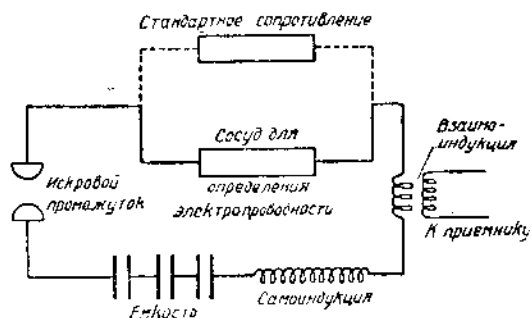


Рис. 12.

вестным сопротивлением. При повышении напряжения путем увеличения искрового промежутка наблюдалось изменение исследуемого сопротивления. Точность этого метода равна приблизительно 1%. Трудности, происшедшие вследствие непостоянства термоэлемента, были устранены впоследствии Вином и Мальшем.¹ Ими был разработан так называемый нулевой метод, позволявший повысить точность до 1‰. Принцип нового прецизионного метода заключался в следующем (ср. рис. 13). / означает колебательный контур, подобный примененному в методе отброса. Этот контур состоит из двух ветвей; одна из них содержит исследуемое сопротивление R_1 , другая поочередно включала сопротивление для сравнения R_2 и исследуемое электролитическое сопротивление R_E . Каждая из ветвей индукционно связана с одной из ветвей приемного аппарата.² Сначала устанавливают R_1 таким образом, чтобы при включении R_E не наблюдалось никакого отброса гальванометра. Затем R_E замещают R_2 и определяют соответствующее значение R_2 , равное по действию R_E . В результате такого измерения, даже при отсутствии полной симметрии в колебательном контуре, мы можем принять R_E и R_2 равными. Все приложения были сделаны

¹ J. Malsch и M. Wien, Ann. d. Phys. (4) 83, 305 (1927). Дальнейшие данные об этом методе ср. J. Malsch, Ann. d. Phys. (5) 3, 803 (1929).

² При помощи взаимной индукции L_1, M_1, L_2, M_2 . На рис. 13 В означает батарею, Q — ртутный контакт, K_1 и K_2 — емкости.

с помощью ртутных контактов. Манганиновая проволока CD служила вначале для тонкой регулировки. Позднее тонкая регулировка осуществлялась при помощи параллельно включенных больших сопротивлений W_1 или W_2 . Сопротивления R_1 и R_2 были приблизительно равны 20 омам. Самоиндукции SS в приемном контуре служили для устранения незакономерных отбросов гальванометра; благодаря им высокочастотные токи распространяются только через лампочки O_1 и O_2 . При этом необходимо, чтобы высокочастотное сопротивление было достаточно большим сравнительно с омическим сопротивлением лампочек. Самоиндукция J помещалась с целью компенсации непосредственного влияния индуктора на части приемного контура. В качестве сопротивлений приемного контура применялись две, по возможности одинаковые, лампочки накаливания. Так же как и сравниваемые со-

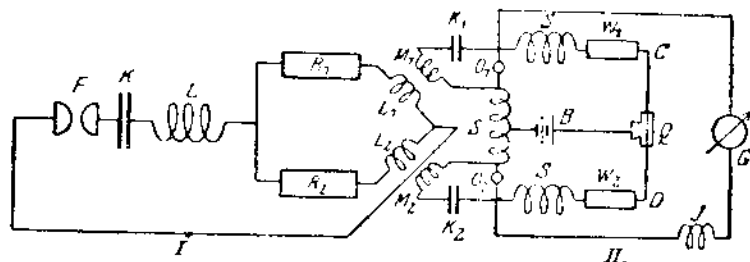


Рис. 13.

противления, они помещались в масляной бане. При выборе лампочек должно быть обращено внимание на то, чтобы как их сопротивления (при определенной силе тока), так и характеристики (зависимость сопротивления от силы тока) были бы по возможности вполне одинаковыми. Следует также принимать во внимание различные скорости охлаждения лампочек и систематически производить регулировку компенсации.

б) Экспериментальные результаты определения зависимости электропроводности от напряжения

Произведенные измерения показали, что электропроводность растворов электролитов всегда возрастает с повышением напряжения. Для определения степени влияния напряжения на электропроводность Вином была введена характеристическая величина

$$(19) \quad \Delta\lambda_E = \frac{\lambda_E - \lambda_0}{\lambda_0} 100$$

где λ_0 — обозначает удельную электропроводность ¹ при очень малых значениях напряжений, λ_E — ту же величину при очень высоких полях. Наблюдается изменение электропроводности до 50%. На рис. 14 схематически

¹ В связи с явлением Вина уд. электропроводность при очень слабых полях обозначается через λ (сравни § 21).

воспроизведен ход изменения электропроводности $\Delta\lambda_E$ в зависимости от напряжения поля E для трех различных типов электролитов. Из рис. 14 вытекает непосредственно следующее. Электропроводность возрастает вначале с увеличением напряжения согласно первой пунктирной части кривой; затем наступает приблизительно линейное возрастание, отвечающее непрерывной части кривых. Наконец наступает загибание кривых в соответствии с опять пунктирно нанесенной частью кривых; эта область отвечает весьма высоким полям. Первая пунктирная часть кривых, наблюдаемая при очень низких полях, может быть аналитически представлена в виде эмпирической формулы

$$(191) \quad \Delta\lambda_E = AE^2 (1 - BE^2)$$

Произведения М. Вином экспериментальные исследования показали следующее:¹

Исходный эффект,² выражающийся согласно (191) через AE^2 , сильно возрастает с зарядом ионов, а именно, приблизительно пропорционально произведению квадратов чисел элементарных зарядов ионов $z_1^2 z_2^2$. Далее A растет с разбавлением приблизительно обратно пропорционально корню из электропроводности λ_0 . Если выражать напряжение поля в V/cm , то константа пропорциональности получается равной $5,5 \times 10^{-13} \sqrt{0,001}$.

Второй член выражения (191) был также до некоторой степени точно установлен. B также возрастает с зарядом ионов, только несколько слабее, чем A . Это возрастание яснее всего видно при наивысших разбавлениях. Более значительно падение B с увеличением концентрации или электропроводности. Так численное значение B при электропроводности $\lambda_0 = 0,000125$ в среднем приблизительно в три раза больше, чем при $\lambda_0 = 0,001$.

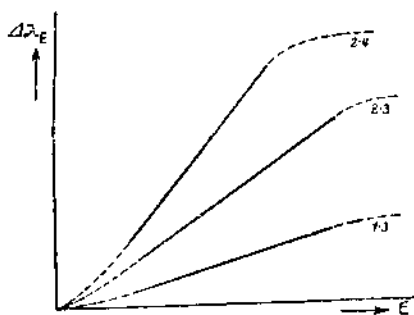


Рис. 14.

ТАБЛИЦА 16
Ацетон в качестве растворителя

	$\lambda_0 = 0,0002$	0,0004	0,0008
CoCl ₂	$A = 0,93 \times 10^{-11}$	$0,62 \times 10^{-11}$	$0,39 \times 10^{-11}$
	$B = 0,35 \times 10^{-12}$	$0,35 \times 10^{-12}$	$0,35 \times 10^{-12}$
KJ	$A = 0,33 \times 10^{-11}$	$0,33 \times 10^{-11}$	$0,26 \times 10^{-11}$
	$B = 0,44 \times 10^{-12}$	$0,53 \times 10^{-12}$	$0,53 \times 10^{-12}$

¹ Подробнее см. стр. 281 и след. в связи с теорией рассматриваемого явления.

² Теоретическое значение начальной части кривой по теории Дебая будет исчерпывающее рассмотрено позднее (см. стр. 281 и след.).

Приведем еще вкратце данные измерений двух растворов в ацетоне. Таблица 16 воспроизводит значения рассмотренных нами коэффициентов для растворов CoCl_2 и KJ при $\lambda_0 = 0,0002, 0,0004, 0,0008$.

Из приведенных в таблице 16 чисел следует, что в ацетоне вызванный напряжением поля эффект больше, чем у ионов тех же зарядов в водных растворах. Например, в водном растворе KJ при $\lambda_0 = 0,0002$ значение A равно $0,12 \times 10^{-11}$, тогда как в ацетоне при том же λ_0 оно равно $0,33 \times 10^{-11}$. Ход кривых $\Delta\lambda_{\text{э}}$ здесь такой же, как и у водных растворов, и эффект может быть также выражен при помощи формулы (191). Коэффициенты B значительно меньше, чем в случае водных растворов. Все это тесно связано с тем, что диэлектрическая постоянная у ацетона значительно ниже чем у воды.¹

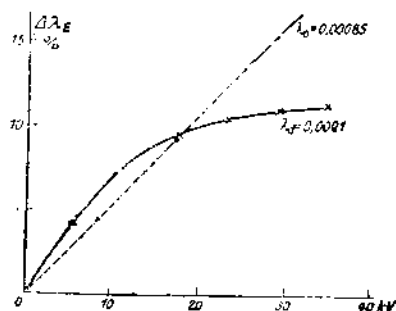


Рис. 15.

Мы должны теперь остановить свое внимание на верхней пунктирной части кривой (рис. 14), относящейся к области высоких полей. Значение напряжения, при котором кривая имеет заметный загиб книзу, зависит в сильной степени от концентрации. Загибание наступает тем ранее, чем разбавленнее раствор. У очень разбавленных растворов первоначальное нарастание имеет очень крутой характер и очень скоро становится незначительным, при чем кривая принимает плоский вид. У более концентрированных растворов

первоначальное возрастание несколько замедлено, в то же время, однако, оно продолжается вплоть до очень высоких полей. Лишь при самых высоких полях кривая начинает сгибаться (рис. 15 для случая раствора ферроцианида бария). Таким образом, степень возрастания электропроводности с увеличением напряжения при очень больших значениях последнего непрерывно уменьшается, и опыт говорит, помимо того, что при очень сильных полях электропроводность достигает известного предельного значения. У очень разбавленных растворов это предельное значение достигается при меньших напряжениях, чем у более концентрированных

ТАБЛИЦА 17

(γ* — эквивалентные концентрации)

	(z ₁ , z ₂)	γ* · 10 ³	Δλ _γ	Δλ _∞
$\lambda_0 = 2,3 \times 10^{-5}$				
$\text{Li}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1 · 3	0,19	2,8%	2,4%
MgSO_4	2 · 2	0,21	4,0%	5,3%
$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	2 · 3	0,15	6,2%	7,0%
$\lambda_0 = 9,2 \times 10^{-5}$				
$\text{Li}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1 · 3	0,74	5,5%	4,9%
MgSO_4	2 · 2	0,93	9,0%	11,2%
$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	2 · 3	0,73	11,2%	15,0

¹ Дальнейшие замечания, связанные с только что рассмотренными нами соотношениями, см. стр. 284 и след.

растворов. Вследствие появления искрового пробоя Вину удалось наблюдать эти предельные значения электропроводности только у очень разбавленных растворов. При этом оказалось, что предельное значение электропроводности совпадает в пределах погрешностей опыта с электропроводностью при бесконечном разбавлении. В таблице 17 сопоставлены данные предельных значений прироста электропроводности $\Delta\lambda$, со значениями $\Delta\lambda_{\infty}$, вычисленными по данным для бесконечно разбавленных растворов.

Как видно из таблицы, данные согласуются между собой удовлетворительно.

А. Гимант¹ установил недавно, что нарастание электропроводности с напряжением поля наблюдается также и у плохонпроводящих жидкостей. Это явление находится, вероятно, в тесной связи с эффектом Вина. Благодаря тому, что электропроводность у исследованных жидкостей была незначительна и, следовательно, не приходилось опасаться ни слишком большого выделения джоулевого тепла, ни значительного электролиза, Гимант имел возможность оставлять эти жидкости более длительное время под влиянием высокого поля.

Прежде всего необходимо отметить, что повидимому невозможно объяснить эффект Вина на основе классической теории гидродинамическим влиянием² или же химической реакцией. Это очевидно из элементарных соображений. Действительно, для расщепления какого-либо комплекса, например, $\text{Ag}(\text{CN})_2$ или $\text{Fe}(\text{CN})_6$, требуется энергия по меньшей мере порядка 1 вольтаэлектрон,³ т. е. 23070 кал. Между тем, исходя из величины свободного пути в жидкости порядка 10^{-8} см и размера напряжения 10^5 В/см, мы получаем для скорости иона значение, отвечающее примерно 10^{-3} вольтаэлектрона.

Соображение о существовании в жидкостях солеобразных молекул с меньшей энергией расщепления отпадает, так как известно, это эффект Вина возрастает с разбавлением, т. е. с уменьшением содержания таких молекул. В то же время кинетическая энергия иона в последнем случае также была бы слишком незначительна, чтобы вызвать расщепление.

Слабые кислоты и соли, у которых также наблюдается значительный эффект Вина, имеют известные особенности.⁴

Теперь мы хотим обратить внимание еще на одно явление, которое было М. Вином⁵ экспериментально обнаружено, а позднее привело к важному открытию, зависимости электропроводности от частоты. Произведя свои

¹ A. Guemant, Phys. Z. 29, 289 (1928).

² Подробнее см. стр. 283.

³ См., например, B. M. Randall a. J. O. Halford, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 178 (1930).

⁴ Подробнее см. стр. 287. Причины, вызывающие эффект, открытый Schiele в лаборатории Вина, пока еще мало выяснены. В основе этого эффекта лежит, вероятно, ионизация столкновением. При более сильных полях этот диссоциационный эффект напряжения становится преобладающим (подробности см. в связи с теорией, стр. 286 и след.). В связи с этим эффектом открывается широкое поле для экспериментального и теоретического исследования.

⁵ M. Wien, цит. соч. стр. 109 моногр.

фундаментальные исследования, М. Вин обнаружил у электролитов отступление от закона Ома, в то время мало понятный приходящий эффект. Весьма простое теоретическое объяснение этому явлению было найдено позднее с точки зрения новейшей электростатической теории и послужило стимулирующим моментом для последующих исследований.¹ Длительность отдельных импульсов тока варьировалась в широких пределах путем изменения емкости и самоиндукции в колебательном контуре. Декремент по возможности поддерживался постоянным с помощью соответствующего подбора соотношения между емкостью и самоиндукцией. Наблюдения были произведены над различными электролитами, например, сульфатом бериллия, феррицианидом лития, ферроцианидом бария и феррицианидом кальция. Оказалось, что эффект Вина возрастает с удлинением времени импульса тока, при чем рост этот особенно заметен при наиболее коротких импульсах. При более длительных импульсах эффект этот достигает некоторого предельного значения. Сильное падение при коротких импульсах связано отчасти с влиянием емкости водяного сопротивления, вследствие чего декремент снижается.

Тем не менее, наблюдается отчетливая зависимость электропроводности от длительности импульса. К описанию этой зависимости мы и обратимся теперь.²

В. Зависимость электропроводности сильных электролитов от частоты при слабых полях

Явление зависимости электропроводности от частоты было впервые предсказано с точки зрения новейшей электростатической теории Дебая и Фалькенгагена. Подробное ознакомление с этим вопросом последует позднее,³ здесь же мы остановимся только на основных характерных чертах этого дисперсионного явления. При измерении электропроводности в переменном поле наблюдается возрастание ее с повышением частоты. Заметное возрастание лежит в области частот порядка 10^6 сек^{-1} , отвечающих волне в несколько метров. Возрастание электропроводности при этом не столь значительно, как в случае эффекта Вина: электропроводность при возрастании частоты не достигает значения, отвечающего бесконечному разбавлению.

В то же время приращение электропроводности вполне измеримо и имеет тот же порядок величины, что и эффект Вина. Зависимость дисперсионного эффекта от частоты имеет качественно совершенно такой же характер, как зависимость эффекта Вина от напряжения. Для получения соответствующего выражения достаточно в (191) подставить вместо величины потенциала значение частоты. Наглядное представление об общности обоих эффектов можно получить с помощью рис. 16, изображающего зависимость обоих эффектов от

¹ Подробнее см. стр. 224 и след.

² Вин сообщил мне любезно, что он занят в настоящее время более точным исследованием этого интересного эффекта.

³ Подробнее см. стр. 224 и след., 250 и след., 267 и след.

электровалентности ионов. На рисунке даны значения ранее рассмотренного эффекта Вина

$$\Delta\lambda_E = 100 \frac{\lambda_E - \lambda_0}{\lambda_0}$$

в водных растворах при одинаковых $\lambda_0 = 0,001$ и $E \approx 10^4$ В/см. Там же приведены значения дисперсионного эффекта

$$(192) \quad \Delta A_\omega = 100 \frac{A_\omega - A_0}{A_0}$$

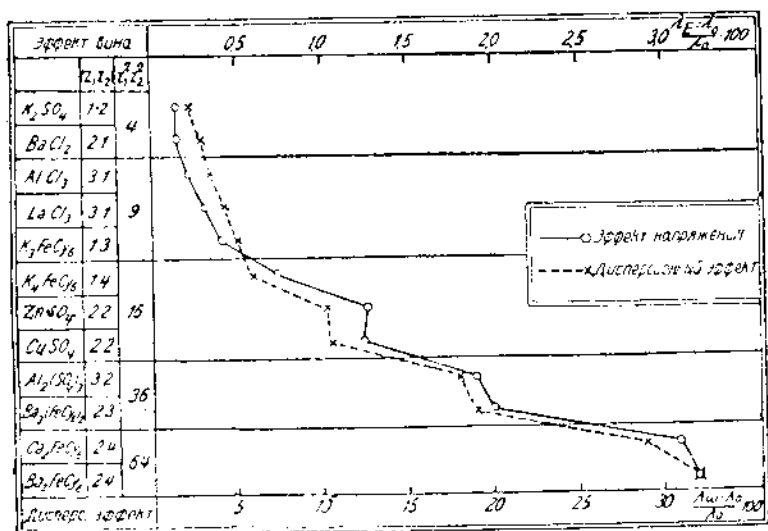


Рис. 16.

где A_ω отвечает молекулярной электропроводности при частоте ω , а A_0 — при частоте $\omega = 0$. При этом в качестве ω выбрана частота, равная 3×10^8 Герца и отвечающая длине волны $l \sim 1$ метра. В таблице 18 воспроизведены значения $\Delta\lambda_E$ и ΔA_ω . Эта таблица дает ясное представление о наличии теснейшей связи между эффектом Вина и дисперсионным эффектом.¹

¹ Предположение о существовании параллелизма между обоими явлениями было впервые высказано автором этой монографии на основании теоретических соображений [Phys. Z. 30, 163 (1929)]. Эта догадка была впоследствии подтверждена Rieckhoffом [Ann. d. Phys. (5) 2, 596 (1929)]. М. Вин любезно обратил мое внимание на существование такого параллелизма только при не очень сильных полях. При более сильных полях наступает дисперсионный эффект напряжения, между тем как при слабых полях преобладает эффект напряжения ионного облака. (Подробнее см. в связи с теорией явления стр. 286 и след.).

ТАБЛИЦА 18

$(\lambda_0)_{18^\circ} = 0,001 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	$(z_1 z_2)$	$z_1^2 z_2^2$	$100 \Delta \lambda_E^1$	$100 \Delta \lambda_\infty^2$
K_2SO_4	1.2	4	0,16	2,3
BaCl_2	2.1	4	0,16	3
LaCl_3	3.1	9	0,33	4,4
AlCl_3	3.1	9	0,23	3,5
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.3	9	0,42	5,1
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.4	16	0,75	6
CuSO_4	2.2	16	1,24	10,5
ZnSO_4	2.2	16	1,27	10,3
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2.3	36	1,9	18
$\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	2.3	36	2,0	19
$\text{Ca}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	2.4	64	3,1	29
$\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	2.4	64	3,2	32

Глава шестая

РАННИЕ ПОПЫТКИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОБЪЯСНЕНИЯ
АНОМАЛИЙ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ§ 23. Химические теории (Друкер, Рот). Физические представления
о полной диссоциации сильных электролитов (Ван-Лаар, Сутерленд,
Либеов, Кьеллин и особенно Бьеррум)

Попытки найти объяснения аномалиям сильных электролитов делались как в физическом направлении, так и в химическом. Поиски причин в химическом направлении постоянно приводили к выяснению роли в этих явлениях комплексообразования и сольватации ионов. Действительно, в известных случаях имеет место комплексообразование. Путем комбинирования различных методов в этих случаях удавалось определить концентрации комплексных ионов. При этом пользовались большей частью методами измерения электропроводности, потенциала, влияния на растворимость, а также методом определения чисел переноса. Часто допущение комплексообразования несколько снижало отступления экспериментальных данных от теоретических.³ Следует, однако, иметь в виду, что в области очень разба-

¹ $E = 10\,000 \text{ В/см}$.² Частота $= 3 \times 10^8 \text{ сек}^{-1}$.³ Особенно С. Друкер, Z. Elektrochem. 11, 211 (1905); 17, 398 (1911); 18 562 (1912); 19, 8 и 797 (1913); Z. physik. Chem. 96, 381 (1920); С. Друкер и G. Riethof, там же 111, 1 (1924); С. Друкер и R. Schingnitz, там же 122, 149, (1926); С. Друкер, Akad. d. Wiss. (II b) 138, Suppl. 62 (1929); см. также сводку у L. Ebert, Jahrb. d. Radioakt. 18, 134 (1921); K. F. Herzfeld, Enzykl. d. math. Wissensch. V, № 11, § 16, 19, 24 Leipzig (1921); Fr. Auerbach, Ergebn. d. exakt. Naturw., т. I, стр. 228; С. Друкер, Samml. chem. Vorträge 10, Stuttgart 1906.

вленных растворов допущение комплексобразования приводит теоретически всегда к линейным законам и не приводит к наблюдаемому на опыте закону корня квадратного.¹ А. Рот² пробовал избежать противоречия с законом действующих масс путем учета гидратации ионов. Однако, вопросы, связанные с сольватацией ионов, в настоящее время далеко еще не выяснены и поэтому не может быть и речи о каком-либо количественном выяснении существующих аномалий этим путем. К тому же сольватационные соображения опять приводят к линейным законам в разрез с наблюдаемыми закономерностями.

В то время как попытки химического понимания³ базировались на распространении закона действующих масс на ионные растворы, физические теории ставили под сомнение сохранение этого закона в случае растворов ионов. Делались попытки отнести наблюдаемые отступления за счет взаимодействия между находящимися в растворе недиссоциированными частицами с заряженными; однако, приходили этим путем лишь к формальному объяснению.

Совершенно иное положение наступило, когда догадались, что сильные электролиты почти полностью диссоциированы и что равновесие между диссоциированными ионами и недиссоциированными молекулами в аррениусовском понимании играет поэтому второстепенную роль. Бьеррум⁴ и почти одновременно с ним Ганц,⁵ основываясь на оптических исследованиях растворов окрашенных электролитов, первыми пришли к этому важному заключению. Во многих случаях поглощение света не зависит от концентрации,

¹ Ср. стр. 296.

² A. Roth, Z. physik. Chem. 79, 599 (1912).

³ Мы не хотим здесь подробно обсуждать химические теории. Легко можно было бы привести ряд примеров, которые иллюстрировали бы значительные затруднения, которые встречаются при их количественном приложении, к тому же в разбавленных растворах никогда еще не удавалось экспериментально наблюдать комплексобразования у таких типичных сильных электролитов, каким является, например, NaCl. Так, в частности M. Taylor [Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 599 (1926)] на основании измерений чисел переноса показал, что в случае смешанных растворов NaCl и HCl не наблюдается образования каких-либо комплексных ионов. Что же касается работы R. F. Schneidera и S. A. Brayley [там же 45, 1121 (1923)], то Бьеррумом была доказана ее неправильность [N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selskab 6, № 9 (1925)]. Естественно, что в других растворителях, например, в ацетоне, и в особенности в концентрированных растворах, может наступить такое комплексобразование. [Так LiBr и LiCl образуют в ацетоне комплексы, а Na] не дает их; см. S. W. Serkov, Z. phys. Chem. 73, 557 (1910); J. W. McBain и A. F. C. Coleman, Trans. Farad. Soc. 15, 27 (1919); P. Walden, Z. phys. Chem. 123, 467 (1926); W. Birkenstock, там же (A). 138, 432, (1928)]. Обширную литературу в связи с этим вопросом см. в цитированных на стр. 57 сочинениях.

⁴ N. Bjerrum, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (7), 4, 1 (1906); Proc. 7-th Intern. Congress of Appl. Chem. London 1909. Section X; Z. anorg. Chem. 63, 146 (1909); Fysisk. Tidsskrift. Copenhagen 15, 59 (1916); Z. Elektrochem. 24, 321 (1918).

⁵ A. Hantzsch, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 3080, 4153 (1906); 41, 1216, 4328 (1908); Z. f. physik. Chem. 63, 367 (1908); 72, 362 (1910); 84, 321 (1913). Уже Каверу и Рудорфу это постоленно оптической абсорбции бросилось в глаза. См. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, 109 — 128 (1905); G. Rudorf, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge 9, 1 (1904); Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 3, 422 (1906); 4, 380 (1907).

при условии, что лучи пронизывают одно и то же количество растворенного вещества. Таким образом закон Беера очень часто оказывался выполненным. Если не приписывать окрашенным ионам и недиссоциированным молекулам одинаковой поглощательной способности, то естественнее всего предположить, что степень диссоциации остается неизменной на всем протяжении изученных концентраций. Бьеррум принял простое допущение о практически полной диссоциации сильных электролитов. Из вышесказанного очевидно, что имелись серьезные основания в пользу такого предположения. Что касается недиссоциированных молекул, то заметное количество их должно, по Бьерруму, появляться лишь у слабых электролитов. Таким образом, для объяснения явлений, наблюдаемых в разбавленных растворах сильных электролитов, потребовалась новая гипотеза, игнорирующая диссоциацию. Ван Лаар и Бьеррум высказали мысль, что у этих растворов решающее значение имеет взаимодействие электрически заряженных ионов. Это взаимодействие должно снижать подвижность ионов, им же следует объяснять все выше рассмотренные особенности сильных электролитов.¹ Бьерруму и Ван Лаару принадлежит значительная часть заслуги указания на межмолекулярные взаимодействия как на причину наблюдаемых аномалий сильных электролитов.

Еще ранее Бьеррума, Сутерленд² с той же точки зрения исследовал зависимость электропроводности от концентрации. Он также исходил из предположения полной диссоциации и падение молярной электропроводности Λ с ростом концентрации приписывал возрастанию трения ионов под влиянием электрических сил. Произведенный Сутерлендом приблизительный подсчет этого взаимодействия примерно совпал с экспериментальными данными. Однако, нетрудно было убедиться, что выкладки Сутерленда не совсем верны.³

Отметим еще, что уже раньше высказывалась мысль об электрической природе рассматриваемых нами явлений в растворах сильных электролитов и существовали также соображения, примыкающие к гипотезе практически полной диссоциации сильных электролитов.⁴ Все же наиболее ясное указание на влияние крайне сильных электростатических полей ионов в растворах принадлежит Ван-Лаару (1894).

§ 24. Теории Гертца, Мильнера и Гоша

В 1912 году Гертцом⁵ была сделана попытка подсчитать взаимное влияние ионных траекторий, возникающее благодаря взаимодействию ионов. Он принял во внимание действующие между заряженными частицами кулоно-

¹ Надо отметить, что еще задолго до того Ван Лаар первый высказал мысль о необходимости учета межмолекулярных сил. Ср. стр. 120, прим. 4.

² W. Sutherland, Phil. Mag., 3, 161 (1902); 9, 781 (1905); 12, 1 (1906); 14, 1 (1907); 16, 497 (1908).

³ Стр. 304.

⁴ См. C. Liebenow, Z. Elektrochem. 8, 931 (1902); 11, 301 (1905); R. Malmström, Diss. Berlin (1905); F. A. Kjellin, Z. physik. Chem. 77, 192 (1911); J. J. van Laar, там же 15, 457 (1894); 17, 245 (1895); 19, 318 (1896); Z. anorg. Chem. 139, 108 (1924).

⁵ P. Hertz, Ann. d. Phys. 37, 1 (1912).

вские силы и подсчитал ионные проводимости. Теория Гертца имеет кинетический характер. Если мы отвлечемся от броуновского молекулярного движения ионов, то сможем себе представить движение ионов в виде прямолинейных траекторий. Последние претерпевают значительные изменения под влиянием электрических сил, в особенности, при сближении ионов между собою. Вследствие такого взаимодействия ионы, подобно небесным телам, описывают гиперболические траектории, более или менее искривленные. Ионы, таким образом, испытывают сопротивление и скорость их замедляется. Чем больше концентрация ионов, тем значительнее становится этот эффект. Этим объясняется снижение подвижности с увеличением концентрации ионов.

Безукоризненная проверка теории Гертца не может быть произведена, ибо масса иона в растворе точно не известна. Если воспользоваться теми значениями массы, которые следуют из атомных весов, то теоретически вычисляемые данные оказываются в противоречии с наблюдаемыми на опыте величинами. Это расхождение можно приписать сольватации ионов. Входящие в формулу Гертца значения масс ионов и другие непосредственно недоступные величины могут быть определены эмпирически из данных электропроводности в виде констант. Оказывается, что при этом экспериментальные данные Кольрауша хорошо согласуются с формулой Гертца в широком интервале концентраций. Формула Гертца весьма сложна. Она оказывается вполне пригодной для интерполяции экспериментальных данных¹ за исключением области малых концентраций: там она оказывается не совместимой с экспериментально получаемыми результатами. С точки зрения теоретической следует еще отметить, что Гертц пользовался при выводе своей формулы методами кинетической газовой теории, распространяя их на ионы в растворе. Между тем, перенесение этих методов и, в особенности, оперирование такими понятиями, как, например, длина свободного пути иона для случая нахождения его среди молекул растворителя, дают повод к серьезным сомнениям.

Тогда же, в 1912 году, Мильнеру² удалось получить более надежные результаты. Он подсчитал влияние на осмотическое давление притягивающих и отталкивающих сил, действующих между ионами. Пользуясь принципами статистической механики, он определил графическим путем зависимость свободной энергии разбавленных растворов электролитов от концентрации. Отсюда, при помощи формулы (15), получается непосредственно осмотическое давление. Таким образом, Мильнер нашел в пределах малых концентраций пропорциональность величины $(1 - g)$ корню из концентрации при условии полной диссоциации электролита. Принципиально эта теория идентична теории Дебая. Последний, однако, пользуется значительно более простым и шире охватывающим математическим вспомогательным аппаратом.

В 1918—1921 гг. появились работы Гоша,³ которые в то время привлекли к себе большое внимание. Лежащее в основе его расчета едва ли

¹ Подробнее см. R. Lorenz, *Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit*, стр. 163 и след. Leipzig (1922).

² См. R. Milner, *Phil. Mag.* (6) 23, 551 (1912); 25, 742 (1913); 35, 214, 352 (1918); *Trans. Farad. Soc.* 15, 148 (1919).

³ I. Ch. Ghosh, *Journ. Chem. Soc.* 113, 449, 627, 707, 790 (1918); 117, 828, 1390 (1920); *Trans. Farad. Soc.* 15, 154 (1919); *Z. physik. Chem.* 98, 211 (1921).

верное предположение заключается в следующем: допуская определенное упорядоченное распределение ионов в растворе, получаем при разбавлении сильного электролита определенную величину затраченной работы, равную сумме работ, затраченных на взаимное удаление каждой из пар противоположно заряженных ионов. Исходя из такой гипотезы, можно вывести зависимость электропроводности и осмотических явлений от концентрации электролита следующим образом.

Согласно рентгеновскому анализу соль типа NaCl имеет ионную решетку. В то же время, благодаря действующим межионным силам, ионы не могут перемещаться в растворе вполне свободно. Только те ионы, которые обладают достаточно большой кинетической энергией, в состоянии преодолеть существующее электрическое силовое поле и тем самым свободно перемещаться. На первый взгляд кажется, что работа, необходимая для полного взаимного разобщения входящих в один грамм-моль ионов, может быть легко подсчитана по Гошу следующим образом. Предположим, что в растворителе с диэлектрической постоянной D_0 имеются два электрических заряда, равных по величине и обратных по знаку $+\epsilon$ и $-\epsilon$, находящихся друг от друга на расстоянии r . Тогда их потенциальная энергия будет равна

$$-\frac{1}{D_0} \frac{\epsilon^2}{r}$$

Положим далее, для простоты, что в растворе имеется бинарный¹ электролит, например, NaCl , распавшийся вполне на ионы. Пусть в объеме V раствора содержится $N_1 = N$ ионов Na^+ с зарядом $+\epsilon$ и такое же число $N_2 = N$ ионов Cl^- с зарядом $-\epsilon$. Тогда среднее расстояние r , которое играет роль для вычисления энергии, будет непосредственно равно среднему расстоянию ионов друг от друга. Объем, отнесенный к одному иону, равен $\frac{V}{2N}$. Исходя из статистически рассматриваемого распределения ионов, подобного наблюдаемому в решетке NaCl , получаем для среднего расстояния r между двумя противоположно заряженными ионами величину

$$(193) \quad r = \sqrt[3]{\frac{V}{2N}}$$

Электрическая энергия U_e раствора будет тогда равна

$$(194) \quad U_e = -\frac{N^2}{D_0} \sqrt[3]{\frac{2N}{V}}$$

Эта энергия U_e лежит в основе соображений Гоши. При этом, однако, им было упущено из виду, что совершенно недопустимо при расчете энергии растворов принимать согласно (193) среднее расстояние двух противоположно заряженных ионов обратно пропорциональным кубическому корню из концентрации, подобно тому, как это делается для ионной решетки. Для энергии

¹ С электролитами других видов при знании пространственной их решетки поступают подобным же образом. При этом, однако, величина U_e в (194) получает другое значение, между тем как зависимость от концентрации сохраняет прежний характер.

растворов является более существенной совершенно другая длина,¹ в выражение которой входит наряду с зарядами и концентрациями еще температура. В самом деле, среднее распределение ионов вокруг данного иона должно зависеть от температуры. Это распределение не может быть подобным наблюдаемому у пространственных решеток, у которых оно почти вовсе не зависит от температуры. Между тем Гош именно это и предполагал. Что же касается того, что для обычно наблюдаемой области температур и концентраций значение среднего расстояния r получается того же самого порядка и не зависит от того, будем ли мы учитывать температуру или нет, то это следует объяснить простой случайностью. Только последней следует приписать то, что результаты теории Гоша дают верный порядок величин для определенных типов электролитов в определенной области концентраций. Правильно, конечно, определять электрическую энергию кристалла, прибегая по Борну к имеющимся данным о величине расстояний между двумя соседними противоположно заряженными ионами. Распространение же этого приема расчета на растворы становится ошибочным, если пользоваться выражением (193) для определения среднего расстояния между ионами. Для исправления этой ошибки необходимо учесть имеющееся свободное движение ионов и определять искомую характеристическую длину, основываясь на предварительной оценке вероятности нахождения одноименно и неоднородно заряженных ионов в том же элементе объема вблизи рассматриваемого иона. Отсюда очевидно, что температура и вместе с ней энергия раствора ионов играют весьма существенную роль для характеристической длины.

Для вычисления электропроводности Гош принимает, что только дробная часть $e^{-\frac{U_0}{kT}}$ ионов γ -ионного электролита достаточно свободна, чтобы участвовать в прохождении тока. Гош полагает, следовательно, что

$$(195) \quad \frac{1}{1 + f_1} = f_1 = e^{-\frac{U_0}{kT}}$$

Здесь γ означает число ионов, на которое распадается одна молекула электролита. После подстановки U_0 в (195) мы получаем по Гошу в области разбавленных растворов электролитов выражение, отвечающее закону кубического корня из концентрации в соответствии с (194).² Между тем в очень разбавленных растворах, как мы уже отмечали выше,³ такой зависимости на самом деле не наблюдается.

¹ См. стр. 132 и след.

² Разложение здесь дает:

$$\frac{1}{1 + f_1} = 1 - \frac{N_0^2}{D_0^2 RT} \sqrt[3]{\frac{2N}{V}}$$

Это выражение соответствует

$$A^* = a''' - b''' \sqrt[3]{\frac{2}{V}}$$

и противоречит эмпирически установленному (187) (см. стр. 104). *Прим. к перв.*

³ См. стр. 103 и след., а также 105 и 236 и след.

Пользуясь законом вириала Клаузиуса, Гош вычислил также влияние межмолекулярных сил на осмотическое давление. Им было получено следующее выражение для pV :

$$pV = \nu RT - \frac{1}{3} U_c$$

где U_c является работой, необходимой для разобращения ионов, получающихся из одного грамм-моля электролита. Подставляя в это выражение значение U_c из (195), имеем:

$$pV = \nu \left(1 + \frac{1}{3} \ln f_{\pm} \right) RT = i RT$$

Отсюда непосредственно следует выражение для вантгоффовского фактора i в пределах очень малых концентраций:

$$(196) \quad i = \nu \left(1 - \text{const} \sqrt[3]{\gamma} \right)$$

Между тем, как было уже выше указано, на опыте наблюдается другая закономерность.¹

Мы видим теперь, что против теории Гоша можно было, прежде всего, сделать весьма существенные принципиальные возражения и, кроме того, против нее говорит противоречие между вытекающими из этой теории закономерностями и наблюдаемыми на опыте соотношениями в области очень разбавленных растворов. Близкие к приведенным здесь и некоторые другие соображения относительно теории Гоша были сделаны уже раньше Партингтоном, Аррениусом и другими исследователями.²

Глава седьмая

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ-МИЛЬНЕРА

§ 25. Вводные замечания

Новейшее развитие теории электролитов базируется на фундаментальных работах Дебая и Мильнера.³ Основные положения этих работ были затем основательно разработаны ими совместно с другими исследователями, пре-

¹ Ср. стр. 87 и след.

² См. J. R. Partington, Trans. Farad. Soc. 15, 98 (1919); D. L. Chapman a. H. J. George, Phil. Mag. (6) 41, 799 (1921); H. Kadicowa, Chem. Listy 15, 109 (1921); см. Chem. Abstr. 15, 2374 (1921); H. Kallmann, Z. physik. Chem. 98, 433 (1921); Ch. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2514, (1921); Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 100, 9 (1922); J. Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 717 (1922); H. J. S. Sand, Phil. Mag. (6) 43, 281 (1923); A. Brodsky, Z. physik. Chem. 108, 293 (1924); L. Klemensiewicz, там же 113, 28 (1924); P. Debye u. E. Hückel, Physik. Z. 24, 185 (1923); W. Nernst, Theoretische Chemie.

³ S. R. Milner, Phil. Mag. (6) 23, 551 (1912); 25, 742 (1913); 35, 214, 352 (1918); Trans. Farad. Soc. 15, 148 (1919); P. Debye, Handelingen van het XIXe Nederlandsch Natuur-en Geneeskundig Congres, April 1923, te Maastricht; P. Debye u. E. Hückel, Physik. Z. 24, 185 (1923); L. Onsager, там же 27, 3-8 (1926); 28, 277 (1927); P. Debye u. H. Falkenhagen, там же 29, 121, 401 (1928); см. также обзорные рефераты: E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 3, 190 и след. (1924); N. Bjerr-

имущественно с Гюккелем, Онзагером и Фалькенгагеном. Теория Дебая-Мильнера в состоянии дать количественные объяснения почти всем явлениям, наблюдающимся в области предельно разбавленных растворов. Теория эта свободна от сомнительных предпосылок и отвечает примерно тому шагу, который был сделан в свое время при переходе от законов идеальных газов к законам реальных газов. Подобно тому, как в уравнении состояния Ван дер Ваальса пониженное давление реального газа сравнительно с требуемым его значением по идеальным газовым законам относится в основном за счет межмолекулярных сил притяжения, — так и понижение осмотического давления объясняется в теории Дебая действующими между ионами силами притяжения. Так как, однако, электростатические силы между ионами спадают обратно пропорционально квадрату расстояния, в то время как силы притяжения между молекулами исчезают значительно быстрее с увеличением расстояния, то поэтому теория Дебая-Мильнера привлекает совершенно другой вспомогательный аппарат. При этом статистика электролитических растворов значительно сложнее, чем статистическое уравнение состояния. Следует также иметь в виду, что растворенные ионы находятся в растворителе. Мы займемся теперь специально теорией Дебая¹ и рассмотрим сначала основы ее с тем, чтобы затем обратиться к многочисленным ее применениям. Мы будем при этом сначала иметь в виду исключительно очень разбавленные растворы, так как распространение теории в область концентрированных растворов сопряжено с большими трудностями.²

Теория электролитической диссоциации Аррениуса рассматривает только равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами в ртут, 5, 125 и след. (1926); W. Orthmann, 6, 155 и след. (1927); E. Baars, *Handb. d. Phys. von Geiger-Scheel* XIII, 397-516 (1928); V. K. La Mer, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 41, 507 (1927); A. A. Noyes, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46, 1080, 1098 (1924); *Trans. Farad. Soc. Symposium on strong electrolytes*, April 1927, 334-544 и рефераты, посвященные структуре электролитических растворов (90-е собрание немецких естествоиспытателей и врачей в Гамбурге) M. Wien'a, G. Joos и E. Lange, *Physik. Z.* 29, 751 и след. (1928). См. также рефераты Ulich'a и Birr'a, *Z. f. angew. Chem.* 41, 443, 467, 1075 (1928); F. Förster, там же 41, 1013, (1928); N. Bjerrum, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 62, 1091 (1929); H. van Veldhuizen, *Chem. Weekblad* 27, 486, 681 (1930) и H. Falkenhagen, *Chemiker-Kalender* III, 346, 1931 и *Reviews of Modern Physics*, 3, 412 (1931); H. Ulich, *Physikalisch-chemisches Taschenbuch*, Bd. 1, 442, 453 (1932). Обширную литературу см. также у H. S. Taylor, цит. соч., стр. 22 и в рефератах, посвященных неводным растворам, в *Chem. Rev.* 8, 167-352 (1931).

¹ По основным своим положениям теория Мильнера идентична теории Дебая и отличается от последней применением графического вспомогательного метода и тесной связью с основными положениями статистики. Теория Дебая идет далее: она применяет более простой вспомогательный аналитический аппарат. Мы излагаем поэтому в дальнейшем теорию Дебая и при том в том виде, в каком она была дана самим Дебаем.

² К концентрированным растворам мы вернемся позднее в краткой главе (см. стр. 304 и след.). Мы покажем там, что удовлетворительной теории концентрированных растворов еще не существует. Выводимые для концентрированных растворов формулы следует рассматривать скорее, как эмпирические: часто они очень хорошо воспроизводят экспериментально получаемые данные. Остается еще положить, не приедет ли к решению вопроса дальнейшее развитие строгой статистической теории Крамерса. К подобным же решениям, в особенности для многовалентных электролитов, приходят Гронвальд, Занавед, Ла Мер. Эти последние решения оказались весьма удачными (ср. стр. 313 и след.).

растворе. Эта теория применима только к растворам слабых, мало диссоциированных электролитов, у которых, следовательно, решающую роль играют истинные химические, квантово-механические резонансные силы между ионами. Совсем иначе обстоит дело у сильных электролитов, где мы имеем дело с очень большим числом ионов в растворе, которые электростатически взаимодействуют между собой. То обстоятельство, что в ионах сосредоточиваются электрические заряды, осталось в классической теории нерассмотренным. У слабых электролитов электрическое взаимодействие между свободными ионами не играет существенной роли, между тем как у сильных электролитов в предельной области весьма разбавленных растворов взаимодействие это исключительно существенно. Новейшее развитие теории электролитов характеризуется как раз тем, что обращено исключительное внимание на кулоновские силы, действующие между заряженными ионами. При этом, оказывается, что по Мильнеру-Дебаю становится уже невозможным вполне беспорядочное распределение ионов в растворе; скорее должна иметь место определенная закономерная упорядоченность распределения. Последнее характеризуется тем, что каждый ион оказывается окруженным ионным облаком с определенной плотностью электрических зарядов. Далее мы займемся подробнее этой ионной атмосферой и главными ее свойствами; для новейшего понимания электролитических растворов она приобрела наиболее крупное значение.

§ 26. Средний электрический потенциал вокруг иона в растворе. Ионное облако и его характерные свойства

А. Распределение среднего электрического потенциала вокруг иона в разбавленном растворе электролита. Ионное облако как следствие межионных сил.

Прежде чем привести здесь расчеты, мы сначала постараемся набросать общий вид ионной атмосферы, которая создается в результате известного закономерного распределения ионов. Благодаря действующим между ионами электрическим силам, вероятность того, чтобы сблизились два противоположно заряженных иона, должна быть больше, чем вероятность сближения двух одноименно заряженных ионов. Вообразим себе какой-либо весьма малый радиус-вектор (порядка около 10^{-5} см до 10^{-7} см) связанным с определенным ионом, скажем, положительно заряженным. Выберем на конце этого радиуса-вектора очень маленький элемент объема dV (см. рис. 17). Будем теперь наблюдать электрический заряд этого элемента объема во времени. Пусть время наблюдения будет при этом велико сравнительно с временем броуновского колебания, длящегося приблизительно 10^{-12} секунды. При этих условиях мы найдем в среднем за время наблюдения некоторую плотность отрицательного заряда в упомянутом элементе объема. Вероятность того, что в окрестности данного положительного иона на определенном расстоянии от него будет находиться отрицательный ион, больше согласно теореме Больцмана, чем вероятность, что на этом же расстоянии будет другой положительный ион. Получается тем самым известная связь отри-

цательных ионов с рассматриваемым положительным ионом. Эта связь, однако, имеет характер совершенно отличный от химической связи, наблюдаемой между ионами в молекуле. С увеличением расстояния от центрального иона такая связь непрерывно ослабляется. В среднем во времени ион является окруженным ионным облаком известной плотности электричества, при чем результирующая величина заряда всего облака должна быть равна по величине и противоположна по знаку заряду центрального иона. Подобно тому, как в теории Аррениуса величина энергии диссоциации обуславливает размеры степени диссоциации, так в электростатической теории потенциал иона относительно окружающего его пространства является определяющим прочностью связи этого иона со всеми окружающими ионами и определяющим, тем самым, термодинамическое поведение раствора.

Прежде чем обратиться к подробному изучению с этой точки зрения характерных свойств ионной атмосферы, мы займемся более строгим математическим обоснованием только что изложенных соображений, носивших пока лишь характер наглядной иллюстрации.

Представим себе для простоты 1—1 электрова-
лентную соль, N молекул которой в объеме V вполне
диссоциированы на ионы. Абсолютное значение за-
ряда каждого иона равно e ($e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ электро-
стат. ед.). Диэлектрическая постоянная растворителя
пусть равна D_0 . Остановим свое внимание на одном
из ионов $^+$ с зарядом $+e$. Нас интересует среднее во
времени значение электрического потенциала в окрестностях рассматриваемого
иона. Обозначим этот потенциал через Ψ . В некоторой точке P вблизи дан-
ного иона представим себе теперь элемент объема dV , неподвижно связанный
с упомянутым ионом на определенном расстоянии. Пусть потенциал в точке
 P во времени в среднем равен Ψ . Очевидно, что для перемещения в место
 P положительного иона из бесконечности потребуются затратить работу
 $+e\Psi$, а для такого же перемещения отрицательного иона потребуются ра-
бота $-e\Psi$.

Согласно принципу Максвелл-Больцмана в элементе объема dV в среднем
во времени будет находиться

$$(197) \quad n_+ dV = ne^{-\frac{e\Psi}{kT}} dV$$

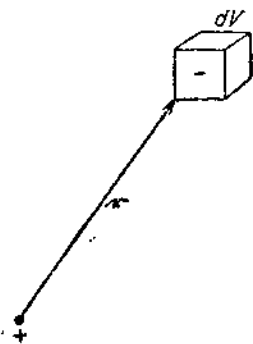


Рис. 17.

¹ Мильнер [см. Phil. Mag. 23, 551 (1912); 25, 743 (1913)] сделал попытку при-
нять во внимание каждое из числа возможных распределений ионов и применить
их вместе с отвечающими им вероятностями в согласии с принципом Больцмана.
Фаулдеру и Кримерсу удалось статистически строго обосновать расчет, сделанный
впервые Дебасом и Гюккелем. Они пришли при этом к тому же самому уравнению
(204) для потенциала в окрестности иона, но крайней мере для разбавленных рас-
творов (подробнее см. стр. 387 и след.).

положительных и

$$(197') \quad n_- dV = n e^{-\frac{e\psi}{kT}} dV$$

отрицательных ионов.¹ Здесь

$$(198) \quad n = \frac{N}{V}$$

обозначает число ионов данного сорта, приходящееся на 1 см³ раствора. В пределе, при $T = \infty$, распределение ионов должно становиться равномерным и плотность во всех точках стремится к значению $n = \frac{N}{V}$; это условие выполнено в приведенном выражении (197), поскольку в качестве фактора перед экспоненциальной функцией стоит величина n . Этих данных, однако, еще недостаточно, так как прежде всего остается неизвестным потенциал ψ в точке P . Потенциал этот должен удовлетворять, согласно известному в электростатике дифференциальному уравнению Пуассона,² равенству

$$(199) \quad \Delta\psi = -\frac{4\pi}{D_0} P$$

Здесь P означает истинную плотность зарядов в среде с диэлектрической постоянной D_0 . Плотность эту легко можно определить с помощью приведенной выше формулы (197). Подсчитывая количество электричества в элементе объема dV , получаем согласно (197)

$$(200) \quad n e dV \left(e^{-\frac{e\psi}{kT}} - e^{\frac{e\psi}{kT}} \right) = -2 n e dV \sin \frac{e\psi}{kT}$$

Плотность электрических зарядов равна, таким образом,

$$(201) \quad P = -2 n e \sin \frac{e\psi}{kT}$$

Значение потенциала ψ может быть теперь определено согласно (199) в результате решения дифференциального уравнения³

$$(202) \quad \Delta\psi = \frac{8\pi n e}{D_0} \sin \frac{e\psi}{kT}$$

¹ Дейались также попытки приложения статистики Ферми к растворам электролитов [P. J. van Rysselberghe, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 57, 6 (1930)]. Нетрудно подчитать и убедиться, что в области разбавленных растворов не может быть никакой речи о вырождении.

² Читателю, незнающему с этим уравнением, мы рекомендуем ознакомиться с теорией поля и основами электростатики, напр. у А. Эйхенвальда, Теоретическая физика, ч. ч. I и VI, ГИЗ, 1931-1932. Прим. к перев.

³ Отвечающее упрощенному (202) полное дифференциальное уравнение для общего случая получается непосредственно из (199) и (201). См. стр. 323 и след.

Если величина энергии иона $\epsilon\psi$ мала сравнительно со средним значением энергии теплового движения kT , то дифференциальное уравнение (202) может быть значительно упрощено. Необходимое в качестве предпосылки неравенство:

$$(203) \quad \frac{\epsilon\psi}{kT} \ll 1$$

выполняется тем лучше, чем дальше мы будем удаляться от рассматриваемого иона, ибо ψ становится при этом меньше. В области разбавленных растворов электролитов неравенство $\frac{\epsilon\psi}{kT} \ll 1$ во всяком случае выполняется.¹

При допущении этого неравенства дифференциальное уравнение для ψ принимает значительно более простой вид.²

$$(204) \quad \Delta\psi = \frac{8\pi n e^2}{D_0 k T} \psi = \kappa^2 \psi$$

κ имеет здесь размерность обратной длины. Получаемая отсюда характеристическая длина

$$(205) \quad \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{D_0 k T}{8\pi n e^2}}$$

является важной для современной теории электролитов величиной, введенной теорией Дебая. Она становится на место введенного Гошем среднего расстояния между ионами.³ Несколько позднее мы займемся детальным изучением этой новой величины $\frac{1}{\kappa}$, теперь обратимся к расчету распределения среднего потенциала вокруг иона с зарядом $+e$.

Обозначим расстояние от рассматриваемого нами иона до точки P через r и введем в (204) пространственные полярные координаты. При этом нет никаких оснований предполагать существование какой-либо зависимости потенциала от направления радиуса вектора. Скорее всего потенциал должен обладать шаровой симметрией. Тогда

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{d\psi}{dr} \frac{x}{r}; \quad \frac{\partial\psi}{\partial y} = \frac{d\psi}{dr} \frac{y}{r}; \quad \frac{\partial\psi}{\partial z} = \frac{d\psi}{dr} \frac{z}{r} \dots$$

Тогда $\Delta\psi$ преобразуется в

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right)$$

Вместе с тем основное уравнение для потенциала ψ принимает следующий вид

$$(206) \quad \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) = -\kappa^2 \psi$$

¹ Из неупрощенного дифференциального уравнения (202) исходит теория концентрированных растворов Gouy, Walla, La Mer'a и Sandved'a (см. стр. 323 и след.).

² Строгая статистическая обработка приводит также к упрощенному виду дифференциального уравнения (204). См. стр. 386 и след.

³ Ср. стр. 121 и след.

Общим решением этого уравнения является

$$(207) \quad \Psi = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r} + \frac{A'e^{+\kappa r}}{r},$$

в чем нетрудно убедиться путем непосредственной подстановки в (206). Здесь A и A' произвольные постоянные дифференциального уравнения второго порядка (206).

Так как Ψ в бесконечности должно стать равным нулю, то

$$(208) \quad A' = 0$$

Для определения константы A ограничимся очень разбавленными растворами. Полагая поэтому расстояние r достаточно большим сравнительно с радиусом иона мы сможем рассматривать ион, как точечный заряд. Потенциал единичного точечного заряда $+e$ в среде с диэлектрической постоянной D_0 равен $\frac{e}{D_0 r}$, при условии отсутствия в среде других ионов. Для очень малых значений r потенциал (207) должен, таким образом, совпадать с этим выражением $\frac{e}{D_0 r}$. Тем самым искомый средний потенциал около данного иона должен определяться равенством:

$$(209) \quad \Psi = \frac{e}{D_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Разложим теперь этот потенциал на два слагаемых, из коих первое Ψ_1 отвечает потенциалу иона, независимому от окружающих ионов, а второе Ψ_{II} является потенциалом, обусловленным окружающей ионной атмосферой.

Мы получаем, таким образом,

$$(209') \quad \Psi = \frac{e}{D_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r} = \Psi_1 + \Psi_{II},$$

где

$$(210) \quad \Psi_1 = \frac{e}{D_0} \frac{1}{r}$$

и

$$(211) \quad \Psi_{II} = -\frac{e}{D_0} \left(\frac{1 - e^{-\kappa r}}{r} \right)$$

Создаваемый ионным облаком потенциал Ψ_{II} является исключительно важным для новейшей электростатической теории.

Для того, чтобы ознакомиться с характером падения плотности зарядов в ионном облаке с возрастанием расстояния r обратимся к выражению (206), которое теперь преобразуется в

$$(212) \quad \Delta \Psi_{II} = \kappa^2 \Psi = \frac{\kappa^2 e}{D_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Отсюда, пользуясь (199), получаем для величины плотности зарядов в облаке Π выражение

$$(213) \quad \Pi = - \frac{D_0 \kappa^2}{4\pi} \frac{\epsilon}{D_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r} = - \frac{\kappa^2 \epsilon}{4\pi} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Как видим, вблизи иона величина Π имеет очень большое значение, с возрастанием же расстояния r плотность Π падает согласно (213). Далее мы видим, что эта величина отрицательна при положительном центральном ионе. Последнее означает, что ионная атмосфера, окружающая рассматриваемый положительный ион, имеет отрицательный заряд. Подобным же образом отрицательный ион окружен положительной ионной атмосферой. Для спада плотности зарядов в облаке существенной величиной является упомянутая нами уже характеристическая длина $\frac{1}{\kappa}$. Ее называют еще попросту толщиной облака.

Теперь мы перейдем к обобщению предшествующих расчетов для случая существования в растворе нескольких электролитов,¹ характеризующихся видами ионов $1 \dots i \dots s$. Допустим, что в 1 см³ присутствует соответственно $n_1 \dots n_i \dots n_s$ ионов и пусть их заряды будут равны $z_1 \dots z_i \dots z_s$. Последние могут быть как положительными, так и отрицательными. Суммарный заряд их всех взятых вместе, конечно, будет равен нулю, т. е.

$$(214) \quad \epsilon \sum n_i z_i = 0$$

Выберем опять какой-нибудь определенный ион. Потенциал около него в точке P будет опять Ψ . Согласно принципу Больцмана, подобно тому как это имело место выше, плотность ионов i -го вида будет в точке P равна

$$n_i e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}}$$

Общая плотность заряда, обусловленного всеми присутствующими ионами будет в этой точке равна

$$(215) \quad \Pi = \epsilon \sum n_i z_i e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}}$$

Это значение для плотности зарядов Π может быть подставлено в дифференциальное уравнение Пуассона (199) и полученное выражение разло-

¹ Строго говоря, следовало бы потенциал Ψ , относящийся к центральному иону i -го сорта, отмечать соответствующим знаком, например, верхним индексом i . Это не было сделано с целью исключения ненужных и в то же время усложняющих формулы значков.

жено в ряд. Оборвав последний на втором члене, мы получаем для Ψ уравнение

$$(216) \quad \Delta \Psi = \kappa^2 \Psi,$$

при чем мы получаем теперь κ^2 в общем виде ¹

$$(217) \quad \kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{D_0 kT} \sum_i n_i z_i^2$$

Если, наконец, заряд центрального иона равен $z_i e$, то решение уравнения (216) остается прежним, при чем для среднего потенциала около иона i -го вида с зарядом $z_i e$ мы получаем равенство

$$(218) \quad \Psi = \frac{z_i e}{D_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Для плотности электричества Π в ионном облаке, окружающем ион i -го вида, мы имеем в этом случае

$$(219) \quad \Pi = -\frac{\Delta \Psi}{4\pi} D_0 = -\frac{D_0 \kappa^2 \Psi}{4\pi} = -\frac{\kappa^2 z_i e}{4\pi} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Интегрируя по всему имеющемуся в облаке электрическому заряду, получаем

$$(220) \quad \int_0^\infty \Pi 4\pi r^2 dr = -z_i e$$

Это означает, что общий заряд ионного облака равен по величине и противоположен по знаку заряду данного центрального иона.

Обратимся теперь к выяснению характеристической длины $\frac{1}{\kappa}$.

В. Толщина ионного облака

Определяемая равенством (217) характеристическая длина $\frac{1}{\kappa}$ является существенной величиной, как мы уже сказали, для падения плотности электрических зарядов в ионном облаке (на рис. 18 это облако представлено схематически для случаев положительного и отрицательного центральных ионов). Действительно, согласно (219) $\frac{1}{\kappa}$ отвечает расстоянию от центрального иона, на котором электрическая плотность Π в облаке падает приблизительно в e раз. Скоро мы увидим, ² что эта характеристическая длина очень важна для термодинамики сильных электролитов. Упростим

¹ Величина κ^2 обозначается в главе 11 через κ_D^2 ; под κ^2 мы понимаем там величину (217), при чем вместо D_0 следует ввести диэлектрическую постоянную раствора (ср. прим. 5 на стр. 306).

² Ср. стр. 137 и след.

прежде всего формулу для так называемой толщины ионного облака

$$(221) \quad \frac{1}{\kappa} = \frac{\sqrt{D_0 k T}}{\sqrt{4\pi e^2} \sqrt{\sum n_i z_i^2}}$$

пользуясь при этом введенной Льюисом и Рандаллом¹ ионной крепостью J . Если в 1 см³ раствора присутствуют n_1 ионов вида 1 . . . n_i ионов вида i , . . . n_s ионов вида s , и если, далее, ввести молярную концентрацию ионов γ_i в молях на литр согласно

$$(222) \quad \gamma_i = \frac{n_i \cdot 1000}{N} \quad (N = 6,06 \cdot 10^{23})$$

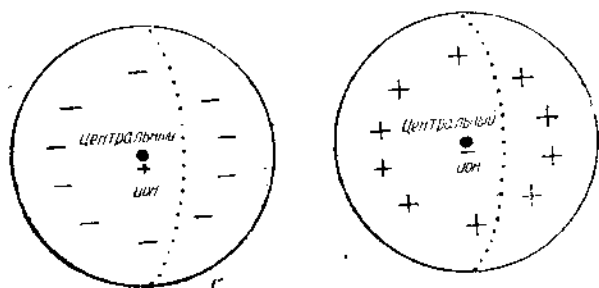


Рис. 18.

то ионная крепость будет определяться согласно

$$(223) \quad J = \frac{1}{2} \sum \gamma_i z_i^2$$

В результате введения ионной крепости J выражение для характеристической длины $\frac{1}{\kappa}$ преобразуется и примет согласно (221) и (223) вид

$$(224) \quad \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{D_0 T}{2J}} \quad 2,81 \times 10^{-10} \text{ см}$$

Если электролит состоит из одноэлектровалентных ионов и в литре растворено γ молей его, то

$$(225) \quad \gamma_i = \nu_i \cdot \gamma$$

где ν_i означает число распада, т. е. число ионов данного рода i , на которые распадается одна молекула электролита. В этом частном случае ионная крепость становится равной

$$(226) \quad J = \frac{\gamma}{2} \sum \nu_i z_i^2$$

¹ См. стр. 96.

а толщина $\frac{1}{\kappa}$ согласно (224) будет обратно пропорциональна корню квадратному из молярной концентрации. Таким образом, мы получаем для толщины ионного облака $\frac{1}{\kappa}$

$$(227) \quad \frac{1}{\kappa} = 2,81 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{D_0 T}{\gamma \Sigma v_i z_i^2}} \text{ см}$$

Мы видим, что заряд z_i и диэлектрическая постоянная D_0 входят в это выражение, как существенные члены и по своему физическому смыслу являются характерными величинами для кулоновского взаимодействия ионов друг на друга. Зная электролит и растворитель, а также температуру, можно непосредственно подсчитать с помощью (227) толщину ионного облака для определенной молярной концентрации. Так как, в частности, у воды

$$\text{при } T = 291,2; D_0 = 81,3,$$

$$\text{при } T = 298,2; D_0 = 78,8,$$

то толщина ионного облака у простых растворов электролитов (содержащих один электролит) в этом случае будет равна

$$(228) \quad \frac{1}{\kappa} = \frac{4,33 \times 10^{-8}}{\sqrt{\gamma \Sigma v_i z_i^2}} \text{ при } 18^\circ \text{C} \text{ и } \frac{1}{\kappa} = \frac{4,31 \times 10^{-8}}{\sqrt{\gamma \Sigma v_i z_i^2}} \text{ при } 25^\circ \text{C}$$

Приводимая ниже таблица 19 воспроизводит значения толщины ионного облака для ряда различных электролитов. При этом предполагается, что растворителем является вода, температура $T = 291,2$ и концентрация $\gamma = 0,001$.

ТАБЛИЦА 19

Толщина ионного облака $\frac{1}{\kappa}$, $\gamma = 0,001$;
растворитель вода; температура 18°C

Вид электролита	Толщина $\frac{1}{\kappa}$ в см
1-1 электроvalентный	$96,6 \times 10^{-8}$
1-2	$55,9 \times 10^{-8}$
2-2	$48,4 \times 10^{-8}$
1-3	$39,5 \times 10^{-8}$
1-4	$30,4 \times 10^{-8}$
2-4	$27,8 \times 10^{-8}$

Согласно (228) порядок толщины ионного облака может быть выражен приблизительно через

$$(229) \quad \frac{1}{\kappa} \sim \frac{10^{-8}}{\sqrt{\gamma}} \text{ см}$$

Таким образом эта толщина растет с уменьшением концентрации электролита и при $\gamma = 0,0001$ в 10 раз больше, чем при $\gamma = 0,01$.

Рассмотрим теперь второе важное свойство ионной атмосферы — время ее релаксации.

С. Время релаксации ионного облака

Время релаксации было вычислено впервые Дебаем и Фалькенгагеном¹ для произвольного простого электролита. Эта величина чрезвычайно важна для необратимых процессов при прохождении электричества через растворы. Она

¹ P. Debye и H. Falkenhagen, Phys. Z. 29, 401 (1928).

сыграла в этой области значительную роль, приведя к предсказанию зависимости электропроводности сильных электролитов от частоты поля, подтвержденной позднее экспериментально.¹ Под временем релаксации и ионного облака мы понимаем следующее. Ионное облако не может ни создаваться бесконечно быстро, ни исчезать бесконечно скоро. Если мы себе представим, что в некоторый момент времени $t=0$ исчезнет заряд центрального иона, то вместе с последним исчезает и причина упорядоченного распределения ионного облака вокруг центрального иона.

Рассматривая как функцию времени изменение плотности электричества в точке облака пространства, расположенной относительно местонахождения центрального заряда в момент времени $t=0$, мы будем пользоваться для характеристики процесса временем релаксации θ . Для физического понимания величины θ , выделим количество электричества dQ , которое распределено между шаровыми поверхностями, радиусы которых равны соответственно r и $r+dr$; r означает при этом расстояние шаровых поверхностей от центрального иона. Позднее² мы покажем, что это количество электричества dQ , равно

$$(230) \quad dQ = -ye_1 dr$$

где e_1 — заряд центрального иона, а y — величина, определяющая плотность электричества в ионном облаке, в зависимости от времени и от расстояния r от центрального иона. На рис. 19 значения y даны при $t=0$; $t=0,25 q\theta$; $t=q\theta$, как функция от kr . Здесь θ является временем релаксации и q — фактором, зависящим лишь от электровалентности и подвижности ионов.

При этом численное значение q лежит между

$$\frac{|z_1|}{|z_1| + |z_2|} \quad \text{и} \quad \frac{|z_2|}{|z_1| + |z_2|}$$

и равно, следовательно, для бинарных электролитов $1/2$.

¹ Подробнее см. стр. 267 и след.

² P. Debye и H. Falkenhagen в Phys. Z. 29, 121 (1928). Этот расчет исчезновения состояния равновесия был лишь качественным. Позднее Дебай смог дать количественный подсчет для частного случая бинарного электролита с ионами одинаковой подвижности; см. P. Debye, Sommerfeld-Festschrift изд. P. Debye, стр. 52 (1928), Leipzig, S. Hirzel. Автор приводит сообщенное там обобщение. Подробнее см. стр. 217 и след.

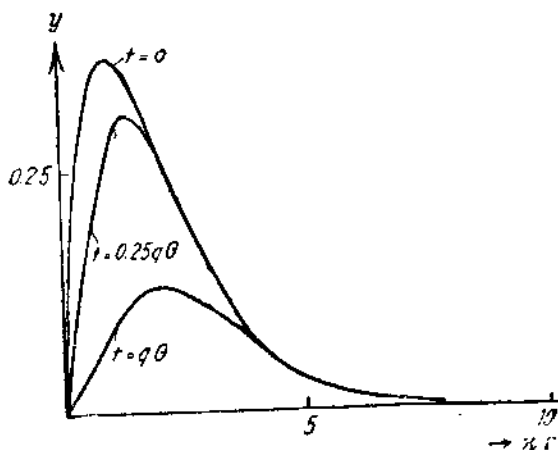


Рис. 19.

Расчет показывает, что спустя приблизительно $4q\theta$ времени плотность электричества в ионном облаке становится практически равной нулю. Тем самым у бинарных электролитов ионное облако исчезает практически спустя время 2θ . Время релаксации зависит не только от величин, определяющих, согласно (227) толщину ионного облака $\frac{1}{\kappa}$, но связано еще с эквивалентными ионными проводимостями. Расчет времени релаксации приводит к следующему выражению:

$$(231) \quad \theta = \frac{|z_1| \cdot |z_2|}{|z_2|l_1 + |z_1|l_2} \frac{15,34 \times 10^{-8}}{kTq} \frac{1}{\kappa^2}$$

в котором q равняется ¹

$$(232) \quad q = \frac{|z_1| |z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{l_1 + l_2}{|z_2|l_1 + |z_1|l_2}$$

а квадрат толщины ионного облака согласно (227) определяется формулой

ТАБЛИЦА 20

Некоторые значения времени релаксации в воде при молярной концентрации электролита $\gamma = 0,001$ моль/литр

Электролит	Время релаксации в секундах	T в °C	Соответств. длина волны в м
KCl	$0,533 \times 10^{-7}$	18	16,6
HCl	$0,189 \times 10^{-7}$	18	5,67
LiCl	$0,732 \times 10^{-7}$	18	22,0
MgCl ₂	$0,324 \times 10^{-7}$	18	9,72
CdSO ₄	$0,315 \times 10^{-7}$	18	9,45
LaCl ₃	$0,162 \times 10^{-7}$	18	4,86
K ₄ Fe(CN) ₆	$0,102 \times 10^{-7}$	25	3,06
Ca ₂ Fe(CN) ₆	$0,113 \times 10^{-7}$	25	3,39

$$(233) \quad \frac{1}{\kappa^2} = \frac{7,90 \times 10^{-20} D_0 T}{\gamma(v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)}$$

До сих пор время релаксации было вычислено лишь для простых электролитов, ² для которых оно имеет порядок, равный приблизительно

$$(234) \quad \frac{10^{-10}}{\gamma} \text{ сек.}$$

Приводимая таблица 20 воспроизводит численные значения для θ в воде, как растворителе, при концентрации электролита $\gamma = 0,001$.

Значение приводимых в этой таблице 20 длин волн станет ясным при последующем исследовании явления дисперсии электропроводности. ³ Важная

для характеристики ионного облака толщина его $\frac{1}{\kappa}$ является суще-

¹ Здесь l_i означают эквивалентные ионные проводимости при бесконечном разбавлении. Они определяются выражением $\Lambda^*_{\infty} = \sum l_i$.

² Интересно было бы, вероятно, подсчитать эту величину для смесей и, исходя из нее, исследовать теоретически и экспериментально зависимость электропроводности смесей от частоты. (К экспериментальному изучению этого вопроса приступлено в лаборатории Debye'a и в то же время исследуется теоретически Fischer'ом (Кельн) и автором).

³ См. стр. 224 и след.

ственной величиной для обратимых процессов в термодинамике, в то время как столь же важное для этого облака время релаксации Θ играет значительную роль в явлениях электропроводности. Тем самым получается естественное подразделение последующего изложения на соответствующие главы. Мы займемся сначала термодинамикой сильных электролитов и перейдем затем к изучению явлений, связанных с электропроводностью растворов сильных электролитов.

Глава восьмая

ТЕРМОДИНАМИКА СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ТЕОРИИ ДЕБАЯ

§ 27. Средний электрический потенциал в месте нахождения рассматриваемого иона

Начнем опять с простейшего случая 1—1-электроvalентного электролита и познакомимся со средним потенциалом, существующим около данного, скажем, положительного иона с зарядом $+e$. Второй член в выражении (209'), как мы уже видели, является потенциалом, вызванным ионной атмосферой вокруг рассматриваемого иона. При малых значениях r потенциал этот становится равным $-\frac{eN}{D_0}$. * Это значение отвечает, следовательно, обусловленному ионным облаком среднему электрическому потенциалу в месте нахождения центрального иона. Мы можем полученный результат выразить следующим образом: потенциал, который образуется в разбавленном растворе в результате влияния всех ионов на один из этих ионов в точности равен тому, который получился бы, если бы на расстоянии, равном толщине ионного облака, находился только один ион с тем же, но обратным по знаку зарядом.

Вычислим теперь потенциальную энергию u , которая имеется у данного иона относительно окружающей среды. Эта энергия равна

$$u = \int_0^{\infty} \frac{eN}{D_0 r} 4\pi r^2 dr$$

где N означает вычисленную согласно (213) электрическую плотность в ионном облаке. Подинтегральное выражение отвечает, как легко убедиться, доле энергии, заключающейся между двумя шаровыми поверхностями с радиусами r и $r + dr$. Решение интеграла дает

$$(235) \quad u = -\frac{e^2}{D_0} \kappa$$

Это выражение для потенциальной энергии данного иона относительно окружающих его всех остальных ионов может быть получено непосредственно из (211).

Приведем теперь обобщенное выражение для потенциальной энергии любого данного иона относительно ионной атмосферы.

* Предполагается разложение в ряд формулы (211). *Прим. к перев.*

Определив с помощью (218) вызванный ионным облаком потенциал для малых значений λ , мы получим следующее значение его в месте нахождения иона с зарядом $z_i e$

$$(236) \quad \psi_i = -\frac{z_i e \kappa}{D_0}$$

Вместе с тем искомая потенциальная энергия центрального иона относительно ионного облака будет равна

$$(237) \quad u_i = -\frac{z_i^2 e^2 \kappa}{D_0}$$

§ 28. Электрическая энергия раствора ионов

Нас интересует общее значение потенциальной энергии ионов относительно их ионных атмосфер. Для наглядности мы остановимся сначала на 1—1-электроvalентных электролитах. Нами было только что выведено значение (235) потенциальной энергии u_i , которую данный ион с зарядом $+e$ имеет относительно окружающих его других ионов. Всего мы имеем N положительных ионов, из коих каждый относительно окружающей среды обладает потенциалом, равным $-\frac{e\kappa}{D_0}$. Сверх того имеется еще N отрицательных ионов с разностью потенциала $\frac{e\kappa}{D_0}$.

Общая потенциальная энергия, ¹ таким образом, равна

$$(238) \quad U_s = \frac{N_e}{2} \left(-\frac{e\kappa}{D_0} \right) - \frac{N_e}{2} \left(+\frac{e\kappa}{D_0} \right) \dots = -\frac{N e^2 \kappa}{D_0}$$

Последнее следует из электростатики, согласно которой потенциальная энергия совокупности зарядов e_i , помещающихся в точках, отвечающих соответственно потенциалам ψ_i , равна

$$(238') \quad U_s = \frac{1}{2} \sum e_i \psi_i$$

Из выражения (227) для κ и полученного соотношения (238) следует, что потенциальная энергия U_s пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита. ²

¹ Так как мы интересуемся только взаимной потенциальной энергией ионов относительно их атмосфер, то мы пользуемся при расчете (238') только теми потенциалами, которые обусловлены зарядом этих атмосфер, другими словами, той частью потенциала, которая отвечает ψ_{11} в (209'). При этом потенциал этот следует рассчитывать для той точки, в которой помещается заряд e_i .

² Гош нашел, что энергия пропорциональна кубическому корню из концентрации; это не может быть верным. Формула Мильнера согласуется с (235) вплоть до фактора. Мильнер нашел, что

$$u = -\frac{e^2 \kappa}{D_0} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

Нетрудно сделать обобщение полученных результатов на электролиты, которые содержат $N_1 \dots N_i \dots N_s$ ионов с эквивалентностями $z_1 \dots z_i \dots z_s$. Так как в этом случае потенциальная энергия рассматриваемого иона относительно его ионной атмосферы определяется равенством (237), то потенциальная энергия растворов ионов в согласии с (236) и (238') выразится через

$$(238'') \quad U_s = - \sum \frac{N_i z_i^2 e^2 \kappa}{2D_0}$$

При этом обратное значение длины κ определяется согласно приведенному выше равенству (227).

§ 29. Вычисление электрической работы W , необходимой для разряжения и обратного заряжения ионов. Предельный закон осмотического коэффициента

Мы рассчитаем теперь электрическую работу, которая требуется для того, чтобы удалить и опять возвратить заряды ионов в растворе. Чтобы сделать необходимые для этого выкладки более легкими для понимания читателя, мы изложим этот метод в приложении к осмотическому давлению. Еще ранее мы вывели идеальное уравнение состояния Вант Гоффа для осмотического давления идеальных разбавленных растворов.¹ Обозначая через n' число растворенных частиц, содержащихся в 1 см³ раствора, через k постоянную Больцмана и через T — абсолютную температуру, мы получим для идеального осмотического давления согласно (56')

$$(239) \quad P = n' k T$$

У реальных растворов электролитов действительное осмотическое давление отклоняется, как мы уже видели,² от рассчитанного по (239). Это осмотическое давление может быть молекулярно-теоретически объяснено путем учитывания межйонных сил по Дебаю³ следующим образом.

Для выяснения этого осмотического закона мы будем исходить из очень разбавленного раствора, который подобно электролиту при конечной концентрации содержит бы $N_1 \dots N_i \dots N_s$ отдельных растворенных частиц (атомы, ионы и молекулы) с зарядами $e_1 \dots e_i \dots e_s$, при чем некоторые из e могут быть равны и нулю. Из этого весьма разбавленного раствора мы будем

Появление несколько видоизмененного фактора объясняется, конечно, меньшей точностью графического метода исчисления, примененного Мильнером. T. S. Wheeler [Phys. Z. 32, 674 (1931)] указывает в своей работе, что теория Мильнера должна была дать не $\sqrt{\frac{\pi}{2}}$, а $\sqrt{\frac{\pi}{6}}$.

¹ Ср. стр. 39 и след.

² Ср. стр. 69 и след.

³ P. Debye, Phys. Z., 25, 97 (1924). Gross'om и Halpern'om [Phys. Z. 26, 403 (1925)] были высказаны возражения против вывода, сделанного Дебаем. Нетрудно однако, убедиться, что полученный Дебаем результат становится неуязвимым, если пользоваться приведенным на стр. 126 и след. средним значением потенциала.

получать заранее заданный раствор двумя различными путями; процессы этих переходов мы будем предполагать протекающими обратимо и изотермически. Согласно основным положениям термодинамики затраченная в обоих случаях работа будет одинакова и притом равна разности свободных энергий бесконечно-разбавленного раствора и данного раствора объема V . Первый путь перехода у нас будет заключаться в бесконечно медленном изотермическом сжатии раствора с помощью полупроницаемого поршня. При этом раствор будет переходить от состояния бесконечного разбавления с исходным объемом Ω к конечному состоянию с объемом V . Полупроницаемый поршень, понятно, будет пропускать сквозь себя растворитель, но будет непроницаем для растворенных веществ. В каждое данное мгновение в течение этого процесса на поршень будет действовать осмотическое давление P . Затраченная работа при изменении объема раствора на dV равна $dA = P dV$. Отсюда полная работа, затраченная при сжатии раствора, равна

$$(240) \quad A = - \int_{\Omega}^V P dV$$

Второй путь будет заключаться в нескольких последовательно проведенных процессах. У ионов весьма разбавленного раствора исходного объема Ω мы удалим бесконечно медленно заряды e_i . Если даже такой процесс не реализуем физически вследствие невозможности дробления элементарных зарядов, то все же против использования такого пути перехода также трудно возражать, как и против применения практически неосуществимого полупроницаемого поршня. Продолжая далее наш путь, мы сжимаем раствор с помощью полупроницаемого поршня бесконечно медленно и изотермично до объема V . Так как раствор электролита вследствие исчезновения у ионов зарядов стал идеальным раствором, то работа изотермического сжатия будет равна

$$(241) \quad \bar{A} = - \int_{\Omega}^V \bar{P} dV,$$

где $\bar{P}$ является идеальным осмотическим давлением. Рассматриваемый нами путь мы завершим бесконечно медленным возвращением ионам их зарядов e_i . Общая работа, произведенная на всем протяжении пути, будет складываться из двух частей: из упомянутой работы (241) изотермического обратимого сжатия и электрической работы W увода электрических зарядов из раствора и обратного возвращения их ионам. Таким образом суммарная работа на втором пути равна $A + W$. Согласно основным началам термодинамики она должна быть равна работе, затраченной при переходе по первому пути. Отсюда следует

$$(242) \quad A = \bar{A} + W$$

Теперь мы повторим процессы обоими путями с тем, однако, видоизменением, что сжатие раствора будем производить не до объема V , а до объема $V + dV$. Соответственно следует тогда заменить в (240) и (241) V на

$V + dV$. Теперь остается произвести вычитание обоих равенств и получить искомого осмотическое давление.* Приведенный здесь только что ход рассуждений находит свое выражение в математически сжатой форме при простом дифференцировании (240), (241) и (242) по V при постоянной температуре и соответствующей подстановке.

$$(243) \quad \frac{\partial A}{\partial V} = -P; \quad \frac{\partial \bar{A}}{\partial V} = -\bar{P}; \quad \frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial \bar{A}}{\partial V} + \frac{\partial W}{\partial V}$$

В результате мы получаем для осмотического давления P :

$$(244) \quad P = \bar{P} - \frac{\partial W}{\partial V}$$

Здесь $\frac{\partial W}{\partial V}$ выражает зависимость от объема работы, необходимой для разряжения и обратного заряжения ионного раствора при постоянной температуре. Из (244) ясно, что знание величины $\frac{\partial W}{\partial V}$, как функции от температуры, дает нам возможность вывести осмотическое уравнение состояния раствора.

Нам необходимо теперь подсчитать величину W . Подсчитав, мы увидим, что в области разбавленных растворов при описанном процессе разряжения и заряжения действительно выигрывается работа и притом выигрывается тем большая работа, чем меньше конечный объем V . Это означает, что $\frac{\partial W}{\partial V}$ положительно, и истинное осмотическое давление P меньше, чем идеальное $\bar{P}$. Тем самым нахождение осмотического уравнения состояния сводится к задаче подсчета электрической работы W . Последняя складывается из двух частей: первая часть отвечает работе удаления зарядов отдельных ионов практически бесконечно разбавленного раствора. Вторая часть соответствует работе возврата зарядов ионам раствора данной концентрации. Представим себе процесс разряжения и заряжения ионов в растворе таким образом, чтобы заряды этих ионов в любой стадии рассматриваемого процесса отвечали бы значению λe_i , где e_i заряд иона вида i , а λ — функции времени, численное значение которой лежит в пределах $0 < \lambda < 1$. При этом λ будет сначала (при разряжении) медленно спадать от 1 до 0 с тем, чтобы потом (при заряжении) опять медленно возрасти от 0 до 1. При сообщении шару с радиусом b_i заряда e_i в среде с диэлектрической постоянной D_0 необходимо затратить работу

$$\frac{e_i^2}{2 D_0 b_i}$$

Действительно, рассматривая ион в виде шара указанного радиуса и заряда, мы будем иметь возможность выразить создаваемый рассматриваемым ионом потенциал через

$$\Psi_i^* = \frac{e_i}{D_0 b_i}$$

* Равенство, отвечающее повторным взаимозменным процессам, изобразится в виде $A + dA - \bar{A} - d\bar{A} + W + dW$. Вычитая из него (242), получаем после подстановки $PdV = \bar{P}dV - dW$. Последнее дает непосредственно (244). *Прим. к перев.*

В некоторый (характеризуемый величиной λ) момент рассматриваемого нами процесса заряджения потенциал этот будет равен

$$\Psi_i''(\lambda) = \frac{e_i \lambda}{D_0 b_i}$$

Работа заряджения иона, получаемая отсюда, равна

$$(245) \quad \int_0^{\lambda} \Psi_i''(\lambda) \cdot d(e_i \lambda) = e_i \int_0^{\lambda} \Psi_i''(\lambda) d\lambda = \frac{e_i^2}{2 D_0 b_i}$$

При этом предполагается, что диэлектрическая постоянная среды не зависит от степени заряджения растворенных в этой среде ионов, что, вообще говоря, неверно. Однако, в области разбавленных растворов такое допущение, повидимому, вполне законно. При разряджении отдельного иона в бесконечно разбавленном растворе получается работа, которая выражается аналогично (245), но с отрицательным знаком. Диэлектрическая постоянная в этом случае отвечает таковой чистого растворителя D_0 . При осуществлении второй части процесса, при обратном заряджении иона, концентрация раствора оказывается уже несколько повышенной и окружающая ион среда в диэлектрическом отношении видоизмененной. Обозначим новую диэлектрическую постоянную среды через D .¹ Затраченная при второй части процесса работа будет равна $\frac{e_i^2}{2 D b_i}$.

Исследования, посвященные изучению зависимости диэлектрической постоянной от концентрации, еще недостаточно обобщены и в значительной степени противоречивы. Тем не менее, вполне законно отождествлять диэлектрическую постоянную D достаточно разбавленного раствора с D_0 , отвечающей практически чистому растворителю. Во всяком случае разница между D и D_0 является малой величиной высшего порядка сравнительно с основной величиной работы, обусловленной взаимными кулоновскими силами и, как мы сейчас увидим, пропорциональной согласно (247) корню

¹ Строго говоря, следовало бы учесть то обстоятельство, что диэлектрическая постоянная в течение заряджения ионов меняется и имеет некоторое среднее значение. Это требует замены D в приведенном выражении другой какой-либо зависящей от D величиной. Эта зависимость могла бы быть определена, если бы была известна зависимость этой величины от заряда e_i . Между тем, этот вопрос ждет еще своего разрешения. Новейшие исследования Винна показывают, что зависимость диэлектрической постоянной от концентрации протекает не так, как предполагали многие исследователи. Сказанное относится по крайней мере к водным растворам. Винну удалось экспериментально подтвердить теоретически предсказанное Дебаем и Фальк-Келгемом (см. стр. 224 и след.) слабое увеличение диэлектрической постоянной. Теоретически это в зращение должно протекать пропорционально квадратному корню из концентрации, по крайней мере в области разбавленных растворов. Вследствие этого вероятно, что и в области концентрированных растворов разность (246) не будет иметь заметного значения. Иначе, повидимому, обстоит дело у неводных растворов (см. также стр. 327, примеч.).

Строго говоря, также нельзя брать вблизи иона в расчет измеряемую обычно диэлектрическую постоянную. Вводная при этом ошибка, однако, исключается при расчете, ибо она у бесконечно разбавленного раствора и у раствора с относительно большей концентрацией имеет приблизительно одинаковую величину.

квадратному из концентрации. Мы можем, поэтому, для достаточно разбавленных растворов написать:

$$(246) \quad -\frac{e_i^2}{2D_0b_i} + \frac{e_i^2}{2Db_i} = 0$$

Теперь остается еще подсчитать величину работы, обусловленной кулоновскими взаимодействиями растворенных ионов при их зарядении. С этой целью мы обратимся к выведенной на стр. 138 формуле (236) для потенциала Ψ_i , созданного ионным облаком на месте центрального иона сорта i . Положим, что в результате постепенного нарастания заряды различных сортов ионов достигли значений $\lambda e_1, \dots, \lambda e_r, \dots, \lambda e_s$. Потенциал Ψ_i , как мы видели (236), меняется пропорционально заряду центрального иона, а, следовательно, и λ , и пропорционально x , которая в свою очередь меняется в соответствии с (221) пропорционально λ подобным же образом. Итак, потенциал к данному моменту достигнет значения $\lambda^2 \Psi_i$. При этом возрастание заряда данного иона сорта i за элемент времени будет равно $e_i d\lambda$. Следовательно, в течение этого элемента времени на один ион сорта i придется затратить энергии $e_i \Psi_i \lambda^2 d\lambda$. Действительно, работа измеряется произведением потенциала в данный момент $\lambda^2 \Psi_i$ на изменение заряда за элементарный отрезок времени. Искомая общая электрическая работа при зарядении получается в результате интегрирования по λ от 0 до 1 и последующего суммирования по всем присутствующим в растворе частицам. В результате всего мы получаем следующее выражение для электрической работы W

$$(247) \quad W = - \sum_i \frac{N_i e_i \Psi_i}{3} = - \sum_i \frac{N_i e_i^2 x}{3 D_0}$$

Различие между U_e (стр. 238*) и W объясняется следующим образом: — U_e отвечает той работе, которая производится, во-первых, при удалении зарядов у ионов, при условии полного сохранения конфигурации последних (ионные облака), и, во-вторых, при возвращении ионам зарядов при бесконечном разбавлении раствора. Напротив, — W соответствует работе, производимой при бесконечно медленном разряжении ионов, при чем в результате теплового движения распределение ионов устанавливается в соответствии с состоянием зарядов в данный момент. В последнем случае требуется меньшая затрата энергии для разобщения ионов. Это происходит, понятно, потому, что тепловое движение производит требуемую работу против межионных сил при установлении данного распределения ионов.*

* Вывод U_e на стр. 138 покоится на формуле (238') для потенциальной энергии совокупности зарядов e_i . Формула эта предполагает, что потенциал в точке нахождения заряда просто пропорционален заряду λe_i ; и, следовательно, U_e пропорциональна λ . Таким образом

$$U_e = \sum_i \int_0^1 N_i e_i \Psi_i \lambda \cdot d\lambda = \sum_i \frac{N_i e_i \Psi_i}{2}$$

Физически этот вывод предполагает, что при разряжении ионы сохраняют свои относительные положения (сохраняют ионные атмосферы), и потенциал в месте нахождения иона снижается только благодаря уменьшению заряда ионов. В действ-

Теперь мы можем подсчитать осмотическое давление реального разбавленного раствора. Для этого остается еще только продифференцировать согласно (244) электрическую работу W по объему V . Согласно (221) объем V содержится в величине κ , ибо число частиц n_i в ней отнесено к единице объема:

$$(248) \quad n_i = \frac{N_i}{V}$$

Следовательно,

$$(249) \quad \frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\partial W}{\partial \kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial V} = - \sum \frac{N_i e_i^2 \kappa}{3 D_0} \frac{\partial \kappa}{\partial V}$$

С другой стороны, согласно (221)

$$(250) \quad \frac{\partial \kappa}{\partial V} = - \frac{\kappa}{2 V},$$

тем самым, согласно (249)

$$(251) \quad \frac{\partial W}{\partial V} = \sum \frac{n_i e_i^2 \kappa}{6 D_0}$$

и, согласно с (244) и (251), получаем для осмотического давления

$$(252) \quad P = \bar{P} - \sum \frac{n_i e_i^2 \kappa}{6 D_0}$$

Так как осмотическое давление идеального раствора по Вант Гоффу равно

$$(253) \quad \bar{P} = \sum n_i k T$$

то для осмотического давления реального раствора следует выражение

$$(254) \quad P = \sum \left(1 - \frac{e_i^2 \kappa}{6 D_0 k T} \right) n_i k T$$

Мы видим, что для получения осмотического давления необходимо пользоваться не истинной объемной концентрацией, но некоторой фиктивной. Последняя получается в результате умножения истинной концентрации на фактор

$$(255) \quad g_i = 1 - \frac{e_i^2 \kappa}{6 D_0 k T}$$

тельности же, как мы знаем, по мере разряжения ионов ослабляется взаимное притяжение противоположно заряженных ионов, и происходит рассасывание ионных атмосфер, всегда готовых распасться благодаря тепловому движению частиц. Потенциал поэтому падает не только вследствие уменьшения заряда окружающих ионов, но и вследствие еще их взаимного удаления в результате рассасывания ионных атмосфер. (Последнее облегчает, конечно, работу разряжения ионов в растворе). Это рассасывание и учитывается при выводе формулы (247), при чем потенциал оказывается уже пропорциональным κ^2 благодаря характеристической величине κ , входящей в выражение для Ψ . Прим. к перв.

Осмотическое давление реального раствора можно, таким образом, выразить в виде

$$(256) \quad P = \sum g_i n_i kT$$

Фактор g_i отличается от единицы только при конечных значениях заряда. По примеру Бьеррума его можно назвать „осмотическим ионным коэффициентом“. Как мы уже ранее видели, Бьеррум¹ определяет осмотический коэффициент g для раствора соли, содержащего n молекул, в см³, распадающихся в очень разбавленном растворе на ν ионов, через выражение

$$(257) \quad P = g \sum n_i kT$$

Отсюда следует

$$(258) \quad g = \frac{\sum g_i n_i}{\sum n_i} = \frac{\sum v_i v_i}{\sum v_i}$$

Коэффициент $1 - g$ при этом преобразуется

$$(259) \quad 1 - g = 1 - \frac{\sum g_i n_i}{\sum n_i}$$

или в силу (255)

$$(259') \quad 1 - g = \frac{\sum n_i e_i^2 \kappa}{6 D_0 kT \sum n_i}$$

С помощью (224) мы можем κ^2 выразить через ионную крепость J . Поэтому

$$(259'') \quad 1 - g = \frac{1,39 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} \frac{\sum v_i z_i^2}{\nu} \sqrt{J}$$

Для простых электролитов эти формулы преобразуются в

$$(259''') \quad 1 - g = \frac{0,935 \times 10^6 (\sum v_i z_i^2)^{3/2}}{(D_0 T)^{3/2}} \frac{1}{\nu} \sqrt{\gamma}$$

Если ввести в последнюю электровалентный фактор

$$(260) \quad \omega = \left(\frac{\sum v_i z_i^2}{\nu} \right)^{3/2}$$

то выражение для $1 - g$ можно будет переписать в виде

$$(261) \quad 1 - g = \frac{0,935 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} \omega \sqrt{\gamma}$$

¹ N. Bjerrum, Fysisk Tidsskrift 15, 66, (1916), немецкий перевод см. Zs. Elektrochem. 42, 325 (1938).

В частном случае для воды при 0° ($D_0 = 88,2$, $T = 273$) имеем

$$(262) \quad 1 - g = 0,263 \omega \sqrt{\gamma}$$

Эти формулы содержат в себе ряд важных соотношений, которые согласуются в основном с экспериментальными данными в области очень разбавленных растворов.¹ Формулы (261) и (262)

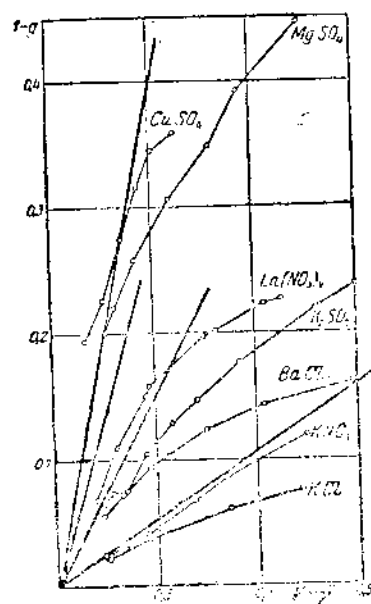


Рис. 20.

для осмотического коэффициента могут быть, конечно, проверены также на измерениях понижения точки замерзания, повышения точки кипения и понижения упругости паров. Выражаемая ими зависимость от концентрации должна быть проверена с точки зрения влияния зарядов, диэлектрической постоянной и температуры. При этом следует выяснить, насколько хорошее получается количественное соответствие в отношении постоянных величин, появляющихся в формулах (259'') и (259'''). Имеется ряд прекрасных измерений понижения точки замерзания в области очень разбавленных растворов сильных электролитов.² Рис. 20 воспроизводит результаты этих измерений для четырех различных типов электролитов. На рисунке представлено $1 - g$, как функция корня квадратного от ионной концентрации $\sqrt{\gamma}$. Прямые линии на рис. 20 отвечают теоретически вычисленным значениям согласно выведенному только что предельному закону. Наклон этих прямых отвечает значению фактора 0,263 ω . Рассматриваемые четыре типа обладают согласно (260) следующими электровалентными факторами:

$$\text{KCl} : \omega = 1$$

$$\text{BaCl}_2 : \omega = 2\sqrt{2}$$

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 : \omega = 3\sqrt{3}$$

$$\text{MgSO}_4 : \omega = 4\sqrt{4}$$

Из рис. 20 видно, что при малых концентрациях действительно наблюдается приближение опытных данных к предельной теоретической прямой. В то же время не может быть никакой речи о том, чтобы у электролитов с молекулами, распадающимися на три и больше ионов, кривая в начале координат имела горизонтальную касательную. Последнего требует, как мы знаем (87), теория Аррениуса. В то же время мы наблюдаем отчетливые отклонения от предельного закона даже в области наиболее малых измеренных

¹ Относительно отступлений, которые были наблюдаемы, см. стр. 149 и след., 309 и след. и 323 и след.

² См., напр., B. T. G. Bedford, Proc. Roy. Soc. London 83, 454 (1909); L. H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 481, (1915), R. E. Hall и W. D. Harkins, там же 38, 2658, (1916).

концентраций. Мы должны поэтому отметить, что экспериментальные данные измерений понижения точек замерзания не дают окончательного решения о выведенном нами здесь предельном законе. Это позволяют сделать пока только измерения влияния на растворимость, которые будут позднее рассмотрены в § 31.

Упомянутые исследования были в новейшее время дополнены.¹ Они показали, что уравнение (262) тем более соответствует экспериментальным данным, чем меньше концентрация электролита. Воспроизводимые здесь ри-

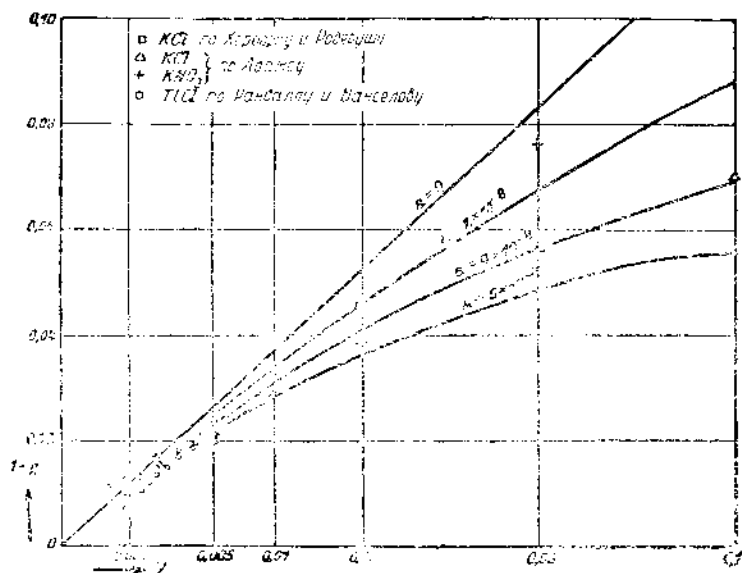


Рис. 21.

сунки могут служить иллюстрацией сказанному. На рис. 21 даны $1-g$ в зависимости от $\sqrt{\gamma}$ для 1—1-электроvalентных электролитов по измерениям Говорка и Родебуша, Адамса, Рандалла и Ванселова. Этот рисунок показывает, что экспериментальные данные с уменьшением $\sqrt{\gamma}$ стремятся сблизиться с предельной теоретической прямой. Смысл помещенных на рис. 21 значений a будет разъяснен позднее в § 51. На рис. 22 нанесено $1-g$, как функция от $\sqrt{\gamma}$. Здесь приведены измерения Голла и Гаркина для K_2SO_4 (Δ , $\odot$) и Адамса для KCl ($\odot$). В качестве 2—2-электроvalентных электролитов выделены $MgSO_4$ $\odot$ и $CuSO_4$ $+$. Примером 3—2 электроvalентной соли служит $La_2(SO_4)_3$. Рис. 23 иллюстрирует зависимость $1-g$

¹ W. H. Rodebush a. F. Hovorka, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1614, (1925); M. Randall, там же 48, 2512 (1926); M. Randall a. A. M. L. White, там же 48, 2514 (1926); M. Randall a. A. P. Vanselow, там же 46, 2418, (1924); см. также критическую работу M. Randall a. G. N. Scott, там же 49, 647 (1927).

от квадратного корня из ионной крепости J' . На этом рисунке даны экспериментальные данные для различных типов многовалентных электролитов.

Температурное влияние учтено этой теорией, повидимому, также правильно, насколько можно судить по произведенному Бакстером¹ исследованию водных растворов при 75°.

Интересна также зависимость осмотического коэффициента от диэлектрической постоянной. Теория требует, чтобы

1— g менялось пропорционально $D_0^{-3/2}$ согласно (261). Тем самым 1— g должно претерпевать очень значительное изменение в растворах с низкой диэлектрической постоянной. Фривольдом² были измерены повышения точек кипения растворов LiCl в метиловом, этиловом и пропиловом спиртах вплоть до концентрации 0,005; диэлектрические постоянные равны при этом соответственно 22,7, 18,7 и 8,4. Выбранные концентрации были, однако, недостаточно малы и экспериментальные данные слишком неточны, чтобы служить для проверки предельного закона Дебая-Гюккеля. Тем не менее, полученные экспериментальные данные укладываются теоретические предельные прямые,

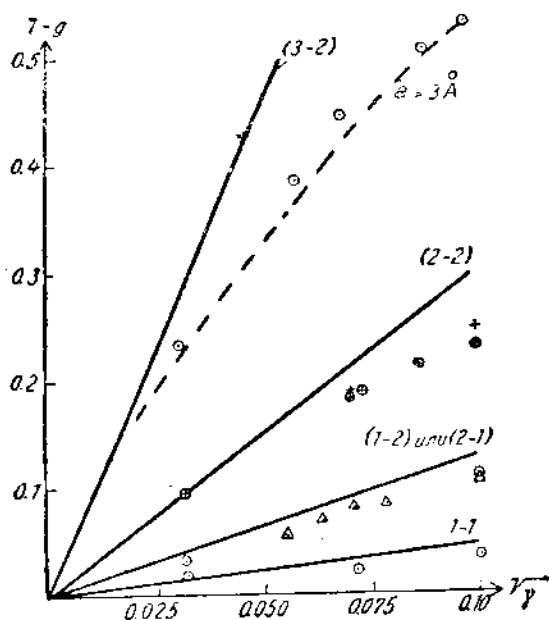


Рис. 22.

при чем наклон их тем больше, чем меньше D_0 соответственно закону $D_0^{-3/2}$. Фривольд³ распространил затем свои исследования на CoCl_2 и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Несмотря на то, что наклон у прямых в этих случаях круче, экспериментальные точки приближаются здесь, повидимому, также к теоретическим предельным прямым.

Шрейбер и Фривольд⁴ проверяли позднее теорию на циклогексаноле, диэлектрическая постоянная которого равна 15. Они определяли точки замерзания растворов лантановых солей. Циклогексанол весьма пригоден для этих целей растворитель. 1— g должно было при этом согласно

¹ W. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 615 (1926).

² O. E. Frivold, physik. Z. 25, 465 (1924).

³ O. E. Frivold Journ. of Physik. Chem. 30, 1153 (1926).

⁴ E. Schreiner u. O. E. Frivold, Z. physik. Chem. 124, 1 (1926).

теории увеличиться в $\left(\frac{88,1}{15} \cdot \frac{273,2}{296,6}\right)^{3/2}$ раз, т. е. в 12,4 раза относительно значения в водном растворе (температура плавления циклогексанола 296,6°).

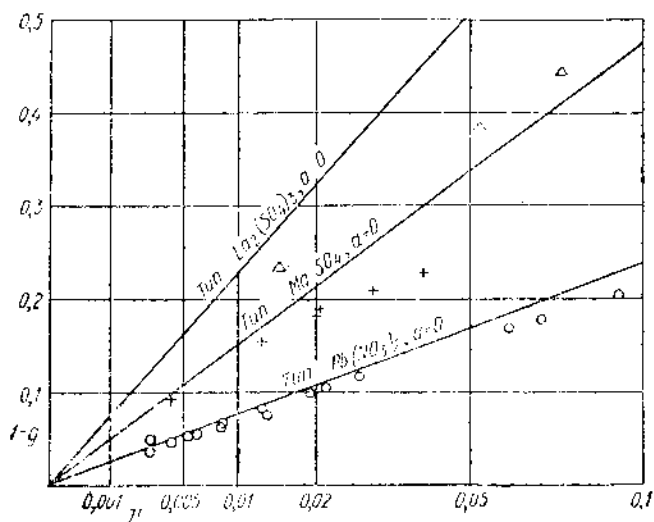


Рис. 23.

Приведенные на рис. 24 результаты опыта подтверждают, повидимому, теорию, при чем наклон оказывается значительно большим сравнительно с таковым для воды. Шрейнер, Фривольд и Эндер¹ расширили затем эти исследования в циклогексаноле и привлекли двух- и трехзарядные катионы. Они изучали LiCl , UO_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, а также смеси LiCl и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Для нитрата лантана была найдена кривая, ход которой оказался несовместным с теорией.² Между тем, как уже указывал Ламер,³ последние измерения были проведены с термометром Бекмана, а не с более точным термо-элементом. Только после исследований с помощью последнего можно будет сделать более надежные заключения.

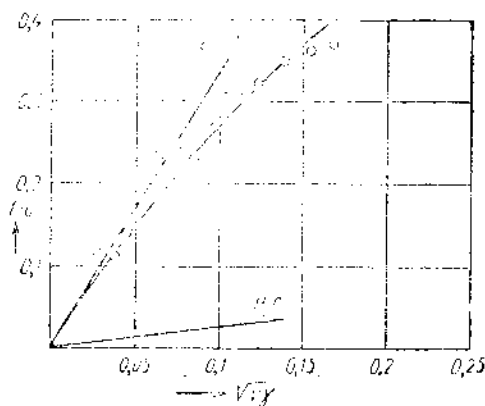


Рис. 24.

¹ E. Schreiner, O. E. Frivold a. F. Ender, Phil. Mag. (7) 8, 669 (1929)

² Ход полученной кривой отвечает приблизительно приведенным кривым на рис. 83-стр. 311.

³ V. K. La Mer, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 51, 507 (1927).

§ 30. Предельный закон для коэффициентов активностей

Из основных начал термодинамики следует, что затраченная на систему работа при постоянной температуре равна увеличению свободной энергии этой системы [сравни. (17)]. Выше мы подсчитали произведенную обратимым и изотермическим путем работу в электролитическом растворе. Эта работа отвечала изменению концентрации, обусловленному смещением полупроницаемого поршня [сравни. (242) и (247)].¹ У идеального раствора увеличение свободной энергии измеряется работой $\bar{A}$. При бесконечном разбавлении исчезает разница между идеальным и реальным растворами. Поэтому, вычисленная выше величина W отвечает тому слагаемому, которое должно быть прибавлено к идеальной свободной энергии системы, чтобы получить истинную свободную энергию. Очевидно, что W равняется разности между реальной и идеальной свободной энергией раствора. Обозначая первую через F и вторую через $\bar{F}$, получаем

$$(263) \quad F = \bar{F} + W$$

Удобнее, как это было впервые отмечено Гиббсом, исходить не из свободной энергии F , а из термодинамического потенциала Φ .² Последний легко прилагается к результатам наблюдения при постоянном давлении p и постоянной температуре T . Из (9) и (11) следует

$$\Phi = F + pV$$

Если мы, таким образом, имеем возможность пренебречь работой внешнего давления pV , то все заключения, относящиеся к взаимной связи между реальной и идеальной свободной энергией, могут быть в достаточной степени приближения распространены на связь между термодинамическим потенциалом реального раствора Φ . Мы получаем отсюда

$$(264) \quad \Phi = \bar{\Phi} + W$$

Так как растворы электролитов могут быть рассматриваемы, как несжимающиеся, то мы можем пользоваться F или Φ , не вводя различия между ними. Согласно (35) термодинамический потенциал идеального раствора определяется с помощью:³

$$(265) \quad \bar{\Phi} = \sum_0^s N_i (\bar{\varphi}_i + kT \ln \eta_i)$$

При этом предполагается, что в N_0 молекул растворителя было введено $N_1 \dots N_s$ молекул, атомов или ионов. Здесь $\bar{\varphi}_i$ зависят только от давле-

¹ Вся система состоит из раствора, помещенного под полупроницаемым поршнем и находящимся поверх последнего чистого растворителя (см. стр. 139 и след.).

² См. стр. 31 и след.

³ Так как $Nk = R$, то была сделана подстановка $\frac{\varphi_i}{N} = \bar{\varphi}_i$; далее вместо числа молей M_i введено в (265) число частиц N_i .

ния и температуры и не включают в себе поэтому концентраций η_i . Последние были определены раньше соответственно (147).

Далее, в согласии с (247), (264) и (265) мы получаем для термодинамического потенциала реального раствора выражение:

$$(266) \quad \Phi = \sum_0^s N_i \left(\bar{\varphi}_i + kT \ln \eta_i - \frac{e_i^2 \kappa}{3D_0} \right)$$

Добавочный слагаемый к $\bar{\Phi}$ является, следовательно,

$$- \sum_0^s \frac{N_i \kappa e_i^2}{3D_0}$$

Отдельный член этой суммы, как видим, пропорционален $N_i \kappa$, т. е. $3/2$ -й степени числа молекул. Между тем, старые попытки определить Φ характеризуются тем, что в них Φ приравнивается первым членам разложения в ряд по целым степеням от N_i . Поэтому то они и не могли иметь успеха при объяснении свойств сильных электролитов.¹ Изменение термодинамического потенциала при постоянном давлении и постоянной температуре в результате изменения числа N_i вычисляется из (266)

$$(267) \quad \delta \Phi = \sum_{i=0}^s \delta N_i \left[\bar{\varphi}_i + kT \ln \eta_i - \frac{e_i^2 \kappa}{3D_0} - \sum_{j=0}^s \frac{e_j^2}{3D_0} N_j \frac{\partial \kappa}{\partial N_i} \right]$$

Так как из (217) следует

$$(268) \quad \sum_j N_j \frac{\partial \kappa}{\partial N_i} = \sum_j \frac{4\pi}{D_0 kT} \frac{N_j e_j^2}{V} = e_i^2 \kappa^2,$$

то при отнесении индекса i к растворенным частицам, т. е. приписывая индексу i одно из значений $1 \dots s$, мы получаем

$$(269) \quad \sum_{j=0}^s \frac{e_j^2}{3D_0} N_j \frac{\partial \kappa}{\partial N_i} = \frac{e_i^2 \kappa}{6D_0}$$

Если, напротив, $i=0$, другими словами, мы распространяем вариацию на растворитель, то следует иметь в виду следующее. Объему V можно придать вид линейного выражения²

$$(270) \quad V = v_0 N_0 + \sum_1^s N_i v_i$$

¹ H. Jahn, Z. physik. Chem. 37, 499 (1901); 38, 125 (1901); 41, 257 (1902); 50, 129 (1905); W. Nernst, Z. physik. Chem. 38, 484 (1901).

² В связи с этим соотношением (270) O. Redlich'у и P. Rosenfeld'у [Z. physik. Chem. (A) 155, 65 (1931); O. Redlich, Naturwiss. 19, 231 (1931)] удалось недавно вывести концентрационную зависимость парциального молярного объема растворенного электролита. Полученная зависимость отвечает за

Здесь v_0 и v_i — величины, которые будучи, отнесены к отдельным молекулам растворителя или частицам сорта i , приводят к общему объему V . Далее из (250) и (270) следует

$$(271) \quad \frac{dz}{dN_0} = \frac{dz}{dV} \frac{dV}{dN_0} = v_0 \frac{dz}{dV} = -\frac{v_0}{2V} z$$

Таким образом, получаем

$$(272) \quad \sum_j \frac{e_j^2}{3D_0} N_j \frac{\partial z}{\partial N_0} = -v_0 \sum_j \frac{n_j e_j^2 z}{6D_0}$$

кону квадратного корня из концентрации. Пусть M_0 моля растворителя и M моля электролита образуют раствор объема V . Тогда последний равняется

$$V = M \frac{\partial V}{\partial M_0} + M \frac{\partial V}{\partial M}$$

где $\frac{\partial V}{\partial M}$ отвечает парциальному молярному объему электролита.

В согласии с (15), получаем:

$$\frac{\partial V}{\partial M} - \frac{\partial V_\infty}{\partial M} = \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right) - \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial M} \right) = \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\partial W}{\partial M} \right),$$

где V_∞ является объемом раствора при бесконечном разбавлении. Далее, с помощью (265) и (266) $\frac{\partial W}{\partial M}$ может быть легко подсчитан, и в результате преобразования получено

$$\frac{\partial V}{\partial M} - \frac{\partial V_\infty}{\partial M} = RT \left(\sum \frac{v_i z_i^2}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{D_0 k T} \right)^{3/2} \left(\frac{2 \pi N}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial \rho} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \rho} \right)$$

Проверка этой формулы для пропорционального молярного объема $\frac{\partial V}{\partial M}$ в зависимости от концентрации, зарядов и т. д. до сих пор не произведена. Д. О. Masson [Phil. Mag. (7) 8, 218 (1929)] и W. Geffcken [Naturw. 19, 321 (1931); Z. phys. Chemie (A) 155, 1 (1931)] еще до теоретических выводов наблюдали вплоть до очень высоких концентраций концентрационную зависимость, отвечающую закону квадратного корня. В то же время, однако, они нашли для одного и того же типа электролитов индивидуально значительно различающиеся численные факторы. Это место требует дальнейшего выяснения. Закон для $\frac{\partial V}{\partial M}$ применим только для очень разбавленных растворов.

С помощью известных термодинамических соотношений из (26') следует выражение для разности между теплоемкостью на моль C_p при концентрации γ и теплоемкости при бесконечном разбавлении $C_{p,\infty}$

$$C_p - C_{p,\infty} = \frac{3}{4} \left(\frac{\pi N}{1000 k} \right)^{1/2} \frac{N e^3}{(D_0 T)^{3/2}} \left(\sum v_i z_i^2 \right)^{3/2} \left[1 + 2 \frac{T}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial T} + 5 \left(\frac{T}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial T} \right)^2 - 2 \left(\frac{T^2}{D_0^2} \frac{\partial^2 D_0}{\partial T^2} \right) \right] V \gamma$$

Часть выражения, заключенная в квадратные скобки [] еще не настолько известна, чтобы делать дальнейшие заключения [Messner, Z. Elektrochem. 33, 440 (1927); S. M. Randall and F. D. Rossini, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 323 (1929)]. За-

В общем, вариация термодинамического потенциала равна

$$(273) \quad \delta\Phi = \delta N_0 \left[\bar{\varphi}_0 + kT \ln \eta_0 + v_0 \sum_j \frac{n_j e_j^2 \kappa}{6D_0} \right] + \sum_i \delta N_i \left[\bar{\varphi} + kT \ln \eta_i - \frac{e_i^2 \kappa}{2D_0} \right]$$

Факторы у δN_i называют по Гиббсу химическим потенциалом. В случае идеально разбавленного раствора химический потенциал частиц сорта i равен

$$\xi_i = \bar{\xi}_i = \bar{\varphi}_i + kT \ln \eta_i$$

Уравнение (273) показывает, тем самым, каким образом идеальный химический потенциал видоизменяется благодаря электростатическим взаимодействиям ионов. Изменение химического потенциала реального раствора сравнительно * с таковым идеального формально выражают тем, что вводят активности f_i^* вместо действительных концентраций η_i .¹ f_i^* является здесь коэффициентом активности. Таким образом, химический потенциал частиц сорта i равен

$$(274) \quad \xi_i = \bar{\varphi}_i + kT \ln (f_i^* \eta_i)$$

Сравнивая (273) и (274), нетрудно найти для коэффициента активности иона известного сорта f_i^* выражение, отвечающее предельному разбавлению²

$$(275) \quad \ln f_i = - \frac{e_i^2 \kappa}{2D_0 kT}$$

кон корня квадратного и зависимость от зарядов, поэтому, можно считать экспериментально подтвержденным. См. также относящиеся сюда примечания J. A. Cowperthwaite, Diss. Columbia University, 1930; ср. также F. D. Rossini, Bur. Standards Research 7, 47 (1931) и F. T. Gucker и K. H. Schminke, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1358 (1932).

Теория теплоемкости F. Zwicky (Proc. Nat. Acad. of Sciences 12, 86 (1926); Physik. Z. 27, 271, (1926); см. также обзор Orthmann'a, инт. сооп. стр. 125 настоящей монографии) покоится на предположении движения движения в веществе непосредственно окружающем ион, вследствие неоднородности электрического поля. Исходя из экспериментальных данных F. T. Gucker'a [Journ. Amer. Chem. Soc. 50 1005 (1928)] и из теоретических соображений, можно сомневаться в ее безукоризненности. Мы не привели здесь подробного обзора теории Zwicky.

В связи с этим является интересным также экспериментальное исследование сжимаемости электролитов; последнее принадлежит к новой работе P. Debye'a "Звуковые волны, как оптическая решетка" (Sächs. Acad. d. Wiss. 84 (1932); заседание 9 мая). Проф. Дебай любезно передал нам обработку этих вопросов; Hiedemann (Кельн) и автор только что приступил к этому исследованию.

¹ Ср. стр. 67 и след.

² В согласии со стр. 78 мы можем в разбавленных растворах отождествлять f_i^* и f_i .

Активность растворителя также подвержена влиянию растворенных ионов и характеризуется коэффициентом активности f_0 . Последний определяется из соотношения

$$(276) \quad \ln f_0 = v_0 \sum_j \frac{n_j e_j^2 \kappa}{8 D_0 k T}$$

Мы видим, что в результате электростатического влияния ионов активность ионов снижается, а активность растворителя возрастает.

Мы можем вывести формулы (275) и (276) для коэффициентов активности другим, более простым путем,¹ исходя из общих термодинамических соображений, приведенных ранее на стр. 65. Общая работа электрических зарядов согласно (96) или (125) равна ²

$$(277) \quad W = \sum_i N_i \bar{w}_i$$

Из сопоставления этого выражения с (247) следует

$$(278) \quad \bar{w}_i = - \frac{e^2 z_i^2}{3 D_0} \kappa$$

Введем теперь потенциалы активностей h_i в соответствии с

$$(279) \quad \ln h_i = \frac{\bar{w}_i}{k T} = - \frac{e^2 z_i^2}{3 D_0 k T} \kappa$$

Относящийся к растворителю $\ln h_0$ равен, следовательно, нулю. Вычисляя теперь коэффициенты активности с помощью (97), (100) и (279), мы получаем уравнение

$$(280) \quad \ln f_i = \ln h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial N_i}$$

Для коэффициентов активностей растворенных ионов это выражение преобразуется в

$$\ln f_i = - \frac{e^2 z_i^2}{2 D_0 k T} \kappa$$

а для коэффициента активности растворителя в

$$(281) \quad \ln f_0 = \sum_i N_i \frac{\partial \ln h_i}{\partial N_0} = \frac{e^2 \epsilon^2 \kappa}{8 D_0 k T} \sum_i n_i z_i^2$$

Последние формулы получаются из соотношения (ср. 279)

$$\frac{\partial \ln h_j}{\partial N_i} = - \frac{e^2 z_j^2}{3 D_0 k T} \frac{\partial \kappa}{\partial N_i}$$

Согласно (217) и (270) мы имеем

$$\frac{\partial \kappa}{\partial N_i} = \frac{\kappa}{2} \left[\frac{z_i^2}{\sum_k N_k z_k^2} - \frac{v_i}{V} \right]$$

и соответственно

$$\frac{\partial \kappa}{\partial N_0} = - \frac{v_0}{V} \frac{\kappa}{2}$$

¹ Еще проще вытекают (275) и (276) непосредственно из (126).

² При этом введено $\bar{w}_i = \frac{w_i}{N_i}$.

тем самым

$$(282) \quad \sum_j N_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial N_i} = -\frac{\kappa}{2} \frac{\epsilon^2 z_i^2}{3D_0 kT} - \frac{\kappa}{2} \frac{\epsilon^2 v_i}{3D_0 kT} \frac{\sum_k N_k z_k^2}{V}$$

и соответственно

$$\sum_i N_i \frac{\partial \ln h_i}{\partial N_0} = v_0 \frac{\epsilon^2 \kappa}{6D_0 kT} \sum_i N_i z_i^2.$$

Пренебрегая в (282) членом

$$\frac{\kappa}{2} \frac{\epsilon^2}{3D_0 kT} v_i \frac{\sum_k N_k z_k^2}{V}$$

что позволительно сделать, так как объемы ионов здесь малы сравнительно с объемом V , мы получаем выражения (275) и (276).

Логарифм коэффициента активности иона в достаточно разбавленном электролитическом растворе связан с ионной крепостью J по (224) и (275), согласно

$$(283) \quad \log f_i = \frac{10}{2D_0 kT} \kappa \cdot 0,4343 = \frac{-1,28 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{2J}$$

Еще задолго до появления дебаевской теории Льюис, основываясь на обширном экспериментальном материале, сформулировал гипотезу о независимости коэффициентов активностей ионов.¹ Согласно этой гипотезе коэффициент активности любого иона зависит только лишь от величины общей ионной крепости раствора J . Этот эмпирический результат находится, следовательно, в соответствии с теорией. Так как у простых электролитов ионная крепость J по (226) пропорциональна молярной концентрации,

то отсюда и вытекает в этом случае для $\log f_i$ закон квадратного корня.² Мы получаем, таким образом, для логарифма коэффициента активности иона сорта i для простого раствора (содержащего один электролит) электролита выражение

$$(283') \quad \log f_i = -\frac{1,28 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{\gamma \sum_i v_i z_i^2}$$

В частном случае для бинарного z -электровалентного электролита мы получаем

$$(283'') \quad \log f_i = -\frac{1,815 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} |z|^3 \sqrt{\gamma}$$

¹ Ср. стр. 98.

² Отметим здесь, что в противоположность этому, отношение логарифма коэффициента активности газов, неэлектролитов и недиссоциированной части слабого электролита к ионной крепости прибавленной соли приблизительно постоянно. Подробнее см. в изложении M. Randall a. Cr. F. Failey, Chem. Rev. 4, 271 (1927); 4, 285 (1927); 4, 291 (1927).

так как при этом

$$J = z^2 \gamma$$

Наиболее подходящими для проверки этой теории являются измерения влияния на растворимость. К этим последним мы теперь и обратимся.

§ 31. Влияние на растворимость вполне диссоциированных электролитов по теории Дебая¹

Выведем прежде всего выражение для произведения растворимости P для вполне диссоциированных электролитов.² Нас интересует изменение растворимости вполне диссоциированного электролита, которое наблюдается при прибавлении какого-либо другого диссоциированного электролита. При этом предполагается, что ионы последнего с ионами первоначального электролита не образуют молекул.

Рассмотрим сначала равновесие между раствором электролита и осадком его при отсутствии посторонних электролитов. Пусть растворено N молекул электролита, которые распадаются на $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$ ионов сортов $1 \dots i \dots s$. Тогда из (273), (275) и (276) выводим следующее выражение для вариации термодинамического потенциала раствора.³

$$(284) \quad \delta\Phi = \delta N_0 \bar{\varphi}_0 + \delta N_0 kT \ln(\eta_0 f_0) + \delta N \sum \nu_i (\varphi_i + kT \ln(\eta_i f_i))$$

где $\delta N_i = \nu_i \delta N$. Вариация термодинамического потенциала осадка будет при этом равна:

$$(285) \quad \delta\Phi' = \sum' \nu_i' \bar{\varphi}_i' \delta N'$$

где N' означает число молекул, находящихся в осадке. Рассматривая далее переход одной молекулы из осадка в раствор при равновесных условиях, мы получаем

$$\delta N_0 = 0; \quad \delta N = -\delta N'$$

В то же время из условия равновесия

$$\delta(\Phi + \Phi') = 0$$

вытекает уравнение

$$\sum' \nu_i' (\bar{\varphi}_i + kT \ln(\eta_i f_i)) - \sum' \nu_i' \bar{\varphi}_i' = 0$$

т. е.

$$(286) \quad \sum' \nu_i' \ln(\eta_i f_i) = \ln K_i$$

¹ Эту теорию дал впервые П. Дебай, Chem. Weekblad 20, № 42, 562 (1923).

² Приводимые далее соображения были уже раньше рассмотрены с другой точки зрения на стр. 61 и след.

³ Особенно тому, как это было на стр. 40, внутри у знака суммирования указывает на то, что суммирование распространено только на растворенные вещества. Тоже следует понимать и под знаком произведения Π' .

если ввести

$$(287) \quad \ln K_f = \frac{1}{kT} \sum_i \nu_i (\bar{q}_i' - \bar{q}_i)$$

$\ln K_f$ зависит только от давления и температуры и является характерной величиной для растворимости осадка в чистом растворителе. K_f называют поэтому константой растворимости; (286) может быть представлена также в виде следующего произведения¹

$$(288) \quad \prod_i (\eta_i f_i)^{\nu_i} = K_f$$

С другой стороны произведение растворимости определяется путем обобщения (78), как

$$(289) \quad \ln P = \sum_i \nu_i \ln \eta_i$$

или

$$(289') \quad P = \prod_i (\eta_i^{\nu_i})$$

Отсюда мы видим, что не произведение растворимости P является неизменным при постоянном давлении и постоянной температуре, а выражение (288), получаемое путем замещения концентраций в (289') активностями. Целесообразно теперь опять ввести общий коэффициент активности f электролита, обобщая при этом (146'):

$$(290) \quad \nu \ln f = \sum_i \nu_i \ln f_i$$

$$(\nu = \sum_i \nu_i)$$

или

$$(290') \quad f^\nu = \prod_i f_i^{\nu_i}$$

Вводя, таким образом, коэффициент f , мы можем переписать (288) в виде

$$(291) \quad \ln P + \nu \ln f = \ln K_f$$

или

$$(291') \quad P f^\nu = K_f$$

Если мы затем прибавим посторонний электролит, то активности рассматриваемых нами ионов осадка изменятся и вместе с ними сместится равновесие. Измененное равновесие произойдет не только при наличии у постороннего электролита общих ионов с осадком, но и в том случае, если у него вовсе отличные ионы. Обозначим концентрацию ионов сорта i , соответствующих осадку, после прибавления постороннего электролита через $\bar{\eta}_i$ и коэффициент активности их через $\bar{f}_i$.

¹ Это выражение вытекает непосредственно из приведенных на стр. 158 соотнесений.

В этом случае можно вывести подобно вышеприведенному (286) условие равновесия

$$(292) \quad \sum' \nu_i \ln (\bar{\eta}_i \bar{f}_i) = \ln K_i$$

Вводя опять произведение растворимости $\bar{P}$:

$$(293) \quad \bar{P} = \sum' \nu_i \bar{\eta}_i$$

и общий коэффициент активности осадка соли раствора соответственно

$$(294) \quad \nu \ln \bar{f} = \sum' \nu_i \ln \bar{f}_i$$

получаем

$$(295) \quad \bar{P} \cdot \bar{f} = K_i$$

Отношение коэффициента активности $\bar{f}$, отвечающее осадку соли в растворе при добавлении постороннего электролита к коэффициенту активности f той же соли в чистом растворителе, вычисляемое согласно (291') и (295), равняется

$$(296) \quad \frac{\bar{f}}{f} = \sqrt[\nu]{\frac{\bar{P}}{P}}$$

Прежде чем продолжать расчет влияния на растворимость, мы постараемся дать наглядную картину тому, каким образом следует представлять себе влияние на растворимость в результате влияния межионных сил. Допустим, что к насыщенному раствору электролита прибавлен посторонний электролит, который имеет общий ион с первым электролитом. По классической теории при этом должно обязательно наступить уменьшение растворимости, как это мы видели выше.¹ Растворимость определяется тем, что вероятность перехода насыщающих ионов из раствора в осадок равна вероятности обратного перехода за то же время. Если число ионов одного сорта, входящего в состав насыщающего раствор электролита, повышается, то это ведет к повышению первой из приведенных вероятностей. Это обусловливается тем, что с прибавлением постороннего электролита с одноименным ионом подавляется диссоциация первого электролита и повышается недиссоциированная часть его. Так как, однако, равновесие между осадком и электролитом в растворе требует постоянства концентрации недиссоциированной части электролита в растворе, то при этом, согласно классической теории, молекулы электролита будут переходить из раствора в осадок до тех пор, пока их концентрация не станет первоначальной, отвечающей равновесию. Мы будем наблюдать уменьшение растворимости первого электролита. Этот ход рассуждений был бы верным для растворов электролитов, если бы мы имели возможность пренебрегать межионными электрическими взаимодействиями. Между тем последние оказывают заметное влияние, при

¹Ср. стр. 56.

чем они затрудняют переход ионов из раствора в осадок и облегчают в свою очередь обратный переход. Это можно заключить из того, например, что согласно прежде сделанным нами вычислениям электрическая работа, которую необходимо затратить при переходе иона из разбавленного раствора¹ в более концентрированный, имеет отрицательное значение.² Это означает, что межионные электрические силы в растворе затрудняют переход иона из концентрированного раствора в осадок больше, чем переход из разбавленного раствора; в то же время, понятно, эти силы облегчают перенесение иона из осадка в концентрированный раствор значительно, чем в разбавленный раствор. Эти соотношения находят свое выражение в понижении коэффициента активности иона с повышением его концентрации. Влияние ионных сил на вероятность перехода противоположно влиянию концентрации. Теперь понятно, что может наступить как увеличение, так и уменьшение растворимости, смотря по тому, перевесит ли соответственно первое или второе влияние.³ Между тем, с классической точки зрения увеличение концентрации является единственным фактором, влияющим на растворимость, и последняя всегда должна падать с повышением концентрации. Повышение растворимости с современной точки зрения можно ожидать тем скорее, чем выше заряды ионов прибавленного постороннего электролита, т. е. чем значительнее сказываются электрические силы в результате прибавления электролита. Часто наблюдается также комплексообразование, благодаря чему происходит снижение концентрации недиссоциированной части электролита и, следовательно, повышение растворимости.⁴

Мы обратимся сейчас к случаям, в которых весьма мало вероятно комплексообразование, к опытам Брэнстеда и Ламера.⁵ В этих опытах вопрос идет о влиянии на растворимость солей, которые не имеют общих ионов с солью в осадке. В этих опытах теория коэффициентов активностей Дебая-Гюккеля получает наилучшее подтверждение. Для ознакомления с этим комплексом явлений возьмем за исходное только что выведенное нами соотношение (296). Воспользуемся им в виде

$$(296') \quad \left(\frac{f}{f'}\right)^{\nu} = \frac{P}{P'}$$

¹ Здесь не мешает напомнить, что речь идет о разбавленных растворах. В концентрированных же может наблюдаться обратный эффект вследствие того, что упомянутый переход сопровождается в этом случае явлением дегидратации. *Прим. перев.*

² Ср. стр. 143.

³ Этому отвечает соответственно уменьшение или увеличение работы перехода иона из осадка в раствор. Все эти соотношения легко проверяются и запоминаются с помощью формулы для работы перехода, которая вытекает из соотношений, изложенных на стр. 156:

$$\delta A_i \cong \delta \Phi_i = \bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}'_1 + kT \ln(\eta_i f_i) \quad \text{Прим. к перев.}$$

⁴ Ср. стр. 58 примеч. 1.

⁵ Brönsted and La Mer, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46, 555 (1924); S. Poroff и E. Neuman измерили недавно растворимость хлористого серебра в очень разбавленных растворах (до $2 \cdot 10^{-8}$ моль/литр) и получили прекрасное подтверждение дебаевского предельного закона [*Journ. Physic. Chem.* 34, 1853 (1930)].

При малых концентрациях мы имеем возможность по (154) стр. 78 заменить η_i через γ_i . В рассматриваемых опытах речь идет о 1—1, 1—2, 1—3 и 3—3-электровалентных электролитах и мы можем согласно (289') и (296) пользоваться соотношением

$$(297) \quad \frac{\bar{f}}{f} = \frac{\gamma}{\gamma} \quad \text{или} \quad -\ln \frac{\bar{f}}{f} = \ln \frac{\gamma}{\gamma}$$

Здесь через γ и $\bar{\gamma}$ обозначаются молярные концентрации электролита. В данном случае они являются растворимостями в воде и в растворе постороннего электролита. Отношение коэффициентов активностей, таким образом, равняется по (297) обратному отношению растворимостей. Согласно предельному закону коэффициентов активностей (283) мы имеем для бинарных солей, растворенных в воде в отсутствии посторонних солей, следующие значения для логарифма активности,¹ где Γ является общей ионной концентрацией² раствора в отсутствии постороннего электролита.

$$(298) \quad \begin{cases} \text{при } 0^\circ \log f = \log f_1 = \log f_2 = -0,486\sqrt{\Gamma} = -0,344\sqrt{\bar{\Gamma}} \\ \text{при } 15^\circ \log f = \log f_1 = \log f_2 = -0,498\sqrt{\Gamma} = -0,352\sqrt{\bar{\Gamma}} \\ \text{при } 20^\circ \log f = \log f_1 = \log f_2 = -0,505\sqrt{\Gamma} = -0,357\sqrt{\bar{\Gamma}} \end{cases}$$

Далее для 1—2-электровалентных солей

$$(299) \quad \log f = \frac{1}{3}(2 \log f_1 + \log f_2) = -2 \times 0,352\sqrt{\bar{\Gamma}} \quad (\text{при } 15^\circ)$$

и для 1—3-электровалентных солей

$$(300) \quad \log f = \frac{1}{4}(3 \log f_1 + \log f_2) = -3 \times 0,352\sqrt{\bar{\Gamma}} \quad (\text{при } 15^\circ)$$

В случае присутствия постороннего электролита сумма (223) (стр. 133), а, следовательно, и сумма (88) (стр. 62) должна быть распространена и на ионы этого электролита. Обозначая через $\bar{\Gamma}$ общую ионную концентрацию раствора, содержащего посторонний электролит, выводим из (297) . . . (300) предельный закон для малых концентраций:

$$(301) \quad \begin{cases} (15^\circ) \log \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} = -\log \frac{\bar{f}}{f} = 0,352(\sqrt{\bar{\Gamma}} - \sqrt{\Gamma}) \\ \quad \text{для 1—1-электровалентных солей} \\ (15^\circ) \log \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} = -\log \frac{\bar{f}}{f} = 2 \times 0,352(\sqrt{\bar{\Gamma}} - \sqrt{\Gamma}) \\ \quad \text{для 1—2-электровалентных солей} \\ (15^\circ) \log \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} = -\log \frac{\bar{f}}{f} = 3 \times 0,352(\sqrt{\bar{\Gamma}} - \sqrt{\Gamma}) \\ \quad \text{для 1—3-электровалентных солей} \end{cases}$$

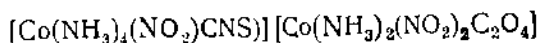
¹ См. (290). Прим. к перев.

² См. стр. 62.

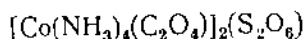
Если нанести измеренные $\log \frac{\bar{f}}{\gamma}$, т. е. $-\log \frac{\bar{f}}{f}$ для трех солей, как функцию также измеренных величин $V\bar{G}$, то, исходя из теоретически выведенных соотношений, следует ожидать прямолинейной зависимости. Полученные прямые должны сверх того иметь для упомянутых трех солей наклоны: 0,352 или $2 \times 0,352$ или $3 \times 0,352$. Продолжая экспериментально полученные прямые (301) обратно вплоть до $V\bar{G} = 0$, мы пересечем ось ординат в точке, отвечающей ординате $\log f$. Действительно, при $V\bar{G} = 0$ и $\log f = 0$. Так как $V\bar{G}$, измеренные на опыте, не велики, то экстраполяция может быть сделана очень точно. Значение $\log f$ для 1—1-электроvalентных солей согласно (298) теоретически равно $-0,352 \sqrt{\bar{G}}$. Здесь $\bar{G}$ отвечает растворимости в чистой воде. Зная $\log f$, можно вычислить $-\log \bar{f}$ согласно

$$(302) \quad -\log \bar{f} = \log \frac{\bar{\gamma}}{f} - \log f$$

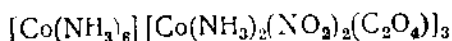
где $\frac{\bar{\gamma}}{f}$ находим из экспериментальных данных и $\log f$ определяется только что описанным путем экстраполяции. На приводимом здесь рис. 25 значения $-\log \bar{f}$ нанесены, как функция от $V\bar{G}$. Разные точки, лежащие на одной прямой, отвечают примесям различных сортов посторонних электролитов.¹ В качестве основного растворимого 1—1-электроvalентного электролита была выбрана комплексная соль кобальта (нитроотиоцианат)



далее 2—1 электроvalентная комплексная соль (дитионат-оксалата)



и 3—1 электроvalентная комплексная соль кобальта (динитро-лютео)



Как видно из рис. 25, результаты измерений подтверждают не только теоретически выведенную линейную концентрационную зависимость, но и предсказанное теорией влияние ионной крепости зарядов ионов. Более того, экспериментальные данные соответствуют в пределах погрешностей численным значениям в формулах (301).

¹ В качестве посторонних электролитов, прибавленных к 1—1-электроvalентной соли, на рис. 25 приведены $\text{NaCl}(+)$, $\text{KNO}_3(\circ)$, $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6(\square)$. В случае 2—1-электроvalентной соли прибавлялись $\text{NaCl}(+)$, $\text{KNO}_3(\circ)$, $\text{K}_2\text{SO}_4(\Delta)$, $\text{BaCl}_2(\times)$, $\text{MgSO}_4(\oplus)$ и $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6(\square)$. К 3—1-электроvalентной соли добавлялись $\text{KNO}_3(\circ)$ и $\text{BaCl}_2(\times)$.

ТАБЛИЦА 21

Комплексная соль кобальта нитроотиоцианат, $t = 15^\circ$, растворитель вода, прибавление NaCl

Концентрац. соли NaCl в эквив./л	Раствори- мость в эк- вив./л $\times 10^4 = \gamma \times$ $\times 10^4$	$\bar{J} = \bar{F}/2$	$\sqrt{\bar{J}}$	$\frac{10}{\log \frac{\gamma}{\gamma_0}}$	$-\frac{10}{\log f}$	$\bar{f}$ набл.	$\bar{f}$ выч.	Разница
0,0000	3,355	0,0003355	0,01831	0,0000	0,0088	0,980	0,979	0,001
0,0003	3,377	0,0006375	0,0252	0,0028	0,0116	0,975	0,971	0,004
0,0010	3,405	0,001310	0,0366	0,0065	0,0153	0,965	0,959	0,006
0,0020	3,451	0,002645	0,0484	0,0124	0,0212	0,952	0,946	0,006
0,0100	3,627	0,010963	0,1015	0,0340	0,0428	0,906	0,880	0,016
0,0200	3,790	0,020379	0,1428	0,0531	0,0619	0,867	0,848	0,019

В таблице 21 даны для примера результаты измерений растворимости тиоцианатонитро-комплекса в воде при прибавлении NaCl при 15°C . Данная ионная крепость равна $\bar{J} = \frac{\bar{F}}{2}$ в согласии с (88) и (223). Из таблицы

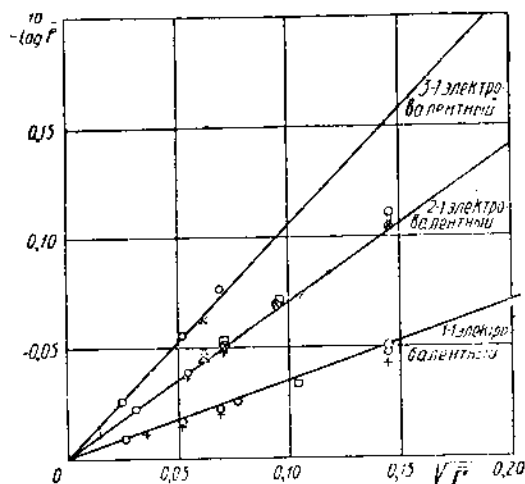


Рис. 25.

видно, что растворимость γ растет вместе с увеличением содержания постороннего электролита в растворе. Упомянутая выше экстраполяция дает

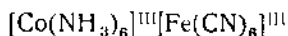
$$-\log f = 0,0088$$

откуда получаем для растворимости в чистой воде

$$\gamma = 0,0003355 \frac{\text{моля}}{\text{литр}}$$

В таблице можно проследить возрастание γ с увеличением $\bar{J}$, которое происходит благодаря прибавлению NaCl. Вместе с этим коэффициенты активности $\bar{f}$ соответственно снижаются.

Новейшие исследования Ламера, Кинга и Мазона¹ показали, что влияние на растворимость 3—3-электровалентной комплексной соли



¹ V. K. La Mer, C. V. King, u. Ch. F. Mason, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 363, 410 (1927). См. также V. K. La Mer u. Fr. H. Goldman, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 2632 (1929) (влияние на растворимость) $\text{La}(\text{JO}_3)_3$ и TiO_2 ; B. H. Peterson и. E. L. Meyer, там же 52, 4853 (1930) [влияние на растворимость $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$].

добавляемых KNO_3 и MgSO_4 следует строго предельному закону Дебая-Гюккеля вплоть до ионной крепости $J = 0,007$. Это видно из рис. 26 (маленькие кружки на рис. 26 относятся к KNO_3 , квадраты — к MgSO_4), на котором $\log \frac{10}{\gamma}$ нанесен как функция от $\sqrt{J}$. Значение $-\log f$ определяется с помощью (302), а также может быть получено из рис. 26. Для 3—3-эле-

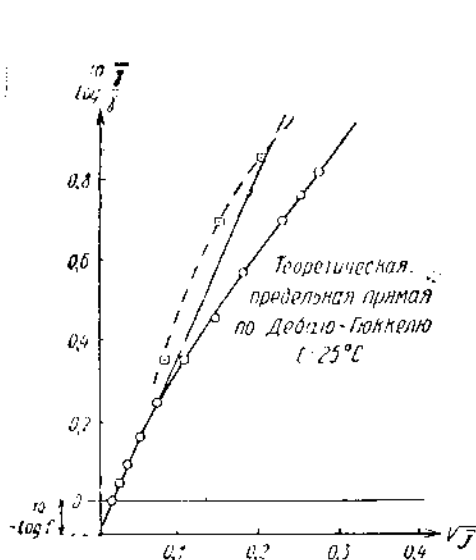


Рис. 26.

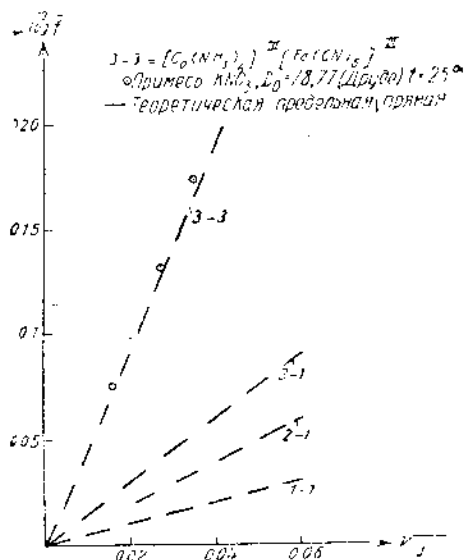
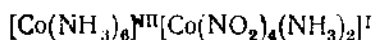
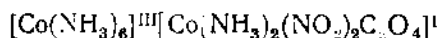


Рис. 27.

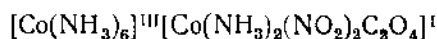
ктровалентных электролитов предельные прямые получают особенно крутыми, в чем нетрудно убедиться, взглянув на рис. 27. Иначе ведут себя, напротив, несимметричные комплексные соли



и



Если прибавляемые к ним соли содержат одно-электровалентные анионы, как, напр., KNO_3 , BaCl_2 , NaNO_3 , то преимущественно наблюдается соответствие с предельным законом Дебая-Гюккеля. Если же прибавляемые электролиты имеют более высокие электровалентные ионы, как, напр., K_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, то наступают значительные отступления. Подобные большие отступления мы видим на рис. 28, на котором нанесены $-\log \bar{f}$ в зависимости от $\sqrt{J}$ для асимметрической комплексной соли



Экспериментальные кривые для смесей, содержащих такие высокозарядные катионы и анионы, не дают никаких оснований ожидать, что эти кривые сольются с теоретической предельной прямой при концентрациях ниже $\bar{I} = 0,0005$.

Эти отступления от предельного закона имеют линейный характер зависимости от $\bar{I}$ вблизи $\bar{I} = 0$. Объяснение этим отступлениям дает теория Гронвалля, Ламера и Зандведа. Мы вернемся к этому вопросу опять в главе, посвященной концентрированным растворам.¹

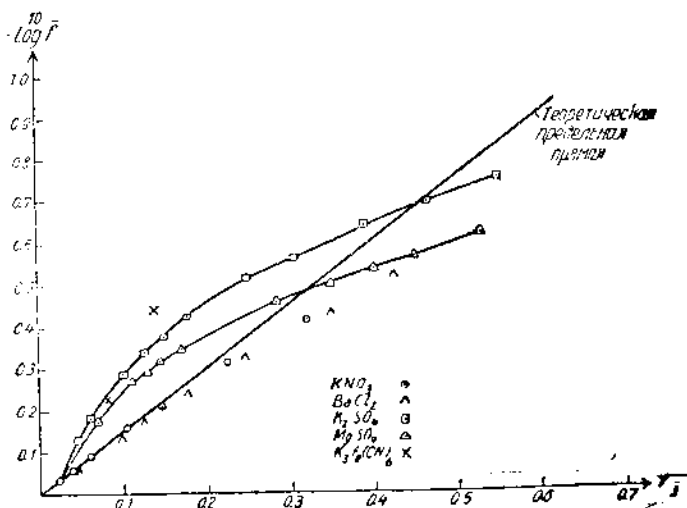


Рис. 28.

Хорошая воспроизводимость теорией влияния температуры была установлена в результате произведенных Бикстером² измерений растворимости иодата серебра в различных водных растворах солей при 75°. Влияние диэлектрической постоянной было исследовано на неводных растворах Скачардом,³ Нойсом и Бакстером,⁴ Нонгбелем и Гартлеем,⁵ Бренстедом и Вильямсом,⁶ Вильямсом, Вильямсом и Ганzenом,⁷ Зевардом и Шумбом.⁸ Эти авторы применяли для определения активностей метод электродвижу-

¹ Ср. стр. 331 и след.

² W. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 615 (1926).

³ G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2098 (1925).

⁴ A. A. Noyes, a W. P. Baxter, там же 47, 2122 (1925).

⁵ G. Nönhebel a. H. Hartley, Phil. Mag. 50, 7-9 (1925).

⁶ J. N. Brønsted a. J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1333 (1928).

⁷ J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1112 (1929). Hansen a. Williams, там же 52, 2759 (1930).

⁸ R. P. Seward a. W. C. Schumb, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 3962 (1930).

Авторы исследовали растворимость KCl и (BaNO₃)₂ в этиловом спирте в присутствии других солей. Они нашли замечательные отступления от теоретического предельного закона.

щих сил и метод исследования влияния на растворимость. Исследованы были растворы в метиловом и этиловом спиртах и их смесях. Результаты этих измерений очень часто хорошо укладываются с теоретическими закономерностями. В то же время Вильямс нашел, что 1—2-электровалентные соли в метиловом спирте дают значительное отклонение от требуемых теорией закономерностей уже при самых низких исследованных концентрациях, между тем как 1—1-электровалентные соли во многих случаях согласуются с предельным законом Дебая-Гюккеля.¹

Приведем некоторые данные этой работы. Для этого подставим сначала в выражение (283) значение диэлектрической постоянной для метилового спирта при 20°. $D_{20^\circ} \approx 30$. Мы получим в согласии с (290) выражение для теоретического предельного закона:²

$$-\log f = 2 |z_1 z_2| \sqrt{f}$$

В нижеприведенной таблице 22 сопоставлены между собой экспериментально полученные и теоретически вычисленные значения коэффициентов $2 |z_1 z_2|$ для различных насыщенных растворов комплексных солей 1—1, 2—1, 3—1 электровалентных в присутствии различных посторонних электролитов.

Из таблицы следует, что отступления от теоретического предельного закона наблюдаются преимущественно у высоко-электровалентных комплексных солей. В случае 3—1-электровалентного йодообромада сильные отступления имеются даже при добавлении 1—1-электровалентного KClNS.

Отступления носят такой же характер как и наблюдаемые ранее Гронвалем, Ламером и Зандведом. Эти отступления объясняются с помощью теории Гронвалля, Ламера и Зандведа.³

¹ Разницу в этом смысле установили еще раньше H. S. Harned и M. H. Fleury для HCl в этиловом спирте [Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 82 (1925)]. Ch. A. Kraus и R. P. Seward исследовали влияние 1—1-электровалентных солей на растворимость других 1—1-электровалентных солей в этаноле и изопропиловом спирте. Исследователи нашли даже в этом случае значительные отступления от теории [см. Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1294 (1910)].

² Приводим вывод этого выражения для электролита, состоящего из двух сортов ионов:

$$-\log f \approx \frac{1,28 \cdot 10^6 \sqrt{2}}{293^{3/2}} \cdot \frac{\epsilon v_1 z_1^2}{v} \sqrt{f} \approx -2,2 \frac{(v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)}{v}$$

сумма в скобках преобразуется в: $v_1 z_1 (z_1 + z_2 - z_2) + v_2 z_2 (z_2 + z_1 - z_1) = -v_1 z_1 z_2 - v_2 z_1 z_2 + (v_1 z_1 + v_2 z_2) (z_1 + z_2) = -v_1 z_1 z_2$, т. к. $v_1 z_1 + v_2 z_2 = 0$. В результате получается: $-\log f \approx 2,2 |z_1 z_2| \sqrt{f}$. Так как, очевидно $D_{20^\circ} \approx 30$ здесь взята приблизительно, а в действительности она несколько выше, то коэффициент должен быть меньше. При $D = 35$ он равняется 1,7. (Прим. к перев.)

³ Подробнее см. стр. 323 и след. Очевидно, что понижение диэлектрической постоянной влияет, так же, как и повышение зарядов ион на La Mer любезно сообщил мне, что сходимость рядов встречающихся в его теории (см. стр. 323 и след.), в этом случае ухудшается и поэтому требуется дальнейшая разработка теории, чтобы сделать ее применимой к случаю низкой диэлектрической постоянной.

Несомненно в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, сравнительно с таковой у воды, появляются трудности, обусловленные отчасти неполной диссоциацией растворенных молекул. Последнее влечет за собой необходимость учитывания ассоциации ионов, сольватации их и других накладывающихся явлений.¹

ТАБЛИЦА 22

Комплексная соль	Тип	Прибавленная соль	$2 z_1 z_2 $	
			Наблюден. значение	Теоретич. значение
Креозохлорид	1—1	$C_6H_5SO_3Na$	1,7	2
"	1—1	KSCN	1,7	2
"	1—1	$Ba(ClO_3)_2$	2,5	2
"	1—1	$(C_6H_5COO)_2Sr$	1,7	2
Ксантохлорид	2—1	KSCN	4	4
"	2—1	$Ba(ClO_3)_2$	6	4
"	2—1	$(C_6H_5COO)_2Sr$	6	4
Лютеобромид	3—1	KSCN	11,5	6

Во всяком случае весь численный материал, относящийся к влиянию на растворимость, приводит к заключению, что теория Дебая-Гюккеля дает нам предельный закон, который выполняется при очень больших разбавлениях у водных и отчасти у неводных растворов. К вопросу об отклонениях в случае менее разбавленных растворов и растворителей с меньшей диэлектрической постоянной, а также возможности теоретического объяснения этих отступлений мы вернемся в главе о концентрированных растворах.²

§ 32. Электролитическое действие в свете теории Дебая

(Осмотическое давление и активность в разбавленных растворах смесей электролитов и неэлектролитов. Высаливающий и обратный ему эффект, влияние нейтральных солей)

А. Вводные замечания

Сильные электролиты характеризуются отступлениями от законов классической теории не только в том случае, когда они одни находятся в растворе. Они вызывают сверх того еще ряд интересных явлений, к которым мы теперь и предполагаем обратиться. К этим явлениям относится, например, случаи уменьшения растворимости или увеличения растворимости неэлектролита при прибавлении к насыщенному раствору последнего эле-

¹ Подробнее см. стр. 313 и след.

² Подробнее см. стр. 304 и след.

ктролита. Эти явления называют соответственно эффектом высаливания или всаливания. Дальнейшим интересным явлением является влияние на слабые электролиты нейтральных солей с одноименными ионами. В последнем случае опыт показывает, что подавление диссоциации происходит не столь значительно, как того требует классическая теория (солевой эффект). В тесной связи с этими явлениями находится влияние нейтральных солей на гидролиз.

Все эти явления объясняются опять путем привлечения межионных электростатических взаимодействий. Особенностью растворов сильных электролитов является накопление в них свободных электрических зарядов, вследствие значительной диссоциации. Перечисленные явления известны под общим названием солевого или электролитического действия. В случаях равновесий имеются два типа солевых действий, которые проявляются в зависимости от характера рассматриваемой реакции.

К первому типу относятся вообще все явления, в которых в равновесии принимает участие только растворитель, ко второму же типу явления, при которых изменяется концентрация растворенного вещества. Осмотическое давление, понижение точки замерзания и т. д. относятся к первому виду воздействия, закон действующих масс, влияние на растворимость, электродвижущая сила и т. п. принадлежат ко второй области явлений. К явлениям первого типа относится обнаруженное впервые Тамманом¹ и Абегом² взаимное влияние электролита на неэлектролит при наблюдении понижения точки замерзания. Эти исследователи нашли следующее: раствор неэлектролита с концентрацией γ -моль на литр показывал понижение точки замерзания Δ_x ; раствор сильного электролита с концентрацией γ' -моль на литр дал соответственно понижение Δ_E . Смешанный же раствор, содержащий одновременно γ -моль неэлектролита и γ' -моль электролита в литре раствора показал понижение точки замерзания, равное Δ . Оказалось, что большую частью понижение Δ выше, чем сумма $\Delta_x + \Delta_E$.

Высаливающий эффект заключается в уменьшении содержания насыщающего раствор неэлектролита в результате прибавления сильного электролита. В некоторых случаях при этом наступит повышение растворимости неэлектролита, т. е. эффект всаливания (Einsalzeffekt). Оба явления с точки зрения термодинамической тесно увязаны между собой.

Солевое действие в случае осмотического давления может быть легко понято. Для этого мы сначала выясним, почему, например, осмотическое давление раствора смеси сахара и соли выше, чем сумма осмотических давлений тех же количеств сахара и соли в отдельных растворах. Мы ограничим себя опять разбавленными водными растворами, к которым теория с уверенностью может быть применена. Пусть раствор сахара и соли приведен к определенной концентрации с помощью полупроницаемого поршня. Предположим, что последний пропускаем для воды, а для обоих видов растворенных молекул непроницаем. Сместим теперь немного поршень и изменим тем самым объем раствора на dV . При этом потребуется совершить

¹ G. Tammann, Z. physik. Chem. 9, 108 (1892).

² R. Abegg, Z. physik. Chem. 11, 259 (1893).

работу $-PdV$, где P — осмотическое давление. Если бы никакого взаимодействия между ионами и молекулами неэлектролита не было, то было бы выполнено равенство $P = P_N + P_E$, где P_N и P_E являются осмотическими давлениями неэлектролита и, соответственно, электролита в случае их раздельного существования. Между тем, как мы уже указали, такого равенства на деле не наблюдается. Для выяснения этого отступления учтем влияние зарядов ионов. Каждый ион, неся на себе электрический заряд, окружен электрическим полем, в котором заключено известное количество энергии. Обозначая существующее в элементе объема напряжение поля через $\mathcal{E}$, мы можем согласно основным законам электростатики выразить плотность энергии через ¹

$$\frac{L\mathcal{E}^2}{8\pi} \quad \text{или} \quad \frac{(D\mathcal{E})^2}{8\pi D}$$

При перемещении поршня заряд ионов остается постоянным, вследствие чего диэлектрическое смещение $D\mathcal{E}$ остается также неизменным, как пропорциональное заряду по законам электростатики. Дополнительная затрата работы может потребоваться только, если происходящее при перемещении поршня повышение концентрации раствора вызовет уменьшение диэлектрической постоянной D . Следует, поэтому, попытаться пересчитать взаимодействие электролита и неэлектролита, проявляющееся в виде повышения осмотического давления, на работу, которая должна обуславливать увеличение электрической энергии поля вокруг ионов. В действительности большинство неэлектролитов понижают диэлектрическую постоянную воды. В связи с этим следует тут же отметить, что встречаются редкие случаи, когда наблюдается обратное только что сказанному изменение диэлектрической постоянной. В этих случаях осмотическое давление смеси меньше, чем сумма осмотических давлений отдельных растворов; при этом неэлектролит не высаливается, но всаливается и показывает тем самым в электролитическом растворе повышенную растворимость. Следует подчеркнуть, что характеристика растворителя при посредстве макроскопически наблюдаемой диэлектрической постоянной является временной мерой, к которой приходится прибегать, пока не создано еще молекулярной теории этих явлений в конденсированных системах. Пользуясь этим упрощенным методом, мы попрежнему вычислим добавочную электрическую работу, отвечающую изменению классического выражения свободной энергии в разбавленном растворе. Далее при помощи обычных правил [(100) стр. 66], мы получим из исправленного выражения свободной энергии величины коэффициентов активностей отдельных растворенных компонентов. Окажется, что в обычном случае, когда диэлектрическая постоянная уменьшается в результате прибавления неэлектролита, в смеси наступает увеличение коэффициента активности неэлектролита. Известно, что равновесие между раствором и осадком данного вещества имеется при условии равенства химических потенциалов этого ве-

¹ Диэлектрическая постоянная здесь обозначена через D независимо от того, прибавлен посторонний электролит или нет. Изложение более точной теории см. на стр. 178 и след., где D_m является диэлектрической постоянной смеси.

щества в обеих фазах. Так как химический потенциал в осадке не меняется, то ясно, что равновесие в рассматриваемой системе будет иметь место только в случае определенного значения активности растворенного вещества при данной температуре.¹ Так как согласно (89) активность равна произведению коэффициента активности на концентрацию, то постоянство ее требует, чтобы упомянутое увеличение коэффициента активности неэлектролита при уменьшении диэлектрической постоянной смеси сопровождалось соответствующим уменьшением растворимости. Последнее является лишь другим способом выражения высаливающего эффекта.

Хотя мы в последующем всегда будем избегать заниматься исследованием других состояний помимо равновесных, тем не менее здесь будет уместно сделать замечание относительно скорости реакции. Спор² и Аррениус³ установили, что скорость инверсии сахара, пропорциональная при малых концентрациях водородных ионов концентрации каталитически действующей кислоты, при повышенных концентрациях возрастает быстрее. Далее известен подобный же обнаруженный Аррениусом эффект, наступающий в результате прибавления нейтральной соли при сохранении прежней концентрации кислоты.⁴ Придерживаясь классической теории, мы должны были бы ожидать, что диссоциация слабой кислоты будет подавлена после прибавления нейтральной соли с одноименным ионом. Вследствие этого понизится число водородных ионов в растворе и благодаря этому должна уменьшиться скорость реакции. Между тем, как показывает опыт, снижение диссоциации совсем не так значительно, как того требует классическая теория.⁵ Подобным же образом влияют другие соли, не содержащие одноименного иона. Отмеченные выше соображения основываются на предположении о полной диссоциации электролитов. Мы приходим к заключению, что коэффициент активности сахара в растворе должен увеличиться после прибавления электролита. Таким образом позволительно утверждать по мысли Бьеррума⁶ и Брэнстеда⁷ что скорость инверсии сахара

¹ Сравни (104) стр. 67. *Прим. к перв.*

² F. Spohr, Z. physik. Chem. 2, 194 (1888).

³ Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 110 (1887); 4, 240 (1889).

⁴ Ср. стр. 189 и след.

⁵ Этот случай мы скоро исследуем точнее с помощью теории Дебая (см. стр. 189 и след.).

⁶ N. Bjerrum, Z. phys. Chem. 108, 82 (1924); 118, 251 (1925).

⁷ J. N. Brønsted, Z. phys. Chem. 102, 160 (1922); 115, 337 (1925); Chem. Rev. 5, 231 (1928). Мы не желаем здесь заниматься чрезвычайно многочисленными явлениями кинетики химических реакций в растворах, так как мы рассматриваем в основном лишь равновесные состояния и тем самым знакомимся только со статическими аномалиями, а не аномалиями, связанными с кинетикой реакций. Брэнстедом создана многообещающая теория, которая, повидимому, приложима к ионным реакциям. Обширную литературу см. в статье Fr. O. Rice, Reaction velocity in homogeneous systems у Taylor'a, т. 2, стр. 949 и след. (1931); в книге G. M. Schwaab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, Berlin (1931); G. Scatchard, Statistical Mechanics and Reaction Rates in Liquid Solutions, Chem. Rev. (1932). В этой области существуют многочисленные работы. Следует различать: а) первичный, б) вторичный солевой эффект и в) кислотно-основной катализ ионов и нейтральных молекул. а) Первичный эффект является следствием перераспределения ионов в растворе в результате межмолекулярных взаимодействий и может быть количественно интерпрети-

пропорциональна не концентрации, а коэффициенту активности сахара. Вместе с этим мы получаем возможность теоретически объяснить указанный выше поразительный результат. Займемся теперь теорией этого комплекса явлений.

рован с помощью гипотезы, согласно которой реакции получения известного продукта предшествует образование некоторого критического комплекса X (катализатора), который затем распадается. По Бренстеду скорость такой реакции пропорциональна концентрации этого критического комплекса. Отсюда для скорости бимолекулярной реакции следует

$$k' = \frac{dx}{dt} = k_0' a_A' a_B' \frac{f_A f_B}{f_X}$$

или, применяя предельный закон Дебая-Гюккеля (283),

$$\log k' = \log k_0' + z_A z_B \sqrt{J}$$

Если A и B предполагают равновесие с недиссоциированными молекулами, то появляется вторичный солевой эффект. Относительно и), см. стр. и след. 20. Многочисленные примеры — см. J. N. Brønsted a. K. Pedersen, *Z. physik. Chem.* **108**, 185 (1924); J. N. Brønsted a. King, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47**, 2524 (1925); Brønsted a. C. E. Teeter, *Journ. Phys. Chem.* **28**, 579 (1924); J. N. Brønsted u. A. Delbanco, *Z. anorg. Chem.* **144**, 248 (1925); W. F. Timofeev, G. E. Muchin u. W. G. Gurewitsch, *Z. physik. Chem.* **115**, 161 (1925); Brønsted u. H. C. Drus, там же, **117**, 299 (1925); Brønsted a. R. S. Livingston, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 435 (1927); A. Kiss u. L. Zombory, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **46**, 225 (1927); A. Kiss u. V. Bruckner, *Z. physik. Chem.* **128**, 71 (1927); A. Kiss там же, **134**, 26 (1928); A. Kiss u. I. Bossányi, *Z. anorg. Chem.* **191**, 289 (1930). Изложение теории Бренстеда см. A. Kiss, *Magyar Chem. Folyóirat* **35**, 139 (1929); Kilpatrick, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2891 (1926); **50**, 2891 (1928); M. Jr. Kilpatrick, там же, **50**, 358, 2891 (1928); **52**, 1410 (1930); M. Kilpatrick a. Rushton, *Journ. Phys. Chem.* **34**, 2180 (1930); M. Kilpatrick a. M. L. Kilpatrick, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **52**, 1415 (1930); **53**, 3698 (1931); J. G. Miller a. M. Kilpatrick, там же, 3217 (1931); R. Livingston, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **50**, 3204 (1928); *Chem. Education* **7**, 2887 (1930); W. C. Bray a. Livingston, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **50**, 1654 (1928); C. V. King, там же, **50**, 2080 (1928); E. Jette a. King, там же **51**, 1034, 1048 (1929); Brønsted a. Guggenheim, там же, **49**, 2554 (1927); Brønsted a. C. Grove, там же **52**, 1394 (1930); Brønsted, a. W. F. K. Wynne Jones, *Trans. Farad. Soc.* **25**, 59 (1929); R. F. Beard a. N. W. Taylor, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1973 (1929); La Mer, там же, **51**, 3341 (1929); J. B. Conant a. G. M. Bramann, там же **50**, 2 05 (1928); Lowry a. Smith, *Journ. Phys. Chem.* **33**, 9 (1929); C. C. French, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **51**, 3215 (1929); Åkerlöf, там же **51**, 738, 984 (1929); **50** 1272 (1928); F. O. Rice a. J. J. Sullivan, там же, **50**, 3048 (1928); H. A. Fales a. P. S. Roller, там же, **51**, 345 (1929); G. Scatchard, там же, **52**, 52, (1930); La Mer a. Read, там же **52**, 3098 (1930); La Mer a. Sandved, там же **50**, 2656 (1928); La Mer, там же, **51**, 3341 (1929); G. M. Murphy, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **53**, 977 (1931); La Mer a. M. E. Kammer, там же, **53**, 2832 (1931), показали недавно, что реакция β -бромпропионат-тиосульфата не согласуется с теорией Бренстеда. Здесь, повидимому, играют роль поляризационные силы, т. е. ориентирующие влияния. Последние могут особенно сильно проявляться в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, в которых эти дипольные поля очень сильны и могут вызывать значительные отступления от теории Бренстеда, которая базируется исключительно на расчетах межмолекулярных кулоновых полей. См. J. N. Brønsted a. R. P. Bell, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **53**, 2478 (1931).

В. Осмотическое давление и активность¹ в разбавленных смесях (высаливающий и всаливающий эффекты)

Для определения добавочной части свободной энергии, обусловленной зарядами ионов, мы воспользуемся введенным нами выше приемом (стр. 138 и след.). Допустим, что в бесконечно разбавленном растворе у ионов мы удалим заряды и вернем их опять ионам в растворе заданной концентрации. Требуемая для этого воображаемого процесса работа и является искомой добавочной энергией. Если в конечном растворе содержится $N_1 \dots N_i \dots N_s$ ионов сортов $1 \dots i \dots s \dots$ с зарядами $e_1 \dots e_i \dots e_s$, то искомая работа согласно предыдущему будет равна²

$$(303) \quad W = - \sum \frac{N_i e_i^2}{2D_0 b_i} + \sum \frac{N_i e_i^2}{2D_m b_i} - \sum \frac{N_i e_i^2 \kappa}{3D_m}$$

Для упрощения каждый ион данного сорта i рассматривается, как шар с радиусом b_i , у которого сначала в чистой воде с диэлектрической постоянной D_0 отнимают его заряд, а затем в доведенном до определенной концентрации растворе с диэлектрической постоянной D_m этот заряд опять возвращают. Третий член в формуле (303) отвечает в первом приближении работе, затраченной против действующих между ионами сил и является обратной величиной толщины ионного облака (221). Мы и в дальнейшем будем удовлетворяться первым приближением. Мы можем тогда для выражения диэлектрической постоянной смеси D_m воспользоваться линейной интерполяционной формулой

$$(304) \quad D_m = D_0(1 - \alpha n - \beta n')$$

В этой формуле n и n' обозначают соответственно число молекул неэлектролита и число молекул электролита, отнесенные к 1 см^3 , α и β являются константами, которые могут быть получены экспериментальным путем. Известно, что обычно с прибавлением к воде неэлектролита диэлектрическая постоянная падает, между тем имеющиеся для электролитов экспериментальные данные не являются еще достаточными, чтобы делать какие-либо заключения.³ Далее будет, однако, показано, что константа β при нашем приближенном рассмотрении не играет никакой роли. Введем теперь (304)

в (303) и разложим во втором члене (303) $\frac{1}{D_m}$ в ряд по степеням от n и n' , удержав лишь первые члены разложения. Заменяем, наконец, в третьем поправочном члене D_m через диэлектрическую постоянную чистого растворителя⁴ D_0 . Мы получаем, таким образом⁵, для работы W формулу

$$(305) \quad W = \alpha n \sum \frac{N_i e_i^2}{2D_0 b_i} - \beta n' \sum \frac{N_i e_i^2}{2D_0 b_i} - \sum \frac{N_i e_i^2 \kappa_0}{3D_0}$$

¹ P. Debye и J. Mc Aulay, Physik. Z. 26, 22 (1925); G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2398 (1925); P. Debye, Z. physik. Chem.; Cohen-Festband, стр. 56 (1927). См. также статью G. Scatchard, Chem. Rev. 3, 384 (1927).

² Ср. [246 и 247] на стр. 143; κ определяется выражением (217); в котором D_0 следует заменить через D_m .

³ Ср. стр. 136 примеч. 1.

⁴ Замена, которая была допущена также при выводе (247) на стр. 143. Прим. к перв.

⁵ При этом обозначая прежде через κ величина (221) в настоящем параграфе обозначается через κ_0 .

Воспользуемся этим выражением W для вывода исправленного выражения осмотического уравнения состояния разбавленной смеси. Уже прежде было показано,¹ что осмотическое давление выражается с помощью (244).

В последнем $\bar{P}$ обозначает классическое выражение для осмотического давления идеально разбавленного раствора; $-\frac{\partial W}{\partial V}$ является добавочным членом, обусловленным межмолекулярными силами. V является объемом раствора, который мы себе представляем измененным на величину dV в результате соответствующего смещения полупроницаемого поршня. Первые два члена в (305) зависят от V , так как предполагается, что

$$(306) \quad n = \frac{N}{V} \text{ и } n' = \frac{N'}{V}$$

Здесь N и N' являются числами молекул неэлектролита и электролита, содержащихся во всем растворе. Третий член в (305) зависит также от V благодаря x_0 .²

В согласии с (250) получаем:

$$-\frac{\partial W}{\partial V} = \tilde{a} n \sum \frac{n_i e_i^2}{2 D_0 b_i} + \beta n' \sum \frac{n_i e_i^2}{2 D_0 b_i} - \sum \frac{n_i e_i^2 x_0}{8 D_0}$$

Из классической теории мы знаем, что

$$(307) \quad \bar{P} = n k T + \sum n_i k T$$

Здесь n , как мы уже отмечали, обозначает число молекул неэлектролита в 1 см^3 , а n_i — число ионов сорта i в 1 см^3 . Если одна молекула электролита распадается на $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$ ионов сортов $1 \dots i \dots s$ с зарядами $z_1 \dots z_i \dots z_s$, то

$$(308) \quad n_i = \nu_i n'; \quad e_i = z_i e$$

Вводя далее сокращенные обозначения

$$(309) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu = \sum \nu_i \\ P_N = n k T \\ P_E = \nu n' k T \left(1 - \frac{x_0 e^2}{8 D_0 k T} \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right) \\ \rho = \tilde{a} \frac{\nu n \nu' e^2}{2 D_0 \nu} \sum \frac{\nu_i z_i^2}{b_i} \end{array} \right.$$

¹ Ср. стр. 139 и след.

² Ибо $x_0 = \frac{N_0}{V}$.

мы получаем для осмотического давления P смеси выражение¹

$$(310) \quad P = P_N + P_E + p$$

Осмотическое давление P , как видим, складывается из трех составных частей. Первая часть P_N отвечает согласно (56') тому осмотическому давлению, которое имел бы раствор, если бы в нем присутствовал один только неэлектролит. Вторая составная часть P_E соответствует согласно (254) осмотическому давлению раствора nn' ионов электролита при отсутствии других примесей. Третий член может быть и положительным и отрицательным, в зависимости от знака $\tilde{\alpha}$. Для того, чтобы сделать (309) еще более наглядным, мы введем средний радиус b согласно соотношению

$$(311) \quad \sum \frac{v_i z_i^2}{b_i} = \frac{\sum v_i z_i^2}{b}$$

Сравним теперь найденное значение величины p с общей величиной осмотического давления $\bar{P}$, вычисленной классическим способом согласно (307). Тогда в соответствии с (307), (309) и (311) это соотношение будет равно

$$(312) \quad \frac{p}{\bar{P}} = \tilde{\alpha} \frac{nn'}{n + nn'} \frac{\sum v_i z_i^2}{v} \frac{\epsilon^2}{2D_0 b kT}$$

Из последней формулы (312) мы видим, что отношение $\frac{p}{\bar{P}}$ пропорционально произведению концентраций обеих составных частей (неэлектролитической и электролитической) и обратно-пропорционально сумме их. Далее рассматриваемое соотношение определяется связанным с зарядами ионов фактором

$\sum v_i z_i^2$ и отношением электрической энергии центрального иона² $\frac{\epsilon^2}{2D_0 b}$ к термической энергии kT . Константа пропорциональности $\tilde{\alpha}$ является мерой изменения диэлектрической постоянной воды при прибавлении неэлектролита. Если $\tilde{\alpha}$ положительна, т. е. диэлектрическая постоянная уменьшается при прибавлении неэлектролита, то аномальное изменение осмотического давления положительно, при $\tilde{\alpha}$ отрицательном наблюдается ненормальное снижение осмотического давления.

Подсчитаем теперь влияние электролита на активность растворенного неэлектролита. Воспользуемся для этого приемом, примененным на стр. 150 и след. Выразим добавочную электрическую энергию W через

$$(313) \quad W = \sum N_i \bar{w}_i$$

¹ В выражении P_E опущено слагаемое

$$\beta n' \frac{\epsilon^2}{2D_0 kT} \sum \frac{v_i z_i^2}{b_i}$$

В условиях нашего приближенного вычисления мы имеем возможность пренебрегать им.

² Энергия центрального иона сорта i равняется $\frac{z_i^2 \epsilon^2}{2D_0 b}$; поэтому оба трактуемые здесь множителя лучше рассматривать нераздельно. *Прим. к перев.*

Тогда потенциалы активности h_i будут определены через (279). Пользуясь выражением (303) для W , мы можем написать

$$(314) \quad \ln h_i = \frac{\tilde{\alpha} n e_i^2}{2D_0 b_i k T} + \beta_2 \frac{n' e_i^2}{D_0 b_i k T} - \frac{e_i^2 x_0}{3D_0 k T}$$

Тем самым потенциал активности неэлектролита равен единице¹ и только потенциал активности ионов отличен от единицы. Для каждого компонента i мы найдем согласно с общим соображениями, изложенными на стр. 65 и 154 следующее выражение для коэффициента активности f_i

$$(315) \quad \ln f_i = \ln h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \ln h_j}{\partial N_i}$$

Мы обозначаем величины, относящиеся к неэлектролиту, через буквы без индексов. Как мы отметили только что

$$(316) \quad h = 1, \ln h = 0$$

Введем далее число молекул неэлектролита $N = n V$. При этом из (314) и (315) следует²

$$(317) \quad \ln f = \tilde{\alpha} \sum \frac{n_j e_j^2}{2D_0 b_j k T}$$

Пользуясь средним ионным радиусом согласно (311) и замещая e , через $z_j e$, мы перепишем (317) в виде

$$(318) \quad \ln f = \tilde{\alpha} n' \frac{\sum v_i z_i^2}{2} \frac{e^2}{2D_0 b k T}$$

Коэффициент активности неэлектролита при прибавлении электролита увеличивается в первом приближении пропорционально числу прибавленных ионов, поскольку $\tilde{\alpha}$ положительная величина. Так как равновесие раствора с осадком данного компонента определяется активностью этого компонента, то понятно, что уже при малых концентрациях электролита увеличение коэффициента активности вызывает заметное смещение равновесия в сторону образования осадка; неэлектролит высаливается. Если растворимость неэлектролита³ до прибавления электролита была равна (L_0) и после прибавления стала (L) , то закон гласит:

$$(319) \quad (L)f = (L_0), \text{ т. е. } \frac{(L_0)}{(L)} = f$$

Сравним теперь результаты измерений понижения точки замерзания с данными, вытекающими из изложенной здесь теории. Для этой цели вос-

¹ Ибо у неэлектролита $e_i = 0$. Прим. к перев.

² $\frac{\partial}{\partial N}$ от второго и третьего членов (314), не зависящих от N , равны нулю.

Прим. к перев.

³ Весьма разбавленного, у которого $f_0 = 1$. Прим. к перев.

пользуемся наблюдениями Риветта¹ понижения точки замерзания растворов сахара в присутствии различных электролитов. Остановимся на электролите KCl. В таблице 23 в первых двух столбцах помещены концентрации γ и γ' в молях на литр раствора электролита и соответственно неэлектролита при совместном их присутствии. Наблюдаемые понижения точки замерзания выражены через Δ . Соответствующие значения для одного электролита и одного неэлектролита обозначены через Δ_K и Δ_N . Разница наблюдаемых данных

$$(320) \quad \delta = \Delta - (\Delta_K + \Delta_N)$$

приведена в третьем столбце таблицы 23. При этом δ положительна, как и при старых наблюдениях Таммана. Понижения точки замерзания $\bar{\Delta}$, которое вытекает из классического закона Вант Гоффа, проставлено в четвертом столбце. Пятый столбец содержит отношение $\frac{\delta}{\bar{\Delta}}$, равное отношению $\frac{p}{\bar{p}}$.

В пределах малых концентраций должно согласно теории Дебая выполняться (312).

Введем теперь вместо n и n' числа молей γ и γ' .

Тогда

$$(321) \quad n = \frac{N}{1000} \gamma$$

Далее, согласно (304) D_m было определено выражением

$$(322) \quad D_m = D_0(1 - \tilde{a}n) = D_0(1 - A\gamma)$$

при чем

$$A = \frac{N}{1000} \tilde{a}$$

Вместе с этим преобразуем (312) в

$$(323) \quad \frac{\delta}{\bar{\Delta}} = A \frac{\gamma\gamma'}{\gamma + \gamma'} \frac{\sum v_i z_i^2}{\nu} \frac{\varepsilon^2}{2D_0 b k T}$$

В нашем случае $\nu = 2$. В шестом столбце таблицы 23 приведено соотношение $\frac{\delta/\bar{\Delta}}{2\gamma\gamma'/(\gamma + \gamma')}$. Мы видим, что численные значения мало меняются с концентрацией. Если бы провести через точки кривую, не без некоторого произвола, то предельная величина этих значений для очень малых концентраций будет около 0,22. Подставляя теперь в (323) численные значения ε , k для $D_0 = 88,2$ и для $T = 273$, получаем

$$(324) \quad \frac{\frac{\delta}{\bar{\Delta}}}{\gamma\gamma'/(\gamma + \gamma')} = \frac{A \sum v_i z_i^2}{\nu} \frac{3,45 \times 10^{-6}}{b}$$

¹ A. C. D. Rivett, Meddelanden fran K. Vetenskaps-akademiens Nobelinstitut, 2, № 9 (1913).

ТАБЛИЦА 23

γ' (соль)	γ (сахар)	δ	Δ	$\frac{\delta}{\Delta}$	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot \frac{2\gamma'\gamma}{(1+2\gamma')}$
0,1402	0,3717	0,038	1,213	0,0313	0,196
0,2359	0,6108	0,116	2,014	0,0576	0,216
0,3550	0,8571	0,272	2,67	0,0917	0,231
0,4667	0,7562	0,282	3,144	0,0897	0,215
0,7030	0,5114	0,269	3,566	0,0756	0,201
0,9414	0,2639	0,177	3,993	0,0443	0,191

В рассматриваемом нами случае

$$\sum \frac{v_i z_i^2}{\nu} = 1$$

Из сделанного Гаррингтоном¹ исследования диэлектрической постоянной растворов сахара вытекает следующая интерполяционная формула:

$$D_m = D_0(1 - 0,079\gamma)$$

Тем самым мы можем подставить в (324)

$$\Delta = 0,079$$

Теперь мы можем из (324) вычислить среднее значение радиуса для K^+ и Cl^- -ионов

$$b = \frac{0,079}{0,22} \times 3,45 \times 10^{-8} = 1,24 \times 10^{-8} \text{ см}$$

Порядок величины этого радиуса действительно отвечает вероятному его значению. Если воспользоваться еще другими наблюдениями Риветта над действием K_2SO_4 , $Mg(NO_3)_2$ и $CuSO_4$ на раствор сахара, то мы получим для среднего радиуса также приемлемый порядок значений. Если учесть, что основное допущение гомогенности среды, сохраняющей свое значение диэлектрической постоянной и в непосредственном соседстве с ионом, является весьма грубым, то полученный результат следует считать удовлетворительным. Повидимому, рассматриваемая теория солевого влияния является правильной.² Особенно интересен исследованный Гаррингтоном случай повышения диэлектрической постоянной при прибавлении мочевины.

¹ E. A. Harrington, Phys. Rev. 8, 581 (1916).

² Другие примеры см. в статье G. Scatchard'a Chem. Rev. 62, 383 (1927). Ближайшее рассмотрение показывает, что применение различных диэлектриков приводит приблизительно к тем же значениям b . Подсчет Scatchard'a дает для вышеприведенного примера приблизительно ту же величину $b = 1,3 \times 10^{-8} \text{ см}$.

Наблюдения Гаррингтона отвечают при малых концентрациях примерно формуле

$$D_m = D_0 (1 + 0,038 \gamma)$$

В согласии с вышеприведенными соображениями следует ожидать, что смесь мочевины и сильного электролита будет обладать меньшим понижением точки замерзания, нежели сумма отдельных понижений. Мак Оулей (McAulay) экспериментально подтвердил это предположение.

Введя в (318) молярную концентрацию γ' , мы получим для коэффициента активности неэлектролита

$$\ln f = -A\gamma' \frac{\sum v_i z_i^2}{b} \quad 3,45 \times 10^{-8}$$

В случае рассмотренного нами выше влияния KCl на раствор сахара, при концентрации этого электролита, равной 0,4 моля, мы получаем после подстановки $A = 0,079$:

$$\ln f = 0,44 \gamma', \quad \ln f_1 = 0,176 \quad \text{или} \quad f = 1,19$$

т. е. коэффициент активности раствора сахара в результате упомянутого прибавления электролита должен на основании теоретических соображений возрасти на 19%. Аррениус установил, что скорость инверсии упомянутого раствора выше на 15%. Таким образом, в основном подтверждается теория Брэнстеда, согласно которой скорость инверсии сахара должна быть пропорциональной не концентрации сахара, но коэффициенту активности последнего.

С. Улучшенная теория высаливания и всаливания

Мы займемся сейчас еще раз специально вопросом высаливания¹ и одновременно усовершенствуем формулу (318). Имеется возможность набросать по Дебаю ясную картину того, что происходит вблизи иона, если исходить из того, что только межионные силы имеют значение и заслуживают быть рассмотренными. Мы покажем, что межионные взаимодействия составляют существенную часть высаливающего эффекта. В то же время ни в коем случае не следует отрицать важности для рассматриваемого эффекта других существующих в растворе сил и возможных химических соотношений.

Простоты ради представим себе ион в виде шара радиуса b с зарядом e . Допустим далее, что он окружен смесью, состоящей из N_1 молекул вещества 1 и N_2 молекул вещества 2. Пусть n_1 и n_2 будут числами молекул в единице объема и соответственно

$$(325) \quad \eta_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \eta_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

¹ Эту теорию дал Р. Деbye, Z. physik. Chem. 130, 56 (1927). Сводку и критику старых исследований см. Handb. angew. phys. Chem., изд. G. Bredig'ом, том VII; V. Rothmund. Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, стр. 48 и след. Leipzig 1907. См. далее M. Randall a. C. F. Failey, Chem. Rev. 4, 271 и 285, (1927); G. Scatchard, Chem. Rev. 3, 383 (1927); Trans. Farad. Soc. 23, 454 (1927). Дальнейшую литературу см. цитир. соч. на стр. 185.

молярными долями. В случае идеальной смеси мы имеем

$$(326) \quad n_1 v_1 + n_2 v_2 = 1$$

где v_1 и v_2 являются двумя объемными константами обеих молекул. Если смесь не является идеальной, то v_1 и v_2 не следует рассматривать как константы и ввести соответствующие активности. Свободная энергия элемента объема dV идеальной смеси равняется согласно (265) величине

$$(327) \quad [n_1 (\bar{\varphi}_1 + kT \ln \eta_1) + n_2 (\bar{\varphi}_2 + kT \ln \eta_2)] dV$$

Подсчитаем соответствующую свободную энергию реального раствора. Для этого необходимо сверх (327) учесть еще значение энергии окружающего ион электрического поля. Эта энергия, отнесенная к элементу объема dV на расстоянии r от иона, равна ¹

$$(328) \quad \frac{(D_m \mathcal{E})^2}{8\pi D_m} dV = \frac{\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{e}{r} \right) \right]^2}{8\pi D_m} dV = \frac{e^2}{8\pi r^4 D_m} dV$$

где D_m является диэлектрической постоянной смеси. При этом все величины следует выражать в электростатических единицах. Выражение (328) мы получаем, основываясь на том, что квадрат диэлектрического смещения на расстоянии r от иона равен $\frac{e}{r^2}$. Вместе с тем термодинамический потенциал всей системы равен

$$(329) \quad \Phi = \int dV \left[n_1 (\bar{\varphi}_1 + kT \ln \eta_1) + n_2 (\bar{\varphi}_2 + kT \ln \eta_2) + \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m} \right]$$

при чем интегрировать следует по всему объему смеси. Φ зависит от распределения обоих компонентов 1 и 2 в пространстве относительно иона. Равновесие будет иметь место при том распределении, при котором величина Φ будет иметь наименьшее значение (ср. стр. 32). В то же время следует принять во внимание дополнительные условия, а именно постоянство чисел молекул

$$(330) \quad N_1 = \int n_1 dV \quad \text{и} \quad N_2 = \int n_2 dV$$

при вариации; сверх того следует n_1 и n_2 подбирать таким образом, чтобы было выполнено условие (326). Мы будем теперь варьировать n_1 на δn_1

¹ При более точном подсчете следовало бы учесть сверх потенциала иона [(210) стр. 130] еще потенциал ионного облака (211) и пользоваться, следовательно, формулой (209'). При этом следовало подставить

$$(328') \quad dV e^2 \frac{\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{e^{-x_0 r}}{r} \right) \right]^2}{8\pi D_m} = \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m} (1 + x_0 r)^2 e^{-2x_0 r} dV$$

(учесть, что в последнем выражении e встречается в двух значениях). Вычисление и в этом случае может быть легко выполнено. См. Ph. Gross, Monatsh. d. Chem. 53 и 54, 445 (1929).

и n_2 на δn_2 . Так как диэлектрическая постоянная смеси D_m зависит от соотношения компонентов, то мы получим в результате вариации:

$$\delta\Phi = \int dV \left[\delta n_1 \left(\varphi_1 + kT \ln \eta_1 - \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m^2} \frac{\partial D_m}{\partial n_1} \right) + \right. \\ \left. + \delta n_2 \left(\varphi_2 + kT \ln \eta_2 - \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m^2} \frac{\partial D_m}{\partial n_2} \right) \right]$$

Из условия (326) следует:

$$(331) \quad v_1 \delta n_1 + v_2 \delta n_2 = 0$$

Чтобы удовлетворить уравнению (331), введем

$$(332) \quad \delta n_1 = v_2 \delta \chi; \quad \delta n_2 = -v_1 \delta \chi$$

при чем $\delta \chi$ является произвольной вариацией. Следовательно

$$(333) \quad \delta\Phi = \int dV \delta \chi \left[v_2 \left(\varphi_1 + kT \ln \eta_1 - \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m^2} \frac{\partial D_m}{\partial n_1} \right) - \right. \\ \left. - v_1 \left(\varphi_2 + kT \ln \eta_2 - \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m^2} \frac{\partial D_m}{\partial n_2} \right) \right]$$

Варируя еще добавочные условия (330), мы получим для обоих, принимая во внимание (332), одно равенство

$$(334) \quad 0 = \int dV \delta \chi$$

Так как при равновесии $\delta\Phi = 0$, то решение этой вариационной задачи находится следующим образом. Умножаем равенство (334) на произвольный постоянный фактор, после чего полученное равенство складываем с (333)¹ и приравняем фактор у $\delta \chi$ под интегралом нулю. Таким образом для каждого расстояния r от иона должно соблюдаться условие

$$(335) \quad v_2 \left(\varphi_1 + kT \ln \eta_1 - \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m^2} \frac{\partial D_m}{\partial n_1} \right) - \\ - v_1 \left(\varphi_2 + kT \ln \eta_2 - \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{D_m^2} \frac{\partial D_m}{\partial n_2} \right) = \text{const.}$$

На большом расстоянии r концентрации не зависят, конечно, уже от электрического поля иона. Обозначим эти концентрации на таком большом

¹ Получаем: $0 = \int dV \cdot \delta \chi \{ [\dots] + \text{const}' \}$

При условии произвольности вариации это равенство возможно лишь при равенстве факторов при $\delta \chi$ у каждого из слагаемых подинтегральной суммы нулю:
 $dV \{ [\dots] + \text{const}' \} = 0$, или $[\dots] = \text{const.}$

расстоянии от иона через η_1^0 и η_2^0 . Отсюда следует, что константа в 335 равна

$$(336) \quad \text{const} = v_2(\bar{\varphi}_1 + kT \ln \eta_1^0) - v_1(\bar{\varphi}_2 + kT \ln \eta_2^0)$$

Подставляя это значение в (335), мы получаем уравнение распределения в виде

$$(337) \quad v_2 \ln \frac{\eta_1}{\eta_1^0} - v_1 \ln \frac{\eta_2}{\eta_2^0} = \frac{e_2}{8\pi kT} \cdot \frac{1}{D_m^2} \left(v_2 \frac{\partial D_m}{\partial n_1} - v_1 \frac{\partial D_m}{\partial n_2} \right) \frac{1}{r^2}$$

Если мы будем знать диэлектрическую постоянную D_m как функцию соотношения компонентов в смеси, то мы сможем вычислить с помощью (337) концентрации обоих компонентов на любом расстоянии r от иона. При этом, правда, D_m рассматривается как величина, независимая от расстояния r . Другими словами, явление электрического насыщения вблизи иона оставлено нами без внимания и, конечно, вовсе не учитывается. Исходя из (337) следовало бы далее произвести расчет в общем виде и вычислить общий эффект иона на основании кривой, выражающей зависимость, например, η_1 от r ; вычислению следовало бы предпослать интегрирование по всему объему пространства окружающего ион. Мы позволим себе сделать упрощение и остановиться на частном случае такой смеси, у которой один из компонентов, например, „2“, находится в очень малом количестве. Обозначим эту малую концентрацию второго компонента на некотором расстоянии r от иона через $\eta_2 = \eta$. На очень большом расстоянии r от иона эта величина, оставаясь очень малой, примет значение η^0 .

Отсюда следует:

$$(338) \quad \eta_1 = 1 - \eta; \quad \eta_1^0 = 1 - \eta^0$$

Вместе с этим левая сторона уравнения (337) преобразуется в

$$(339) \quad v_2 \ln \frac{1-\eta}{1-\eta^0} - v_1 \ln \frac{\eta}{\eta^0} = v_2 (\eta^0 - \eta) - v_1 \ln \frac{\eta}{\eta^0}$$

Помимо того, что η^0 , как мы отмечали, очень мало, мы можем еще, имея в виду высаливание компонента „2“ считать $\frac{\eta}{\eta^0} \ll 1$. Тем самым, мы имеем теперь возможность пренебречь первым членом в правой части уравнения (339) относительно $-v_1 \ln \frac{\eta}{\eta^0}$. Обозначим затем:

$$(340) \quad \tilde{R}^2 = \frac{e^2}{v_1 8\pi kT} \cdot \frac{1}{D_m^2} \left(v_2 \frac{\partial D_m}{\partial n_1} - v_1 \frac{\partial D_m}{\partial n_2} \right)$$

где $\tilde{R}$ мы назовем характеристической длиной. Элементарное преобразование дает теперь

$$(341) \quad \eta - \eta^0 e^{-\frac{\tilde{R}^2}{r^2}}$$

Это уравнение указывает на то, что высаливающее действие по мере увеличения r падает в соответствии с (341). Мы примем далее, что при рассматриваемых нами малых концентрациях, диэлектрическая постоянная D_m является линейной функцией от D_1 и D_2

$$(342) \quad D_m = D_1 \eta_1 + D_2 \eta_2$$

Тогда следует:

$$v_2 \frac{\partial D_m}{\partial n_1} - v_1 \frac{\partial D_m}{\partial n_2} = (D_1 - D_2) \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{D_1 - D_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

Принимая во внимание (338), получаем при малых концентрациях второго компонента

$$\frac{1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{n_1} - v_1$$

Затем мы можем в первом приближении заменить согласно (342) диэлектрическую постоянную смеси D_m через диэлектрическую постоянную D_1 первого компонента. В результате получаем:

$$(343) \quad \tilde{R}^4 = \frac{e^2 v_1}{8\pi kT} \frac{D_1 - D_2}{D_1^2} \quad \text{или} \quad \tilde{R}^4 = \frac{e^2 V_1}{8\pi RT} \frac{D_1 - D_2}{D_1^2}$$

При этом объем одного моля первого компонента выражен через V_1 . Затем R обозначает универсальную газовую постоянную. Допустим, что мы имели право сделать упомянутые упрощения. Позднее мы определим диэлектрическую постоянную D_m смеси „1“ и „2“ компонентов и проверим, имеется ли в действительности линейная зависимость (342). Так как

$$\eta_1 = 1 - \eta_2 = 1 - \eta$$

то D_m можно, согласно (342), приравнять

$$(344) \quad D_m = D_1 - (D_1 - D_2) \eta$$

Если диэлектрическая постоянная D_m уменьшается при прибавлении второго компонента, то $D_1 - D_2 > 0$; в этом случае и $\tilde{R}^4$ будет согласно (343) также положительно. Если же в результате прибавления второго компонента диэлектрическая постоянная увеличивается, то $D_1 - D_2 < 0$, и $\tilde{R}^4$ станет отрицательным. В первом из двух оговоренных нами случаев формула (341) будет выражать характер падения концентрации второго компонента вблизи иона. Во втором случае мы будем иметь соответствующий рост концентрации вблизи иона. Вычислим теперь общее количество второго компонента, которое будет удалено из раствора или вовлечено в раствор в результате высаливающего или соответственно всаливающего действия одного иона. В общем случае числа молекул выражаются через концентрацию в виде

$$n_1 = \frac{\eta_1}{v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2}; \quad n_2 = \frac{\eta_2}{v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2}$$

При малых же концентрациях второго компонента мы имеем

$$n_2 = \frac{\eta_2}{v_1} = \frac{\eta}{v_1}$$

Мы знаем уже благодаря (341) зависимость концентрации второго компонента η от расстояния r от иона. Тогда, имея насыщенный раствор второго компонента (2) в первом компоненте (1), в котором сверх того еще содержится p ионов на единицу объема, мы получим для числа молекул второго компонента (2), окружающих в среднем один ион, следующее выражение

$$(345) \quad \int n_2 dV = \frac{\eta^0}{v_1} \int e^{-\frac{\bar{R}^4}{r^4}} dV = \frac{\eta^0}{v_1} \left[\int dV - \int \left(1 - e^{-\frac{\bar{R}^4}{r^4}}\right) dV \right]$$

Интегрирование здесь должно быть распространено по части объема раствора, приходящейся в среднем на один ион. Если мы теперь сделаем допущение, что на большом расстоянии от иона концентрация имеет значение очень близкое к тому, которое она имела бы при отсутствии иона, то мы сможем считать, что η^0 в (341) отвечает концентрации второго компонента в растворе при отсутствии в нем ионов. Интегрирование, как мы отметили, распространено по части объема раствора, приходящейся на один ион. Следовательно, число молекул второго компонента, которое имелось до прибавления ионов в объеме раствора, приходящегося теперь на один ион, выразится через

$$(346) \quad \frac{\eta^0}{v_1} \int dV$$

Если обозначить число молекул (2) в растворе до прибавления ионов через Z_2 и соответственно их число после прибавления ионов через Z'_2 ,

то мы получим согласно (345) для отношения $\frac{Z'_2}{Z_2}$

$$(347) \quad \frac{Z'_2}{Z_2} = 1 - \frac{\int \left(1 - e^{-\frac{\bar{R}^4}{r^4}}\right) dV}{\int dV}$$

Так как напомним еще раз, интегрирование распространено по объему, приходящемуся на один ион, то

$$(348) \quad \int dV = \frac{1}{p}$$

Значение интеграла (347) при больших расстояниях r быстро уменьшается и мы можем поэтому распространить интегрирование в пределах от b до ∞ . Если ввести, наконец, солевой фактор σ

$$(349) \quad \sigma = \int_b^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\bar{R}^4}{r^4}}\right) 4\pi r^2 dr$$

то высаливающий или всаливающий эффект будет определяться соотношением

$$(350) \quad Z'_2 = Z_2(1 - \sigma p)$$

При вычислении действия прибавленных к раствору ионов мы предполагали, что концентрация соли незначительна. В результате мы получили, что рассматриваемый нами эффект в этом случае пропорционален числу ионов p в 1 см³.

Подставим теперь

$$(351) \quad \sigma = \frac{4\pi}{3} \tilde{R}^3 s, \quad \varrho = \frac{r}{\tilde{R}}$$

мы получим

$$(352) \quad s = s\left(\frac{\tilde{R}}{b}\right) = 3 \int_{\varrho = \frac{b}{\tilde{R}}}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{b\varrho}{\tilde{R}}}\right) \varrho^2 d\varrho$$

При больших значениях $\frac{\tilde{R}}{b}$ мы находим в результате разложения в ряд

$$(353) \quad s = 3,626 - \left(\frac{b}{\tilde{R}}\right)^3 + \left(\frac{b}{\tilde{R}}\right)^5 e^{-\left(\frac{\tilde{R}}{b}\right)^4} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{b}{\tilde{R}}\right)^4 - \frac{3}{4} \frac{7}{4} \left(\frac{b}{\tilde{R}}\right)^8 + \dots \right]$$

В случае же малого значения $\frac{\tilde{R}}{b}$ разложение в ряд получается следующее

$$(354) \quad s = \frac{3\tilde{R}}{b} \left[1 - \frac{1}{2!} \frac{1}{5} \left(\frac{\tilde{R}}{b}\right)^4 + \frac{1}{3!} \frac{1}{9} \left(\frac{\tilde{R}}{b}\right)^8 - \frac{1}{4!} \frac{1}{13} \left(\frac{\tilde{R}}{b}\right)^{12} + \dots \right]$$

Так как интеграл (349) не может быть выражен в конечной форме при посредстве простых функций, приходится обращаться к помощи разложения рядов (353) и (354). Более ранние приближенные расчеты соответствуют подстановке в уравнение (350) значений (351) при равенстве

$$(355) \quad s = \frac{3\tilde{R}}{b}$$

В действительности получаемые численные значения функции s при разных значениях $\frac{\tilde{R}}{b}$ даны нами в таблице 24.

ТАБЛИЦА 24

$\frac{\tilde{R}}{b}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	∞
s	0	1,49	2,75	3,33	3,50	3,63

Мы видим, что при больших значениях $\frac{\tilde{R}}{b}$ величина s приближается к предельному значению 3,63. Это означает, что даже бесконечно малый ион может вызывать только лишь конечный эффект.

Рассмотрим теперь несколько примеров высаливающего действия и остановимся прежде всего на смеси воды с этиловым эфиром. Вода имеет при 23° $D_1 = 80,3$. Насыщенный водный раствор эфира имеет по измерениям Виллиамса $D_m = 74,5$. Если считать линейную зависимость (342)

$$D_m = D_1 \eta_1 + D_2 \eta_2$$

правильной, то получаем при $D_1 = 80,3$ значение для $D_2 = -295$, ибо согласно измерениям Осака¹ насыщенный раствор содержит при 23° 6,07 г этилового эфира и 93,93 г воды, т. е.

$$\eta_1 = 1 - 0,0154, \quad \eta_2 = 0,0154$$

Прибавляя к литру этой смеси один моль KCl, мы получим, пренебрегая происходящим при этом изменением объема, для числа ионов в 1 см³ значение $p = 12,1 \times 10^{20}$. Солевой фактор σ в предельном случае малых ионов равен

$$\sigma = 3,63 \frac{4\pi}{3} \tilde{R}^3$$

Подставляя в уравнение (343)

$$\begin{aligned} c &= 4,77 \times 10^{-10}; & R &= 8,31 \times 10^7; & D_1 - D_2 &= 375; \\ V_1 &= 18; & T &= 296; & D_1 &= 80,3; \end{aligned}$$

мы получим для характеристической длины значение

$$\tilde{R} = 2,49 \times 10^{-8} \text{ см}$$

и, следовательно:

$$p\sigma = 0,285$$

Если бы все сделанные нами допущения были верны для столь концентрированных растворов, то следовало бы согласно (350) ожидать высаливания 28% этилового эфира. Произведенные Эйлером (Euler) измерения показывают, что при 18° 1 моль на литр LiCl, NaCl, KCl высаливают соответственно 33%, 42%, 40% этилового эфира. Несмотря на то, что при выводе был сделан ряд допущений, мы получили в результате значения, близкие к действительным данным, что указывает, повидимому, на существенную роль межмолекулярных электростатических действий при процессах высаливания.

¹ Y. O s a k a. Mem. Coll. of. Science, Kyoto Univ. 2, 21 (1910).

лявания. В последние годы явление высаливания подверглось еще более точному изучению.¹

Отправной точкой нашего ознакомления с результатами этих исследований послужит формула (350)²

$$(356) \quad Z'_2 = Z_2 (1 - p\sigma),$$

В ней $p\sigma$ может быть выражено через

$$(357) \quad p\sigma = \frac{4\pi N}{1000} \sum J_j \gamma_j,$$

где γ_j означает молярную концентрацию ионов сорта j прибавленного электролита. J_j определяется следующим образом. Согласно (344) мы имеем

$$(358) \quad D_m = D_1 \left(1 - \frac{D_1 - D_2}{D_1} \eta \right) = D_1 (1 - a' c),$$

если ввести объемную концентрацию³

$$(359) \quad c = \frac{\eta}{V_1} \quad \text{и} \quad a' = \frac{D_1 - D_2}{D_1} V_1$$

¹ Новейшие исследования влияния на растворимость и на распределение в умеренно концентрированных растворах: K. Linderström-Lang, *Compt. Rend. Laboratorium Carlsberg* 15, № 4 (1924); 17, 13 (1929) (гидрохлорид, хинин, янтарная кислота, борная кислота); S. Glasstone a. J. Pound, *Journ. Chem. Soc. London* 2660 (1925); S. Glasstone, D. W. Dimond, E. C. Jones, там же 2935 (1926) (этилацетат); S. Glasstone, J. Bridgman, W. R. P. Hodgson, там же, 635 (1927) (анилин); Kwantaro Endo, *Journ. Chem. Soc. Jap.* 47, 374 (1926); *Bull. Chem. Soc. Jap.* 2, 24; см. *Chem. Centralblatt* II, стр. 1535 (1927) (фенол); W. Herz u. E. Stanner, *Z. phys. Chem.* 128, 399 (1927) (ацетон-фенол, бензойная кислота, распределение триметиламина); J. St. Carter a. R. K. Hardy, *Journ. Chem. Soc. London*, 127, (1928) (m-крезол); G. Åkerlöf, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 51, 984 (1929) (распределение диацетона); N. Schlesinger a. W. Kubasowa, *Z. phys. Chem.* 142, 25 (1929) (этил-ацетат); E. Abel u. E. Neusser, *Monatsh. f. Chem.* 53/54, 855 (1929), а также Sitzber. Ak. d. Wiss. Wien (IIb) 138, 855 Suppl. (1929) (азотистая кислота); J. N. Brønsted, *Z. physik. Chem.* 103, 169 (1929); *Chem. Rev.* 5, 278 (1928); M. Randall a. C. F. Failey, *Chem. Rev.* 4, 291 (1927); Ph. Gross, *Monatshefte f. Chem.* 53/54, 449 (1929) или Sitzber. Ak. d. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl. 1929, стр. 449; Ph. Gross u. K. Schwarz, *Monatsh. f. Chem.* 55, 287, 329 (1930) или Sitzber. Ak. d. Wiss. Wien (IIb) 139, 179 (1930); Ph. Gross u. M. Isler, *Sitz. d. Wiss. Wien. (IIb)* 139, 221 (1930); E. Larsson, *Z. physik. Chem. (A)* 148, 148, 304 (1930); 153, 299 (1931) (бензойная кислота).

В вышеприведенной теории ионы рассматривались, как шары с зарядами в центре их (или равномерно распределенными по поверхности, что одно и то же). Это допущение не приложимо к многочисленным органическим ионам. В этих случаях наблюдаются отступления от теории.

² Эта формула (356) может быть непосредственно применена, как это и сделано ниже, и обобщена на случай нескольких ионов в растворе. В этом случае общее число ионов в 1 см³ выражается через $p = \sum p_i$.

Прим. к перев. При этом формула (350) преобразуется в $Z'_2 = Z_2 (1 - \sum p_j \sigma_j)$, где σ_j характеризуется для каждого иона зарядом последнего $e_j = z_j e$. Ср. (343) и соответственно (328).

³ Следует иметь в виду, что c выражена в молях/см³. В самом деле, при малых концентрациях n_2 мы будем иметь

$$\frac{\eta}{V_1} = \frac{n_2}{n_1 V_1} \dots \frac{n_2}{n_1 v_1 N} = \frac{n_2}{N} = c \text{ моль/см}^3,$$

где V_1 — объем моля первого компонента (ср. стр. 182).

Прим. к перев.

Четвертая степень характеристической длины может быть теперь выражена в виде

$$(360) \quad \tilde{R}_j^4 = \frac{z_j^2 e^2}{8\pi RT} \frac{\alpha'}{D_1}$$

Мы пользуемся в этом случае интегралом

$$(361) \quad (J_j)_1 = \int_{b_j}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\tilde{R}_j^4}{r^4}}\right) r^2 dr$$

(b_j = радиус иона сорта j), который может быть по (353) и (354) разложен в ряд, при $\tilde{R} > b_j$

$$(361') \quad (J_j)_1 = \tilde{R}_j^3 \left[1,21 - \frac{1}{3} \left(\frac{b_j}{\tilde{R}_j} \right)^3 - \dots \right]$$

или, при $\tilde{R}_j < b_j$

$$(361'') \quad (J_j)_1' = \frac{R_j^4}{b_j} \left[1 - \frac{1}{215} \left(\frac{R_j}{b_j} \right)^4 + \dots \right]$$

Мы предполагали здесь, что $\alpha' > 0$. Но может встретиться случай, когда $\alpha' < 0$, тогда, очевидно,

$$(362) \quad D_m = D_1(1 + \alpha' c)$$

В этом случае вместо (361) мы будем иметь интеграл $(J_j)_2$

$$(363) \quad (J_j)_2 = \int_{b_j}^{\infty} \left(1 - e^{\frac{\tilde{R}_j^4}{r^4}}\right) r^2 dr$$

который, например, при $b_j > \tilde{R}_j$ разложится в ряд, согласно

$$(363') \quad (J_j)_2 = - \frac{\tilde{R}_j^4}{b_j} \left[1 + \frac{1}{215} \left(\frac{\tilde{R}_j}{b_j} \right)^4 + \dots \right]$$

Таким образом, мы можем теперь нашу формулу¹

$$(364) \quad Z'_2 = Z_2 \left(1 - \frac{4\pi N}{1000} \sum \right]$$

¹ Для полной ясности не мешает воспроизвести еще раз в виде последовательных равенств ход изложенного здесь преобразования

$$\begin{aligned} p\sigma &= \sum p_j \sigma_i = \sum p_j \int_{b_j}^{r=\infty} \left(1 - e^{-\frac{\tilde{R}_j^4}{r^4}}\right) 4\pi r^2 dr = 4\pi \sum p_j J_j = \\ &= 4\pi N \sum c_j J_j = -\frac{4}{1000} \frac{b}{\pi} N \sum J_j y_j \end{aligned}$$

введя коэффициент активности f , переписать в виде ¹

$$(365) \quad \frac{1}{f} = \frac{Z'_2}{Z_2} = 1 - \frac{4\pi N}{1000} \sum I_j \gamma_j$$

Для примера выберем высаливающее действие электролита на водный раствор ацетона и синильной кислоты, которое было недавно изучено Гроссом.² Для смеси воды с ацетоном при несколько произвольном интерполировании можно получить для малых концентраций

$$D_m = D_1 (1 - 0,0367c)$$

и соответственно для воды с синильной кислотой

$$D_m = D_1 (1 + 0,0039c)$$

В согласии с вышеизложенными нами соображениями следует ожидать, что ацетон будет высаливаться, между тем как синильная кислота должна подвергнуться всаливанию. Характеристическая длина в случае ацетона должна быть согласно (360) равна

$$\tilde{R}_{\text{ацетон}} = 2,03 \times 10^{-8} \text{ см}$$

Далее, из (361') для (J) следует значение:

$$(J) = \tilde{R}^3 \cdot 1,21$$

Теперь нетрудно подсчитать предельное значение высаливающего действия и, вместе с тем, согласно (365) обратное значение коэффициента активности $\frac{1}{f}$.

$$\frac{1}{f} = 1 - 0,158 \gamma_s \text{ (для ацетона) } (\gamma_s = \text{концентрация соли}).$$

При подсчете величины (J) по формуле (361''), получаем соответственно

$$\frac{1}{f} = 1 - \frac{0,27}{b} \gamma_s \text{ (для ацетона)}$$

Для синильной кислоты подобным же образом получаем значение характеристической длины:

$$\tilde{R}_{\text{НСН}} = 1,2 \times 10^{-8} \text{ см}$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{0,027}{b} \gamma_s$$

Следует обратить внимание на то, что $\sum I_j \gamma_j$ является величиной, пропорциональной ионной крепости. [Ср. (365), (361) и (360)]. Отсюда следует, что высаливающий эффект должен быть одинаков в присутствии различных электролитов при условии равенства их ионных крепостей.

¹ Ср. (319) на стр. 174. *Прим. к перев.*

² См. цит. соч.

Гросс подтвердил экспериментально порядок величины, коэффициентов активностей, теоретически вычисленных по этим формулам. Для того, чтобы определить f , измеряют сначала распределение ацетона или синильной кислоты между бензолом и водой в отсутствие электролита, т. е. $\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_0$, а затем то же распределение в присутствии электролита, т. е. $\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_s$. Отсюда вычисляют ¹

$$f = \left(\frac{c_b}{c_w}\right)_s : \left(\frac{c_b}{c_w}\right)_0$$

Величина измеренного эффекта на ацетоне и синильной кислоте хорошо согласуется с теоретической при прибавлении нитратов лития, натрия, калия, цезия и магния, хлоридов лития, натрия и калия, сульфатов калия, магния и лантана. Измерения влияния нитрата калия и нитрата цезия на растворимость ацетона и синильной кислоты при их совместном присутствии хорошо согласуются с теорией Дебая. Особенно интересно, что обращение высаливающего эффекта выполняется в соответствии с теорией [ср. (358) и (362)]; нитрат лития и хлорид магния являются здесь исключением. Высаливающее действие солей зависит от природы последних. Сравнивая же действия, вызванные растворами электролитов, различными по характеру, но одинаковой ионной крепости, мы убеждаемся, что действия эти в согласии с теорией, ² по величине примерно одного порядка. Высаливающее действие мало зависит от температуры и от концентрации высаливаемого вещества. Действие это примерно пропорционально концентрации солей, т. е. вели-

чина $\frac{1}{f} - 1$ является приблизительно постоянной и при том ожидаемого согласно (365) порядка. При повышении концентрации электролита обращение эффекта проявляется в случае синильной кислоты значительно менее резко. ³

¹ Из равенства химических потенциалов ацетона (или синильной кислоты) в обеих фазах непосредственно вытекает видоизмененная форма закона распределения Нернста:

$$\left(\frac{a_b}{a_w}\right)_0 = \left(\frac{a_b}{a_w}\right)_s$$

Отсюда следует вышеприведенное соотношение для f , ибо, предполагая раствор разбавленным,

$$\left(\frac{a_b}{a_w}\right)_0 = \left(\frac{c_b}{c_w}\right)_0; \quad \left(\frac{a_b}{a_w}\right)_s = \left(\frac{c_b}{c_w} f\right)_s$$

Прим. к перев.

¹ См. стр. 186, прим. 1.

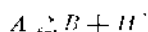
² Можно также вывести формулы высаливающего и всаливающего действия, исходя из (328') (ср. стр. 178, прим. 1). При этом оказывается, что влияние ионного облака на высаливающее действие уже в разбавленных растворах составляет 20% всего эффекта. См. особенно работы Ph. Gross и его сотрудников. Цит. соч. стр. 185.

D. Действие нейтральных солей¹

Мы кратко рассмотрим здесь влияние нейтральной соли на степень диссоциации слабого электролита. Из теории Аррениуса следует, что при прибавлении к слабому электролиту нейтральной соли с общим ионом должно наступить сильное снижение степени диссоциации слабого электролита. Мы теперь покажем, что в связи с ионной крепостью раствора это снижение степени диссоциации не так велико, как того требует классическая теория. Диссоциация слабой кислоты HS подчиняется обобщенному закону действующих масс (133), который в рассматриваемом случае принимает вид

$$(366) \quad K_a = \frac{a_H + a_S}{a_{HS}}$$

¹ Подобным же образом можно рассмотреть влияние прибавленных нейтральных солей на гидролиз солей, напр., трехэлектровалентных оснований. Брёнстед показал, что такой случай следует рассматривать, как частный случай уравнения диссоциации кислот



Обозначая электровалентность кислоты A через z_A и, соответственно, основания B через z_B , мы можем написать равенство

$$z_B = z_A + 1$$

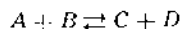
Равновесие диссоциации у кислоты будет при этом определяться соотношением *

$$\log K_y = \log K_a - z_B \sqrt{J} + \text{const} \times J$$

При этом сравнительно с нижеследующим выражением (367) вводят добавочный член, пропорциональный ионной крепости. При диссоциации иона NH_4 электровалентность основания $z_B = 0$, и член с квадратичным корнем исчезает. Поэтому, прибавление незначительных количеств нейтральных солей в этом случае не вызывает никакого эффекта. Подобный же вид имеет далее соотношение, которому подчиняется равновесие диссоциации у оснований

$$\log K_y = \log K_a - z_A \sqrt{J} + \text{const} \times J$$

Брёнстед и его сотрудники исследовали еще более общие случаи, например, равновесие между заряженными и незаряженными молекулами



В этом случае предельный закон приобретает следующий вид

$$\log K_y = \log K_a - (z_C z_D - z_A z_B) \sqrt{J}$$

Подробнее см. J. N. Brönsted, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 42, 718 (1923); Journ. Phys. Chem. 30, 777 (1926); Chem. Ber. 61, 2049 (1928); Chem. Rev. 5, 231 (1928); Trans. Farad. Soc. 24, 630 (1928); J. N. Brönsted u. C. V. King, Z. physik. Chem., Cohen-Festband, 699 (1927); J. N. Brönsted u. K. Volqvartz, там же 134, 97 (1928); 155, 211 (1931).

* Из него легко видоизмененной для рассматриваемого случая формулы (356') непосредственно следует равенство

$$K_a = K_y \cdot \frac{f_B \cdot f_H}{f_A}$$

Введем вместо активностей коэффициенты активностей. При этом будем иметь в виду, что в разбавленном растворе активность недиссоциированной части a_{HS} тождественна концентрации ее γ_{HS} . Тогда получаем

$$(366') \quad K_a = \frac{\gamma_H + \gamma_S}{\gamma_{HS}} f_{H+S} = K_\gamma f_{\pm}$$

Здесь $f_{\pm}$ является средним коэффициентом активности ионов согласно (146). По теории Дебая-Гюккеля в разбавленных водных растворах при 20°

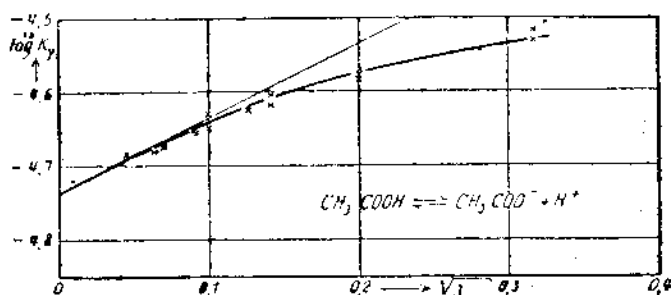


Рис. 29.

зависимость между $\log f_{\pm}$ и ионной крепостью J отвечает следующему равенству (предполагая 1—1 электровагентную кислоту, ср. (298) стр. 160).

$$\log f_{\pm} = -0,50 \sqrt{J}$$

Поэтому, в соответствии с (366'), имеем

$$(367) \quad \log K_\gamma = \log K_a + \sqrt{J}$$

При постоянном давлении и постоянной температуре K_a постоянна согласно (133). Из выведенной выше формулы (367) следует, что K_γ с воз-

Откуда

$$\log K_\gamma = \log K_a - \log f_B - \log f_H + \log f_A$$

Пользуясь формулой для $\log f_i$ (283) и вводя попутно значение Z , получаем:

$$\log K_\gamma = \log K_a - (0,5Z_B^2 + 0,5 - 0,5Z_A^2) \sqrt{J}$$

Подставляем, наконец, $Z_A = (Z_B - 1)$, тогда

$$\log K_\gamma = \log K_a + Z_B \sqrt{J}.$$

При малых концентрациях электролитов эта формула соблюдается. В области более концентрированных электролитов вводится добавочный член $\text{const} \times J$, при чем константа определяется эмпирически. *Прим. к перв.*

растанием содержания нейтральной соли увеличивается, при чем превышает значение K_a , так как при этом нарастает ионная крепость I . Вместе с этим должно наблюдаться повышение диссоциации слабого электролита. Кон, Гейрот и Менкин¹ подтвердили своими измерениями, что этот закон (367) соблюдается в области малых ионных крепостей. Слабым электролитом у них служила уксусная кислота, к которой они прибавляли ацетат натрия в качестве нейтральной соли. На рис. 29 представлены полученные ими на опыте значения $\log^{10} K_y$ как функции квадратного корня из ионной крепости. Из рисунка следует, что теоретический предельный закон (367) достаточно хорошо подтверждается. K_y определялось путем измерения электродвижущих сил растворов смесей уксусной кислоты и ацетата натрия методом концентрационных водородных цепей. В основе этих измерений лежит знакомое нам уже уравнение (168). Измерения эти давали возможность вычислить a_{H+} . Значения γ_{HS} , γ_{Na+} были известны из условий опыта и поэтому было возможно приближенно (зная примерно γ_{S-}) подсчитать значение ионной крепости по (223). Зная I и пользуясь либо принципом Льюис-Рандалла (стр. 96), либо выражением Дебая-Гюккеля (стр. 156), определялось значение f_{H+} . По данным a_{H+} и f_{H+} определялось значение γ_{H+} . Оставалось подсчитать $\gamma_{S-} = \gamma_{Na+}$, чтобы, наконец, получить значение K_y .

В заключение приведем численный пример решения подобной задачи. После введения в 0,072 молярный раствор уксусной кислоты ($\gamma_{H+} = 0,00115$) ацетата натрия в количестве, отвечающем 0,008 молей его на литр, установится новое равновесие, которое по классической теории должно соответствовать концентрации $\gamma_{H+} = 1,62 \times 10^{-4}$ (согласно $K_y = 1,84 \times 10^{-5}$). На самом деле это значение является преуменьшенным, так как не учтены межйонные взаимодействия. Подсчитаем это влияние.

В рассматриваемом частном случае

$$\gamma_{HS} = 0,072; \quad \gamma_{Na}^{+} = 0,008$$

$$\gamma_{S-} = 0,008 + \gamma_{H+} \approx 0,008 + 0,00016$$

Измерение электродвижущих сил дало для активности водородного иона:

$$\log^{10} a_{H+} = -3,746, \text{ т. е. } a_{H+} = 0,000179$$

Приближенный подсчет ионной крепости дает

$$I = 1/2(0,008 + 0,00816 + 0,0016) = 0,00816$$

¹ E. J. Cohn, F. F. Heyroth и M. F. Menkin, Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 696 (1928).

Этому значению ионной крепости отвечает по данным Льюиса коэффициент активности водородного иона $f_{H^+} = 0,913$. Таким образом

$$\gamma_{H^+} = \frac{0,000179}{0,913} = 0,000196$$

Мы видим, что вследствие влияния ионов наблюдается возрастание концентрации водородных ионов на 20%.

§ 33. Теплота разбавления сильных электролитов

А. Теоретический предельный закон

Обозначим интегральную теплоту разбавления,¹ отнесенную к любому числу молей, через L , а отнесенную к одному молю через $\bar{L}$. Эта теплота разбавления равна изменению внутренней энергии раствора U , взятой с обратным знаком. Выше (стр. 143) нами была вычислена электрическая слагаемая работы W , которая затрачивается при повышении концентрации раствора путем перемещения полупроницаемого поршня от бесконечно большого объема до объема V . Как было уже отмечено выше (стр. 150) W отвечает разнице между реальной и идеальной свободными энергиями раствора данного объема V . Согласно (247) и (217) W может быть выражено через

$$(368) \quad W = -\frac{V k T}{12\pi} \kappa^3$$

Обращаясь теперь к известному уравнению Гельмгольца-Гиббса² — (9), связывающего между собой свободную энергию F с внутренней энергией U , мы получаем для интегральной теплоты разбавления следующее выражение³

$$(369) \quad L = -U = W - T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_c = \frac{V T c^2}{D_0} \sum n_i z_i^2 \frac{\partial \kappa}{\partial T}$$

¹ Выражение для теплоты разбавления может быть очень легко получено непосредственно из обобщения уравнения Вант Гоффа (44)

$$\left(\frac{\partial \ln a_h}{\partial T} \right)_p = -\frac{\bar{L}_h}{R T^2},$$

где $\bar{L}_h$ — относительная молярная энтальпия (тепловой эффект) компонента h , a_h — активность последнего. Отсюда получаем для теплоты разбавления $\bar{L} = -\nu R T^2 \frac{\partial \ln f}{\partial T}$, а при посредстве (275) и (290) получаем выражение (373). Многочисленную литературу см. E. Lange, Über Lösungs- und Verdünnungswärmen einiger starker Elektrolyte, Fortschr. d. Chem., Physik und physik. Chem. 19, вып. 6 (1928). Дальнейшую литературу см. стр. 337.

² Согласно (15) здесь необходимо подставить

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

³ Не бесполезно подробнее остановиться на этом месте. Уравнение Гиббса-Гельмгольца гласит $U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$. В тексте уже было отмечено, что $L = -U$.

Так как κ^2 определяется соотношением (217), то выражение для интегральной теплоты разбавления принимает следующий вид

$$(370) \quad L = - \frac{V\varepsilon^2}{2D_0} \sum n_i z_i^2 \kappa \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right)$$

Обозначим число моль-ионов сорта i через M_i ; тогда

$$(371) \quad Vn_i = NM_i$$

и, следовательно,

$$(372) \quad L = - \varepsilon^2 N \frac{\sum M_i z_i^2}{2D_0} \kappa \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right)$$

Если отнести теплоту разбавления к одному молю, то в результате деления (372) на сумму молей присутствующих в растворе электролитов получаем среднюю молярную теплоту разбавления.¹

$$(373) \quad \bar{L}_m = - \frac{\varepsilon^2 N}{2D_0} \frac{\sum M_i z_i^2}{\sum M_i} \kappa \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right)$$

Также было указано, что вычисленная выше электрическая слагаемая затраченной работы W при повышении концентрации раствора равна электрической слагаемой свободной энергии раствора данного объема V . Т. е. W отвечает обусловленному электрическими силами изменению свободной энергии F_{ek} при повышении концентрации раствора от бесконечно разбавленного до концентрации, отвечающей данному объему V раствора. Отсюда ясно, что при соответственно обратном разбавлении того же раствора будет наблюдаться изменение электрической слагаемой свободной энергии $F_{ep} = -F_{ek} = -W$. Учитывая еще изменение свободной энергии, отвечающее обычному разбавлению идеального раствора, как известно, равное

$$F_0 = - \sum n_i kT \ln \frac{V_\infty}{V}$$

мы получим для общего изменения свободной энергии при разбавлении раствора от объема V до V_∞ выражение

$$F = F_{ep} + F_0 = -W - \sum n_i kT \ln \frac{V_\infty}{V}$$

Нетрудно убедиться что после подстановки U и F в уравнении Гиббса-Гельмгольца изменение свободной энергии, отвечающее разбавлению идеального раствора, исключается и получается уравнение (369). *Прим. к перев.*

¹ Имеется возможность ввести в выражение (372) согласно (223) величину ионной крепости

$$\frac{\sum M_i z_i^2}{\sum M_i} = \frac{\sum \gamma_i z_i^2}{\sum \gamma_i} = \frac{2J}{\sum \gamma_i}$$

Мы в последующем не уделяем внимания теплотам разбавления смесей электролитов, так как они экспериментально еще не исследованы.

где M_λ число молей данного электролита λ . Для частного случая раствора одного электролита подставляем $\frac{\sum M_\lambda z_\lambda^2}{\sum M_\lambda} = \sum v_i z_i^2$ и получаем для молярной теплоты разбавления следующее выражение

$$(374) \quad \bar{L} = - \left(\sum \frac{v_i z_i^2}{2} \right)^{3/2} \frac{N e^2}{D_0} \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{1000 D_0 k T}} \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{d D_0}{dT} \right) \sqrt{\gamma}$$

Выражая величины, стоящие в формуле, в CGS единицах, мы получаем молярную теплоту разбавления $\bar{L}$, выраженную в эргах на моль. Так как принято обычно выражать теплоты в калориях, то из (374) следует

$$(375) \quad \bar{L} = - \frac{0,239}{10^7} \left(\sum v_i z_i^2 \right)^{3/2} \frac{N e^2}{D_0} \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{1000 D_0 k T}} \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{d D_0}{dT} \right) V \gamma_{\text{моль}}$$

Интересно интерпретировать физический смысл формулы (375) для теплоты разбавления $\bar{L}$. При прибавлении воды к идеальному раствору никакого теплового эффекта не должно наблюдаться вследствие отсутствия зависимости общей энергии этого раствора от объема, подобно тому, как это мы встречаем у идеальных газов. Напротив, благодаря наличию действующих между ионами сил при разбавлении раствора электролита, следует ожидать затраты работы против этих электрических сил. Казалось бы, что при этом должно наблюдаться охлаждение раствора. Последнее должно было бы в основном зависеть только от величины заряда растворенных частиц и их концентрации, а в случаях растворов одного типа электролитов охлаждение было бы одинаковым, независимо от их индивидуальных особенностей. Но прежде всего, казалось бы, измерения разбавленных растворов должны давать отрицательные значения для теплот разбавления. Между тем на опыте она для этих растворов получается положительной.¹ Для изменения электростатической энергии 1 моля электролита в растворе незначительной концентрации γ моль на литр нетрудно получить из (227) и (238'') выражение²

$$U_e = - \frac{1}{2} \frac{N e^2}{D_0} \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{D_0 k T 1000}} \left(\sum v_i z_i^2 \right)^{3/2} \sqrt{\gamma}$$

¹ Ср. стр. 198 и след.

² Напомним, что в первой своей работе Дебай и Гюккель [Phys. Z. **24**, 185 (1923)] предполагали, что электрическая составляющая потенциальной энергии U_e раствора данного объема (см. стр. 138) при последующем бесконечном разбавлении непосредственно переходит в теплоту разбавления согласно: $L = -U = -U_e$, где U — изменение внутренней энергии раствора (ср. стр. 192 прим. 3). Необходимо отметить, что отсутствие добавочного члена $T \frac{dA}{dT}$ в первоначальном выводе выражения для теплоты разбавления по физическому своему смыслу означало, что Дебай базировался исключительно на первом начале термодинамики и не принял во внимание второго начала, согласно которому совершенная системой изотермическая работа должна, за редкими

Таким образом U_0 согласно (374) отвечает как раз той части теплоты разбавления, которая остается, если пренебречь членом $\frac{T}{U_0} \frac{dD_n}{dT}$.

Бьеррум,¹ Гросс и Гальперн² указали, что эта энергия электростатического взаимодействия ионов в растворе U_0 не отвечает вовсе теплоте разбавления, ибо в растворе в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя³ имеется еще запас энергии, который меняется при разбавлении. Таким образом мы понимаем вместе с Бьеррумом, почему общая энергия раствора меняется благодаря значительно изменению диэлектрической постоянной с температурой по формуле (375), которая выводится из уравнения Гиббса-Гельмгольца. Бьеррум первый обратил внимание на то, что индивидуальные свойства отдельных ионов значительно сильнее сказываются на теплоте разбавления, нежели на коэффициенте $1-g$.

Он показал это на примере 1-1-электроvalентных электролитов, исследованных Ричардсом и Роу.⁴

Концентрации лежали в области между 0,139 и 0,227. В этом интервале значения $1-g$ вполне хорошо согласуются между собой у электролитов одинакового типа. Измерения дали одинаково часто как положительные так и отрицательные значения теплоты растворения, к тому же абсолютные значения у последних были более значительны. По теории, согласно (374) теплоты разбавления у 1-1-электроvalентных электролитов должны быть близкими между собой по величине и положительными по знаку. Отсюда следовало, что для проверки теории Дебая необходимо было произвести измерения в области несравненно более низких концентраций, чем то имело место в работе Ричардса и Роу.

Эти измерения были сначала сделаны Нернстом и Ортманом и позднее уточнены преимущественно Ланге. Мы предпоишем сопоставлению теоретических вычислений с результатами опытов краткое изложение применявшихся при этом методов.

исключениями, сопровождаться еще добавочным тепловым эффектом, обусловленным существованием в самой системе и в окружающей среде беспорядочного теплового

движения (исключениями, как известно, будут случаи $T=0$ и $\frac{dA}{dT}=0$). При этом,

степень участия диэлектрической постоянной самого растворителя свидетельствует, что растворитель (и при том, вероятнее всего, полимеризация его молекул) играет несравненно более значительную роль в сопровождающем работу дополнительном

тепловом эффекте $T \frac{dA}{dT} = -\delta Q$, нежели в самой работе разбавления δA . Это только

отчасти согласуется с выводами, изложенными ниже автором. *Прим. к перев.*

¹ N. Bjerrum. Z. physik. Chem. 119, 145 (1926).

² P. Gross и O. Halpern. Phys. Z. 26, 403 (1925).

³ Вероятно также в результате полимеризации растворителя. *Прим. к перев.*

⁴ T. W. Richards и A. W. Rowe. Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 770 (1921); 44, 684 (1922). Впоследствии в лаборатории Ричардса также усовершенствовали метод см. T. W. Richards и F. T. Gucker. Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1876 (1925); 51, 712 (1929); T. W. Richards, B. J. Mair и L. P. Hall, там же, 51, 727 (1929).

В. Методы для измерения теплот разбавления Нернста и Ортмана,¹ а также Ланге² и Месснера

Первыми, давшими точный метод для экспериментального определения теплот разбавления были Нернст и Ортман. Разработанный ими метод позволял измерять весьма малые тепловые эффекты. Усовершенствованный прибор приведен на рис. 30. Служивший для измерения теплового эффекта дифференциальный калориметр³ содержал набор из 100 ферроконстантановых термоэлементов. Спай последних были погружены в наполненные ртутью пробирочки, которые помещались попеременно в одном из двух калори-

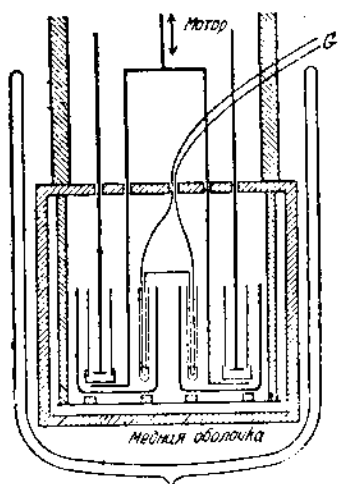


Рис. 30.

метров, содержимое которых равномерно перемешивалось при помощи двух равных по величине стеклянных мешалок, приводимых в движение мотором. Подлежащий разбавлению раствор находился в пробирках с отломанным дном. Последнее было заменено стеклянной пластинкой, скрепленной с нижней частью пробирки при помощи кусочка резиновой трубки. Для перемешивания стеклянная пластинка выталкивалась путем простого надавливания стеклянной палочкой, после чего окончательное перемешивание достигалось усиленным размешиванием палочкой. Для предотвращения внешних температурных влияний оба калориметра были окружены медной оболочкой, которая, в свою очередь, была помещена в сосуд Дюара. Сверху прибор был изолирован слоем ваты в 10 сантиметров. Температура поддерживалась весьма постоянной. Чувствительность измерения равнялась $0,00318 \text{ кал}$ на миллиметр отброса гальванометра. Точность отдельного измерения равнялась приблизительно 1 м. Температура при этом определялась с точностью до пяти миллионных долей градуса. В каждой половине калориметра помещались две пробирочки с 10 см^3 раствора каждая. Вне их в сосуде находилось 500 см^3 воды, по чистоте отвечающей воде, применяемой обычно при измерениях электропроводности. Наиболее существенным результатом этих работ является то, что в случае еще больших разбавлений при всех исследованных электролитах для тепловых эффектов были получены значения, согласующиеся по меньшей мере по знаку с данными теории.

¹ W. Nernst и W. Orthmann. Ber. d. Berl. Akad., стр. 51 (1926); там же, стр. 136 (1927).

² E. Lange и G. Messner, Naturwiss. 15, 521 (1927); см. также доклад на собрании Бунзеновского общества. Дрезден. Май 1927.

³ Дифференциальный калориметр был впервые сконструирован H. v. Steinwehrom [Z. physik. Chem. 38, 185 (1901)] и G. Rümelinom [Z. physik. Chem. 58, 449 (1907)]. Последующая разработка этого метода была произведена Нернстом и Ортманом, которые усовершенствовали и уточнили его.

Ланге и Месснер употребляли приборы (рис. 31), подобные примененным Нернстом и Ортманом. Калориметрическими сосудами у них служили обе половины сосуда Дюара, разобщенные между собой эбонитовой пластинкой. По обе стороны последней помещались спаян 1000 термоэлементов. Разность температур между обоими половинами сосуда измерялась при помощи гальванометра с точностью до 10^{-6} градуса. В обеих частях сосуда поме-

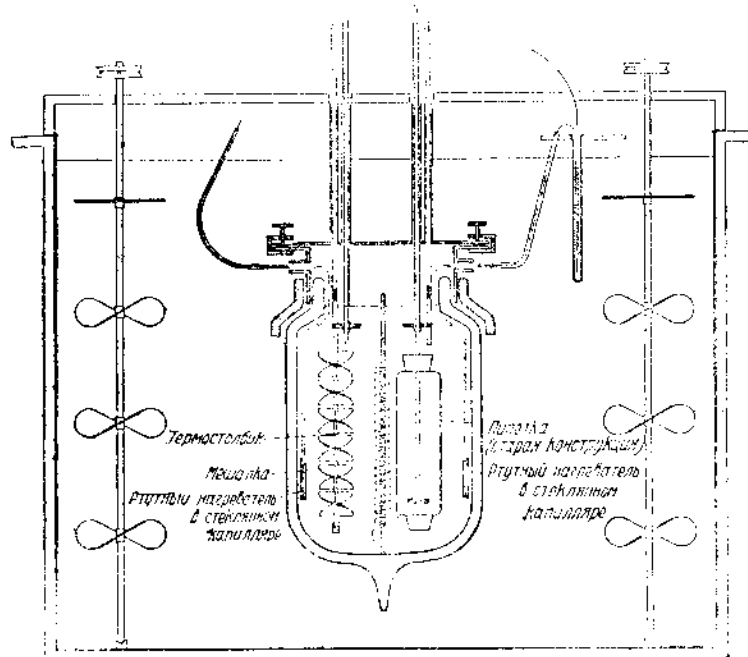


Рис. 31.

щалось по мешалке и по пипетке. Последняя была сделана из листовой меди и содержала подлежащий разбавлению раствор.¹ Калориметр помещался в водяной бане, температура которой отвечала температуре внутри

¹ Следует отметить, что у Ланге и Месснера оба калориметра находятся в совершенно одинаковых термических условиях по отношению к окружающей их среде, и поэтому разность термических эффектов, вызванных тепловым обменом с внешней средой, у них равна нулю. При выливании раствора из пипетки и последующем перемешивании наблюдается дополнительный тепловой эффект. Поэтому в одной половине сосуда помещается пипетка с чистой водой, в другой половине пипетка с раствором. Опораживание обеих пипеток и одновременное перемешивание жидкостей в обоих калориметрах исключает при этих условиях влияние упомянутых побочных тепловых эффектов на измеряемую разность температур. Так как у Ланге и Месснера емкость калориметра была равна 900 см³, то измерение температуры с точностью до $1 \cdot 10^{-6}$ градуса соответствовало точности измерения теплового эффекта до 0,0009 кал., т. е. в три раза большей, чем у Нернста и Ортмана. Прим. к перес.

калориметра с точностью приблизительно до $1/1000$ градуса. Этим путем устранялись внешние температурные влияния и элиминировались также нарушения внутренней температуры. Ланге и Месснер производили измерения при 25° , между тем как Нернст и Ортман исследовали при 18° . Результаты измерений теплот разбавления Ланге и Месснера совпадают с данными Нернста и Ортмана во всех точках, в особенности если принять во внимание, что они вели исследование при различных температурах. Ознакомимся теперь с экспериментальными данными.

С. Результаты экспериментальных измерений. Сопоставление их с теорией

Как мы видели выше, электростатическая теория сильных электролитов требует, чтобы теплота разбавления находилась в линейной зависимости от квадратного корня из молярной концентрации согласно (375). Воспроизведем

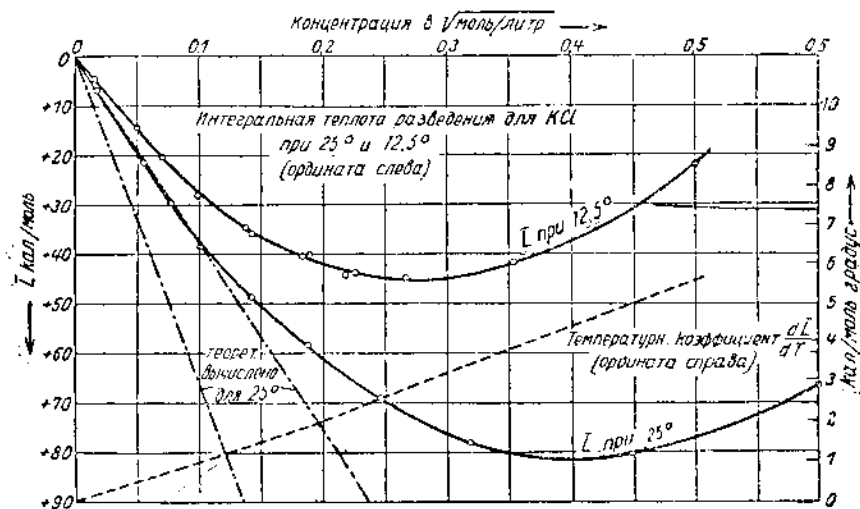


Рис. 32.

денные графически на рис. 32 результаты измерений показывают, что до концентрации $\gamma = 0,01$ они удовлетворяют этому требованию с точностью до 5%.

Одновременно рис. 32 воспроизводит температурный коэффициент $\frac{dI}{dT}$, как функцию от $\sqrt{\gamma}$.

Далее по теории следует, что теплоты разбавления должны быть одинаковыми для одинаково эквивалентных электролитов при одинаковых исходных концентрациях $\sqrt{\gamma}$. Е. Ланге удалось в результате тщательных измерений установить, что это требование выполняется растворами целого

ряда 1—1-электроvalентных солей, как KF, KCl, CsCl, LiBr и т. д., в пределах достигнутой точности (ср. рис. 33). В то же время, однако, KNO_3 имеет определенные отклонения уже при $\gamma = 0,01$. Можно все же допустить, что при еще большем разбавлении эта соль не будет давать отклонения от одинаково электроvalентных электролитов. У кривых для KCl и CsCl наблюдается сближение с кривой KF при заметно больших концентрациях. У высокоэлектроvalентных солей также наблюдались случаи совпадения с теорией. Так, например, обе соли 1—2-электроvalентная Na_2SO_4 и 2—1-электроvalентная $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ приблизительно согласуются с теорией. Получаемые же отступления для 2—2 электроvalентных электролитов следует приписать, по всей вероятности, тому, что здесь не было еще достигнуто достаточного разбавления, подобно тому, как в случае KNO_3 (ср. таблицу 25).

В третьих, отношение теплот разбавления растворов солей одинаковой молярности, но различной электроvalентности, должно отвечать совершенно определенному фактору. Так, например, это отношение вычисляется теоретически для 1—1-электроvalентных и 1—2-электроvalентных солей, согласно (375) и равняется

$$\left(\frac{\sum v_i z_i^2}{2}\right)^{3/2} = 3^{3/2} = 5,2$$

между тем как экспериментально полученное значение этого фактора равно 4,3. Несущественные отступления экспериментальных данных от теоретических следует опять объяснить тем, что для высокоэлектроvalентных солей не была достигнута область достаточно низких концентраций.

Существенным является также абсолютное значение константы A в теоретическом законе (375)

$$\bar{L} = A\sqrt{\gamma}$$

A зависит согласно (375) очень сильно от температурного коэффициента диэлектрической постоянной $\frac{dD_0}{dT}$ среды. У воды, например, член $\frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}$ имеет даже меньшее значение, чем — 1. Благодаря этому выражение, стоящее в скобках, $1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}$, имеет отрицательное значение, а теплота разбавления становится положительной. Одно лишь взаимодействие между ионами,

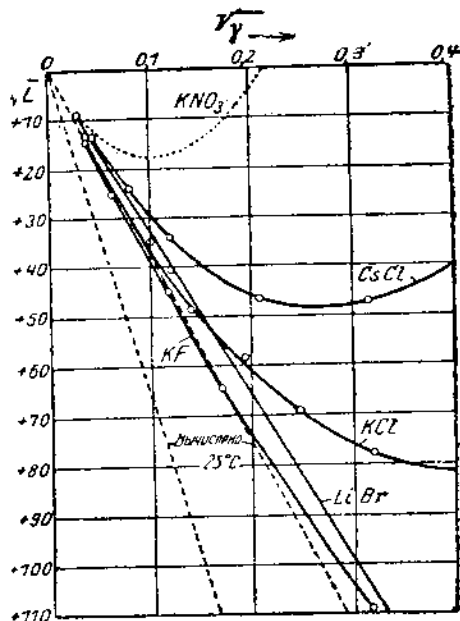


Рис. 33.

как мы видели, давало бы отрицательную теплоту разбавления, но вследствие заметной роли взаимодействия между растворенными ионами и молекулами растворителя (поляризация последних ионами)¹ теплота разбавления становится положительной. К сожалению, температурный коэффициент диэлектрической постоянной $\frac{dD_0}{dT}$ у воды известен только с точностью до 8%. Отсюда следует, что согласно (375) для теплоты разбавления колебания достигают 30%. По данным Друде² при 25° $\frac{dD_0}{dT} = -0,349$; Коккель³ дает для той же величины значение: $-0,384$. Тем самым выражение $1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}$ по Друде равняется при 25°: $-0,329$ и при 12,5°: $-0,269$, в то время как по Коккелю эта величина равна при 25°: $-0,474$, а при 12,5° имеет значение $-0,393$.⁴ Таким образом вычисляемая по (375) теплота разбавления равна у 1—1-электроvalентных солей по Друде

$$\text{при } 25^\circ : \bar{L} = 457 \sqrt{\gamma}$$

$$\text{при } 12,5^\circ : \bar{L} = 351 \sqrt{\gamma}$$

по Коккелю

$$\text{при } 25,0 : \bar{L} = 664 \sqrt{\gamma}$$

$$\text{при } 12,5^\circ : \bar{L} = 513 \sqrt{\gamma}$$

Нанесенные на рис. 32 и 33 пунктирные линии дают следуемые по Друде и по Коккелю предельные теоретические прямые. Измеренные теплоты разбавления, как видим, лежат вблизи теоретически ожидаемых значений, которые расходятся⁵ при 25° между $374 \sqrt{\gamma}$ и $664 \sqrt{\gamma}$. В таблице 25 приведены данные теплот разбавления, полученные Ланге в области очень разбавленных растворов для ряда различных типов электролитов. Мы видим, что теория подходит в общем к имеющимся экспериментальным данным.⁶

¹ Физический смысл весьма важного здесь члена $\frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}$ может быть обусловлен сопровождающей разбавление раствора полимеризацией воды. *Прим. к перев.*

² P. Drude. Wied. Ann. 59, 48 (1896).

³ L. Kockel. Ann. d. Phys. 77, 430 (1926).

⁴ В последнее время J. W у т а н нашел для $D_0 = 78,54$, $\frac{dD_0}{dT} = -0,361$,

$(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}) = -0,371$ и $\bar{L} = 513 \sqrt{\gamma}$ при 25°. Эти данные близки к значениям Друде. См. Phys. Rev. 35, 623 (1930). Ср. также стр. 337 и след.

⁵ Сопоставление всех полученных до сих пор численных значений дано в приведенной E. Lange таблице в Z. f. Elektrochem. 36, 772 (1930).

⁶ Поведение теплоты разбавления в области концентрированных растворов см. стр. 334 и след.

ТАБЛИЦА 25

Теплота разбавления $\bar{L}$ водных растворов электролитов при 25°

Тип	Соль	γ_a начальная концентра- ция моль/литр	γ_c конечная концентра- ция моль/литр	$L_{\gamma_a} - L_{\gamma_c}$ в кал/моль	Предельная погрешность отдельного измер. кал/моль	$L_{\gamma_a} - L_{\gamma_c}$ теорет. ¹	$L_{\gamma_a} - L_{\gamma_c}$ теорет. ²
1-1	KCl (11°)	0,01	0,00138	+ 16	± 2	+ 21	+ 28
	KCl	0,01	0,00138	+ 23	± 2	+ 33	+ 41
	NaCl	0,01	0,00138	+ 23	± 2	+ 33	+ 41
	LiCl	0,01	0,00138	+ 24	± 2	+ 33	+ 41
	LiBr	0,01	0,00138	+ 21	± 2	+ 33	+ 41
	LiBr	0,01	0,0016	+ 48	± 3	+ 74	+ 94
	KNO ₃	0,01	0,00138	+ 5	± 2	+ 33	+ 41
	KNO ₃	0,02	0,00275	+ 3	± 1	+ 46	+ 59
1-2		0,063	0,0087	+ 28	± 1	+ 81	+ 102
	Ca(NO ₃) ₂ . .	0,001	0,00014	+ 50	± 7	+ 55	+ 70
	Ca(NO ₃) ₂ . .	0,002	0,00028	+ 62	± 13	+ 76	+ 96
	Na ₂ SO ₄ . . .	0,001	0,00014	+ 50	± 6	+ 55	+ 70
2-2	MgSO ₄ . . .	0,002	0,00028	+ 170	± 7	+ 112	+ 145
	CaSO ₄ . . .	0,00236	0,000328	+ 235	± 20	+ 125	+ 158
1-3	La(NO ₃) ₃ . .	0,0105	0,0000695	+ 140	± 30	+ 106	+ 136
	CeCl ₃ . . .	0,0005	0,0000695	+ 142	± 30	+ 106	+ 136

Глава девятая

ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ТЕОРИИ ДЕБАЯ

§ 34. Наглядное объяснение явления электропроводности с помощью свойств ионного облака

Мы обращаемся в этой главе к области явлений, связанных с электропроводностью растворов электролитов. Несмотря на свой необратимый характер процесс прохождения тока через разбавленный раствор сильного электролита может быть, как увидим, также теоретически изучен и интерпретирован при помощи теории Дебая. Прежде чем, однако, изложить теорию электропроводности, мы остановимся несколько на центральных идеях, лежащих в основе последующих расчетов этой теории. Если некоторый ион движется в растворе под влиянием внешнего поля, то другие ионы, окружающие его, непрерывно перегруппировываются с тем, чтобы возобновлять около движущегося иона ионную атмосферу. Представим себе, что внутри раствора электролита появился внезапно заряд; тогда на образование ион-

¹ По Друде $\frac{dD_a}{dT} = 0,349$.² По Коккелю $\frac{dD_0}{dT} = -0,354$.

ной атмосферы потребуется известное время (далее нами подсчитываемое). Это время называется временем релаксации ионного облака.¹ У движущегося иона, за недостатком времени, не успевает образоваться нормальное ионное облако, отвечающее распределению ионов при равновесии. Распределение ионов вокруг движущегося иона не может быть, поэтому, рассчитано с помощью принципа Максвелла-Больцмана. Расчет ионной атмосферы может быть однако, безукоризненно выполнен на основе подходящей интерпретации уравнений Эйнштейна² для броуновского движения. Нетрудно уяснить себе характер влияния, которое будут оказывать на движущийся ион явления, связанные с конечностью времени релаксации ионного облака. Прежде всего, в точке, находящейся впереди движущегося иона,

плотность электрического заряда облака должна возрастать во времени. Напротив, в точке, лежащей позади иона, плотность зарядов должна убывать. Благодаря конечности времени релаксации плотность зарядов впереди иона будет несколько понижена относительно равновесного значения плотности. Позади же иона

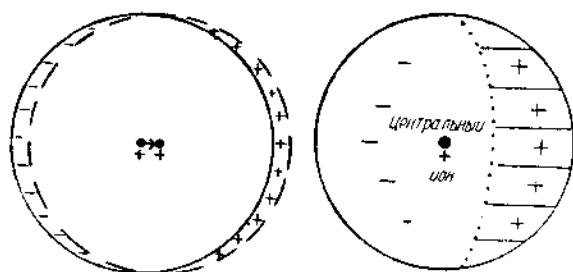


Рис. 34.

эта плотность еще не успеет снизиться до значения, отвечающего равновесию. Вследствие этого позади иона во время его движения имеется всегда несколько большая электрическая плотность ионного облака сравнительно с плотностью ионного облака впереди иона (ср. рис. 34).

Это дополнительное асимметричное распределение зарядов вокруг иона накладывается на первоначальное распределение зарядов ионного облака с шаровой симметрией. На рис. 34 справа оно и изображено. Так как заряд ионного облака противоположен по знаку заряду центрального иона, то создающаяся асимметрия распределения зарядов вокруг иона при его движении неизбежно вызывает появление сил, тормозящих это поступательное движение независимо от знака заряда движущегося иона. Эта тормозящая сила будет, конечно, увеличиваться с возрастанием концентрации электролита. Эффект этот будет влиять на наблюдаемые нами свойства раствора электролита в том же смысле, как и уменьшение степени диссоциации, вычисляемой из закона разведения Оствальда.³

Имеется, однако, еще один эффект, который должен быть также подсчитан. Вблизи иона, как мы видели, встречаются преимущественно ионы, заряд которых противоположен заряду рассматриваемого иона. Под влиянием внешнего поля это ионное облако будет двигаться в направлении, противо-

¹ Ср. стр. 134 и 218 и след.² A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 549 (1905); 19, 289, 371 (1906).³ См. стр. 49 и след.

ложном движению центрального иона и увлекать при этом с собой в известной мере растворитель. Таким образом, рассматриваемый ион будет находиться в поступательном движении не относительно покоящейся жидкости, но относительно движущейся и при том в противоположном направлении. Так как это явление должно усиливаться с повышением концентрации электролита, то мы получим второй эффект, влияние которого будет при этом тождественно уменьшению степени диссоциации. Этот эффект может быть вычислен по тому же способу, который был применен Гельмгольцом при изучении электрофореза. Родственным для обоих явлений является то, что оба они теснейшим образом связаны с толщиной ионного облака, благодаря чему, как мы увидим, эффект их становится пропорциональным корню квадратному из концентрации электролита, по крайней мере в области разбавленных растворов.¹ Экспериментально установленные закономерности и аномалии, характерные для сильных электролитов, получают вместе с этим свое теоретическое толкование по меньшей мере для разбавленных растворов. В то же время объясняется известная зависимость электропроводности от напряжения и частоты приложенного извне напряжения, явления, понимание которого наиболее затруднительно с точки зрения теории Аррениуса. К тому же зависимость электропроводности от частоты была предсказана на основании новой электростатической теории растворов и уже позднее только подтверждена на опыте.² К ознакомлению с теорией этой области явлений мы скоро обратимся. Вначале мы выведем основные уравнения электропроводности для общего случая.

Дебай и Гюккель³ сделали безукоризненный вывод формулы для величины средней силы, которая действует на ион, движущийся прямолинейно с постоянной скоростью сквозь раствор электролита. Пользуясь выведенным выражением, они получили, однако, как было отмечено впервые Онзагером,⁴ для сопротивления иона слишком высокое значение. Причиной этому было то, что Дебай и Гюккель полагали движение иона непрерывно прямолинейным, между тем как в действительности центральный ион находится преимущественно в беспорядочном броуновском колебании. Благодаря этому и получается некоторое другое значение для величины тормозящей силы. При рассмотрении ионной атмосферы следует поэтому принимать во внимание броуновское движение центрального иона. При этом в окончательном выражении при сохранении прежней пропорциональности силы квадратному корню из концентрации видоизменяется значение коэффициента пропорциональности.

Мы обратимся сначала к вопросу об изменении подвижности иона, которое должно произойти вследствие нарушения термического равновесия между различными конфигурациями совокупности окружающих ионов, нарушение, которое само обуславливается движением рассматриваемого иона и сглаживается благодаря тепловому движению лишь в течение некоторого конечного времени релаксации. Рассмотрев этот вопрос, мы перейдем затем

¹ Ср. стр. 103 и след.

² См. стр. 224 и след.

³ Цит. согласно стр. 124.

к обстоятельному разбору электрофоретического действия ионного облака. В качестве предварительного исследования нам потребуется вывести общие основные уравнения, которыми регулируются нестационарные процессы в разбавленных растворах сильных электролитов.

§ 35. Основные общие уравнения нестационарных процессов в разбавленных растворах сильных электролитов ¹

Предположим, что в 1 см³ раствора электролита в среднем во времени пребывает $n_1 \dots n_i \dots n_s$ ионов сорта $1 \dots i \dots s$ с зарядами $e_1 \dots e_i \dots e_s$. Выделим около точек P и Q пространства, занимаемого раствором, два неподвижно закрепленных весьма малых объема dV_P и dV_Q . Пусть x_P, y_P, z_P и x_Q, y_Q, z_Q будут координатами соответственно точек P и Q . Будем теперь мысленно наблюдать оба элементарных объема dV_P и dV_Q в течение времени τ , которое выберем большим сравнительно с временем одного колебания иона, обусловленного броуновским его движением. ² Далее будем в течение времени τ отмечать отрезки времени, в течение которых в объеме dV_P будет находиться ион вида i или dV_Q — ион вида j . Конечно, будут редки случаи, когда в объеме dV_P или dV_Q будут одновременно находиться ион сорта i и ион сорта j . Еще реже будут случаи одновременного нахождения ионов трех сортов, например, i, j, k в объеме dV_P или dV_Q . Если мы выберем достаточно малые объемы dV_P и dV_Q , то второй и, особенно, третий

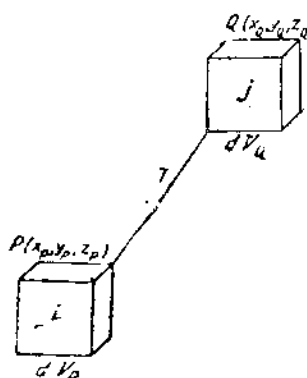


Рис. 35.

случаи будут несравненно более редкими, чем первый из числа перечисленных выше. ³ При достаточном разбавлении мы сможем вовсе пренебречь последними случаями, вероятность которых будет незначительна сравнительно с вероятностью первого случая. Ограничив себя интервалом времени τ , обозначим сумму отрезков времени, в течение которых в dV_P будет находиться один ион сорта i , через t_i ; тогда, предполагая τ достаточно большим, мы сможем написать

$$(376) \quad \frac{t_i}{\tau} = n_i dV_P$$

Если обозначить сумму отрезков времени в интервале времени τ , в течение

¹ S. P. Debye и H. Falkenhagen, Phys. Z. 29, 401 (1928). Онзагер вывел другим путем основное уравнение (398) для частного случая стационарного процесса [см. подробнее L. Onsager, Physik. Z. 28, 277 (1927)].

² Величина эта порядка 10^{-12} сек.

³ Было бы весьма интересно учесть эти сравнительно более редкие случаи, а также принять во внимание еще более общие условия, которые безусловно весьма важны для теории концентрированных растворов. Рассматривая здесь лишь достаточно разбавленные растворы, мы оставим эти случаи вне поля нашего зрения.

которых в dV_Q будет находиться ион сорта j , через t_j , то получим, соответственно (376),

$$(377) \quad \frac{t_j}{\tau} = n_j dV_Q$$

Далее определим сумму отрезков времени в том же интервале времени τ , в течение которых в dV_P будет находиться ион сорта i и одновременно в dV_Q — ион сорта j . Обозначая эту сумму времени через t_{iP}^{jQ} и выражая через n_{iP}^{jQ} число ионов j , которое в среднем во времени находится в 1 см^3 в окрестностях иона i и через n_{jQ}^{iP} соответственно число ионов i , находящихся в 1 см^3 в окрестности иона j , мы получаем

$$(378) \quad \frac{t_{iP}^{jQ}}{t_j} = n_{iP}^{jQ} dV_Q; \quad \frac{t_{jQ}^{iP}}{t_i} = n_{jQ}^{iP} dV_P$$

Здесь t_{iP}^{jQ} является суммой времен в интервале времени τ , в течение которых одновременно находится в dV_Q ион сорта j и в dV_P ион сорта i . При заданном постоянном положении элементов объемов dV_P и dV_Q времена t_{iP}^{jQ} и t_{jQ}^{iP} должны быть между собой равны:

$$(379) \quad t_{iP}^{jQ} = t_{jQ}^{iP}$$

Из (376), (377) и (378) вытекает соотношение

$$(380) \quad t_{iP}^{jQ} = n_i n_{iP}^{jQ} \tau dV_P dV_Q = n_j n_{jQ}^{iP} \tau dV_P dV_Q$$

Откуда следует, что

$$n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP}$$

Введем для величины $n_i n_{iP}^{jQ}$ сокращенное обозначение

$$(381) \quad n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP} = w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}.$$

Здесь w_{iP}^{jQ} является некоторой функцией распределения,¹ выражающей вероятность тех конфигураций, при которых наблюдается одновременное нахождение иона сорта i в объеме dV_P и иона сорта j в объеме dV_Q . Зная

¹ Согласно (380) вероятностная функция

$$w_{iP}^{jQ} = n_i n_{iP}^{jQ} = \frac{t_{iP}^{jQ}}{\tau} \cdot \frac{1}{dV_P dV_Q} = \frac{N_{iP}^{jQ}}{N} \cdot \frac{1}{dV_P dV_Q}$$

(ср. (382)) является по существу средней концентрацией в точке P таких ионов i , которым отвечает одновременное присутствие ионов j около точки Q . *Прим. к перев.*

следовательно, функцию вероятности w_{iP}^{jQ} , мы можем, пользуясь формулой (380), при известных $dV_P dV_Q$ вычислить значение суммарного отрезка времени t_{iP}^{jQ} , в течение которого за время наблюдения τ будут одновременно находиться один i ион в dV_P и j ион в dV_Q . Представим себе далее чрезвычайно большое число всевозможных комбинаций элементов объема dV_P и dV_Q в различных состояниях, наблюдаемых за время τ . Обозначим число таких парных комбинаций $dV_P dV_Q$, имеющих место на протяжении времени τ через N , а число парных комбинаций, наблюдаемых на протяжении суммарного времени t_{iP}^{jQ} , в течение которого, как мы уже сказали, в dV_P имеется ион i и одновременно в элементе объема dV_Q находится ион j , через N_{iP}^{jQ} . Тогда следует

$$(382) \quad \frac{N_{iP}^{jQ}}{N} = \frac{t_{iP}^{jQ}}{\tau} = w_{iP}^{jQ} dV_P dV_Q$$

Положим далее, что вышеописанные наблюдения произведены в течение короткого времени τ непосредственно следующего за моментом времени t .¹ Мы произведем теперь такие же наблюдения в интервале времени τ , следующем за моментом времени $t + \Delta t$.

Так как мы согласно предварительному условию изучаем нестационарный процесс, то будем теперь наблюдать за время τ не N_{iP}^{jQ} интересующих нас парных комбинаций, а некоторое другое их число $N_{iP}^{jQ} + \Delta N_{iP}^{jQ}$.

При этом функция распределения w_{iP}^{jQ} благодаря нестационарности процесса претерпевает за время Δt некоторое изменение. Изменение ΔN_{iP}^{jQ} мы можем подсчитать следующим образом. В то время, когда i -ион находится в dV_P , j -ион может пройти в dV_Q . Допустим, что такой случай повторяется в течение времени τ A_{io}^{ij} раз. Возможно также, что во время нахождения иона j в dV_Q i -ион проникнет в область dV_P . Пусть это случается A_{oj}^{ij} раз в течение времени τ . Введем

$$(383) \quad A_{oj}^{ij} + A_{io}^{ij} = Z_+$$

Возможно, однако, что во время нахождения i -иона в dV_P , j -ион удалится из dV_Q или же при задержке j -иона в dV_Q i -ион выйдет из dV_P . Предположим, что эти состояния возникают за время τ соответственно A_{ij}^{io} и A_{ij}^{oj} раз. Положим, что

$$(384) \quad A_{ij}^{oj} + A_{ij}^{io} = Z_-$$

¹ Предполагается, что $\Delta t \gg \tau \gg 10^{-10}$ сек. Прим. к пер.

Тем самым: ¹

$$(385) \quad \frac{\Delta N_{ip}^{jQ}}{N} = \frac{Z_+ - Z_-}{N\tau} \Delta t$$

Выражая сокращенно

$$(386) \quad Z_+ - Z_- = Z$$

Мы получаем далее

$$(387) \quad \frac{\Delta N_{ip}^{jQ}}{N} = \frac{Z}{N\tau} \Delta t$$

¹ Как отмечалось уже выше (см. прим. на стр. 204) в рассматриваемом случае разбавленных растворов мы пренебрегаем редкими случаями совместного присутствия в объемах dV_P и dV_Q двух ионов сорта i или j . Иначе говоря, в элементарных объемах dV_P и dV_Q практически вообще не наблюдается более чем один ион (dV_P и dV_Q выбираются соответственно достаточно малыми). Отсюда непосредственно вытекает, что

$$-1 \leq (A_{0j}^{ij} + A_{i0}^{ij}) - (A_{ij}^{ij} + A_{ij}^{i0}) \leq +1,$$

т. е. Z может принимать лишь три дискретных значения: $-1, 0, +1$.

Возможно, что данную автором на этих страницах часть вывода [которая принадлежит Дебаю и Фалькенгагену, Phys. Z. 29, 401 (1928)] следует интерпретировать несколько иначе.

Действительно, для выражения

$$\frac{\partial \omega_{ip}^{jQ}}{\partial t} \cdot dV_P \cdot dV_Q = \frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N_{ip}^{jQ}}{\Delta t}$$

является существенным нарастание числа комбинаций N_{ip}^{jQ} в единицу времени

$\frac{\Delta N_{ip}^{jQ}}{\Delta t}$ или, что то же самое, нарастание числа наблюдений A_{ij}^{ij} в единицу времени

$\frac{\Delta A_{ij}^{ij}}{\tau}$, где ΔA_{ij}^{ij} нарастание за время наблюдения τ .

Это нарастание $\frac{\Delta A_{ij}^{ij}}{\tau}$ равно увеличению в единицу времени наблюдений

$$\frac{1}{\tau} (A_{i0}^{ij} + A_{0j}^{ij}),$$

сопровождающееся практически равным увеличением числа наблюдений

$$\frac{1}{\tau} (A_{ij}^{i0} + A_{ij}^{0j}).$$

Таким образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_{ip}^{jQ}}{\partial t} dN_P dN_Q &= \frac{1}{N} \frac{\Delta N_{ip}^{jQ}}{\Delta t} = \frac{1}{N} \frac{\Delta A_{ij}^{ij}}{\tau} = \frac{1}{N} \frac{\Delta (A_{i0}^{ij} + A_{0j}^{ij})}{\tau} = \\ &= \frac{1}{N} \frac{\Delta (A_{ij}^{i0} + A_{ij}^{0j})}{\tau} \dots (a) \end{aligned}$$

Согласно (382) следует теперь:

$$(388) \quad \frac{\partial n_{iP}^{jQ}}{\partial t} dV_P dV_Q = \frac{Z}{N\tau}$$

Нам необходимо теперь найти выражение для Z . С этой целью мы введем величину средней скорости j -иона в окрестностях i -иона. Обозначим эту скорость через v_{iP}^{jQ} . Приращение j -ионов в единицу времени в объеме dV_Q равно:

$$(389) \quad - \left\{ \frac{\partial (n_{iP}^{jQ} v_{iPx}^{jQ})}{\partial x_Q} + \frac{\partial (n_{iP}^{jQ} v_{iPy}^{jQ})}{\partial y_Q} + \frac{\partial (n_{iP}^{jQ} v_{iPz}^{jQ})}{\partial z_Q} \right\} dV_Q = \\ = - \operatorname{div}_Q (n_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ}) dV_Q$$

Это выражение получается путем вычисления количества j -ионов, вошедших и вышедших сквозь плоскости элементарного объема dV_Q .¹ Индекс Q указывает на то, что определяющие дивергенцию производные отнесены к точке с координатами x_Q, y_Q, z_Q . Умножая величину (389) на сумму всех отрезков времени t_i (нахождение i -иона в dV_P), содержащихся во времени τ , мы получим:

$$- t_i \operatorname{div}_Q (n_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ}) dV_Q$$

Отсюда приращение числа ионов j в окрестностях i -иона за время τ равно [ср. (389) (390)]:

$$\frac{\Delta A_{i0}^{jQ}}{N} = - t_i \operatorname{div}_Q (n_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ}) dV_Q$$

Аналогично находим приращение числа ионов i в окрестностях j -иона за то же время τ

$$\frac{\Delta A_{0j}^{iP}}{N} = - t_j \operatorname{div}_P (n_{jQ}^{iP} v_{jQ}^{iP}) dV_P$$

Очевидно, что численное значение „приращения числа ионов“ в объемах dV_P и dV_Q будет составлять весьма небольшую долю от единицы.

Теперь мы получаем:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta A_{ij}^{jQ}}{\tau} = - [n_i \operatorname{div}_Q (n_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ}) + n_j \operatorname{div}_P (n_{jQ}^{iP} v_{jQ}^{iP})] dV_P dV_Q.$$

И наконец согласно (a)

$$\frac{\partial n_{iP}^{jQ}}{\partial t} = - [\operatorname{div}_Q (n_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ}) + \operatorname{div}_P (n_{jQ}^{iP} v_{jQ}^{iP})] \quad (393)$$

Прим. к перв.

¹ В гидродинамике производится подобный же расчет для количества живкости, получаемой в элементе объема. См. например, главу L. Prandtl и H. Falkenberg в Handbuch der Experimentalphysik, Wien-Harms'a, т. 4, 1 часть, издано L. Schiller'ом 1930. Ср. А. Эйхенвальд. Теоретическая физика, т. I. ГИЗ, 1932, стр. 71.

Это приращение числа ионов в окрестности i -иона за время τ должно быть равно $A_{i0}^{ij} - A_{ij}^{i0}$. Следовательно ¹

$$(390) \quad A_{i0}^{ij} - A_{ij}^{i0} = -t_i dV_Q \operatorname{div}_Q (n_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ})$$

Соответственно получаем для приращения i -ионов в dV_P за время τ при одновременном нахождении j -иона в dV_Q

$$(391) \quad A_{0j}^{ij} - A_{ij}^{0j} = -t_j dV_P \operatorname{div}_P (n_{jQ}^{iP} v_{jQ}^{iP})$$

Отсюда, согласно (376), (377), (383), (384), (386), (390) и (391) следует:

$$(392) \quad \frac{Z}{\tau} = -\{n_i \operatorname{div}_Q (n_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ}) + n_j \operatorname{div}_P (n_{jQ}^{iP} v_{jQ}^{iP})\} dV_P dV_Q$$

Согласуя далее с (381) и (388), получаем:

$$(393) \quad \frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = -[\operatorname{div}_Q (w_{iP}^{jQ} v_{iP}^{jQ}) + \operatorname{div}_P (w_{jQ}^{iP} v_{jQ}^{iP})]$$

Индексы P или Q , стоящие у div , указывают на то, что все частные производные должны быть взяты для точки x_P, y_P, z_P или x_Q, y_Q, z_Q . Согласно (381) имеем:

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$$

Выведенное нами основное уравнение (393) для нестационарных процессов необходимо преобразовать применительно к рассматриваемым далее случаям. Поскольку мы предполагаем в последующем изучать электропроводность электролитических растворов мы должны учесть две возможные причины движения ионов: во-первых электрические силы и во-вторых, тепловое движение. В-третьих следовало бы еще принять во внимание существование потоков жидкости в целом. При этом, однако, число частиц, суспендированных в движущейся жидкости, не меняется существенно, во всяком случае, поскольку это касается разбавленных растворов. Строго говоря, мы должны были бы при выводе функции распределения учесть также и течение сплошной жидкости. ²

Так как мы увидим далее, что потенциал движущегося иона мало отличается от потенциала иона в покое, то мы сможем отдельно рассматривать ионное взаимодействие и влияние электрофореза. В основу исследования действия электрических сил и теплового движения мы положим по Дебаю и Гюккелю ³ обобщенное уравнение броуновского движения. Это сводится к тому, что мы кладем в основу обычные микроскопические законы поступательного движения и законы диффузии. Припишем ионам сорта j определенную величину трения σ_j . Пусть, далее, на ионы сорта j в dV_Q дей-

¹ Здесь и далее, см. примеч. к перев. на стр. 207. *Прим. к перев.*

² Такой случай встретится нам при изучении вязкости. См. стр. 299 и след.

³ P. Debye u. E. Hückel, Phys. Z. 24, 344 (1923).

ствует внешняя сила $\mathfrak{E}_{iP}^{jQ}$. При этом предполагается, что j -ион находится в окрестностях i -иона. Тогда рассматриваемый j -ион будет находиться в движении со скоростью

$$(394) \quad \frac{\mathfrak{E}_{iP}^{jQ}}{e_j}$$

Если T абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, то j -ион будет обладать сверх того еще обусловленной тепловым движением или диффузией скоростью, равной ^{1,2}

$$(395) \quad -\frac{kT}{e_i w_{iP}^{jQ}} \text{grad}_Q w_{iP}^{jQ}$$

Эта диффузионная скорость имеется лишь тогда, когда существует градиент функции распределения w_{iP}^{jQ} , при этом скорость будет в среднем пропорциональна градиенту и зависеть от входящих в выражение (395) величин. Общая скорость j -иона будет, таким образом равна

$$(396) \quad v_{iP}^{jQ} = \left[w_{iP}^{jQ} - \frac{kT}{w_{iP}^{jQ}} \text{grad}_Q w_{iP}^{jQ} \right] \frac{1}{e_j}$$

Аналогичным образом для i -иона в точке P в окрестностях j -иона следует скорость

$$(397) \quad v_{jQ}^{iP} = \left[\mathfrak{E}_{jQ}^{iP} - \frac{kT}{w_{jQ}^{iP}} \text{grad}_P w_{jQ}^{iP} \right] \frac{1}{e_i}$$

В результате всего изложенного, подставляя значения для v_{iP}^{jQ} и v_{jQ}^{iP} в обобщенное фундаментальное уравнение (393) мы получаем

$$(398) \quad \begin{aligned} \frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = & -\frac{1}{e_j} \text{div}_Q [w_{iP}^{jQ} \mathfrak{E}_{iP}^{jQ} - kT \text{grad}_Q w_{iP}^{jQ}] \\ & - \frac{1}{e_i} \text{div}_P [w_{jQ}^{iP} \mathfrak{E}_{jQ}^{iP} - kT \text{grad}_P w_{jQ}^{iP}] \end{aligned}$$

¹ A. Fick, Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

² Приведенное здесь уравнение (395) является обычным законом Фика для диффузии (см. Эггерт, Учебник физической химии. Русский перевод под ред. проф. Н. Н. Семенова. ГИЗ. 1931, стр. 228)

$$v_{\text{diff}} = \frac{kT}{e_i} \cdot \frac{1}{n_{iP}^{jQ}} \cdot \frac{d}{dr_Q} (n_{iP}^{jQ})$$

где dr_Q взято по направлению нормали изоконцентрационной поверхности в Q . Преобразование заключается, как видно, в простом умножении числителя и знаменателя правой части на n_i и замене

$$(n_i n_{iP}^{jQ}) \text{ на } w_{iP}^{jQ} \text{ и } \frac{d}{dr_Q} \text{ на } \text{grad}_Q. \text{ Прим. к перев.}$$

§ 36. Преобразование фундаментального уравнения применительно к проблеме электропроводности

Для случая исследования электропроводности мы сможем выразить силы $\mathfrak{K}_{iP}^{iQ}$ и $\mathfrak{K}_{jQ}^{iP}$ в виде

$$(399) \quad \begin{cases} \mathfrak{K}_{iP}^{iQ} = -e_j \operatorname{grad}_Q \Psi_{iP}^Q + e_j \mathfrak{E} \\ \mathfrak{K}_{jQ}^{iP} = -e_i \operatorname{grad}_P \Psi_{jQ}^P + e_i \mathfrak{E} \end{cases}$$

где $\mathfrak{E}$ обозначает внешнее электрическое поле, Ψ_{iP}^Q является потенциалом на месте иона j , обусловленным ионным облаком i -ионов. Аналогично Ψ_{jQ}^P является потенциалом на месте иона i , созданным атмосферой из j -ионов. Оба потенциала должны удовлетворять уравнениям Пуассона:

$$(400) \quad \begin{cases} \operatorname{div}_Q \operatorname{grad}_Q \Psi_{iP}^Q = -\frac{4\pi}{D_0} \sum_j n_{ij}^Q e_j = -\frac{4\pi}{n_i D_0} \sum_j w_{ijP}^{iQ} e_j \\ \operatorname{div}_P \operatorname{grad}_P \Psi_{jQ}^P = -\frac{4\pi}{D_0} \sum_i n_{ji}^P e_i = -\frac{4\pi}{n_j D_0} \sum_i w_{jiQ}^{iP} e_i \end{cases}$$

В частном случае равновесия, при рассмотрении однородного электролита в отсутствии тока, мы будем иметь согласно (396), (397) и (399)

$$(401) \quad \begin{cases} -w_{iP}^{jQ} e_j \operatorname{grad}_Q \Psi_{iP}^Q - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} = 0 \\ -w_{jQ}^{iP} e_i \operatorname{grad}_P \Psi_{jQ}^P - kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP} = 0 \end{cases}$$

В этом случае мы будем иметь следующие значения для функций распределения.¹

$$(402) \quad \begin{cases} w_{iP}^{jQ} = n_i n_j e^{-\frac{e_j \Psi_{iP}^Q}{kT}} \\ w_{jQ}^{iP} = n_i n_j e^{-\frac{e_i \Psi_{jQ}^P}{kT}} \end{cases}$$

или согласно (381),

$$(403) \quad \begin{cases} n_{iP}^{jQ} = n_i e^{-\frac{e_j \Psi_{iP}^Q}{kT}} \\ n_{jQ}^{iP} = n_j e^{-\frac{e_i \Psi_{jQ}^P}{kT}} \end{cases}$$

При этом постоянный множитель $n_i n_j$ в (402) определяется тем, что на большом расстоянии от центрального иона должно быть обычное беспорядочное

¹ Получаем непосредственно из (401) путем соответствующего интегрирования.

Прим. к перев.

точное отвечающее средней плотности распределение ионов. Полученный нами результат находит свое обоснование в том, что связанные с присутствием иона концентрационные изменения сравнительно незначительны, если не считать пространства, непосредственно прилегающего к иону. Если два такие иона соприкасаются каждый с атмосферой другого, то мы не сделаем большой ошибки, предположив, что вызванные обоими ионами изменения концентраций взаимно компенсируются. Действующая средняя сила на один из ионов данной комбинации будет отвечать среднему полю атмосферы другого иона. Мы можем, поэтому, пользоваться уравнением (399). Введем

$$(404) \quad \begin{cases} \Psi_{iP}^Q = e_i g(r) \\ \Psi_{jQ}^P = e_j g(r) \end{cases}$$

где g зависит только от расстояния r i -иона от j -иона. Тогда из (400), (402) и (404) мы получаем для $g(r)$ дифференциальное уравнение

$$(405) \quad \Delta g(r) = g(r) \frac{4\pi}{D_0 kT} \sum n_j e_j^2 = \kappa^2 g(r)$$

При этом в (402) экспоненциальная функция была обычным образом заменена черз

$$w_{iP}^Q = n_i n_j \left(1 - \frac{e_j \Psi_{iP}^Q}{kT} \right)$$

То же следует для w_{jQ}^{iP} . Одновременно соблюдается соотношение (381). Дифференциальное уравнение (405) было впервые применено Дебаем и Гюккелем для случая покаяющегося иона. Мы уже ознакомились выше с этим случаем¹ и встречались с подобными же уравнениями.

Вернемся опять к общему случаю. Подставляя значения (399) в (398), мы сможем написать

$$(406) \quad -\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = \frac{1}{e_j} \operatorname{div}_Q [e_j w_{iP}^{jQ} \operatorname{grad}_Q \Psi_{iP}^Q + kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} - e_j \mathfrak{E} w_{iP}^{jQ}] + \\ + \frac{1}{e_i} \operatorname{div}_P [e_i w_{jQ}^{iP} \operatorname{grad}_P \Psi_{jQ}^P + kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP} - e_i \mathfrak{E} w_{jQ}^{iP}]$$

Для упрощения начертания, введем обозначение

$$(407) \quad w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = n_i n_j + f_{ij}$$

где f_{ij} является величиной, характеризующей степень отступления от вполне беспорядочного распределения ионов. Тогда из (400) и (406) вытекает

¹ Ср. стр. 128 и след.

следующее частное дифференциальное уравнение для функции распределения f_{ij}

$$(408) \quad \frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \frac{1}{e_j} \left[kT \Delta_{ij} f_{ij} - \frac{4\pi n_j e_j}{D_0} \sum_p f_{ip} e_p - e_j \mathfrak{E} \text{grad}_{ij} f_{ij} \right] + \\ + \frac{1}{e_i} \left[kT \Delta_{ji} f_{ij} - \frac{4\pi n_i e_i}{D_0} \sum_p f_{jp} e_p - e_i \mathfrak{E} \text{grad}_{ji} f_{ij} \right]$$

Отнесем интересующую нас функцию распределения f_{ij} к относительным координатам x, y, z

$$(409) \quad f_{ij} = F_{ij}(xyz)$$

При этом предполагается, что

$$(410) \quad x = x_q - x_p, \quad y = y_q - y_p, \quad z = z_q - z_p$$

Вместе с тем

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial x_q} = \frac{\partial F_{ij}}{\partial x}, \quad \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_p} = - \frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \dots \\ \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_q^2} = \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2} \dots$$

Допустим затем, что внешнее электрическое поле направлено параллельно оси x . Обозначая теперь напряжение этого поля $\mathfrak{E}_x$ через X , получаем частное дифференциальное уравнение (408) для F_{ij} в виде

$$(411) \quad \frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = kT \left(\frac{1}{e_i} + \frac{1}{e_j} \right) \Delta F_{ij} + \left(\frac{e_i}{e_i} - \frac{e_j}{e_j} \right) X \frac{\partial F_{ij}}{\partial x} - \\ - \frac{4\pi}{D_0} \left(\frac{n_i e_i}{e_i} \sum_p e_p F_{ip} + \frac{n_j e_j}{e_j} \sum_p e_p F_{jp} \right)$$

§ 37. Последующее преобразование фундаментального уравнения для случая простого электролита с двумя сортами ионов

Уравнение (411) является общим уравнением состояния, которое служит основой для разрешения проблемы электропроводности как установившейся, так и не установившейся (нестационарный случай).¹ В последующем для упрощения мы сделаем допущение, что в рассматриваемом нами растворе электролита имеются только два сорта ионов. Тогда нам придется иметь

¹ Случай смеси нескольких сильных электролитов может быть повизному, интерпретирован в общем виде и представляет большой интерес как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. Автор надеется вернуться к этому вопросу в своих дальнейших работах. Ср. стр. 136, прим. 2.

дело всего лишь с четырьмя функциями F_{11} , F_{22} , F_{12} , F_{21} , которые будут удовлетворять следующим уравнениям: ¹

$$(412) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial F_{11}}{\partial t} &= \frac{2kT}{e_1} \Delta F_{11} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D_0 e_1} (e_1 F_{11} + e_2 F_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D_0 e_1} (e_1 F_{11} + e_2 F_{12}) \\ \frac{\partial F_{22}}{\partial t} &= \frac{2kT}{e_2} \Delta F_{22} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D_0 e_2} (e_1 F_{12} + e_2 F_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D_0 e_2} (e_1 F_{21} + e_2 F_{22}) \\ \frac{\partial F_{12}}{\partial t} &= kT \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) \Delta F_{12} + \left(\frac{e_1}{e_1} - \frac{e_2}{e_2} \right) X \frac{\partial F_{12}}{\partial x} \\ &\quad - \frac{4\pi}{D_0} \left[\frac{n_1 e_1}{e_1} (e_1 F_{12} + e_1 F_{22}) + \frac{n_2 e_2}{e_2} (e_1 F_{11} + e_2 F_{12}) \right] \\ \frac{\partial F_{21}}{\partial t} &= kT \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) \Delta F_{21} + \left(\frac{e_2}{e_2} - \frac{e_1}{e_1} \right) X \frac{\partial F_{21}}{\partial x} \\ &\quad - \frac{4\pi}{D_0} \left[\frac{n_2 e_2}{e_2} (e_1 F_{11} + e_2 F_{21}) + \frac{n_1 e_1}{e_1} (e_1 F_{21} + e_2 F_{22}) \right] \end{aligned} \right.$$

§ 38. Пример приложения основного уравнения для электропроводности. Распределение потенциала вокруг иона при отсутствии внешнего поля

Первым примером приложения основного уравнения послужит нам исследование распределения потенциала вокруг иона при отсутствии какого бы то ни было внешнего воздействия. ²

Предполагая стационарное состояние и отсутствие внешнего поля, следует предположить, что

$$(413) \quad \frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = 0, \quad X = 0$$

При этом уравнения (412) сильно упрощаются. Для того, чтобы найти решения для полученной системы уравнений, мы примем, что F_{ik} удовлетворяют уравнениям

$$(414) \quad \Delta F_{ik} - K^2 F_{ik} = 0$$

¹ Напомним еще раз о физическом значении функции F_{ij} , а именно $w_{ij} = n_i n_j + F_{ij}$, представляющим собой согласно (407) и (409) ряд функций распределения, которые определяются следующим образом. Мы себе представляем, что вместо P выделен элемент объема dV_P и вместо Q элемент dV_Q , при чем оба элемента ориентированы в пространстве неподвижно. Тогда вероятность того, что в dV_Q находится ион сорта j в то время, как в dV_P пребывает ион i , будет определяться выражением

$$w_{ij} dV_P dV_Q$$

Если бы ионы вовсе не взаимодействовали друг с другом, т. е. были бы вполне друг от друга независимыми, тогда $w_{ij} = n_i n_j$, где n_i и n_j являются средними числами ионов сортов i и j в одном кубическом сантиметре. w_{ij} удовлетворяют также дифференциальным уравнениям (412).

² Этот случай был нами уже рассмотрен без правильного, однако, учета броуновского движения (см. стр. 126 и след.). Полученная прежде формула (218) при учете броуновского движения соответствует формуле, выводимой в § 38.

Если мы затем подставим в (412)

$$(415) \quad u_1 = \frac{\frac{1}{\varrho_1}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}} = \frac{\varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} \quad u_2 = \frac{\frac{1}{\varrho_2}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}} = \frac{\varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2}$$

и

$$(416) \quad \frac{4\pi}{D_0 k T} n_1 \varrho_1^2 = \kappa_1^2 \quad \frac{4\pi}{D_0 k T} n_2 \varrho_2^2 = \kappa_2^2 \quad \kappa_1^2 + \kappa_2^2 = \kappa^2$$

то мы получим следующую систему линейных уравнений:

$$(417) \quad \left\{ \begin{aligned} (K^2 - \kappa_1^2) F_{11} &= \frac{2\pi}{D_0 k T} n_1 \varrho_1 \varrho_2 (F_{12} + F_{21}) \\ (K^2 - \kappa_2^2) F_{22} &= \frac{2\pi}{D_0 k T} n_2 \varrho_1 \varrho_2 (F_{12} + F_{21}) \\ [K^2 - (u_1 \kappa_1^2 + u_2 \kappa_2^2)] F_{12} &= \frac{4\pi}{D_0 k T} \varrho_1 \varrho_2 (n_2 u_2 F_{11} + n_1 u_1 F_{22}) \\ [K^2 - (u_1 \kappa_1^2 + u_2 \kappa_2^2)] F_{21} &= \frac{4\pi}{D_0 k T} \varrho_1 \varrho_2 (n_2 u_2 F_{11} + n_1 u_1 F_{22}) \end{aligned} \right.$$

Если при этом

$$(418) \quad K^2 = u_1 \kappa_1^2 + u_2 \kappa_2^2$$

то из последних двух уравнений (417) следует

$$(419) \quad F_{12} = F_{21} = F$$

Подставив значения F_{11} и F_{22} из двух первых уравнений системы (417) в два последние уравнения этой системы, мы получим для K^2

$$(420) \quad [K^2 - \kappa_1^2] [K^2 - \kappa_2^2] [K^2 - (u_1 \kappa_1^2 + u_2 \kappa_2^2)] = \\ = \kappa_1^2 \kappa_2^2 [K^2 - (u_1 \kappa_1^2 + u_2 \kappa_2^2)]$$

Так как мы заранее приняли, что

$$K^2 = u_1 \kappa_1^2 + u_2 \kappa_2^2,$$

то из (420) для K^2 следует уравнение

$$(421) \quad [K^2 - \kappa_1^2] [K^2 - \kappa_2^2] = \kappa_1^2 \kappa_2^2$$

Корнями этого уравнения (421) являются

$$K^2 = 0, \quad K^2 = \kappa^2$$

Из них для решения стоящей перед нами проблемы имеет значение только корень

$$K^2 = \kappa^2$$

Следовательно F согласно (414) должно удовлетворять уравнению

$$(422) \quad \Delta F = \kappa^2 F$$

Мы ранее познакомились уже с решением подобного уравнения¹. Согласно последнему

$$(423) \quad F = C \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Теперь остается только определить значение константы C . Принимая во внимание (419), из первых двух уравнений (417) следует

$$(424) \quad \begin{cases} F_{11} = \frac{4\pi}{D_0 k T} \frac{n_1 e_1 e_2}{\kappa^2} F = \frac{n_1}{n_2} \frac{e_1}{e_2} F = -F \\ F_{22} = +F_{11} = -F \end{cases}$$

Плотность электрических зарядов ионного облака, окружающего ион (1), равна согласно (400), (407) и (409)

$$(425) \quad \Pi_1 = -\frac{D_0}{4\pi} \Delta \Psi_1 = \frac{1}{n_1} \sum_p e_p F_{1p} = \frac{1}{n_1} [e_1 F_{11} + e_2 F_{12}]$$

Плотность же зарядов облака, окружающего ион (2), соответственно равна

$$(426) \quad \Pi_2 = -\frac{D_0}{4\pi} \Delta \Psi_2 = \frac{1}{n_2} \sum_p e_p F_{2p} = \frac{1}{n_2} (e_1 F_{21} + e_2 F_{22})$$

Принимая во внимание (419) и (424), мы сможем переписать (425) и (426) в виде

$$(427) \quad \begin{cases} \Pi_1 = \frac{1}{n_1} [-e_1 F + e_2 F] = \frac{F}{n_1} [e_2 - e_1] \\ \Pi_2 = \frac{F}{n_2} [e_1 - e_2] \end{cases}$$

Из (425) и (426) после подстановок значений (423) и (428) следует, что Ψ_1 и Ψ_2 должны удовлетворять уравнениям

$$(428) \quad \Delta \Psi_1 = \frac{C' e^{-\kappa r}}{r}; \quad \Delta \Psi_2 = \frac{C'' e^{-\kappa r}}{r}$$

Решив эти уравнения,² мы получим

$$(429) \quad \Psi_1 = \frac{A e^{-\kappa r}}{r}; \quad \Psi_2 = \frac{B e^{-\kappa r}}{r}$$

¹ Ср. вывод (209), стр. 130. Прим. к перев.

² Простым интегрированием

$$\Delta \Psi_1 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi_1) = \frac{C' e^{-\kappa r}}{r}. \text{ Прим. к перев.}$$

Так как вблизи иона (1) $\Psi_1 = \frac{e_1}{D_0 r}$ и вблизи иона (2) $\Psi_2 = \frac{e_2}{D_0 r}$, то

$$(430) \quad A = \frac{e_1}{D_0}; \quad B = \frac{e_2}{D_0}$$

Сопоставляя полученные уравнения (423), (425)–(430), мы получим для константы C значение¹

$$(431) \quad C = \frac{n_2^2 e_2^2}{D_0 k T} = \frac{n_1^2 e_1^2}{D_0 k T}$$

Тем самым определяются значения функций F_{ik}

$$(432) \quad F_{11} = F_{22} = -\frac{n_2^2 e_2^2}{D_0 k T} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

$$(433) \quad F_{12} = F_{21} = -\frac{n_2^2 e_2^2}{D_0 k T} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Формулы (432) и (433) являются не чем иным, как подтверждением существования ионного облака вокруг каждого иона, при чем заряд их противоположен заряду центрального иона.^{2, 3}

Теперь остается еще сделать несколько замечаний по поводу выбранного нами корня

$$K^2 = n_1 \kappa_1^2 + n_2 \kappa_2^2$$

Этот корень уравнения (420) для K^2 не имеет никакого смысла при решении центрально симметрической проблемы. В самом деле, в этом случае из уравнений (417) следуют равенства

$$F_{11} = F_{22} = 0, \quad F_{12} = -F_{21}$$

¹ Из (429) и (430) следует, что

$$\Delta \Psi_1 = \frac{e_1 \kappa_1^2 e^{-\kappa r}}{D_0 r}$$

(см. пред. примеч.), тогда согласно (427) получаем

$$H_1 = -\frac{D_0}{4\pi} \frac{e \kappa_1^2 e^{-\kappa r}}{D_0 r}$$

Далее из (427) следует

$$F = \frac{H_1 n_1}{e_2 - e_1} = -\frac{H_1 n_1 n_2}{e_1 n_1 + n_2}$$

Подставив в последнее уравнение приведенное только что значение H_1 мы получаем в согласии с (432) и (433) упомянутое выше значение для C . *Прим. к перес.*

² Из выражений (432) и (433) мы видим, что вероятность сочетания (в объемах dV_1 и dV_2) двух ионов понижается в случае одноименности их зарядов и повышается в случае их разноименности, при чем изменение это тем больше, чем меньше r между фиксированными нами элементами объемов. *Прим. к перес.*

³ Ср. стр. 124 и след.

Так как

$$n_1 e_1 = -n_2 e_2,$$

то все четыре уравнения (434) принимают вид

$$(435) \quad \frac{\partial F}{\partial t} = kT \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) \Delta F - \frac{4\pi F}{D_0} (n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2) \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right)$$

Введя характеристическую для электролитов величину (221), мы получим

$$(435') \quad \frac{\partial F}{\partial t} = kT \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) (\Delta F - \kappa^2 F)$$

В рассматриваемом нами случае благодаря существованию шаровой симметрии распределения ионов в облаке, F зависит только от расстояния r и времени t . Как мы уже знаем, F находится в определенном соотношении (427) с плотностью заряда в ионном облаке:

$$P_1 = -e_1 F \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right); \quad P_2 = -e_2 F \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)$$

где P_1 — плотность заряда облака вокруг иона (1), а P_2 соответствующая плотность вокруг иона (2).

Мы перепишем теперь уравнение (435') в безразмерном виде и введем для этой цели величину $\bar{\Theta}$ с размерностью времени, согласно

$$(436) \quad \bar{\Theta} = \frac{e_1 e_2}{e_1 + e_2} \frac{1}{kT \kappa^2}$$

Далее мы введем

$$(437) \quad \frac{t}{\bar{\Theta}} = \tau; \quad \kappa r = s$$

Тогда уравнение (435') примет следующий вид:

$$(438) \quad \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial F}{\partial s} \right) - F = \frac{\partial F}{\partial \tau}$$

Решение, которое нам необходимо найти для этого уравнения, должно удовлетворять первоначальному условию, согласно которому рассматриваемый центральный ион должен к моменту времени $t=0$ быть окруженным ионным облаком и в самый момент времени $t=0$ потерять свой заряд. Это значит, что в момент времени $t=0$ F будет согласно (423) и (424) определяться через

$$(439) \quad (F)_{t=0} = F_0 = \frac{n_2^2 e_2^2}{D_0 k T} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Пользуясь соотношениями (217) и (437), переписываем (439) в виде

$$(440) \quad F_0 = \frac{\kappa^3}{4\pi s} \frac{e^{-s}}{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}$$

Для того, чтобы удовлетворить всем условиям поставленной проблемы, F должно быть равно

$$(441) \quad F = \frac{\kappa^3}{4\pi s} \frac{e^{-s}}{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} \frac{1}{V\pi} \int_0^\infty e^{-x^2} dx$$

$$V\tau - \frac{s}{2V\tau}$$

Подставляя

$$(442) \quad \frac{1}{V\pi} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = J(\tau, s),$$

$$V\tau - \frac{s}{2V\tau}$$

получаем

$$(443) \quad F = \frac{\kappa^3}{4\pi s} e^{-s} \frac{J(\tau, s)}{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

Вычислив значение $J(\tau, s)$, мы будем знать вид функции распределения F для всех времен и различных s .

При этом $J = \frac{1}{2}$, когда

$$V\tau - \frac{s}{2V\tau} = 0$$

или

$$s = 2\tau$$

или

$$\kappa r = \frac{2t}{\bar{\theta}}, \quad \text{т. е.} \quad t = \frac{\kappa r}{2} \bar{\theta}.$$

Несколько проще уяснить себе исчезновение состояния равновесия, если исходить из количества электричества dQ_e , заключенного между сферическими оболочками радиусов r и $r + dr$. dQ_e в рассматриваемом случае будет различным в разные времена и будет измеряться

$$(444) \quad dQ_e = \Pi_1 4\pi r^2 dr = -ye_1 dr \kappa,$$

где, следовательно¹

$$(445) \quad y = se^{-s} J(s, \tau).$$

На рассмотренном нами раньше рис. 19 у было дано, как функция от κr для различных времен²

$$t = 0; \quad t = 0,25 \bar{\theta}; \quad t = \bar{\theta}$$

¹ Ср. выше выражение для Π_1 . Прим. к перев.

² При этом $\bar{\theta} = q\theta$, как это видно из сравнения (436) с (466).

у является, таким образом, мерой плотности зарядов в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от центрального иона с зарядом e_1 . Количество электричества dQ , около центрального иона с зарядом e_2 , получается непосредственно из (444) после замены e_1 на e_2 .

Легко убедиться, что спустя четырехкратное время $\bar{\theta}$ значение u практически становится равным нулю. Например, для $e_1 = e_2$ получаем согласно (436)

$$\bar{\theta} = \frac{1}{2} \frac{\rho}{kT\kappa^2} \text{ и для KCl, в частности, } \bar{\theta} = \frac{0,276}{\gamma} 10^{-10} \text{ сек.}$$

Если мы теперь обратимся к рассмотренному Дебаем случаю перехода электролита от состояния вполне беспорядочного распределения ионов к состоянию, обычному у электролитов (ионное облако), то мы получим для функции распределения F :

$$(446) \quad F = \frac{\kappa^2}{4\pi \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \left[\frac{1}{V\pi} \int_0^\infty e^{-\xi^2} d\xi - 1 \right]$$

$$V\tau - \frac{\rho}{2V\tau}$$

Введенное нами время $\bar{\theta}$ называется временем релаксации. Оно играет наиболее существенную роль в явлениях электропроводности сильных электролитов. К подробному рассмотрению последних мы теперь и переходим, предварительно вычислив однако, еще электрофоретический эффект.

§ 40. Подсчет действующей на ион электрофоретической силы (по Дебаю, Гюккелю и Онзагеру) ²

Мы имели уже случай отметить, что ионы при своем поступательном движении в электрическом поле увлекают с собой растворитель на относительно большом расстоянии по гидродинамическому закону ламинарного движения в вязкой среде. Мы знаем, что вокруг рассматриваемого иона находятся преимущественно ионы противоположного знака. Все это вместе взятое показывает, что рассматриваемый нами ион движется не относительно находящегося в покое растворителя, но в потоке последнего, противоположного по направлению движению данного иона. Тем самым движение иона будет тормозиться и скорость его будет меньше той, которая отвечает силе электрического поля и силе трения иона в покоящемся растворителе. На первый взгляд казалось бы, что едва ли возможно распространять макроскопические законы гидродинамики на молекулярно-дисперсные ионы. Однако, следует иметь в виду, что отступления от макроскопических зако-

¹ При $T = 18^\circ \text{C}$. Получаем в результате подстановки значения для κ^2 согласно (228) [стр. 134] и величине $\rho = 0,236 \cdot 10^{-8}$ CGS (ср. стр. 283). *Прим. к перев.*

² Дебай и Гюккель первые подсчитали электрофоретическую силу путем интегрирования гидродинамических уравнений [см. Phys. Z. 24, 305 (1923)]. Онзагер дал позднее простой вывод [см. Phys. Z. 27, 388 (1926)], которого мы здесь и придерживаемся.

нов наблюдаются преимущественно в непосредственной близости у иона. Поэтому представляется законным предполагать приложимость гидродинамических основных уравнений на известном расстоянии от центрального иона, равном двум-трем поперечникам молекулы растворителя. В следующих параграфах нами будет показано, что наблюдаемая при движении иона асимметрия в распределении заряда ионного облака в случае незначительной концентрации электролита не оказывает существенного влияния на электрофорез. Вследствие этого мы сможем при расчете электрофоретического эффeкта принять шаровую симметрию для распределения заряда в облаке.¹ Пусть заряд центрального иона равен e_j . Тогда плотность заряда ионного облака, окружающего этот ион, будет равна согласно (219)

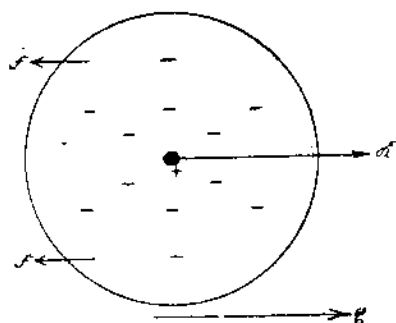


Рис. 36.

$$\rho = -\frac{e_j}{4\pi} \frac{\kappa^2 e^{-\kappa r}}{r}$$

При нахождении ионного облака в электрическом поле с напряжением $\mathcal{E}$ на единицу объема ионного облака будет действовать сила $\mathcal{F}$, при чем

$$(447) \quad \mathcal{F} = -\mathcal{E} \frac{e_j}{4\pi} \frac{\kappa^2 e^{-\kappa r}}{r}$$

Эта сила, как видим, будет везде направлена противоположно электрическому полю (ср. рис. 36). Мы должны теперь исследовать эту систему при тех условиях, при которых во всех ее частях будут соблюдаться основные гидродинамические уравнения. По Стоксу эти уравнения должны в случае ламинарного движения жидкости выражаться через:²

$$(448) \quad \eta_0 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{v} = -\operatorname{grad} p + \mathcal{F}.$$

К этому прибавляется еще условие непрерывности несжимаемой жидкости:

$$(449) \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0$$

Далее вводятся еще предельные условия, формулируемые следующим образом:

1) Скорость движения жидкости на бесконечно большом расстоянии от иона становится равной нулю.

2) Все частицы жидкости, непосредственно соприкасающиеся с ионом, должны иметь ту же скорость, что и сам ион. Мы можем затем систему $\mathbf{v}$ разложить на две части соответственно

$$(450) \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$$

¹ Ср. стр. 129 и след.

² Относительно вывода этого уравнения см., напр., H. Falkenhagen, *Klassische Hydrodynamik*, в *Handbuch der Experimentalphysik* Wien-Harms'a, Bd. 4, 1. часть, стр. 68, (1931).

При этом v_1 будет отвечать случаю

$$(451) \quad \begin{cases} \mathcal{R}_1 = \mathcal{R} \\ \mathcal{F}_1 = 0 \end{cases}$$

где $\mathcal{R}$ является здесь силой, обуславливающей данную скорость иона

$$(452) \quad v_1 = \frac{\mathcal{R}}{e_i} = \frac{e_i \mathcal{E}}{e_i}$$

Мы можем поэтому не углубляться в детальное изучение потока системы v_1 и ограничиться интересующей нас скоростью движения иона.

В противоположность (451) v_2 будет отвечать случаю

$$(453) \quad \begin{cases} \mathcal{R}_2 = 0 \\ \mathcal{F}_2 = \mathcal{F} \end{cases}$$

где $\mathcal{F}$ является силой, действующей на ионное облако благодаря внешнему электрическому полю. Для получения общей величины скорости иона остается найти значение скорости v_2 , обусловленной системой действующих сил $\mathcal{F}$ и сложить его с v_1 . Для определения скорости v_2 разложим ионное облако на концентрические шаровые слои. Исследуем теперь систему потоков dv_2 , вызванных силами, действующими в области, ограниченной сферами радиусов r и $r + dr$. Шар радиуса r под влиянием силы K'

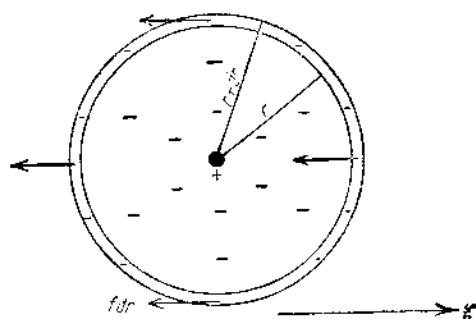


Рис. 37.

движется по Стоксу ¹ через жидкость со скоростью $\frac{K'}{6\pi\eta_0 r}$. Действующая при этом на шар со стороны жидкости сила, состоящая по (447) из давления и трения распространяется равномерно по поверхности шара и во всех частях последней направлена параллельно и противоположно движению шара. ² В рассматриваемом нами случае распределение силы имеет такой же характер. Значение этой силы, приходящейся на 1 см² упомянутого нами сфероидального слоя толщиной dr , равняется согласно (447) и (448) (ср. рис. 37):

$$(454) \quad \mathcal{F}dr = -\frac{6e_i}{4\pi} \frac{\kappa^2 e^{-\kappa r}}{r} dr$$

Внутренняя часть шарового слоя будет под влиянием рассмотренной нами системы сил двигаться сквозь жидкость, как твердый шар. При этом

¹ Вывод см., напр., H. Falkenhagen, Klassische Hydrodynamik, в Handbuch der Experimentalphysik Wien-Harms'a 4, 1. часть, стр. 206 (1931).

² См. напр., H. Falkenhagen, цит. соч. в предыдущем примечании.

нахождение внутри шаровой оболочки иона не имеет никакого значения. Общее значение силы, действующей на весь шаровой слой, равно:

$$4\pi r^2 \mathcal{F} dr$$

Эта сила сообщает заключенному в рассмотренной оболочке жидкому шару и вместе с ним находящемуся в нем иону скорость

$$(455) \quad d\mathcal{B}_2 = \frac{4\pi r^2 \mathcal{F} dr}{6\pi\eta_0 r} = \frac{2}{3} \frac{r \mathcal{F} dr}{r_0} = - \frac{2}{3r_0} \frac{e_2 \epsilon \kappa^2 e^{-\kappa r}}{4\pi} dr.$$

Для нахождения скорости иона, обусловленной системой сил $\mathcal{F}$, действующих на все облако, необходимо проинтегрировать выражение (455). Таким образом получаем

$$(456) \quad \mathcal{B}_2 = \int_{r=0}^{\infty} d\mathcal{B}_2 = - \frac{e_2 \epsilon \kappa}{6\pi\eta_0}$$

Последнее является искомым выражением связанной с электрофорезом добавочной скорости. Вместе с тем тормозящая электрофоретическая сила равна:

$$(457) \quad - \frac{e_2 \epsilon \kappa^2}{6\pi\eta_0}$$

§ 41. Зависимость электропроводности и диэлектрической постоянной сильных электролитов от частоты внешнего поля

(Общая теория Дебая-Фалькенгагена).

А. Основное уравнение этой проблемы для случая двух сортов ионов

Рассмотрим теперь общий случай зависимости от частоты электропроводности электролитических растворов. Эта зависимость была вначале предсказана Дебаем и Фалькенгагеном ¹ и позднее подтверждена экспериментально Заком ² и его сотрудниками, еще позднее Цаном, ³ Риккгофом, ⁴ Дейбнером ⁵ и Вином. ⁶ При этом согласие между теоретическими и экспериментальными полученными данными получилось почти количественное. Случай постоянного поля, рассмотренный первоначально Дебаем, Гюккелем ⁷ и Онзагером, ⁸ получается при этом из общего выражения, как частный

¹ P. Debye и H. Falkenhagen, Physik. Z. 29, 121, 401, (1928); Z. f. Elektrochem. 34, 562, (1928). Дальнейшие работы см. H. Falkenhagen и J. W. Williams, Z. physik. Chem. (A) 137, 399 (1928); Journ. Phys. Chem. 33, 1121, (1929); Chem. Rev. 6, 317, (1929).

² H. Sack, см. стр. 267 и след.

³ H. Zahn, см. стр. 272 и след.

⁴ H. Rieckhoff см. стр. 272 и след.

⁵ A. Deubner, см. стр. 275 и след.

⁶ M. Wien, Ann. d. Phys. (5) 32, 183 (1931).

⁷ P. Debye и E. Hückel, Physik. Z. 24, 305 (1923); L. Onsager, там же 27, 388 (1926).

⁸ L. Onsager, Physik. Z. 28, 285 (1927).

случай, если мы только подставим нулевое значение для числа периодов электрического переменного поля. Предположим расчету краткое изложение соображений, которые будут затем сопутствовать расчету, а также укажем основной результат последнего.

Мы уже отмечали однажды, что вследствие связывающего взаимодействия электростатических сил на значительных расстояниях между ионами даже при полной диссоциации их наступает замедление движения ионов и благодаря этому уменьшение подвижности их. Указанное торможение движения ионов обуславливается двумя причинами. Во-первых заряд облака имеет знак, противоположный заряду центрального иона; под влиянием внешнего электрического поля, действующего, положим, параллельно оси x , это ионное облако приходит в движение и увлекает вместе с собой растворитель. Это добавочное движение растворителя, известное при электрофорезе, вызывает тормозящую, так называемую электрофоретическую силу, которая увеличивает силу трения Стокса.¹ Во-вторых, поступательное движение иона с постоянной скоростью должно сопровождаться непрерывным воспроизведением в новых частях пространства впереди иона определенного распределения ионов, отвечающего требованию шаровой симметрии; одновременно позади движущегося иона такое упорядоченное распределение будет уничтожаться. Вследствие этого средняя плотность зарядов в ионном облаке уже не будет более иметь шаровой симметрии. Наоборот, позади движущегося иона у облака будет наблюдаться повышенная плотность заряда, а впереди пониженная плотность. Как покажет расчет, такая асимметрия будет тем значительнее, чем больше средняя скорость иона. Эта асимметрия в распределении зарядов обуславливает появление тормозящей силы, называемой „силой релаксации“. При малых скоростях порядка 10^{-3} см/сек „сила релаксации“ пропорциональна скорости иона и закон Ома не нарушается. Обе упомянутые силы обратно пропорциональны толщине ионного облака, а так как последняя в свою очередь (227) обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации, то в конечном счете должно быть уменьшение молярной электропроводности с увеличением концентрации. Последнее находится в хорошем согласии с установленным Колъраушем законом,² согласно которому молярная электропроводность разбавленных растворов уменьшается пропорционально корню квадратному из концентрации.

Допустим далее, что на ион действует переменное электрическое поле. Каждый ион будет под влиянием последнего периодически колебаться то в одну, то в другую сторону. При малых частотах асимметрия в распределении зарядов ионного облака в каждый данный момент будет отвечать движению центрального иона. При больших же частотах, когда период отдельного колебания становится сравнимым с временем релаксации или становится даже еще меньше, асимметрия в распределении окружающих ионов не успевает более установиться. Тем самым почти полностью исче-

¹ Теоретическое исследование электрофоретической силы дано в § 40.

² См. стр. 103 и след.

зает релаксационная сила, и электропроводность возрастает с повышением частоты переменного поля. Следует поэтому ожидать, что электропроводность начнет повышаться при длинах волн, порядок которых будет отвечать произведению времени релаксации на скорость света.

Приступим к вычислению количественных закономерностей, которым подчиняется дисперсия электропроводности. С этой целью мы воспользуемся общими уравнениями для случая двух сортов ионов (412). В этом случае четыре функции распределения F_{11} , F_{22} , F_{12} , F_{21} будут удовлетворять четырем уравнениям (412). Допустим, что направление поля X очень мало и колеблется периодически с частотой ω . Мы имеем, следовательно,

$$(458) \quad X = E e^{i\omega t}.$$

Далее мы можем подставить

$$(459) \quad F_{ij} = F_{ij}^0 + g_{ij},$$

где g_{ij} мало сравнительно с F_{ij}^0 . Последнее действительно имеет место в области электропроводностей, подчиняющихся закону Ома, т. е. при малых напряжениях внешнего поля. F_{ij}^0 было определено выше (433) и равняется:

$$(460) \quad F_{ij}^0 = -n_i n_j \left(\frac{e_i e_j}{D_0 k T} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right)$$

Отступления g_{ij} функции распределения будут, так же как и внешнее поле, гармонически колебаться с той же частотой ω . Таким образом

$$(461) \quad g_{ij} = G_{ij} e^{i\omega t}$$

Введя приведенные здесь обозначения в (412) мы получим следующие четыре уравнения:²

$$(462) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{2}{e_1} k T \Delta G_{11} - i\omega G_{11} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D_0 e_1} (e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) \\ & \quad - \frac{4\pi n_1 e_1}{D_0 e_1} (e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = 0 \\ & \frac{2}{e_2} k T \Delta G_{22} - i\omega G_{22} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D_0 e_2} (e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) \\ & \quad - \frac{4\pi n_2 e_2}{D_0 e_2} (e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = 0 \\ & \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) k T \Delta G_{12} - i\omega G_{12} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D_0 e_1} (e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) \\ & \quad - \frac{4\pi n_2 e_2}{D_0 e_2} (e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = - \left(\frac{e_1}{e_1} - \frac{e_2}{e_2} \right) E \frac{\partial F_{12}^0}{\partial x} \\ & \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) k T \Delta G_{21} - i\omega G_{21} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D_0 e_2} (e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) \\ & \quad - \frac{4\pi n_1 e_1}{D_0 e_1} (e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = \left(\frac{e_1}{e_1} - \frac{e_2}{e_2} \right) E \frac{\partial F_{21}^0}{\partial x} \end{aligned} \right.$$

¹ Случай больших скоростей приводит к эффекту Вина (см. стр. 281 и след.).

² После сокращения на $e^{i\omega t}$ члены, отвечающие $\frac{\partial F_{12}^0}{\partial t} = 0$ [ср. (417)], сокращаются. Прим. к перев.

Задача сводится к нахождению для этих уравнений (462) таких решений, которые отвечают рассматриваемой нами сейчас проблеме дисперсии. Поскольку напряжение поля E невелико и значительно ниже $100\,000$ В/см, закон Ома будет соблюдаться. Нетрудно убедиться путем исследования всего комплекса решений этих уравнений (подобно тому как это было сделано нами выше),¹ что в рассматриваемом случае имеет значение корень

$$(463) \quad \bar{K}^2 = n_1 \kappa_1^2 + n_2 \kappa_2^2 + \frac{2in_1 n_2 \omega (\varrho_1 + \varrho_2)}{2kT} = \frac{\varrho_2 \kappa_1^2 + \varrho_1 \kappa_2^2}{\varrho_1 + \varrho_2} + \frac{2i\varrho_1 \varrho_2}{(\varrho_1 + \varrho_2)} \frac{\omega}{2kT}$$

соответствующий корню, рассмотренному нами на стр. 217.

Это означает, однако, что

$$(464) \quad G_{12} = -G_{21}; \quad G_{11} = G_{22} = 0$$

Физически эти условия (464) означают, что ионные атмосферы обоих ионов видоизменяются асимметрично под влиянием внешнего электрического поля; мы увидим это особенно ясно при последующем расчете. Другие корни требуют шаровой симметрии для обусловленных внешним полем дополнительных зарядов ионного облака и не приводят нас к решению проблемы электропроводности. Приведенные выше дифференциальные уравнения (462) переходят после подстановки (464) в одно уравнение. Этому уравнению (465) подчиняется явление дисперсии электропроводности

$$(465) \quad \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right) kT \Delta G_{12} - i\omega G_{12} - \frac{4\pi}{D_0} \left(\frac{n_1 \varepsilon_1^2}{\varrho_1} + \frac{n_2 \varepsilon_2^2}{\varrho_2} \right) G_{12} = - \left(\frac{\varepsilon_1}{\varrho_1} - \frac{\varepsilon_2}{\varrho_2} \right) E \frac{\partial F_{12}^0}{\partial x}$$

Для облегчения последующего применения уравнения (465) мы введем время релаксации Θ ионной атмосферы вокруг иона (1) или, вокруг иона (2)

$$(466) \quad \Theta = \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} \frac{1}{kT \kappa^{*2}}$$

при чем

$$(467) \quad \kappa^{*2} = q \kappa^2$$

$$(468) \quad q = \frac{\frac{\varepsilon_1}{\varrho_1} + \frac{\varepsilon_2}{\varrho_2}}{(\frac{\varepsilon_1}{\varrho_1} - \frac{\varepsilon_2}{\varrho_2}) \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right)}$$

При этом, согласно (436)

$$(469) \quad q \Theta_i = \Theta.$$

¹ Ср. стр. 214 и след.

Введем далее обозначение для комплексного корня (463)

$$(470) \quad K^2 = \kappa^2 (1 + i\omega\theta)$$

мы перепишем уравнение (465) в виде

$$(471) \quad \Delta G_{12} - K^2 G_{12} = - \frac{e_1 e_2 - e_2 e_1}{e_1 + e_2} \frac{E}{kT} \frac{\partial F_{12}^0}{\partial x}$$

Выше (460) мы уже приводили равенство

$$(472) \quad F_{12}^0 = - \frac{n_1 n_2}{D_0 kT} \frac{e_1 e_2 e^{-\kappa r}}{r}$$

Обозначим вызванный внешним полем дополнительный потенциал около иона (1) ¹ через Ψ'_1 . Тогда согласно (400), (407), (409), (459), (461) и (464) следует: ²

$$(473) \quad G_{12} e^{i\omega t} = - \frac{D_0 n_1}{4\pi e_2} \Delta \Psi'_1$$

Потенциал Ψ'_1 накладывается в результате действия внешнего электрического поля дополнительно на потенциал Ψ_1 (429), имеющийся при отсутствии внешнего поля. Из сопоставления (471), (472) и (473) вытекает, что потенциал Ψ'_1 должен удовлетворять частному дифференциальному уравнению:

$$(474) \quad \Delta \Psi'_1 - K^2 \Psi'_1 = \Omega \kappa^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-\kappa r}}{r} e^{i\omega t}$$

Здесь для краткости введено обозначение

$$(475) \quad \Omega = E \frac{e_1 e_2}{D_0 kT}$$

Полученное нами дифференциальное уравнение (474) согласуется по форме с уравнением, которое Онзагер ³ положил в основу своего исследования электропроводности сильных электролитов. Наше уравнение для нестационарного случая отличается, однако, от полученного Онзагером тем, что в (474) K^2 является комплексным. Мы сейчас покажем, что именно благодаря комплексности K^2 мы получаем возможность теоретически охват-

¹ Введение потенциала Ψ'_1 не является обязательным. Имеется возможность определить дополнительную электрическую плотность непосредственно из уравнения (471) и затем посредством вычисления квадратуры получить значение силы (490). Этот путь является едва ли выгодным для проблемы дисперсии электропроводности, между тем для разрешения проблемы вязкости он является несравненно более пригодным (см. стр. 299 и след.).

²
$$- \frac{D_0 n_1}{4\pi e_2} \Delta (\Psi_1 + \Psi'_1) = w_{12} = n_1 n_2 + F_{12}^0 + G_{12} e^{i\omega t}$$

Прим. к перев.

³ См. цит. соч. стр. 204 прим. 1.

тить явление дисперсии электропроводности и диэлектрической постоянной. Прежде всего мы вычислим значение асимметрического потенциала Ψ'_1 колеблющегося иона.

В. Вычисление асимметрического потенциала колеблющегося иона

Согласно (464), (473) и соответствующего уравнения для Ψ'_2 мы имеем равенство

$$(476) \quad n_1 e_1 \Psi'_1 + n_2 e_2 \Psi'_2 = 0$$

Так как

$$n_1 e_1 = -n_2 e_2,$$

то имеем

$$(477) \quad \Psi'_1 = \Psi'_2$$

Отсюда следует, что обусловленный деформацией симметрического облака добавочный потенциал у одного из ионов равен в среднем во времени соответствующему добавочному потенциалу у другого иона. Затем мы можем непосредственно получить в качестве частного решения уравнения (474)

$$(478) \quad \frac{q\Omega}{\kappa^2 - K^2} \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-\kappa r}}{r} e^{i\omega t}$$

Нам остается еще любое решение однородного уравнения

$$(479) \quad \Delta(\Delta\Psi' - K^2\Psi') = 0$$

прибавить к частному решению (478). Общим решением для (474) будет, таким образом,¹

$$(480) \quad \Psi'_1 = \left[\frac{q\Omega}{\kappa^2 - K^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) + A' \frac{d}{dr} \left(\frac{e^{-Kr}}{r} \right) + \frac{B'}{r^2} \right] e^{i\omega t} \cos \theta$$

θ обозначает здесь угол между направлением поля и радиусом вектора r . При этом потенциал вибрирующего иона на месте последнего (т. е. при

¹ Два других частных интеграла

$$A'' \frac{d}{dr} \left(\frac{e^{+Kr}}{r} \right) \cos \theta \quad \text{и} \quad B'' r^2 \cos \theta$$

равны нулю, ибо в противном случае на бесконечно большом расстоянии от центрального иона получилось бы бесконечно большое значение для добавочного потенциала.

$r=0$), не должен иметь бесконечного значения. Тем самым плотность зарядов не может быть в этом месте бесконечной. Разлагая поэтому

$$(481) \quad \frac{d\left(\frac{e^{-\kappa r}}{r}\right)}{dr} = -\frac{1}{r^2} + \frac{\kappa^2}{2} - \frac{\kappa^3 r}{3} + \dots$$

мы получаем согласно обоим условиям значения для констант A' и B'

$$(482) \quad A' = -\frac{q\Omega}{\kappa^2 - K^2} \frac{\kappa^3}{K^2}; \quad B' = A' + \frac{q\Omega}{\kappa^2 - K^2}$$

Добавочный потенциал вблизи иона равен, следовательно,

$$(483) \quad \begin{aligned} \Psi_1 &= \left(-\frac{q\Omega}{\kappa^2 - K^2} \frac{\kappa^3 r}{3} - \frac{A' K^3}{3} r \dots \right) e^{i\omega t} \cos \vartheta = \\ &= -\frac{\Omega q \kappa^2}{3(\kappa + K)} r e^{i\omega t} \cos \vartheta \end{aligned}$$

С. Вычисление значения силы, действующей на вибрирующий ион

Из (483) следует, что в начале координат, т. е. в месте нахождения иона (1), напряжение поля равно

$$(484) \quad \frac{\Omega q \kappa^2}{3(\kappa + K)} e^{i\omega t}$$

Подставляя, согласно (467) и (470) значение K

$$(485) \quad K = \kappa \sqrt{q} \sqrt{1 + i\omega\theta}$$

мы получаем для напряжения поля в месте нахождения иона 1 выражение

$$(486) \quad \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \frac{q \kappa E e^{i\omega t}}{1 + \sqrt{q} \sqrt{1 + i\omega\theta}}$$

В предельном случае бесконечно разбавленных растворов мы будем иметь равенство

$$(487) \quad e_1 v_1 = e_1 E$$

где v_1 обозначает абсолютное значение для скорости иона 1. Тогда мы сможем с достаточной степенью приближения выразить силу, действующую на ион 1 через

$$(488) \quad \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \frac{\kappa e_1 v_1 q e^{i\omega t}}{1 + \sqrt{q} \sqrt{1 + i\omega\theta}}$$

или получаем

$$(488') \quad \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \sqrt{q} e_1 v_1 \frac{a - ib}{a^2 + b^2} e^{i\omega t}$$

после подстановки

$$(489) \quad \frac{1}{Vq} + \sqrt{1 + i\omega\Theta} = a + ib$$

Подобным же образом получаем значение для силы, действующей на ион 2. При этом следует только ввести в (488) $q_2v_2 = e_2E$ вместо $q_1v_1 = e_1E$. Интересующая нас величина силы, действующей на ион 1, выразится через

$$(490) \quad -K^*e^{i(\omega t + \Delta)} = K^*e^{i(\omega t + \Delta + \pi)}$$

где абсолютное значение силы K определяется из

$$(491) \quad K^* = \frac{(e_1e_2)}{3D_0kT} \frac{\kappa q_1v_1}{V} \frac{\sqrt{q}}{a^2 + b^2}$$

и значение фазы Δ из

$$(492) \quad \operatorname{tg} \Delta = -\frac{b}{a}$$

Встречаемая нами здесь величина $\pi + \Delta$ означает разность фаз, в которых находятся действующая на ион сила и скорость иона. Пользуясь полу-

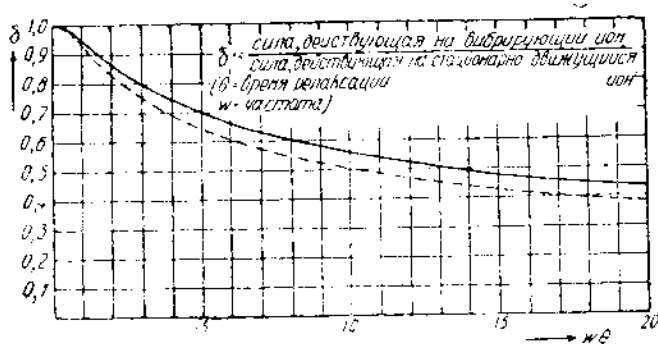


Рис. 38.

ченными соотношениями (491) и (492), мы имеем возможность для всех простых электролитов вычислить абсолютное значение силы K^* и разность фаз Δ , как функцию $\omega\Theta$. Действительно, вычисляя значения величин q , κ и Θ (ср., напр., таблицу 33 на стр. 256) мы получаем, согласно (491) и (492) K^* и Δ , как функции частоты ω или длины волны электрического переменного поля. В то же время легко получить абсолютное значение силы, действующей на вибрирующий ион 1 в частном случае стационарного движения ($\omega = 0$)

$$(493) \quad \frac{(e_1e_2)}{3D_0kT} \frac{\kappa q_1v_1}{1 + Vq}$$

Это выражение было впервые получено Онзагером ¹ другим путем.

Пользуясь формулами (491) и (493) нетрудно ознакомиться с отношением абсолютного значения силы, действующей на вибрирующий ион к значению силы, действующей на стационарно движущийся ион. ² В случае очень малых значений ω это отношение весьма мало отличается от единицы. Далее при малых значениях $\omega\theta$ кривая величины этого отношения, отложенного относительно $\omega\theta$, имеет параболический характер, при чем касательная к этой кривой в точке $\omega\theta = 0$ является горизонтальной. Из той же формулы (491) следует, что при очень больших значениях $\omega\theta$ рассматриваемое нами соотношение обратно пропорционально $\omega\theta$. Подобным же образом отрицательное значение разности фаз возрастает линейно при малых значениях $\omega\theta$, а при больших $\omega\theta$ приближается к значению -45° .

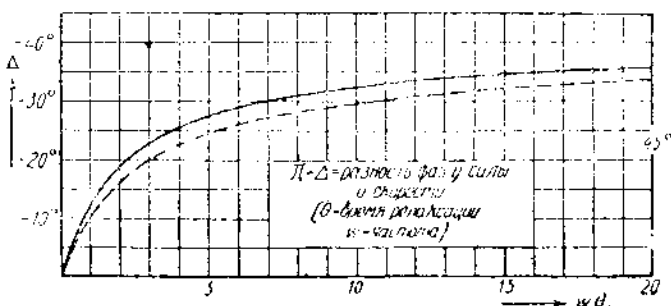


Рис. 39.

Рисунки 38 и 39 могут служить иллюстрацией наблюдаемых у бинарных электролитов соотношений. В этом случае $q = 0,5$ и абсолютное значение силы при стационарном движении иона равно

$$(494) \quad \frac{e^2 \kappa}{6D_0 k T} (2 - \sqrt{2}) E,$$

где e — заряд иона. ³

Приведенные на рисунках прерывные кривые получаются при неправильном учетывании броуновского движения. ⁴

В. Общие выражения для зависимости электропроводности и диэлектрической постоянной от частоты

Мы подошли теперь к вопросу о величине проводящего тока и тока смещения. Для определения последних, нам потребуется вычислить значения скоростей v_1^{tot} и v_2^{tot} обоих ионов. При этом сила, обусловлен-

¹ L. Onsager, см. цитир. работу.

² Это отношение может быть, конечно, отнесено как к иону 1 так и к иону 2; оно является в обоих случаях одинаковым.

³ У более сложных электролитов, для которых $q \neq 0,5$, кривые для величин Δ и Δ отклоняются незначительно от приведенных на рисунках 38 и 39.

⁴ Ср. P. Debye и H. Falkenhagen. Phys. Z. 29, 121 (1928).

ная внешним полем, сила трения по Стоксу, сила электрофоретическая и сила релаксации должны находиться в равновесии. В рассматриваемой нами области частот электрофоретическая сила не зависит от частоты.¹ Это происходит потому, что время релаксации ионного облака не играет никакой роли в существующей благодаря трению взаимной связи между ионами, и в то же время другие связанные с сольватацией влияния не имеют еще при данных концентрациях существенного значения. Таким образом получаются выражения

$$(495) \quad \begin{cases} e_1 E - q_1 v_1 + \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \frac{1}{\frac{1}{Vq} + |V| + i\omega\theta} - e_1 \frac{E \kappa q_1}{6\pi\eta_0} = 0 \\ e_2 E - q_2 v_2 + \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \frac{\kappa q_2 v_2 V q}{\frac{1}{Vq} + |V| + i\omega\theta} - e_2 \frac{E \kappa q_2}{6\pi\eta_0} = 0 \end{cases}$$

Отсюда вычисляется скорость $v_j e^{i\omega t}$ или $v_{jc} e^{i\omega t}$

$$(496) \quad v_j e^{i\omega t} = E \left[e f_j + \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \kappa e f_j \chi - \frac{e_j \kappa}{6\pi\eta_0} \right] e^{i\omega t}$$

где $j=1$ или $j=2$, смотря по тому, к какому сорту ионов отнесена формула. В соотношении (496) нами введены для краткости следующие обозначения:

$$(497) \quad \chi(q, \omega\theta) = \frac{Vq \left[|V| + i\omega\theta - \frac{1}{Vq} \right]}{1 + i\omega\theta - \frac{1}{q}}$$

и

$$(498) \quad \omega, \tau = \frac{1}{q}.$$

χ связано, тем самым, с частотой и зависит только от q и $\omega\theta$. Из (496) вытекает формула для плотности тока i :

$$(499) \quad i = \sum n_j e_j v_j e^{i\omega t} = E e^{i\omega t} \left[\sum n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \kappa \sum n_j e_j^2 \omega_j \chi - \sum \frac{n_j e_j^2 \kappa}{6\pi\eta_0} \right]$$

Феноменологически общия величина плотности тока $\mathfrak{I}$ по Максвеллу равна сумме проводящего тока и тока смещения. Отсюда следует

$$(500) \quad \mathfrak{I} = i\mathfrak{E} + \frac{D_0}{4\pi} \mathfrak{E} = i E e^{i\omega t} + \frac{i\omega}{4\pi} D_0 E e^{i\omega t}$$

и

$$(501) \quad \mathfrak{I} = \frac{D_0}{4\pi} i\omega E e^{i\omega t} + \left[\sum n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3D_0 kT} \kappa \sum n_j e_j^2 \omega_j \chi - \sum \frac{n_j e_j^2 \kappa}{6\pi\eta_0} \right] E e^{i\omega t}$$

¹ Автор показал это в своей неопубликованной пока работе.

где D_0 обозначает диэлектрическую постоянную растворителя. Действительная часть значения правой части уравнения (501) выражает электропроводность λ_{∞}

$$(502) \quad \lambda_{\infty} = \sum n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e_1 e_2}{3 D_0 k T} \times \sum n_j e_j^2 \omega_j \times \text{реальн. часть } Z = \sum \frac{n_j e_j^2 \kappa}{6 \pi \eta_0}$$

между тем как мнимая часть уравнения (501) связана с повышением диэлектрической постоянной $D_{\omega} - D_0$ соответственно

$$(503) \quad D_{\omega} - D_0 = \frac{4\pi}{\omega} \frac{e_1 e_2}{3 D_0 k T} \times \sum n_j e_j^2 \omega_j \times \text{мним. часть } Z$$

Мы видим, что дисперсия электропроводности и диэлектрической постоянной обуславливается величиной Z . Для нахождения общих формул для электропроводности λ и для разности диэлектрических постоянных $D_{\omega} - D_0$ нам необходимо теперь определить значения действительной и мнимой частей величины Z .

Введем для удельной электропроводности бесконечно разбавленного раствора электролита обозначение λ_{∞} . Тогда обусловленная релаксационной силой ионного облака часть удельной электропроводности $\lambda_{\text{и.о.}}$ будет выражаться через

$$(504) \quad \lambda_{\text{и.о.}} = \frac{e_1 e_2}{3 D_0 k T} \times \lambda \times \text{реальную часть } Z$$

Введем далее для связанной с электрофорезом части электропроводности обозначение

$$(505) \quad \lambda_{\text{и}} = \sum \frac{n_j e_j^2}{6 \pi \eta_0}$$

Тогда из (502) следует

$$(506) \quad \lambda_{\infty} = \lambda_{\omega} - \lambda_{\text{и.о.}} - \lambda_{\text{и}}$$

Затем получаем значение действительной части Z :

$$(507) \quad \text{Действительная часть } Z = \frac{V q}{\left(1 + \frac{1}{q}\right) + \omega^2 \theta^2} \left[\left(1 + \frac{1}{q}\right) \left(R - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) + \omega \theta Q \right]$$

при чем для сокращения вводим обозначения:

$$(508) \quad \bar{R} = \frac{1}{V^{\frac{1}{2}}} \sqrt{V^2 + \omega^2 \theta^2 + 1}; \quad Q = \frac{1}{V^{\frac{1}{2}}} \sqrt{1 + \omega^2 \theta^2 - 1}$$

Отметим здесь кстати, что при частоте $\omega = 0$, т. е. в стационарном случае мы будем иметь

$$(509) \quad (\text{Действительная часть } Z)_{\omega=0} = \frac{q}{1 + V q}$$

На практике употребляют часто молярную электропроводность:

$$(510) \quad A_{\omega} = A_{\infty} - A_{I\omega} - A_{II}$$

где $A_{I\omega}$ и A_{II} определяются соотношениями:

$$(511) \quad A_{I\omega} = \frac{(c_1 e_2)}{3 D_0 k T} \kappa A_{\infty} \times \text{действит. часть } \chi,$$

и

$$(512) \quad A_{II} = \sum \frac{n_j e_j^2}{6 \pi \eta_0} \frac{1000}{\gamma} \frac{1}{9 \times 10^{11}}$$

Для разности диэлектрических постоянных мы получим согласно (503) выражение

$$(513) \quad D_{\omega} - D_0 = \frac{4 \pi e_2}{3 D_0 k T} \kappa \bar{\lambda}_{\infty} \frac{\sqrt{q}}{\omega \Theta \left[\left(1 - \frac{1}{q} \right)^2 + \omega^2 \Theta^2 \right]} \left[\bar{Q} \left(1 - \frac{1}{q} \right) - \omega \Theta \left(\bar{R} - \frac{1}{\sqrt{q}} \right) \right]$$

Мы рассмотрим в дальнейшем исчерпывающие формулы (510) для дисперсии электропроводности. Совсем недавно М. Вин¹ получил экспериментальное подтверждение предсказанного теорией Дебая и Фалькенгагена изменения диэлектрической постоянной. При этом получилось хорошее согласие с формулой (513). Отчасти для краткости мы отказываемся здесь от подробного изложения этого явления. Отметим все же, что наибольшее нарастание диэлектрической постоянной должно иметь место при $\omega = 0$, далее это возрастание у очень разбавленных растворов должно быть пропорциональным корню квадратному из концентрации. В остальных случаях рассматриваемая разность находится в сложной функциональной связи с частотой, подвижностью и зарядом ионов, температурой и т. д.²

Прежде чем заняться сопоставлением общих формул для зависимости молярной электропроводности от частоты с экспериментально полученными данными, мы обратимся сначала к частному случаю постоянных полей, изученному впервые Онзагером.

§ 42. Формулы для электропроводности сильных электролитов для частного случая постоянных полей ($\omega = 0$),³ сопоставление с экспериментом. (Теория Онзагера)

Положим, что в (510) частота будет становиться все меньше и меньше и в конце концов станет равной нулю. В этом случае мы получим для

¹ М. Wien, Ann. d. Physik (6), 11, 429 (1931).

² В появившейся недавно работе в Phys. Z. автор совместно с L. Верноном произвели такое исследование [см. Phys. Z., стр. 218 (1932)]. На вопросе дисперсии диэлектрической постоянной мы здесь остановимся вкратце на стр. 261 и след. Приведенные там рисунки иллюстрируют этот эффект.

³ Этот случай был вычислен и разобран впервые Онзагером. См. Phys. Z. 26, 277 (1927).

молярной электропроводности $A_{\infty-0} = A$ (измеренной в практических единицах) разбавленного раствора следующее выражение

$$(514) \quad A = A_{\infty} - A_{I0} - A_{II},$$

где A_{I0} и A_{II} определяются в этом случае согласно (511) и (512) с помощью соотношений:

$$(515) \quad A_{I0} = \frac{(e_{\pm}^2)}{3D_0kT} \kappa A_{\infty} \frac{q}{1 + \sqrt{q}}$$

и

$$(516) \quad A_{II} = \sum \frac{n_j e_j^2}{6\pi\epsilon_0} \frac{1000}{\gamma} \frac{1}{9 \cdot 10^{11} n^2}$$

Подставив в (515) и (516) значение κ из (227), мы получим

$$(517) \quad A_{I0} = \frac{0,985 \times 10^6}{(D_0 T)^{\frac{3}{2}}} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| A_{\infty} \sqrt{\sum r_i^2} \sqrt{\gamma}$$

и

$$(518) \quad A_{II} = \frac{29}{(D_0 T)^{\frac{1}{2}} \epsilon_0} \left(V \sum r_i^2 \right)^3 V \sqrt{\gamma}$$

Тем самым выражение для молярной электропроводности A принимает вид:

$$(519) \quad A = A_{\infty} - \alpha \sqrt{\gamma},$$

где

$$(520) \quad \alpha = \frac{0,985 \times 10^6}{(D_0 T)^{\frac{3}{2}}} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| A_{\infty} \sqrt{\sum r_i^2} + \frac{29}{(D_0 T)^{\frac{1}{2}} \epsilon_0} \left(V \sum r_i^2 \right)^3$$

Таким образом известная для электропроводности разбавленных растворов закономерность (187), экспериментально установленная Кольраушем, получила свое объяснение при помощи учета межионных электростатических взаимодействий.¹ Онзагер пользовался выражением эквивалентной электропроводности $A^{\pm}$:

$$(521) \quad A^{\pm} = A_{\infty}^{\pm} - \alpha^{\pm} \sqrt{(z_1 + z_2) \gamma},$$

где

$$(522) \quad \alpha^{\pm} = \frac{0,985 \times 10^6}{(D_0 T)^{\frac{3}{2}}} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| A_{\infty}^{\pm} + \frac{29,0 (|z_1| + |z_2|)}{(D_0 T)^{\frac{1}{2}} \epsilon_0}$$

¹ Ср. стр. 103. Ван Лаар предсказал эту связь закона Кольрауша с межионными силами уже в 1900 г., см. Arch. Teulerg. стр. 14, 19 и 37. Ср. также стр. 120 настоящей монографии.

Формула (521) может быть легко получена, если принять во внимание существующее соотношение между молярной и эквивалентной электропроводностями.¹ Полагая в качестве растворителя воду при 18°С и 25°С, подставляя соответствующие значения для диэлектрической постоянной по Друде (см. стр. 134), а также отвечающие этим температурам значения для вязкости

$$\eta_0(18^\circ\text{C}) = 0,01056; \quad \eta_0(25^\circ\text{C}) = 0,00895,$$

мы получим следующие значения для α^*

$$(523) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{для воды при } 18^\circ\text{C: } \alpha^* = 0,270 \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| A_\infty^* + \\ \quad + 17,85 (|z_1| + |z_2|) \\ \text{для воды при } 25^\circ\text{C: } \alpha^* = 0,274 \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| A_\infty^* + \\ \quad + 21,14 (|z_1| + |z_2|). \end{array} \right.$$

Здесь z_1 и z_2 обозначают электровалентности аниона и катиона.

А. Проверка теории Онзагера на водных растворах электролитов

Займемся теперь сопоставлением экспериментальных данных, полученных Кольраушем² для 1—1-электровалентных и для 1—2-электровалентных солей с результатами теоретических вычислений. Дебай и Гюккель вычислили ряд предельных значений для наклонов касательных к кривым эквивалентных электропроводностей, полученным Кольраушем.³ Эти сопоставления воспроизведены ниже в таблицах 26 и 27. Из последних видно, что отступления экспериментальных данных от теоретических значений лежат в пределах погрешностей опыта.⁴ Наблюдаемые у 1—2-электровалентных солей несколько повышенные отступления сравнительно с таковыми у 1—1-электровалентных солей объясняются тем, что при экстраполяции эквивалентной электропроводности 1—2-электровалентных солей были использованы значения для пяти концентраций: $\gamma^{\pm} = 0,0001; 0,0002; 0,0005; 0,001$

¹ В соответствии с примечанием 2 на стр. 93 мы будем иметь в рассматриваемом нами случае электролита с двумя сортами ионов.

$$A^* = \frac{A}{v_1 z_1} = \frac{A}{v_2 z_2}; \quad \gamma^{\pm} = v_1 z_1 \gamma = v_2 z_2 \gamma.$$

$$\sum v_i z_i^2 = v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2 = v_1 z_1 (z_1 + z_2).$$

Для случая бинарного электролита ср. (528), стр. 247.

Прим. к перев.

² Ср. стр. 98 и след.

³ См. подг. работы на стр. 98 и след.

⁴ Принимавшее Друккером комплексобразование при KNO_3 представляется нам мало вероятным [С. Drucker, Z. Elektrochem. 26, 483 (1920)].

и 0,002, в то время как в случае 1—1-электровалентных солей экстраполирование построено было на шести концентрациях; сверх перечисленных выше привлечена еще концентрация $\gamma^* = 0,005$. При этом 1—2-электровалентные соли не диссоциированы так сильно, как 1—1-электровалентные соли. На рис. 40 приведены кривые эквивалентной электропроводности для

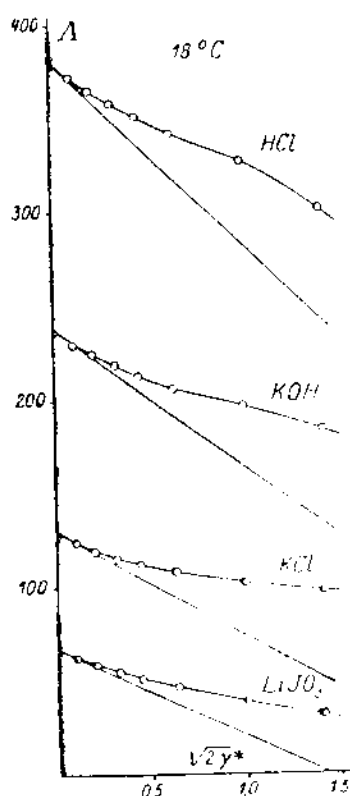


Рис. 40.

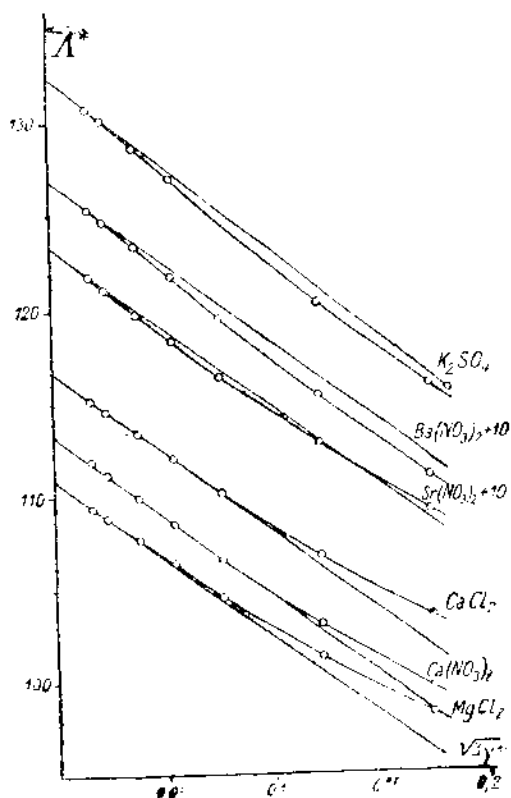


Рис. 41.

различных электролитов; там же нанесены соответствующие предельные наклоны для кривых. Из рисунка видно, что предельный наклон возрастает с увеличением Λ_∞^* . Возрастание это, однако, не пропорциональное. Оно несколько замедляется по мере увеличения Λ_∞^* , так что относительное падение электропроводности у LiJO_3 значительно выше, чем у HCl . В то же время абсолютное падение электропроводности у HCl будет, конечно, наибольшим. Собственно на рисунке приведены слишком большие концентрации: пока что теория разработана лишь для разбавленных растворов. Для последующего интересно будет отметить, что наблюдаемые на рис. 40

значения электропроводности при повышенных концентрациях лежат выше предельных прямых. Встречаются, однако, случаи, когда наблюдаемые на опыте значения эквивалентных электропроводностей оказываются при этом ниже предельных прямых. Такой ход кривой электропроводности мы наблюдаем, например, у солей таллия (ср. рис. 42). Эти соли, как известно, имеют наклонность к ассоциации.¹

Рис. 41 воспроизводит кривые электропроводности для 1—2-электровалентных солей. Кривые для $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ смещены на рисунке на десять единиц. У K_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается отчетливо опять ассоциация. Напротив, оба хлорида, повиidному, вполне диссоциированы.

Есть основания думать, что имеющиеся данные для электропроводности солей с повышенными электровалентностями относятся к растворам недостаточно еще разбавленным. Действительно, значения для наклона предельной прямой α^* получатся на опыте значительно выше теоретически вычисленных. В этом легко убедиться, взглянув на таблицу 28.

ТАБЛИЦА 26

Данные электропроводности 1—1-электровалентных электролитов

Растворитель вода $t = 18^\circ \text{C}$

$$\alpha_{\text{теорет.}}^* = 35,7 + 0,159 A_{\infty}^*$$

Электролит	A_{∞}^*	$\alpha_{\text{вещ.}}^*$	$\alpha_{\text{теор.}}^*$	$\alpha_{\text{вещ.}}^* - \alpha_{\text{теор.}}^*$
LiCl . . .	98,9	57,4	51,4	6,0
LiIO_3 . . .	67,4	48,3	46,4	1,9
LiNO_3 . . .	35,2	56,3	50,9	5,4
NaCl . . .	108,9	54,7	53,0	1,7
NaIO_3 . . .	77,4	51,4	48,0	3,4
NaNO_3 . . .	105,3	58,3	52,5	5,8
KCl . . .	129,9	59,9	56,4	3,5
KBr . . .	132,0	62,2	56,7	5,5
KI . . .	130,5	51,5	56,5	— 5,0
KIO_3 . . .	98,4	54,2	51,4	2,8
KClO_3 . . .	119,5	58,2	54,7	3,5
KNO_3 . . .	126,4	65,7	55,8	9,9
KCNS . . .	121,0	54,1	55,0	— 0,9
CsCl . . .	133,1	53,8	56,9	— 3,2
AgNO_3 . . .	115,8	62,4	54,1	8,3
TlNO_3 . . .	127,6	63,4	56,9	7,4

ТАБЛИЦА 27

Данные электропроводности 1—2-электровалентных электролитов

Растворитель вода, $t = 18^\circ \text{C}$

$$\alpha_{\text{теорет.}}^* = 53,55 + 1,084 \frac{q}{1 + \sqrt{q}} A_{\infty}^*$$

Электролит	A_{∞}^*	$\alpha_{\text{вещ.}}^*$	$\alpha_{\text{теор.}}^*$	$\alpha_{\text{вещ.}}^* - \alpha_{\text{теор.}}^*$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.	117,0	92,8	86,9	5,9
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.	113,4	97,8	85,5	12,3
CaCl_2 . . .	116,7	88,0	86,1	1,9
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.	113,6	97,4	85,6	11,8
MgCl_2 . . .	110,9	83,2	84,1	— 0,9
K_2SO_4 . . .	132,2	81,0	92,1	— 11,1

¹ К этому вопросу мы вернемся в главе, посвященной концентрированным растворам (см. стр. 355 и след.).

Расширение исследования электропроводности растворов электролитов с повышенной электровалентностью в сторону еще больших разбавлений является в настоящее время весьма благодарной задачей. Новые экспериментальные данные в этой области послужили бы материалом для проверки электростатической теории. На примере раствора $MgSO_4$ можно легко убе-

диться в том, что экстраполяция электропроводности неверна. Действительно, в этом случае мы не получаем ожидаемого значения для предельной электропроводности.¹ Мы можем, как известно, вычислить предельное значение электропроводности для $MgSO_4$ из подвижностей для Mg^{++} и SO_4^{--} , получаемых в свою очередь из

ТАБЛИЦА 28

Данные электропроводности для 2-2-электровалентных электролитов

Растворитель вода $t = 18^\circ C$

$$\alpha_{теорет.}^* = 71,4 + 0,636 \Lambda_{\infty}^*$$

Электролит	Λ_{∞}^*	$\alpha_{эксп.}^*$	$\alpha_{теор.}^*$	$\alpha_{эксп.}^* - \alpha_{теор.}^*$
$MgSO_4$. .	114,7	242,7	144,4	98,3
$CdSO_4$. .	118,0	270,7	145,1	125,6

данных измерений электропроводности соответствующих 1-2-электровалентных солей. Для этого мы сложим значения эквивалентных электропроводностей для $MgCl_2$ и K_2SO_4 и вычтем из полученной суммы соответствующее значение для KCl ; при этом мы получим

$$110,9 + 132,2 - 129,8 = 113,3$$

Расхождение с получаемым в результате экстраполяции значением для $MgSO_4$ выше погрешностей измерения. На рисунке 43 приведена касательная в точке перегиба, вытекающая из экстраполяции Дебая и Гюккеля. Мы можем по расположению точек заметить слабое S-образное искривление кривой, позволяющее совершенно свободно изогнуть рассматриваемую нами кривую, припоровив ее к предельной теоретической прямой 113,3 — 143,3 $\sqrt{4\gamma^*}$, отвечающей предельной электропроводности 113,3. Аналогичные соображения можно выказать относительно $CdSO_4$.

Проверим теперь теорию Онзагера на растворах некоторых кислот. Имеются точные измерения электропроводностей разбавленного раствора иодноватой кислоты HIO_3 при 25° , полученные Краусом и Паркером² и HCl при 25° ,

¹ В. Lange (Physiker-Tagung, Königsberg, Sept. 1930), удалось недавно улучшить метод моста Уитстона и исключить наблюдающийся обычно в этом случае при измерении постоянный ток, который вследствие поляризации делает звуковой минимум не резким. Путем увеличения частоты тока осветительной сети ему удалось уничтожить поляризацию. Он прочувствовал переменный ток в нулевой ветви моста через пластинчатый выпрямитель и мерил его при помощи приборов постоянного тока. Благодаря последнему, точность объективного метода была повышена. Этот метод будет, повидимому, играть большую роль при измерениях электропроводности растворов.

² Ch. Kraus and H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2429 (1922).

исследованной Паркером.¹ Рис. 44 воспроизводит результаты измерений эквивалентной электропроводности Λ , отложенной относительно $\sqrt{2\gamma^*}$. При этом вероятным выражением для предельной прямой будет

$$(524) \quad \Lambda^* = 427,1 - 111,0 \sqrt{2\gamma^*}$$

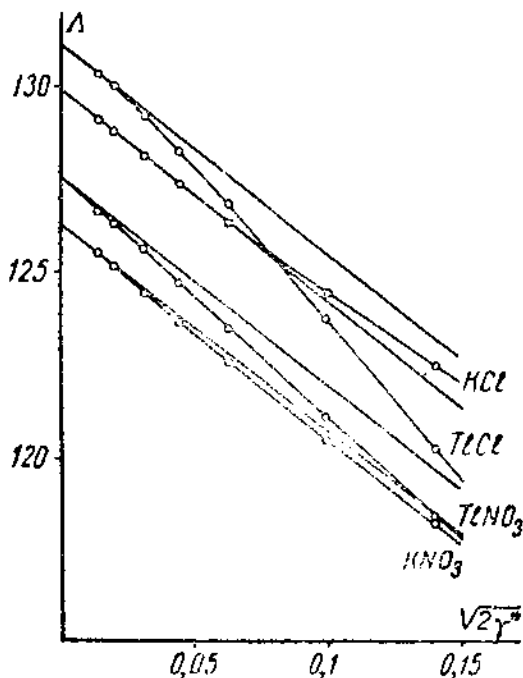


Рис. 42.

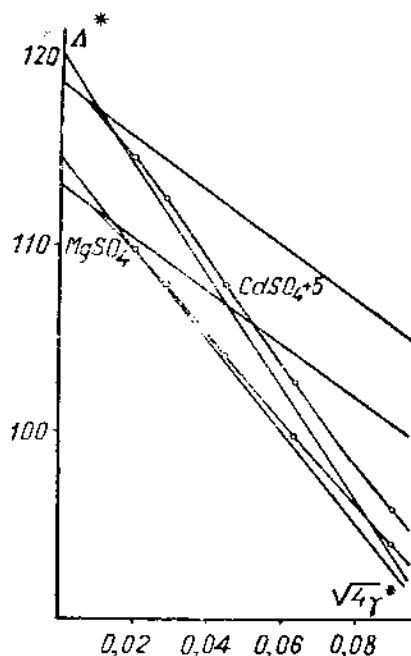


Рис. 43.

Кресты и кружки на рис. 44 отвечают различным сериям измерений.

¹ Н. С. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2417 (1923). Имеются также измерения электропроводности кислот в метиловом и этиловом спиртах. Murray-Rust и Hartley показали [Proc. Roy. Soc. **126**, 84 (1929)], что некоторые 1—1-электровалентные кислоты, например, HCl , являются сильными электролитами в обоих спиртах и почти согласуются с теорией Онзагера. Отступления от этой теории в этиловом спирте больше, чем в метиловом спирте. В то же время, однако, некоторые другие 1—1-электровалентные кислоты, например, HNO_3 и родановая кислота, являются в этиловом спирте слабыми кислотами. Существует очень немного измерений электропроводностей кислот в дифференцированных растворителях. Здесь, повидимому, почти все кислоты являются слабыми электролитами. Единственным исключением является хлорная кислота [C. P. Wright, D. M. Murray-Rust и H. Hartley, Journ. Chem. Soc. **199** (1931)]. Попробнее см. в цитированных на стр. 99 сочинениях, а также в статье Н. Hartley, O. Gatty, W. A. Macfarlane и D. M. Murray-Rust, Electrical Conductivity of Solutions, Annual Reports on the Progress of Chemistry (1931)] (продолжение сноски см. на сл. стр.).

Наложение прямой на точки можно считать удовлетворительным. У иодноватой кислоты уже в сильно разбавленных растворах мы наблюдаем падение диссоциации (см. рис. 45). Форма приведенной здесь кривой для иодноватой кислоты является характерной для большого числа электролитов; мы познакомимся с этим подробно в главе, посвященной концентрированным растворам.¹

Экспериментальные данные для 1—2-электровалентных кислот значительно расходятся с теоретически вычисленными значениями по Дебаю-Онзаггеру. Так, например, следующее из (523) теоретическое значение $\alpha^* = 148,3$ для H_2SO_4 при 18° почти в три раза больше получаемого из опыта. Здесь также, как и у солей, для более строгой проверки теории необходимы измерения в области более разбавленных растворов.

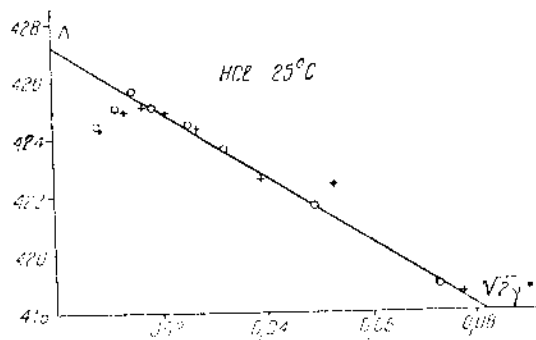


Рис. 44.

В. Зависимость электропроводности от температуры и давления

Теория Онзаггера также хорошо выражает наблюдаемую на опыте зависимость электропроводности 1—1-электровалентных электроли-

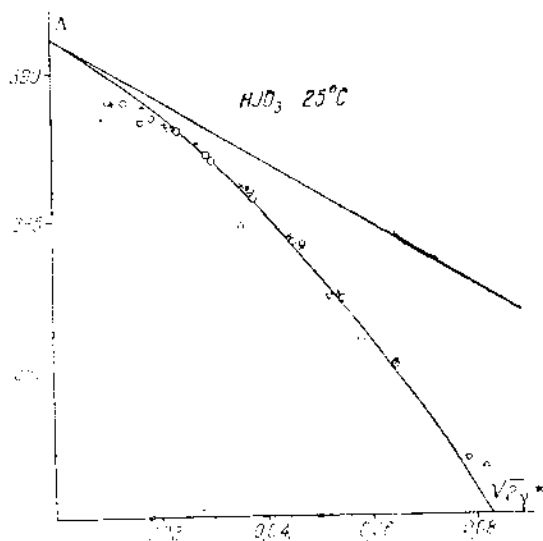


Рис. 45.

Goldschmidt и его соавторы [см. H. Goldschmidt и H. Aarflot, Z. physik. Chem. 117, 312 (1925); 119, 439 (1926); Goldschmidt и F. Aas, там же 112, 423 (1924)] нашли, что слабые в воде кислоты имеют в метиловом и этиловом спиртах значительно более низкую константу диссоциации, чем в воде. H. Hunt и B. T. Briscoe [Journ. Phys. Chem. 33, 190, 1495 (1929)] находят, что при этом электропроводность падает с возрастанием молекулярного веса спирта.
¹ Ср. стр. 355. Подробнее о HIO_3 см. G. H. Jeffery и A. I. Vogel, Chem. Soc. 400 (1932).

тов от температуры. Уравнение Онзагера для водных растворов при 0°С переносывается в виде

$$(525) \quad A^* = A_{\infty}^* - (0,2186 A_{\infty}^* + 29,47) \sqrt{\gamma^*}$$

а при 100°С в виде

$$(526) \quad A^* = A_{\infty}^* - (0,2758 A_{\infty}^* + 201,1) \sqrt{\gamma^*}$$

Так, например, теоретический наклон для KCl при 0° равен 47,3 в то время как при 100° он равняется 313,4. Сделанные Вальденом и Улихом¹ измерения электропроводностей 1—1-электровалентных электролитов хорошо согласуются с данными теории Онзагера в пределах погрешностей опыта.

Что касается изменения эквивалентной электропроводности при более высоких температурах, то она может быть для разбавленных растворов выведена из теории Онзагера путем простого дифференцирования уравнения (521) по температуре. При этом первым членом полученного выражения будет производная эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. Она будет всегда положительной, ибо коэффициент трения всегда совпадает с повышением температуры. Второй член выражения будет, напротив, отрицательным, благодаря чему только что упомянутое повышение электропроводности оказывается в значительной степени компенсированным, в особенности при конечной концентрации электролита в растворе. Компенсация эта происходит вследствие падения диэлектрической постоянной при повышении температуры; это падение оказывается столь значительным, что наблюдается заметное возрастание $A_{\infty}^* - A^*$ с повышением температуры. Сверх того следует еще иметь в виду, что при высоких температурах истинная диссоциация электролита должна заметно падать² вследствие значительного уменьшения диэлектрической постоянной. Указанные здесь влияния могут быть столь значительными, что эквивалентная электропроводность уже не будет более повышаться с ростом температуры, но станет быстро спадать. На рис. 46 приведена температурная зависимость эквивалентной электропроводности NaCl при различных концентрациях.

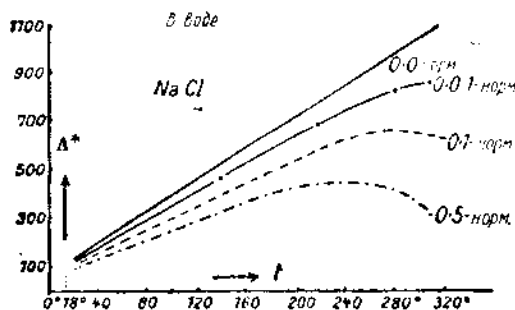


Рис. 46.

Максимум эквивалентной электропроводности лежит при тем более низкой температуре, чем ниже диэлектрическая постоянная раствора и чем выше концентрация электролита в нем. Это вполне понятно с точки зрения электростатической теории (см. (521) и (522)). У водных растворах 1—1-

¹ P. Walden u. H. Ulich, Z. physik. Chem. 106, 49 (1923).

² Ср. стр. 362 и след.

электроvalентных солей диэлектрическая постоянная имеет высокое значение и максимум эквивалентной электропроводности лежит при высоких температурах вблизи критической температуры. У растворов солей с повышенной электроvalентностью максимум эквивалентной электропроводности смещен в сторону низких температур. С точки зрения электростатической теории это объясняется тем, что абсолютное значение $\Lambda_{\infty}^* - \Lambda^*$ в последнем случае выше, чем у 1—1-электроvalентных солей вследствие возрастания кулоновских сил; благодаря этому перекрывание температурного приращения электропроводности Λ_{∞}^* происходит при более низких температурах. Было бы интересно в связи с теорией более точно проследить зависимость электропроводности от температуры и давления.¹ Для этого необходимы прежде всего новые более точные экспериментальные данные зависимости диэлектрической постоянной от температуры и давления. Входящая в выражение для электропроводности (522) вязкость растворителя экспериментально достаточно хорошо исследована в зависимости от температуры и давления.

С. Проверка теории Онзагера на неводных растворах²

Займемся теперь проверкой теории Онзагера на неводных растворах электролитов и разберем попутно некоторые наблюдаемые у этих растворов интересные соотношения. Теория Онзагера дает для a^* в случае метилового спирта (диэлектрическая постоянная при 25° около 30):

$$(527) \quad a^* = 1,15 \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| \Lambda_{\infty}^* + 55,3 (|z_1| + |z_2|)$$

Обратившись к данным электропроводности, полученным Фразером и Гартлеем,³ Онзагер нашел хорошее подтверждение своему предельному закону.

Сравнение этих данных приведено в таблице 29. (См. также рис. 47). Концентрации лежат в пределах $\gamma^* = 0,0001$ и $\gamma^* = 0,002$. Экспериментальные данные относятся к 1—1-электроvalентным электролитам. Согласно получается вполне удовлетворительное, если не считать нитратов, которые в метиловом спирте не вполне диссоциированы в рассмотренной здесь области концентраций (до 0,0001). Для проверки теории было бы очень полезно продолжить исследование электропроводностей растворов нитратов в метиловом спирте в сторону более разбавленных растворов. Активности здесь, вероятно, также отступают от теории, как и электропроводности. Хлориды же, наоборот, сильнее диссоциированы, как это видно из таблицы 29 и рис. 47. Сравнительно недавно Умбак, Муррай-Раст и Гартлей,⁴ а также Коппей

¹ W. A. Zisman за время издания настоящей книги опубликовал работу, посвященную влиянию давления на электропроводность растворов солей в воде в связи с теорией Дебая. Он пользуется, однако, качественной теорией Дебая-Гюккеля [Подробнее см. Phys. Rev. 39, 151 (1932)]. К сожалению, автор не имел уже возможности войти здесь в детальный разбор этой работы.

² См. также ранее цитированные сочинения (см. стр. 99).

³ J. E. Frazer, A. H. Hartley, Proc. Roy. Soc. (London) A 109, 351 (1925).

⁴ A. Umhask, D. M. Murray-Rust и H. Hartley, Proc. Roy. Soc. (London) A. 127, 238 (1930).

и Гартлей¹ исследовали молярные электропроводности роданистых солей и перхлоратов Li, Na, K, Rb, Cs и NH₄ в метиловом спирте. Результаты измерений этих 1—1-электроvalентных солей прекрасно согласуются с теорией Онзагера. Между тем у роданистых солей Ca, Sr, Ba и Mg предельный наклон оказался значительно больше теоретически вычисленного. Следовательно 1—2-электроvalентные соли уже в метиловом спирте проявляют наклонность к ассоциации. Сравнение результатов измерений электропроводности хлоридов, нитратов и роданидов щелочных металлов показывает, что отступления от уравнения Онзагера возрастают с увеличением атомного веса металла. Подвижности катионов растут в том же порядке. Если мы примем, что подвижности ионов обратно пропорциональны размерам их в сольватированном состоянии, то придем к заключению, что наибольшие отступления от теории Онзагера наблюдаются у катионов с малым сечением (это согласуется с представлениями Бьеррума об ассоциации ионов. См. стр. 313).

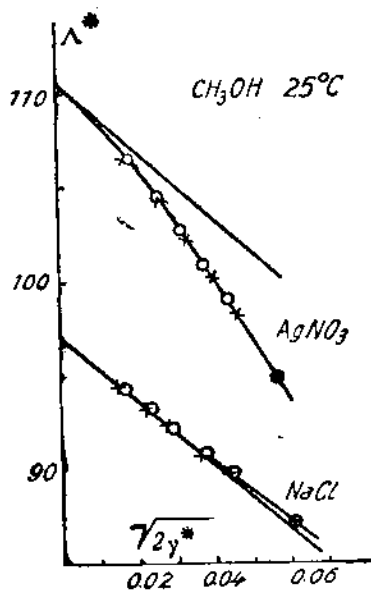


Рис. 47.

ТАБЛИЦА 29

Данные электропроводностей для 1—1-электроvalентных электролитов
Растворитель метиловый спирт; $t = 25^\circ \text{C}$. Диэлектр. пост. = 30

$$\alpha_{\text{теорет.}} = 109 + 0,674 \Lambda_{\infty}^*$$

Электролит	Λ_{∞}^*	$\alpha_{\text{нап.}}$	$\alpha_{\text{теор.}}$	$\alpha_{\text{нап.}} - \alpha_{\text{теор.}}$	Электролит	Λ_{∞}^*	$\alpha_{\text{нап.}}$	$\alpha_{\text{теор.}}$	$\alpha_{\text{нап.}} - \alpha_{\text{теор.}}$
LiCl	90,9	158	170,3	-12,3	LiNO ₃	100,3	177	176,7	0,3
NaCl	97,0	163	174,3	-11,3	NaNO ₃	106,5	204	180,8	23,2
KCl	105,1	185	179,8	5,2	KNO ₃	114,6	244	186,2	57,8
RbCl	108,7	199	182,2	16,8	RbNO ₃	118,2	251	188,7	62,3
CsCl	113,6	200	185,5	14,5	CsNO ₃	123,0	268	191,8	76,2
KF	94,0	167	172,3	-5,3	AgNO ₃	113,0	319	185,1	133,9
KBr	109,4	185	182,7	2,3	NaBr	101,5	170	177,4	-7,4
KJ	114,9	184	186,4	-2,4	NaOCH ₃	98,4	157	175,3	-18,3
NH ₄ Cl	111,0	187	183,7	3,3	NaClO ₄	115,1	198	186,5	+11,5
HCl	193,5	260	239,4	20,6					

¹ E. D. Copley a. H. Hartley, Journ. of the Chem. Soc. 2488 (1930).

Вальден,¹ Улих и Лаун в результате ряда достаточно точных измерений в области больших разбавлений многократно подтвердили теорию Онзагера на неводных растворах. Они применили в качестве растворов тетраэтиламмонийпикрат, изобутиламмонийхлорид, диэтиламмонийхлорид и тетраэтиламмонийхлорид. Эти соли почти полностью диссоциированы

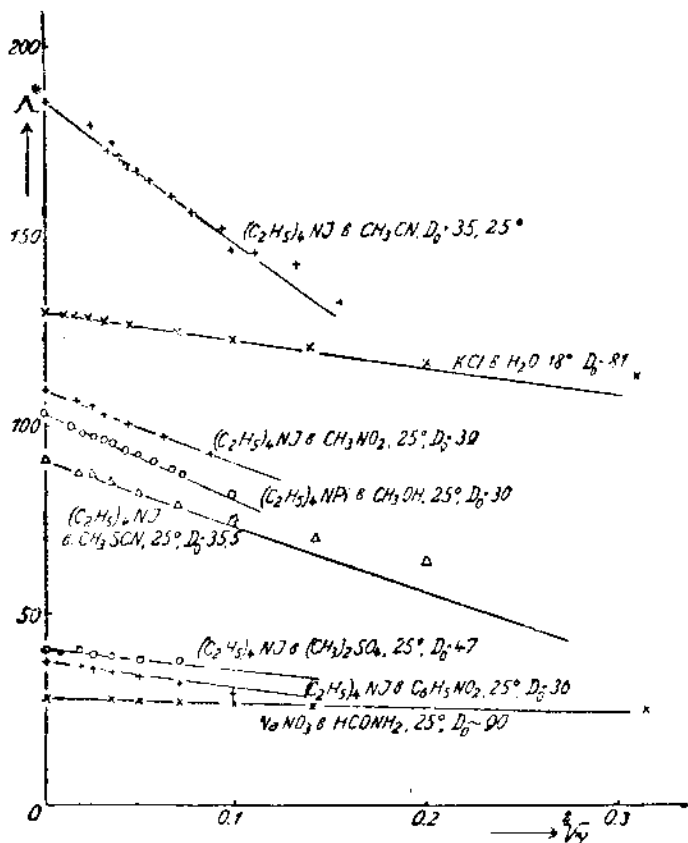


Рис. 48.

вплоть до концентрации 0,001 Н. В огромном числе случаев угол наклона последнего отрезка кривой $\Delta^* = f(\sqrt{c})$ хорошо согласуется с расчетом по Онзагеру. Рис. 48 содержит ряд примеров с различными растворителями. На рисунке нанесены как экспериментально полученные значения Δ^* , так и вычисленные при помощи (522) предельные прямые. При этом использованы только 1—1-электроvalентные соли и растворители с диэлектрической постоянной больше 30. При более низких диэлектрических постоян-

¹ P. Walden, H. Ulich и F. Laun, Z. physik. Chem. 114, 275 (1924).

ных наступают систематические отклонения от теории Онзагера. Это видно, например, из воспроизводимых на рис. 49 измерений, сделанных Вальденом, Улихом и Лауном в этиловом спирте при 25° (диэлектрическая постоянная = 24). Приведенные на рисунке прерывные прямые отвечают расчету по теории Онзагера. Такое же сопоставление сделано на рис. 50, на котором даны результаты измерений электропроводности КВг в жидком аммиаке и КС1 в ацетоне. Для того, чтобы сделать влияние диэлектрической постоянной еще

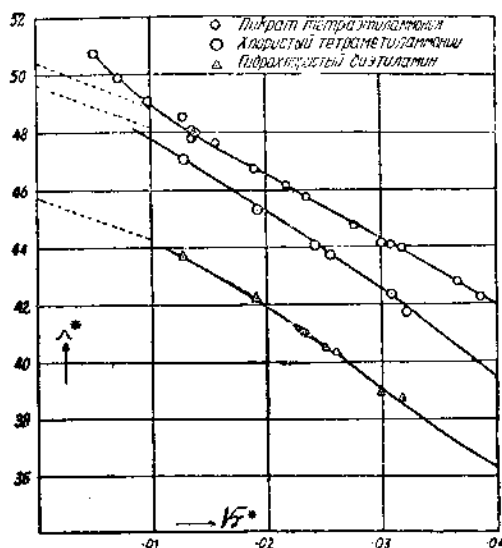


Рис. 49.

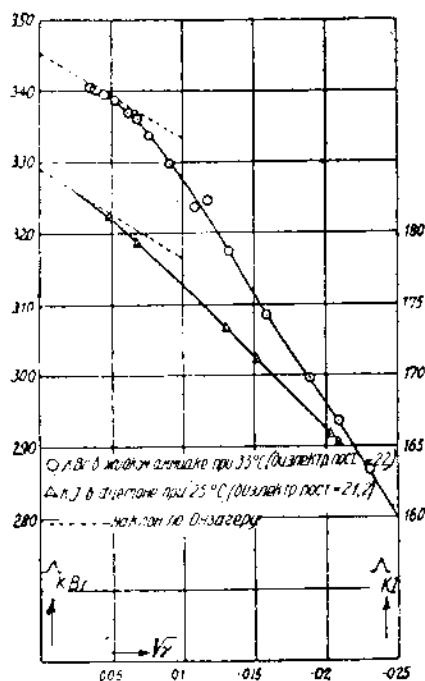


Рис. 50.

более явственным удобно рассматривать величину $\frac{A}{A_\infty}$ для одной и той же соли в различных растворителях. Этой величине, которая Аррениусом приравнивалась степени диссоциации, отвечает по Онзагеру в случае бинарного z -электроvalентного электролита выражение

$$(528) \quad \frac{A^*}{A_\infty} = 1 - \left(\frac{0,818 \times 10^6}{(D_0 T)^2} z^2 + \frac{82,0z}{(D_0 T)^2 A_\infty \eta_0} \right) V \gamma^{\frac{1}{2}}$$

Если выбрать для примера тетраэтиламмонийпикрат, который подчиняется правилу Вальдена $A_\infty \eta_0 = \text{const} = 0,561$ (стр. 105) и остановиться на температуре $T = 298^\circ$, то останутся в качестве переменных только $V \gamma$ и D_0

$$(529) \quad \frac{A^*}{A_\infty} = 1 - \left(\frac{159}{D_0^2} + \frac{0,47}{D_0^{\frac{1}{2}}} \right) V \gamma^{\frac{1}{2}}$$

Вычисляемые отсюда прямые $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_{\infty}^*} = f(\sqrt{\gamma^*})$ для различных растворителей приведены были уже раньше на рис. 10 (стр. 106) вместе с экспериментально полученными значениями для $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_{\infty}^*}$.

На рис. 50 приведены также растворители с диэлектрической константой < 30 , чтобы показать упомянутые отклонения. В качестве примера мы приводим КВг в жидком аммиаке и КСl в ацетоне.

Иодистый тетраэтиламмоний и иодистый калий в нитрометане (диэлектрич. постоянная = 38,8) были исследованы Филипом и Куртманом¹ и соответственно Филипом и Оаклеем.²

Вторая из названных солей, повидимому, не вполне диссоциирована. Несмотря на то, что нитрометан имеет более высокую диэлектрическую постоянную, чем метиловый спирт, ассоциация ионов в нитрометане больше, чем в метиловом спирте. Ацетонитрил (диэлектрич. постоянная = 36) и нитробензол³ (диэлектрич. постоянная = 35) ведут себя также как нитрометан.

Франклин и Краус⁴ исследовали ряд 1—1-электровалентных солей в жидком аммиаке (диэлектрич. постоянная = 22). Оказалось, что все они в этом растворителе являются слабыми электролитами.

Вальден, Улих и Буш⁵ исследовали 1—1-электровалентные соли в ацетоне при 25° (диэлектрич. постоянная = 21,2).

Эти исследователи нашли, правда, что закон корня квадратного соблюдается; однако, наклоны оказались сравнительно с теоретическими более крутыми. Таким образом, соли эти были в этом случае опять слабо диссоциированными.

Недавно Мартин⁶ исследовал иодистые щелочи и другие 1—1-электровалентные соли в бензонитриле (диэлектрич. постоянная = 26). Эти соли оказались также не вполне диссоциированными.

Морган и Ламмерт⁷ изучали электропроводность КJ в ацетофеноле (диэлектрич. постоянная = 18). Повидимому здесь КJ ведет себя также как слабый электролит.

Фривольд⁸ недавно определил электропроводность LiCl, LiBr, LiClO₄ и гуанидининитрат в циклогексаноле (диэлектрич. постоянная ~ 15) и никакого подтверждения теории Онзагера не нашел.

¹ J. C. Philip a. H. R. Courtman, Journ. Chem. Soc. **97**, 1261 (1910).

² J. C. Philip a. H. B. Oakley, Journ. Chem. Soc. **125**, 1189 (1924); см. также C. P. Wright, Murray-Rust a. Hartley, там же 199 (1931).

³ S. P. Walden u. E. J. Birr, Z. physik. Chem. **144**, 269 (1929); **153**, 1 (1931); Murray-Rust, H. J. Hadow a. Hartley, Journ. Chem. Soc. 215 (1931).

⁴ E. C. Franklin a. C. A. Kraus, Amer. Chem. Journ. **23**, 277 (1900); Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 191 (1905).

⁵ P. Walden, H. Ulich u. G. Busch, Z. physik. Chem. **123**, 429 (1926). Эти измерения были продолжены N. L. Ross-Kane (в печати).

⁶ A. R. Martin, Journ. Chem. Soc. 3270 (1928).

⁷ J. L. R. Morgan a. O. M. Lammert, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1126 (1924).

⁸ O. E. Frivold, Journ. of the Franklin Institute **208**, 627 (1929).

Существуют также измерения в растворителях с более низкой диэлектрической постоянной.¹ Ни одна из исследованных солей не ведет себя, как сильный электролит.

ТАБЛИЦА 30

Процентное отступление от теории Онзагера = $\frac{\sigma_{\text{наблюд.}} - \sigma_{\text{вычисл.}}}{\sigma_{\text{вычисл.}}} \times 100$
при 25°

Электролит	Вода ²	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Нитрометан	Ацетонитрат	Ацетон
KCNS	— 1,7	0	37	180	—	122
KJ	— 8,8	— 10	38	73	17	58
LiClO ₄	— 12	— 2	10	430	—	54
Li-пикрат	— 32	—	16	—	410	270
Na-пикрат	—	3	104	—	106	190
LiNO ₃	~ 0	~ 0	21	—	—	—
AgNO ₃	15	70	130	—	84	слабое
NJ (C ₂ H ₅) ₄	—	33	102	22	5,7	98
(C ₂ H ₅) ₄ -пикрат	— 10	17	75	— 1,5	6	34
HCl	~ 0	7	88	слабое	слабое	слабое

Если мы теперь окинем взглядом имеющиеся экспериментальные результаты измерений электропроводности электролитов в неводных растворителях, то увидим, что они носят весьма специфический характер и что диэлектрическая постоянная как фактор, обуславливающий диссоциацию, играет второстепенную роль. Следует, повидимому³ различать две группы растворителей. К первой группе можно отнести растворители аналоги воды, например, спирты. Они оказывают сильное нивелирующее влияние. 1—1-электровалентные соли проявляют в этих растворителях уже большую склонность к ассоциации, чем в воде. Диэлектрическая постоянная растворителя при этом непосредственно определяет явления электропроводности. Ко второй группе следует отнести растворители, имеющие дифференцирующий характер. К последним относятся, например, нитробензол, нитрометан и ацетон. В этих растворителях 1—1-электровалентные соли являются большею частью слабыми электролитами.⁴ Соотношения носят

¹ P. Walden u. G. Busch, Z. physik. Chem. 140, 89 (1929); Walden u. H. Gloy, там же 144, 395 (1930). Они употребляли тетрагидрат (диэлектр. пост. = 8), симм. дихлорэтилен (диэлектр. пост. ~ 7) и этилендихлорид (диэлектр. пост. ~ 10).

² Эти значения относятся к 18°.

³ H. Ulich u. Bitt, цит. соч., стр. 27 настоящей монографии.

⁴ Относительно кислот см. стр. 241, особенно примеч. 1. Здесь будет интересно отметить, что H-ион, обладающий в воде и в спиртах значительно повышенной подвижностью, показывает в дифференцированных растворителях обычную для других ионов подвижность. Это говорит в пользу теории Гюккеля [Z. Elektrochem. 34, 546 (1928)], который предложил для объяснения повышенной подвижности H-ионов

здесь часто весьма сложный характер. Теория Дебая оказывается неприменимой к такому сложному комплексу явлений и она бессильна дать полную картину соотношений в таких электролитических растворах. Вероятнее всего, что химическая природа растворителя, а также привлечение новейшей квантовой механики сил, действующих между частицами в растворе смогут дать некоторое объяснение этим специфическим влияниям.

Различное влияние растворителей показывает приводимая здесь таблица 30. Она воспроизводит процентное отступление $100 \frac{a_{\text{набд.}}^* - a_{\text{вычисл.}}^*}{a_{\text{вычисл.}}^*}$ от теории Онзагера.¹

§ 43. Следствия, вытекающие из теории дисперсии электропроводности и диэлектрической постоянной сильных электролитов

А. Общий способ подсчета дисперсионного явления электропроводности

Еще более разнообразный характер имеет теоретически предсказанная недавно² дисперсия сильных электролитов.

Выше мы видели, что в ионной атмосфере около стационарно движущегося иона создается асимметрия в распределении зарядов, в результате чего появляется тормозящая сила релаксации, обуславливающая снижение электропроводности с повышением концентрации. Если в момент времени $t = 0$ выключить внешнее поле, то спустя 10^{-13} секунды ион приходит в состояние покоя, тем самым он практически не смещается с места, которое он занимал при $t = 0$. Можно подсчитать, что асимметрическое распределение плотности зарядов в ионном облаке исчезает по закону аналогично полученному нами (§ 39) для времени релаксации θ всего ионного облака.³ Приблизительно спустя четырехкратное время релаксации после выключения внешнего поля асимметрия ионного облака исчезает и устанавливается шаровая симметрия в распределении плотности зарядов

цепочечный механизм передачи протона от одной молекулы воды к другой. Вследствие отсутствия у нитрометана гидроксильной группы перемещение протона становится менее вероятным; поэтому водородный ион имеет в этом случае нормальную подвижность и ведет себя, как сольватированный катион. Из теории Гюккеля следует, что перемещение протонов в направлении внешнего поля при частотах порядка $3 \cdot 10^{-10}$ сек.⁻¹ должно наблюдаться значительно реже, чем при низких частотах. Перемещения протонов во всех направлениях при этом почти равновероятны и остается, таким образом, лишь обычная подвижность ионов. Между тем Н. Zahn [(Z. Phys. 58, 470 (1929)] никакого уменьшения подвижности водородных ионов в воде не нашел при частотах порядка 3×10^{-10} сек.⁻¹ См. также P. Walden, Z. Physik. Chem.; Bodenstein, Festband, стр. 19 и след. (1931).

¹ Числа в таблице 30 бывают часто неточными благодаря тому, что экстраполяция кривой электропроводности на бесконечное разбавление является недостаточно точной.

² P. Debye и H. Falkenhagen, цит. соч. стр. 181, примеч. 1.

³ Автор доказал это в одной неопубликованной работе.

у ионного облака, которая, понятно, никакой тормозящей силы не причиняет. Как появление, так и исчезновение асимметрии у ионной атмосферы требует известного времени, порядок величины которого определяется величиной Θ . Теперь нетрудно понять причину дисперсии электропроводности раствора электролита. Положим, что на ионы раствора действует внешнее переменное электрическое поле с частотой ω . Тогда, независимо от броуновского колебания, ион будет еще дополнительно колебаться вдоль действующего поля. Если частота переменного поля ω будет мала сравнительно с величиной $\frac{1}{\Theta}$, то асимметрия в распределении зарядов ионного облака

будет в каждый данный момент соответствовать скорости иона. Это означает, что сила релаксации при малых частотах переменного поля будет та же, что и при постоянном поле. Возьмем другой крайний случай, когда частота переменного поля ω чрезвычайно велика сравнительно с $\frac{1}{\Theta}$. Теперь образование асимметрического распределения ионов в облаке не будет уже поспевать за изменениями, происходящими в скорости движения иона и вследствие этого исчезнет сила релаксации; электропроводность возрастает благодаря повышению частоты поля. Согласно (510) мы можем молярную электропроводность A_m выразить в виде функции частоты внешнего поля

$$(530) \quad A_m = A_\infty - A_{I\omega} - A_{II}$$

при чем

$$(531) \quad A_{I\omega} = A_{I0} \bar{\chi}(\omega\Theta, q)$$

и

$$(532) \quad A_{II} = \frac{29}{(D_0 T)^{\frac{1}{2}} r_0} \left(\sum v_i z_i^2 \right)^{\frac{3}{2}} V \bar{\gamma}.$$

При этом согласно (517)

$$(533) \quad A_{I0} = \frac{0,985 \times 10^5}{(D_0 T)^{\frac{3}{2}}} - \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| A_\infty \sqrt{\sum v_i z_i^2 V \bar{\gamma}}$$

и, следовательно, в согласии с (507)

$$(534) \quad \bar{\chi}(\omega\Theta, q) = \frac{1 + \sqrt{q}}{\sqrt{q} \left[\left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2 \Theta^2 \right]} \left[\left(1 - \frac{1}{q}\right) \left(\bar{R} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) + \omega \Theta \bar{Q} \right]$$

где $\bar{R}$ и $\bar{Q}$ определяются формулами (508).

Величина трения ϱ_i , эквивалентная ионная проводимость при бесконечном разбавлении l_i и электровалентность z_i иона связаны между собой соотношением ¹

$$\varrho_i = \frac{15,4 \cdot 10^{-8}}{l_i} |z_i|$$

при этом ²

$$\Lambda_{\infty}^* = \sum l_i$$

Пользуясь этими соотношениями и полагая в растворе электролита только два сорта ионов, мы сможем переписать формулу (466) для Θ в виде

$$(535) \quad \Theta = \frac{|z_1 z_2|}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2} \frac{15,34 \times 10^{-8}}{kTq\kappa^2}$$

а формулу (468) для q в виде

$$(536) \quad q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{l_1 + l_2}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2}$$

При этом согласно (233) имеем

$$(537) \quad \kappa^2 = 12,66 \times 10^{18} \frac{\gamma (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)}{D_0 T}$$

¹ Как известно, эквивалентная электропроводность данного иона равна

$$l_i = \frac{1000\lambda}{\gamma_i z_i}$$

где λ — удельная электропроводность, а γ_i — молярная концентрация ионов сорта i . Отсюда следует

$$l_i = \frac{\frac{1000 \cdot n_i l_i v_i}{E}}{\frac{1000 n_i}{N} \cdot z_i} = \frac{\varepsilon^* z_i N}{\varrho_i}$$

Выражая далее эквивалентную ионную проводимость в практических единицах $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ и подставляя соответственно

$$(l_i) \text{ CGSE ед.} = (l_i) \text{ практ. ед.} \times 9 \cdot 10^{11}$$

а также значения для ε и N , получаем:

$$l_i = \frac{4,77 \cdot 10^{-20} \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{z_i}{\varrho_i} = \frac{15,34 \cdot 10^{-8} \cdot z_i}{\varrho_i}$$

Прим. к перев.

² Имея в случае электролита, состоящего из двух сортов, равенство $v_1 z_1 = v_2 z_2$, получаем

$$\Lambda_{\infty}^* = \frac{\Lambda_{\infty}}{\nu_1 z_1} = \frac{\nu_1 z_1 l_1 + \nu_2 z_2 l_2}{\nu_1 z_1} = l_1 + l_2$$

Прим. к перев.

Подставляя в формулу (535) выражения (536) и (537) для q и κ^2 и приняв во внимание равенство $\nu_1 z_1 \gamma = \nu_2 z_2 \gamma = \gamma^*$, мы существенно упростим¹ выражение для времени релаксации и получим формулу

$$(535') \quad \theta = \frac{8,85 \times 10^{-11}}{\gamma^* A_{\infty}^*} D_0$$

ТАБЛИЦА 31

Интерполяционная

Значения $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$ при различных $\omega\theta$ и q

$\omega\theta$	$q = 0,5$	$q = 0,45$	$q = 0,40$	$q = 0,35$	$q = 0,30$
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,2	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997
0,5	0,980	0,981	0,981	0,981	0,981
0,75	0,956	0,957	0,962	0,965	0,968
1	0,930	0,934	0,938	0,942	0,946
1,25	0,904	0,909	0,913	0,918	0,922
1,5	0,876	0,882	0,888	0,894	0,900
2	0,826	0,833	0,841	0,848	0,856
2,5	0,783	0,791	0,799	0,808	0,817
3	0,745	0,753	0,763	0,773	0,785
4	0,682	0,691	0,701	0,713	0,727
6	0,593	0,603	0,614	0,628	0,643
8	0,531	0,540	0,553	0,565	0,582
10	0,486	0,496	0,507	0,520	0,537
15	0,409	0,417	0,428	0,442	0,458
20	0,360	0,368	0,378	0,390	0,406
25	0,326	0,334	0,344	0,354	0,369
30	0,299	0,307	0,317	0,327	0,342
35	0,279	0,286	0,295	0,305	0,318
40	0,261	0,267	0,277	0,287	0,299
45	0,247	0,254	0,263	0,272	0,288
50	0,235	0,242	0,250	0,259	0,271
75	0,193	0,199	0,206	0,214	0,223
100	0,168	0,173	0,179	0,186	0,195
150	0,138	0,142	0,147	0,153	0,160
200	0,1195	0,1232	0,1278	0,1328	0,1394
300	0,0983	0,1011	0,1046	0,1088	0,1145
500	0,0759	0,0783	0,0812	0,0844	0,0898
700	0,0643	0,0663	0,0688	0,07165	0,0751
1000	0,058	0,0555	0,0576	0,0599	0,0629
5000	0,0241	0,0249	0,0258	0,0269	0,0282
10000	0,01706	0,01755	0,01824	0,0190	0,0199

¹ На это впервые указал Schiele ср. M. Wien, Ann. d. Physik (5), 11, 432, (1931).

Зависимость электропроводности от частоты внешнего поля обуславливается функцией $\bar{\chi}$, которая, как это видно из формулы (534), зависит от $\omega\theta$ и q . В случае равенства частоты $\omega = 0$, $A_{I\omega}$ переходит в A_{I0} и $\bar{\chi}$ становится равной единице. Поэтому чтобы ознакомиться с явлением дисперсии электропроводности достаточно остановить свое внимание на отношении $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$.

Это отношение мы и положим в основу нашего последующего анализа явления дисперсии. Здесь мы укажем простой прием, с помощью которого можно быстро произвести расчет явления дисперсии для любого данного электролита. Расчет по существу сводится к определению значения $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$

при данной длине волны вибрирующего внешнего поля. Отношение $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$ зависит согласно (531) только от q и θ . Предполагается, что известны: электролит, растворитель, температура и концентрация. Тем самым известны электровалентности z_i и ионные эквивалентные электропроводности или, как их еще называют, подвижности l_i . Отсюда непосредственно определяем при помощи формул (536) и (535') значения величин q и θ .

Зная теперь q и θ , а также частоту поля ω , вычисляем по формуле (534) $\chi(\omega, \theta, q) = \frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$. Вычисляя этим путем значения последнего отношения для различных $\omega\theta$ и q , составляем интерполяционную таблицу. Имея в виду, что длина волны¹

$$l = \frac{18,85 \cdot 10^8}{\omega} \quad (l \text{ в метрах})$$

мы получаем $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$, как функцию длины волны l для любого частного случая простого раствора электролита.

Понижение молярной электропроводности под влиянием силы релаксации при стационарном случае A_{I0} и электрофоретическое понижение молярной электропроводности A_{II} легко вычисляются по формулам (533) и (532). Некоторые примеры подобных расчетов даны в таблицах 35 и 36.

Таким образом, мы знаем теперь все, что требуется для ознакомления с явлением дисперсии.

Приводимая на стр. 253 интерполяционная таблица 31 содержит данные расчетов, точность которых больше одного процента. Эта точность вполне достаточна для любого случая.

1

$$l = 10^{-2} cT = 3 \cdot 10^8 \frac{2\pi}{\omega} \text{ м}$$

где c = скорость света в см/сек.⁻¹, T = период колебания внешнего поля.

Прим. к перев.

В. Приложения теории дисперсии электропроводности

а) Подвижности, значения величины q , толщины и времени релаксации ионного облака для рассматриваемых ниже примерных случаев

В приводимых здесь таблицах 32 и 33 приведены нижеследующие данные. Прежде всего экспериментально определенные подвижности ионов сорта i при бесконечном разбавлении. Затем вычисленные для различных электролитов по формуле (227) величины $\frac{1}{\kappa} \cdot 10^8 \sqrt{\gamma}$, определенные по (537) $\frac{\kappa^2}{\gamma} \cdot 10^{-16}$, величины q и, наконец, рассчитанные по (535') произведения $\Theta \gamma \cdot 10^{10}$. Отсюда без труда можно получить для раствора данного электролита какой-либо концентрации γ значение толщины ионного облака $\frac{1}{\kappa}$ в см или время релаксации Θ в секундах. При этом предполагается, конечно, что концентрация γ достаточно мала. Так как Θ согласно (535') зависит от эквивалентной концентрации γ^* , D_0 и A_{∞}^* , т. е.

$$\Theta = \Theta(\gamma^*, D_0, A_{\infty}^*)$$

и

$$q = q(z_1, z_2, l_1, l_2)$$

то легко исследовать влияние перечисленных только что факторов на явление дисперсии. Диэлектрическая постоянная влияет на подвижности, которые, входя в выражения для Θ и q , в свою очередь влияют на последние. В последующем мы для примера приведем влияние концентрации, температуры, диэлектрической постоянной и электровалентности на отношение $\frac{A_{1\omega}}{A_{10}}$.

Эквивалентные ионные проводимости (подвижности) l_i , толщины ионного облака $\frac{1}{\kappa}$, времена релаксации Θ и значения q для рассматриваемых примеров даны в таблицах 32 и 33.

б) Влияние концентрации, температуры и диэлектрической постоянной на явление дисперсии электропроводности

Возьмем для примера водный раствор KCl. При температуре 18° диэлектрическая постоянная $D_0 = 81,3$. Остановимся на концентрациях

$$\gamma = 0,01, \quad \gamma = 0,001, \quad \gamma = 0,0001$$

Из таблицы 33 получаем соответствующие им времена релаксации:

$$\Theta = 0,553 \cdot 10^{-8} \text{ сек.}; \quad \Theta = 0,553 \cdot 10^{-7} \text{ сек.}$$

ТАБЛИЦА 32

Ион	18° С	25° С
H ⁺	315	351
Cl ⁻	65,4	75,4
K ⁺	61,6	74,4
Li ⁺	33,4	40
Na ⁺	43,5	51,3
NO ₃ ⁻	61,8	71,2
Mg ²⁺	45,5	53
Cd ²⁺	47,5	—
Cu ²⁺	46	55
Ca ²⁺	51,5	59
SO ₄ ²⁻	68,5	81
La ³⁺	50	72,7
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	—	95,5

и

$$\theta = 0,553 \cdot 10^{-6} \text{ сек.}$$

Из той же таблицы следуют соответственно значения для κ^2 :

$$\kappa^2 = 0,107 \cdot 10^{-14}; \quad \kappa^2 = 0,107 \cdot 10^{-13}$$

и

$$\kappa^2 = 0,107 \cdot 10^{-12}$$

ТАБЛИЦА 33

Электролит	$\frac{1}{\kappa} 10^8 \sqrt{\gamma}$	$\frac{\kappa^2}{\gamma} \times 10^{-16}$	q	$\theta \gamma \times 10^{10}$
HCl	3,06	0,107	0,5	0,190
KCl	3,06	0,107	0,5	0,553
LiCl	3,06	0,107	0,5	0,727
MgCl ₂	1,77	0,321	0,421	0,323
H ₂ SO ₄	1,77	0,321	0,366	0,0942
CdSO ₄	1,53	0,428	0,5	0,310
MgSO ₄	1,53	0,428	0,5	0,315
CuSO ₄	1,53	0,428	0,5	0,311
LaCl ₃	1,25	0,642	0,352	0,207
La(NO ₃) ₃	1,25	0,642	0,356	0,217
K ₄ Fe(CN) ₆	0,96	1,08	0,344	0,103
Ca ₂ Fe(CN) ₆	0,88	1,29	0,482	0,113

18° C

25° C

Так как мы имеем дело с бинарным электролитом, то $q = 0,5$. Мы можем теперь с помощью интерполяционной таблицы 31 вычислить величину $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$ для данной частоты ω , как функцию от $\omega\theta$ или от длины волны l , (в метрах). Рис. 51 служит иллюстрацией влияния концентрации на дисперсионный эффект. На ординате отложены значения $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$ и на абсциссе длины волн в метрах, при чем абсцисса имеет логарифмическую шкалу. Из рис. 51 мы видим, например, что

$$\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}} = 0,5$$

наблюдается в случае длин волн $l = 1,16 \text{ м}$ или $11,6 \text{ м}$, или 116 м соответственно при концентрациях

$$\gamma = 0,01; \quad \gamma = 0,001; \quad \gamma = 0,0001$$

Если мы, таким образом, уменьшим концентрацию в U раз, то при этом тому же значению дисперсионного эффекта $\frac{A_{I\omega}}{A_{I0}}$ будет отвечать длина волны $l' = lU$. Причина этой закономерности заключается просто в соот-

ветствующем увеличении времени релаксации θ согласно (535') при уменьшении концентрации. Мы также легко убеждаемся, что для каждой данной длины волны существует определенная концентрация, при которой наблюдается наибольшее увеличение молярной электропроводности. Этот максимум был теоретически предсказан и позже также экспериментально подтвержден¹.

Влияние повышения температуры на дисперсию электропроводности проявляется в виде смещения значений $\frac{A_{I\infty}}{A_{I0}}$ в сторону коротких

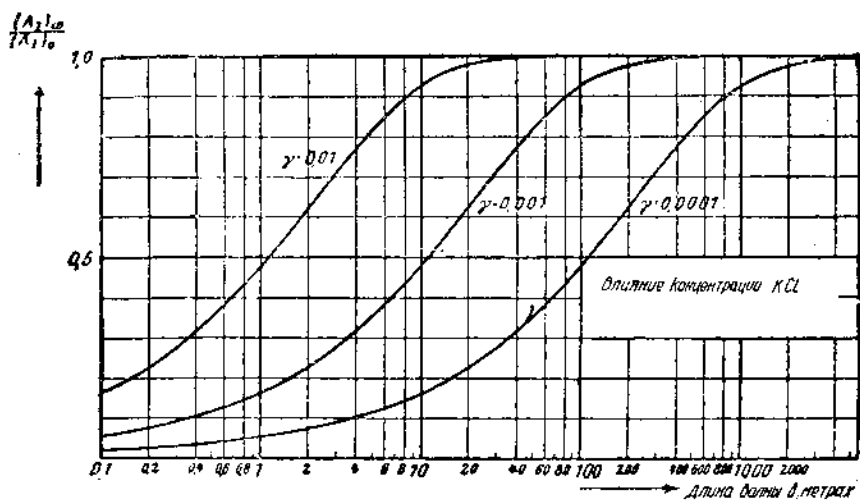


Рис. 51.

длин волн. Объясняется это тем, что время релаксации (535') с повышением температуры падает² вследствие роста эквивалентной электропроводности и падения диэлектрической постоянной. Понятно, что само падение диэлектрической постоянной влечет за собой также смещение дисперсионной кривой в сторону коротких длин волн.³

с) *Влияние электровалентности на характер зависимости электропроводности от частоты*

До сих пор мы пользовались для примеров бинарными электролитами. Теперь для иллюстрации влияния ионных зарядов на дисперсию электропроводности мы выберем более сложные электролиты. У несимметричных электролитов $q \neq 0,5$ согласно (536). Остановимся далее на концентрации $\gamma = 0,0001$. Растворителем пусть будет опять вода. Переменная электро-

¹ См. стр. 270 и след.

² Подробнее см. Н. Falkenhagen и J. W. Williams, Z. physik. Chem. 137, 412, (1928).

³ Подробнее см. Р. Debye и Н. Falkenhagen, цит. соч.

валентность будет теперь обуславливать различие величин q и Θ у разных растворов электролитов. На рис. 52 даны значения $\frac{A_{1\infty}}{A_{10}}$, как функция длины волны l (в метрах) для электролитов KCl , $CdSO_4$, $LaCl_3$ и $K_4Fe(CN)_6$. Кривая для $MgSO_4$ совпадает с таковой для $CdSO_4$. Чтобы сделать рис. 52 более наглядным мы опустили кривые для $MgCl_2$ и $Ca_2Fe(CN)_6$. Дисперсионная кривая для $MgCl_2$ лежит немного левее кривой для $MgSO_4$. Кривая $Ca_2Fe(CN)_6$ поместилась бы между кривыми $K_4Fe(CN)_6$ и $LaCl_3$. По-

ТАБЛИЦА 34¹

Значение $\frac{A_{1\infty}}{A_{10}}$ при различных длинах волн l ($\gamma = 0,0001$)

В метрах	KCl	MgSO ₄	MgCl ₂	LaCl ₃	Ca ₂ Fe (CN) ₆	K ₄ Fe (CN) ₆
1	0,055	0,070	0,070	0,08	0,116	0,133
2	0,073	0,098	0,102	0,12	0,167	0,190
5	0,115	0,154	0,162	0,19	0,260	0,295
10	0,163	0,216	0,225	0,28	0,373	0,400
20	0,230	0,300	0,309	0,39	0,478	0,530
50	0,355	0,455	0,465	0,58	0,676	0,730
100	0,480	0,600	0,610	0,72	0,815	0,860
200	0,630	0,750	0,758	0,85	0,925	0,950
500	0,820	0,910	0,915	0,96	0,983	0,986
1000	0,925	0,970	0,970	0,98	0,997	0,997
2000	0,978	0,994	0,994	1,	1,	1,
5000	1,	1,	1,	1,	1,	1,
10000	1,	1,	1,	1,	1,	1,

Значения A_{10} и A_{11} известны из формул (532) и (533). Мы приводим в следующей таблице 35 значения $A_{1\infty}$ и A_{10} для различных типов электролитов. Эти значения согласуются с первоначально вычисленными Онзагером, если только ввести употребляемую им эквивалентную электропроводность и произвести соответствующий перерасчет. Если в выражения таблицы 35 подставить данные в таблице 36 значения электропроводностей при бесконечном разбавлении Λ , то мы получим при выбранной нами $\gamma = 0,0001$ приводимые в той же таблице 36 значения для A_{11} и A_{10} . При этом добавлены еще значения для $CuSO_4$ и H_2SO_4 , которые были также экспериментально исследованы.²

¹ Приведенные в таблице 34 значения верны с точностью приблизительно до 2%.

² Ср. стр. 267 и след.

Размеры дисперсионного эффекта легче всего уяснить себе, если рассмотреть процентное отступление молярной электропроводности A_ω от значения ее при бесконечном разбавлении A_∞ , измеренной при постоянном токе.¹ Остановимся на электролите CdSO_4 при температуре 18°C и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при 25°C . Пусть по прежнему молярная концентрация равна $\gamma = 0,0001$.

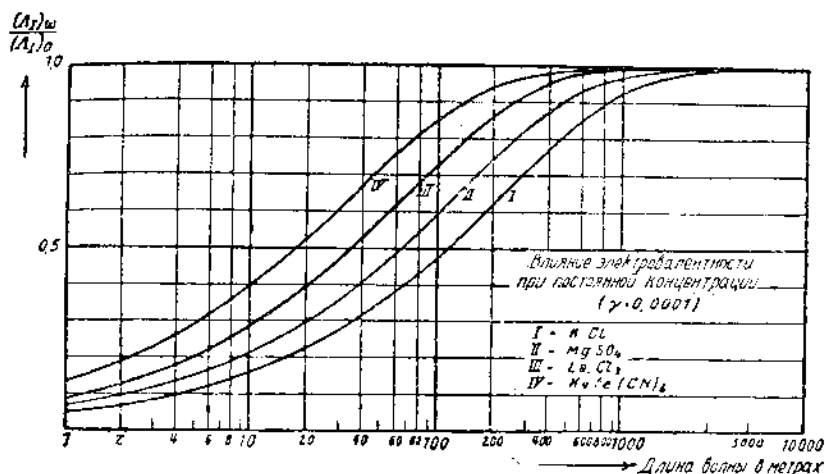


Рис. 52.

ТАБЛИЦА 35

Значения A_{10} и A_{11} ² у различных типов электролитов

Вид электролита	A_{11}	A_{10}	$t^\circ \text{C}$
1—1	$50,5 \sqrt{\gamma}$	$0,224 A_\infty \sqrt{\gamma}$	18
1—2	$262,4 \sqrt{\gamma}$	$0,677 A_\infty \sqrt{\gamma}$	18
2—2	$404,0 \sqrt{\gamma}$	$1,79 A_\infty \sqrt{\gamma}$	18
1—3	$743,0 \sqrt{\gamma}$	$1,52 A_\infty \sqrt{\gamma}$	18
1—4	$1890,0 \sqrt{\gamma}$	$2,12 A_\infty \sqrt{\gamma}$	25
2—4	$2485,0 \sqrt{\gamma}$	$6,32 A_\infty \sqrt{\gamma}$	25

¹ Предполагается, конечно, экстраполяция. Прим. к перев.

² Данные таблицы 35 совпадают с данными, вычисленными раньше Онзагером, если их пересчитать, применяя величины электропроводности, которыми пользуется Онзагер (ср. стр. 236).

Приведенная на рис. 53 кривая I относится к $K_4Fe(CN)_6$, а кривая II к $CdSO_4$. Молярная электропроводность $CdSO_4$ при бесконечном разбавлении равна 228 согласно таблице 14. Далее

$$\Lambda_{I0} = 4,09 \text{ (в процентах относительно } \Lambda_{\infty} 1,8\%)$$

$$\Lambda_{II0} = 4,04 \text{ (в процентах относительно } \Lambda_{\infty} 1,8\%)$$

Общее изменение электропроводности равно 3,6%, из них 1,8% обусловлены тормозящей силой релаксации. $\Lambda_{I\omega} = \Lambda_{I0}\chi$ зависит таким образом от времени релаксации и снижается с уменьшением длины волны. Снижение

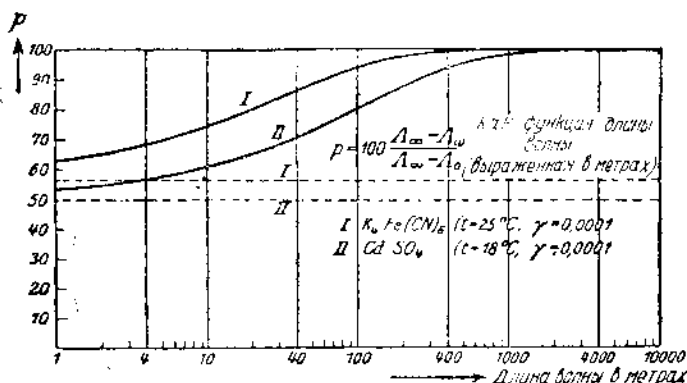


Рис. 53.

на 50% значения $\Lambda_{I\omega}$, т. е. нарастание молярной электропроводности на 0,9% будет наблюдаться при длине волны $l \sim 60$ метров, при которой $\frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}} = 0,5$ (ср. рис. 52).

В случае $K_4Fe(CN)_6$ молярная электропроводность при бесконечном разбавлении при $t = 25^\circ C$ равна 680. Далее

$$\Lambda_{I0} = 13,7 \text{ (в процентах относительно } \Lambda_{\infty} 2\%)$$

$$\Lambda_{II0} = 18,9 \text{ (в процентах относительно } \Lambda_{\infty} 2,8\%)$$

¹ Приведенные на рис. 53 кривые величин $\frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_{\omega}}{\Lambda_{\infty} - \Lambda_0}$, где $\Lambda_0 = \Lambda_{\infty} - \Lambda_{II0}$, отвечают по существу процентному снижению отрицательной части молекулярной электропроводности. Эта отрицательная часть, как известно, обусловлена тормозящими силами релаксации катафореза. При этом снижение происходит исключительно за счет исчезновения Λ_{I0} . Λ_{II0} сохраняется, и процентной доле его участия в отрицательной части электропроводности отвечают нанесенные на рис. 53 горизонтальные пунктирные прямые, численно отвечающие отношению $\frac{100\Lambda_{II0}}{\Lambda_{I0} + \Lambda_{II0}}$.

Прим. к перев.

Таким образом общее изменение молярной электропроводности в процентах относительно A_{∞} равно 4,8% при длине волны $l = 16,3$ метра $\frac{A_{I\infty}}{A_{10}}$ снижается на половину (ср. рис. 52) и сопровождается увеличением молярной электропроводности на 1%. При этом дисперсионный эффект проявляется еще только на половину. При более низких концентрациях этот эффект при соответствующих длинах волн становится в процентном отношении еще более значительным. В этом нетрудно убедиться путем расчета.¹

ТАБЛИЦА 36
Значения A_{II} и A_{10} у различных электролитах
для $\gamma = 0,0001$

Электролит	A_{∞}	A_{II}	A_{10}	$t^{\circ}C$
KCl	180	0,505	0,29	18°
HCl	380	0,505	0,85	18°
LiCl	98	0,505	0,22	18°
MgCl ₂	222	2,62	1,5	18°
H ₂ SO ₄	767	2,62	5,2	18°
MgSO ₄	229	4,04	4,1	18°
CuSO ₄	229	4,04	4,1	18°
LaCl ₃	345	7,43	5,25	18°
K ₄ Fe(CN) ₆	680	18,9	14,4	25°
Ca ₂ Fe(CN) ₆	620	24,9	39,2	25°

С. Общие формулы зависимости диэлектрической постоянной от частоты и интерполяционная таблица для подсчета дисперсионного эффекта для различных простейших растворов сильных электролитов

Приведенную выше формулу (513) для повышения диэлектрической постоянной $D_{\omega} - D_0$ мы приведем² к следующему виду:

$$(538) \quad D_{\omega} - D_0 = \frac{1,97 \times 10^6 z_1 z_2 V r_1 z_1^2 + r_2 z_2^2 \sqrt{Vq}}{T V \bar{D}_0 T \omega \theta \left[\left(1 - \frac{1}{q} \right)^2 + \omega^2 \theta^2 \right]} \times \\ \times \left[\bar{Q} \left(1 - \frac{1}{q} \right) - \omega \theta \left(\bar{R} - \frac{1}{Vq} \right) \right] V \bar{\gamma}$$

¹ См. напр. P. Debye и H. Falkenhagen. Physik. Z. 29, 423 (1928).

² Путем подстановки в числителе (513) выражения для θ (535').

ТАБЛИЦА
ИнтерполяцияЗначение $\frac{D_{\omega} - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$

$\omega\theta$	$q = 1,0$	$q = 0,75$	$q = 0,5$
0	1	1	1
0,1	0,992	0,996	0,999
0,2	0,988	0,988	0,989
0,35	0,986	0,974	0,974
0,5	0,981	0,965	0,940
0,75	0,863	0,870	0,879
1,0	0,789	0,799	0,813
1,25	0,718	0,731	0,748
1,5	0,662	0,668	0,689
2	0,544	0,561	0,585
2,5	0,459	0,477	0,502
3	0,393	0,411	0,437
4	0,309	0,317	0,342
6	0,196	0,209	0,231
8	0,1411	0,1 24	0,1703
10	0,1050	0,1175	0,1326
15	0,0651	0,0 16	0,0822
20	0,0418	0,0496	0,0576
25	0,0334	0,0371	0,0434
30	0,0261	0,0292	0,0343
35	0,0212	0,0237	0,0280
40	0,01764	0,01979	0,0235
45	0,0150	0,01686	0,0201
50	0,01296	0,01459	0,01741
75	0,00735	0,00832	0,01001
100	0,00489	0,00555	0,00672
150	0,00273	0,00342	0,00380
200	0,001895	0,00206	0,00252
300	0,000999	0,001148	0,001411
500	0,000475	0,000545	0,000674
700	0,000289	0,000333	0,000413
1000	0,0001710	0,0001971	0,000245
5000	0,0000157	0,00001814	0,0000227
10000	0,00000558	0,00000646	0,00000108

В частном случае постоянного внешнего поля $\omega = 0$ — повышение диэлектрической постоянной становится равным

$$(539) \quad D_{\omega=0} - D_0 = \frac{1,97 \times 10^8 |z_1 z_2| \sqrt{v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2}}{T \sqrt{D_0} T^2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)^2} \cdot \sqrt{q} \sqrt{\gamma}$$

Вводя эквивалентную концентрацию γ^* , получаем

$$(539') \quad D_{\omega=0} - D_0 = \frac{1,97 \times 10^8 |z_1 z_2| \sqrt{z_1^2 + z_2^2}}{T \sqrt{D_0} T^2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)^2} \cdot \sqrt{q \gamma^*}$$

ЦА 37

ционная

при различных $\omega\theta$ и q

$q = 0,45$	$q = 0,40$	$q = 0,35$	$q = 0,30$
1	1	1	1
0,999	0,999	0,999	0,999
0,989	0,989	0,9895	0,990
0,974	0,974	0,975	0,975
0,941	0,943	0,944	0,946
0,882	0,885	0,887	0,890
0,816	0,820	0,824	0,830
0,752	0,757	0,763	0,768
0,694	0,700	0,706	0,713
0,591	0,598	0,605	0,615
0,510	0,517	0,525	0,535
0,444	0,452	0,460	0,471
0,349	0,356	0,365	0,375
0,237	0,244	0,251	0,261
0,1753	0,1811	0,1877	0,1957
0,1369	0,1419	0,1477	0,1546
0,0853	0,0889	0,0931	0,0983
0,0600	0,0627	0,0660	0,0700
0,0453	0,0475	0,0501	0,0533
0,0358	0,0376	0,0398	0,0425
0,0293	0,0316	0,0327	0,0350
0,0246	0,0259	0,0275	0,0295
0,0210	0,0222	0,0236	0,0253
0,01826	0,0193	0,0205	0,0220
0,01053	0,01114	0,01190	0,01284
0,00707	0,00750	0,00803	0,00869
0,00401	0,00426	0,00457	0,00497
0,00287	0,00284	0,00302	0,00332
0,001493	0,001592	0,001714	0,001870
0,000713	0,000762	0,000822	0,000899
0,000437	0,000467	0,000505	0,000553
0,000259	0,000278	0,000300	0,000329
0,0000241	0,0000258	0,0000260	0,0000308
0,00000859	0,00000922	0,00000999	0,0000110

ибо

$$\nu_1 | z_1 | \gamma = \nu_2 | z_2 | \gamma = \gamma^*$$

Формулу (539) непосредственно легко применить для стационарного случая к любому простому раствору электролита.¹ Для ознакомления же с дисперсионным эффектом диэлектрической постоянной необходимо составить для отношения $\frac{D_\omega - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$ интерполяционную таблицу значений при разных $\omega\theta$ и q . Такая таблица приводится здесь нами (см. таблицу 37).

¹ Подробнее см. дальше в D .

Она позволяет с помощью формулы (539) рассмотреть зависимость диэлектрической постоянной от частоты для любого простого раствора электролита.¹ Рассмотрим теперь некоторые частные примеры.

Д. Приложение теории дисперсии диэлектрической постоянной

Для проверки теории дисперсии диэлектрической постоянной использованы были упомянутые ранее² значения эквивалентных ионных проводимостей и диэлектрических постоянных чистых растворителей. Специальной детальной проверки дисперсии диэлектрической постоянной не было до сих пор произведено.³

а) Диэлектрическая постоянная раствора сильного электролита в стационарном случае

Для стационарного случая раствора электролитов KCl , $MgCl_2$, $LaCl_3$, $MgSO_4$, при $18^\circ C$ мы получаем согласно (539) следующие зависимости повышения диэлектрической постоянной раствора от концентрации:

$$D_{\omega=0} - D_0 = 3,79 \sqrt{\gamma} \text{ (для } KCl \text{)}$$

$$D_{\omega=0} - D_0 = 10,9 \sqrt{\gamma} \text{ (для } MgCl_2 \text{)}$$

$$D_{\omega=0} - D_0 = 13,8 \sqrt{\gamma} \text{ (для } LaCl_3 \text{)}$$

$$D_{\omega=0} - D_0 = 30,3 \sqrt{\gamma} \text{ (для } MgSO_4 \text{)}$$

Эти линейные зависимости повышения диэлектрической постоянной раствора от квадратного корня из концентрации электролита нанесены на рисунке 54.

Мы приводим здесь еще пример исследованной температурной зависимости $D_{\omega=0} - D_0$ раствора KCl при концентрации $\gamma = 0,000$. На рис. 55 приведены результаты этих измерений, показывающих наличие упомянутой разности с повышением температуры. При расчетах были использованы данные измерений подвижностей и диэлектрических постоянных, воспроизведенных в нижеследующей таблице 38. В ней приведены также еще времена релаксации ионного облака θ и квадрат обратного значения толщины облака.

¹ Напоминаем еще раз, что под простым раствором электролита имеется в виду раствор, содержащий один только электролит.

Прим. к перел.

² См. стр. 255 и 256, а также цитированные на стр. 224 работы Дебая — Фалькенгагена и Фалькенгагена-Вильямса.

³ Ср. стр. 278. и след.

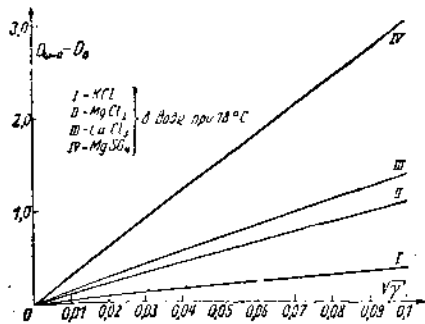


Рис. 54.

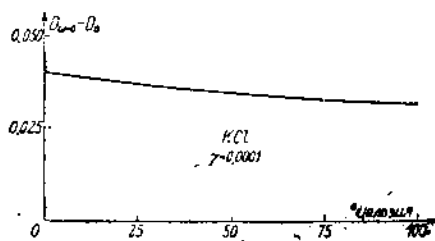


Рис. 55.

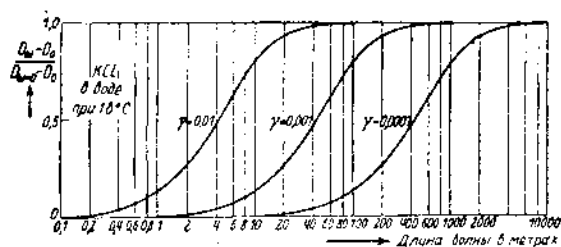


Рис. 56.

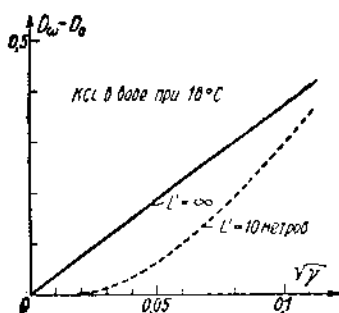


Рис. 57.

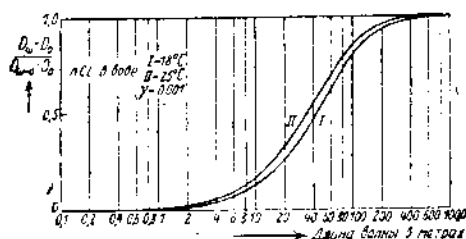


Рис. 58.

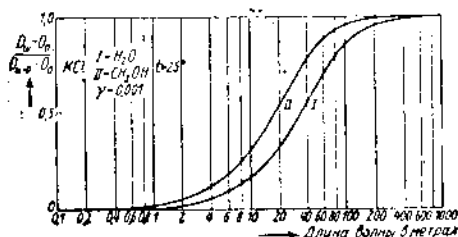


Рис. 59.

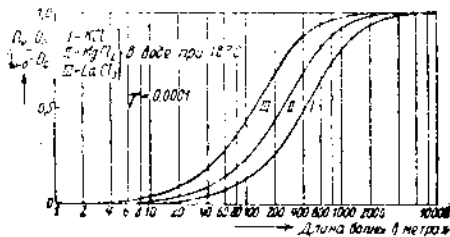


Рис. 60.

ТАБЛИЦА 38

Значения основных величин, характеризующих раствор электролита в стационарном состоянии, при различных температурах

$t^{\circ} \text{C}$	0°	18°	25°	50°	75°	100°
$D_0 (\text{H}_2\text{O})$	88,2	81,3	78,8	69,9	62,2	55,3
l_K	40,6	64,4	74,8	115	159	198
l_{Cl}	41,3	65,5	76,3	116	160	208
$\Theta \times 10^{10} \times \gamma$	0,952	0,554	0,461	0,268	0,172	0,120
$\kappa^2 \times 10^{-14} \times \gamma^{-1}$	10,51	10,77	10,78	11,21	11,70	12,27

б) Зависимость дисперсии диэлектрической постоянной от концентрации, температуры, электровалентности и растворителя

Примером влияния концентрации на дисперсию диэлектрической постоянной могут служить приводимые на рис. 56 кривые зависимости величины

$\frac{D_{\omega} - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$ от длины волны l для водного раствора KCl при 18°C

для трех концентраций $\gamma = 0,01; 0,001; 0,0001$. Смещение дисперсионных кривых в сторону более коротких длин волн при повышении концентрации объясняется падением по (535') времени релаксации ионного облака Θ с повышением концентраций.¹

На рис. 57 приведена концентрация зависимости величины $D_{\omega} - D_0$ водного раствора KCl сначала для стационарного случая $l' = \infty$, а затем для переменного поля с длиной волны $l' = 10$ метров. Мы видим, что с увеличением длины волны кривая $D_{\omega} - D_0$ стремится сблизиться с осью абсцисс. Далее на рис. 58, 59 и 60 показано влияние температуры, диэлектрической постоянной и электровалентности на дисперсию диэлектрической постоянной. При этом диэлектрическая постоянная метилового спирта при 25° принята равной $D_0 = 30$. Последней отвечает время релаксации

$\Theta = \frac{0,245 \times 10^{-10}}{\gamma}$ и обратная величина квадрата толщины ионного облака

$\kappa^2 = \frac{28,3 \cdot 10^{-14}}{\gamma}$. Эквивалентные ионные проводимости взяты при этом из работы Гартлея и Райкеса.²

¹ $\frac{D_{\omega} - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$ является функцией q и $\omega\Theta$. Понятно, что мы будем иметь то же значение

$\frac{D_{\omega} - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$ при уменьшенном Θ и прочих равных условиях только при соответственно повышенном значении частоты ω и, следовательно, пониженной длине волны Прим. к перев.

² Hartoog, Raikes, Trans. Faraday Soc. стр. 393 (1927).

§ 44. Экспериментальное подтверждение приращения электропроводности при высоких частотах и зависимость диэлектрической постоянной от частоты преимущественно для водных растворов сильных электролитов

М. Вин¹ первый нашел задолго до разработки теории указание на существование зависимости электропроводности от частоты. В § 22 мы уже упоминали об этом кратко (стр. 110 и след.). Сам Вин не знал тогда еще о существовании связи между этим явлением и теорией Дебая. Вопрос разъяснился, как мы уже видели, благодаря работам Дебая и Фалькенгагена.

Первым, разработавшим в известной степени точный метод определения электропроводностей при достаточно высоких частотах, был Закк.² Ему удалось затем определить порядок величины повышения электропроводности в согласии с вытекавшими из теории предсказаниями. Следует указать, что большинство старых методов, применявшихся для измерения сопротивлений при низких частотах, оказались не пригодными для случая высоких частот. Для определения малых, предсказанных теорией, эффектов электропроводности даже известный метод моста Нернста оказался недостаточно точным. Трудность заключается в том, что с повышением частоты становится все более затруднительным сохранять симметрию в схеме моста и получать резкий минимум. Мы опишем теперь новые количественные экспериментальные методы, которые были за последнее время разработаны Закком, Цаном, Дейбнером, М. Вином и Мальшем, а также их сотрудниками.

А. Метод для измерения электропроводности растворов электролитов при высоких частотах, разработанный Закком и его сотрудниками

Разработанный Закком и его сотрудниками Миттельштедом и Бренделем³ метод для измерения высокочастотной электропроводности электролитических растворов целесообразно назвать методом отклонения. Он заключается в следующем. Если мы имеем колебательный контур, состоящий из самоиндукции и емкости с параллельно включенным сопротивлением, то при наличии резонанса в контуре сила тока будет зависеть от величины упомянутого сопротивления. При этом предполагается, что индуцированное в контуре напряжение поддерживается неизменным. Если далее $\frac{1}{\omega^2 C^2 W} \ll 1$, где ω является частотой колебаний в контуре, C — величиной емкости и W — сопротивлением, то всякому изменению сопротивления W , выраженному в процентах, будет отвечать такое же процентное изменение тока

¹ M. Wien, Ann. d. Phys. 83, 840 (1927) (сравни стр. 109).

² H. Sack, Physik. Z. 29, 627 (1928).

³ B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack, Physik. Z. 30, 576 (1929).

в контуре.¹ Таким образом, имеется возможность на основании силы резонансного тока делать заключения о величине исследуемого нами сопротивления. Первоначальная установка Зака была впоследствии улучшена им совместно с его сотрудниками Миттельштедтом и Бренделем. Она позволяет производить относительные измерения высокочастотной проводимости до 1,5% в области от 10 до 30 метров длины волны в контуре. Схема сконструированного ими прибора приведена на рис. 61. Вибратором служит передатчик Гольборна (длина волны от 6 до 60 м; интенсивность поддерживается постоянной в пределах до 1%, с радиолампами R. V. 218.

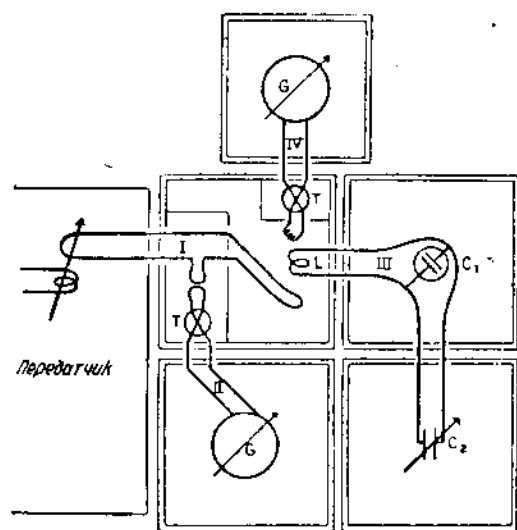


Рис. 61.

При помощи переменного напряжения энергия передается ненастроенному промежуточному контуру (I), при чем принимаемый последним ток измеряется с помощью аperiодически затухающего контролирующего контура (II). Промежуточный контур (I) связан с измеряемым резонансным контуром (III). Последний состоит из самоиндукции, переменного конденсатора и параллельно с последним приключенного сосуда для измерения электропроводности электролитов. Контролирующий контур (II) состоит из проволочной петли, термоэлектродвижущего креста и зеркального гальванометра. Величина тока в резонаторе определяется путем измерения резонансного отклонения в аperiодическом контуре (IV), содержащем термоэлектродвижущий крест (самый чувствительный Сименс и Гальске 8 милливольт при 10 миллиампер), и зеркального гальванометра (чувствительность 10^{-8} ампера). При более низких электропроводностях последний может быть еще шунтирован. Для того, чтобы энергия промежуточного контура (I) по возможности не действовала на измеряющий контур (IV),

¹ Реальная часть оператора сопротивления системы емкости C и параллельно с ней включенного сопротивления исследуемого раствора W равна

$$\frac{W}{1 + \omega^2 C^2 W^2}.$$

* При условии же $\frac{1}{\omega^2 C^2 W^2} \ll 1$ действительная часть оператора сопротивления будет просто равна $\frac{1}{\omega^2 C^2 W}$ и, следовательно, при неизменных ω и C сила тока в контуре будет пропорциональна сопротивлению W . Прим. к перев.

обе сопрягающие катушки были помещены под углом 90° . Энергия промежуточного контура (I) постоянно контролировалась и поддерживалась постоянной при помощи переменной связи. Отдельные части установки защищены друг от друга, как это видно из рисунка 61, при помощи ящиков с двойными медными стенками. Тем самым взаимные влияния и воздействия извне были исключены. Резонансные отклонения измерялись с точностью до $1/2^{0/100}$. Все растворы помещались в термостате при определенной температуре, затем быстро переливались в сосуд для измерения и подвергались исследованию. Так как температура в комнате мало отличалась от температуры термостата, то температура раствора оставалась и в сосуде для измерения длительное время постоянной. Употреблявшаяся вода была дистиллирована в кварце и имела электропроводность $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Для контроля полученных результатов производилось частое изменение связи между контурами, при чем никаких изменений измеряемых значений не наблюдалось. Собственные колебания резонансного контура (II) определяются не только размерами величин L , C_1 и C_2 (см. рис. 61), но обуславливаются также соединениями, т. е. замещаемыми кажущимися сопротивлениями. Поэтому следует L , C_1 и C_2 каждую в отдельности сохранять по возможности постоянными. Далее оказывается, что при употреблении двух измерительных электролитических сосудов для сравнения наблюдаются огромные трудности, в особенности при больших частотах.

При таких высоких частотах диэлектрические потери в стекле весьма велики и они меняются с изменением расстояния между электродами в сосуде и при изменении частоты колебания в контуре. Поэтому употреблялся всего лишь один сосуд для измерения с прочно припаянными пластинками. Форма сосуда ясна из рис. 62. Пришлифованный капилляр служит для получения определенной степени заполнения сосуда. При измерении сосуд наполняется последовательно несколькими растворами KCl, незначительно различающимися между собой своими концентрациями. Определение производилось каждый раз путем измерения резонансного отклонения. Диэлектрическая постоянная раствора, а, следовательно, и емкость остаются при таких незначительных изменениях концентраций постоянными в пределах погрешностей измерения; не меняется емкость сосуда и при замене раствора в сосуде соответствующим раствором, например, MgSO_4 . Одновременно производится измерение электропроводности при помощи моста Уитстона при 1000 герц с точностью $\pm 2^{0/100}$. Таким образом мы получаем для раствора KCl градуировку резонансного отклонения, как функцию электропроводности при низких частотах. На рис. 63 приведена такая кривая. На абсциссе отложены отсчеты на мостике Уитстона, а на ординате отклонения гальванометра. Затем наполняют измерительный сосуд другим раствором, например, MgSO_4 , концентрацию которого подбирают такой, чтобы электропроводность раствора была около измеренной электропроводности раствора KCl.

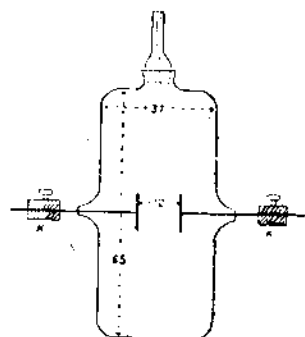


Рис. 62.

Затем измеряют резонансное отклонение и электропроводность при низкой частоте. Точка, отвечающая этим измерениям, изображена на рисунке в виде кружка $\odot$. Как видим, точка не лежит на кривой, отвечающей раствору KCl. Это значит, что раствор KCl, имеющий при низкой частоте такую же электропроводность, как и измеренный раствор $MgSO_4$, обладает отличной

электропроводностью при высокой частоте. Отсюда нетрудно определить относительное изменение электропроводности при высокой частоте ΔA при переходе от KCl к $MgSO_4$. Процентное изменение узнается непосредственно из рисунка 63 путем определения электропроводности при низкой частоте того раствора KCl, который имеет то же высокочастотное отклонение, что и интересующий нас раствор $MgSO_4$.^{*} На рис. 63 нанесена, кроме того, точка $\odot$, отвечающая аналогичному измерению раствора NaCl. Эта точка легла на градуировочную кривую и, следовательно, $\Delta A = 0$. Высокочастотная электропроводность раствора NaCl не отличается от таковой у раствора KCl. Это хорошо согласуется с теорией. Далее на рис. 64 приведены результаты измерений для $MgSO_4$ при 25°С

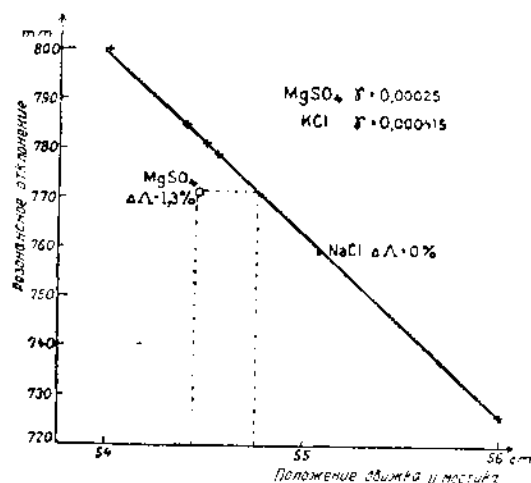


Рис. 63.

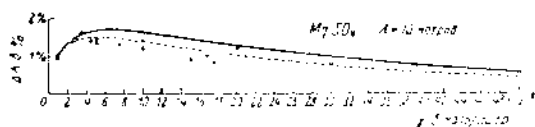


Рис. 64.

и 20°С. На абсциссе отложены концентрации γ в молях на литр раствора и на ординате процентные отступления электропроводности относительно

^{*} Не следует забывать, что резонансное отклонение пропорционально сопротивлению W (см. прим. на стр. 268). Из рис. 63 вытекает, что при данном резонансном отклонении должно соблюдаться соотношение

$$(1 + \Delta_{MgSO_4}) A_{MgSO_4} = 1 + \Delta_{KCl} A_{KCl}$$

и, следовательно,

$$\Delta A\% = \frac{(1 - \Delta_{MgSO_4}) - (1 - \Delta_{KCl})}{(1 - \Delta_{KCl})} 100 = - \frac{A_{KCl} - A_{MgSO_4}}{A_{MgSO_4}} 100,$$

где $\Delta A\%$ — процентное изменение электропроводности данной высокой частоты при переходе от раствора KCl к раствору $MgSO_4$ с той же низкочастотной электропроводностью, $100 A_{KCl}$ и $100 A_{MgSO_4}$ — процентное увеличение электропроводности растворов KCl и $MgSO_4$ при переходе от низкой частоты к определенной высокой частоте, наконец A_{KCl} и A_{MgSO_4} — эквивалентные электропроводности при низкой частоте растворов KCl и $MgSO_4$, обладающих одинаковыми высокочастотными электропроводностями при данной определенной частоте. Прим. к перев.

раствора KCl, т. е. $\Delta\lambda$ в процентах. Данные измерений при 25° отмечены знаком +, и отвечающая этой температуре теоретическая кривая нанесена прерывно. При переходе к 20° рассматриваемый эффект должен согласно теории несколько повыситься. Сплошная кривая отвечает теоретически вычисленному ходу $\Delta\lambda\%$ при 18° С.

В последнее время Закк и Брендель¹ подтвердили теорию на растворах солей CuSO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и кислот HCl и H_2SO_4 . Повышение дисперсионного эффекта при более низких длинах волн (16 м) также является хорошим подтверждением теории. Гертнер исследовал недавно дисперсию электропроводности волных растворов MgCrO_4 , CaCrO_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$, $\text{OH}_2\text{C}_6(\text{NO}_2)_3$. Он нашел хорошее согласие между полученными экспериментальными данными и теоретическими формулами.

В связи с рассматриваемым нами вопросом представляют большой интерес слабые электролиты.² К сожалению природы слабых электролитов, напр., HgCl_2 , в настоящее время еще не вполне выяснена. Прежде всего требуется еще усовершенствовать экспериментальный метод, прежде чем можно будет делать какие-либо заключения об их строении.

Гертнер³ проверял недавно теорию Дебая-Фалькенберга на неводных растворах. Он нашел, что 0,072-молярный раствор MgSO_4 в метиловом спирте повышает свою электропроводность сравнительно с раствором KCl на 5,5% (длина волны равнялась 15,5 м). Сравнение с теорией было невозможно, так как последняя применима лишь в области более разбавленных растворов. Интересно, что у $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в кальбаумовском глицерине наблюдается пятикратное повышение высокочастотной электропроводности относительно раствора KCl. Весьма вероятно, что несмотря на свои размеры, этот эффект всецело может быть объяснен межмолекулярными взаимодействиями. Это свидетельствовало бы об огромном значении электрических сил в растворе.

Гертнер указывает далее, что наблюдаемая у глицерина при высоких частотах аномальная адсорбция перекрывает нормальную адсорбцию ионной электропроводности.⁴ Диполи глицерина требуют по Дебаю известного времени для ориентации в электрическом поле. Это время релаксации диполей является причиной того, что при длинах волн, употребляемых при исследовании дисперсионного эффекта наблюдается фазовое смещение поляризации относительно внешнего напряжения. Такое фазовое смещение означает адсорбцию энергии. Гертнер делает при этом справедливое замечание, что в области аномальной адсорбции меняется вероятно сила трения Стокса. Последние тесно связаны с сольватацией растворителя, которая, меняясь в области аномальной адсорбции при высоких частотах, должна повысить измеряемую величину электропроводности.

¹ H. Sack и B. Brendel, Physik. Z. 31, 345 (1930), B. Brendel, там же 32, 327 (1931).

² Можно заранее сказать, что слабые электролиты не дадут эффекта, отвечающего диссоциационному эффекту напряжения (см. стр. 283). Дисперсия у них должна быть связана исключит. лишь с ионной атмосферой.

³ H. Görtner, Physik. Z. 32, 919 (1931).

⁴ Сравни также замечания в связи с методом I. Malsch'a, стр. 280.

В. Метод измерения электропроводности² Цана и его сотрудников¹

Цан и его сотрудники определяют электропроводность из данных величины потери от вихревых токов, появляющихся у раствора электролита в высокочастотном магнитном переменном поле. Эти потери возрастают с увеличением электропроводности раствора. Электролиты, вызывающие одни и те же потери, имеют при данной частоте одинаковые электропроводности. При этом предполагается, что отсутствуют влияния, обусловливаемые различиями в диэлектрических постоянных. Опыт производят следующим образом. Возбуждают настроенную систему посредством незатухающего

вibrатора и определяют затухание системы, вызванное внесением растворов электролитов в область наибольшего силового магнитного потока. Для получения значительного эффекта употреблялись по возможности высокие частоты. Однако это требование ограничивалось трудностями, сопряженными с получением достаточно постоянных длин волн и интенсивностей при высоких частотах. Высокочастотные колебания возбуждались в коротко замкнутом вибраторе Баркгаузена. Возбудитель порождал волны, длины которых лежат между 103 и 106 см (в зависимости от употребляемых ламп).

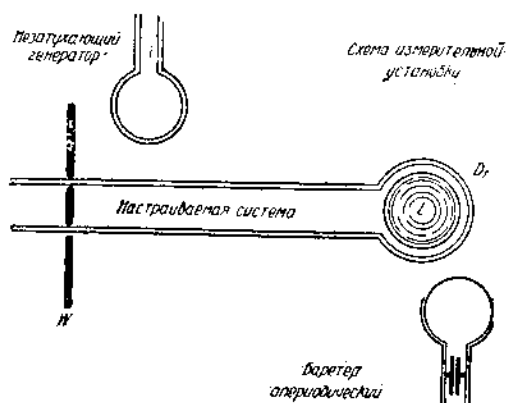


Рис. 65.

Лампы (модель Шотт N) должны были предварительно быть до двух часов под током, чтобы приобрести достаточную степень постоянства частоты и амплитуды. Непостоянство интенсивности оказалось несравненно более опасным, чем небольшие колебания в частоте. Постоянство мощности достигалось при помощи аккумуляторных батарей большой мощности. На рис. 65 дана схема установки. Контур вибратора индуцировал свои колебания в параллельной системе проводов, которая замыкалась с одной стороны медной дугой, а с другой стороны закрывалась мостом в виде перемещающейся вдоль проводов медной стенки. Стенка W стояла неподвижно и установка на резонанс производилась путем перемещения системы проводов при помощи направляющих салазок и приспособления для точной установки. Исследуемый раствор L помещался в части проволочного контура D. Измерительным сосудом служили тонкостенные стеклянные склянки, которые закреплялись при помощи замазки на эбонитовой пластинке, ориентированной в определенном положении посредством регулирующих винтов. Боковые

¹ H. Zahn, Z. f. Phys. 51, 350 (1928); H. Rieckhoff u. H. Zahn, Z. f. Phys. 53, 619 (1929); H. Rieckhoff, Diss. Kiel 1929; Ann. d. Phys. (5) 2, 577 (1929).

ответвления у сосуда служили для наполнения и опорожнения. Среднее ответвление имело метку для наполнения, которая позволяла производить исследование всегда при одном и том же количестве жидкости. Было обнаружено, что небольшие различия в количестве жидкости вызвали значительные разницы амплитуд. Далее для получения воспроизводимых результатов требовалось, чтобы измерительный сосуд помещался всегда в одном и том же месте переменного поля. Для этой цели эбонитовая пластинка помещалась на специальной подставке, вдоль которой она могла определенным образом перемещаться. Для измерения амплитуды колебания служила бареттерная установка следующего вида: в боковых ветвях мостика Уитстона в трубке под высоким вакуумом помещалась петля из волластоновой нити около 4μ в поперечнике. Колебания в системе параллельных проводов индуцировали в этой петле мостика ток, который накладывался на отрегулированный на максимальную чувствительность ток нагрузки равный приблизительно 2 миллиамперам. В результате наложения тока в мостике появлялся ток, который подводился к термонитяному зеркальному гальванометру. Этот прибор имеет то преимущество, что он обладает высокой чувствительностью, и в широких пределах нагрузки отклонения его строго пропорциональны эффективному току. Измерения производились в подвальном помещении, в котором температура сохранилась в достаточной степени постоянной, чтобы исключить внешние температурные воздействия, обуславливающие неустойчивость нулевой точки гальванометра. Опыт показал, что в случае хорошо проводящих жидкостей наиболее пригодным оказался малый сосуд, между тем как для плохо проводящих жидкостей более удобным является большой измерительный сосуд и большое индукционное кольцо. Далее оказалось, что амплитуда резонанса мало меняется, если измерительный сосуд сначала промерялся пустой, а затем наполненный дистиллированной водой. Тем самым малые изменения диэлектрической постоянной не оказывали подавно никакого заметного влияния на резонансную амплитуду. Этот метод дает такую точность, какую метод Закка давал только при относительных измерениях высокочастотной электропроводности. В качестве сравнительного раствора употреблялся по прежнему раствор KCl. Производство измерений такое же, как и при методе Закка. Приготавлиют несколько растворов хлористого калия, электропроводность которых при низких частотах λ_0 лежит в области, лежащей отчасти выше электропроводности исследуемого раствора $MgSO_4$. Наблюдаемые после настройки системы на резонанс отклонения гальванометра наносятся на диаграмму, как функция от λ_0 . При этом обнаруживается, что наблюдаемая для $MgSO_4$ точка не ложится на кривую для KCl, которая с большой степенью приближения получается в виде прямой.

Раствор KCl, вызывающий одинаковое затухание и потому имеющий при данной частоте одинаковую проводимость с раствором $MgSO_4$, показывает более высокую удельную электропроводность λ_0 . Если принять, что раствору с низкочастотной удельной электропроводностью $\lambda_{0,KCl}$ отвечает теоретически вычисленная высокочастотная удельная электропроводность λ_∞ , то разность $\lambda_\infty - \lambda_{0,MgSO_4}$ будет отвечать приращению низкочастотной

электропроводности рассматриваемого раствора MgSO_4 в результате повышения частоты. Данные процентного увеличения электропроводности, измеренные относительно раствора KCl , были увеличены на теоретическое значение соответствующего повышения электропроводности одинакового проводящего раствора KCl . Примененные при этом поправки, подсчитанные по теоретическим формулам, воспроизводятся здесь в таблице 39.

ТАБЛИЦА 39¹

γ	$100 \frac{A_m - A_0}{A_0}$	γ	$100 \frac{A_m - A_0}{A_0}$
10^{-4}	0,22%	5×10^{-3}	1,15%
2×10^{-4}	0,34%	1×10^{-2}	1,25%
5×10^{-4}	0,47%	2×10^{-2}	1,31%
1×10^{-3}	0,59%	5×10^{-2}	1,06%
2×10^{-2}	0,79%	1×10^{-1}	0,66%

Исследовано было около двадцати электролитов² различных электро-валентностей. Измеренные относительно KCl эффекты оказались в общем в

хорошем, частично в прекрасном согласии с теорией дисперсионного эффекта Дебая и Фалькенгагена. Значительные отступления наблюдаются у растворов ионов с повышенными электровалентностями. Это и следовало ожидать, ибо в этих растворах теория Онзагера дает уже отклонения для стационарного случая.³

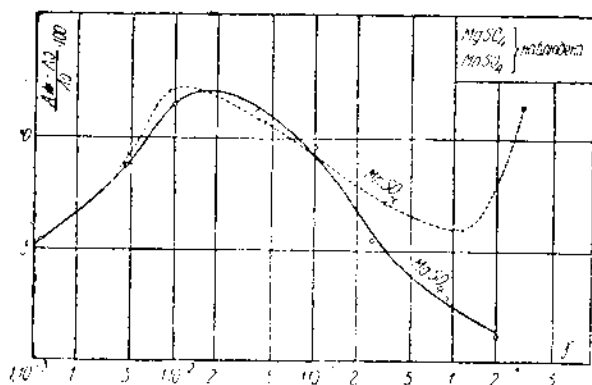


Рис. 66.

¹ A_0 обозначает $A_m = 0$.

² Из 1—2-электровалентных электролитов были исследованы: H_2SO_4 , Na_2SO_4 , BaCl_2 , CuBr_2 ; из числа 2—2-электровалентных были выбраны: MgSO_4 , MnSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 и NiSO_4 . Из более высокоэлектровалентных были измерены: LaCl_3 , AlCl_3 , $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ba}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

³ Сравн. стр. 239 и след.

Мы воспроизводим кривые процентного возрастания проводимости, полученные для раство-

ров MgSO_4 и MnSO_4 при длине волны, равной приблизительно 1 м (рис. 66). Из рисунка видно, что принадлежащие раствору MgSO_4 точки прекрасно легли на теоретическую сплошную кривую. Раствор же MnSO_4 показал в области очень концентрированных растворов новое возрастание электропроводности. MnSO_4 относится к группе электролитов, показывающих отчетливый максимум удельной электропроводности в зависимости от концентрации. Тем не менее теория не может считаться правильной при столь больших концентрациях.

Было исследовано также температурное влияние. Здесь также подтвердились в основном теоретические предсказания.

С. Метод измерения высокочастотной электропроводности Дейбнера¹

Изложенные нами выше методы измерения сопротивлений электролитов при высоких частотах пользуются амплитудой возбужденного резонансом без затухания колебательного контура.

Эта амплитуда является в основном величиной пропорциональной сопротивлению электролита. Закк в своем методе вводит электролит в конденсатор, а Цан вводит электролит в роли тушителя вихревых токов в самоиндукцию колебательного контура. Последний метод предохранен от влияния диэлектрической постоянной. Таким образом, методы Закка и Цана покоятся на определении затухания колебаний в контуре, содержащем электролит, путем измерения амплитуды колебаний, возбуждаемых вибратором.

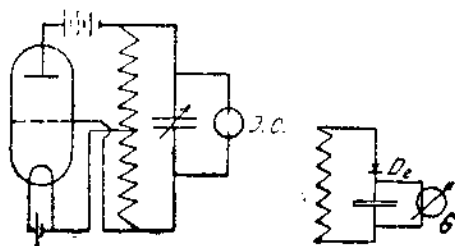


Рис. 67.

Принцип метода Дейбнера в противоположность методам отклонения Закка и Цана может быть назван компенсационным методом. Он заключается в следующем. Обычный ламповый передатчик с переменной обратной связью (ср. рис. 67) содержит в цепи параллельно с конденсатором C (с емкостью около 100 см) сопротивление исследуемого электролита EW . Емкость измерительного сосуда, наполненного водой, равнялась приблизительно 5% от емкости C . Интенсивность колебаний измерялась при помощи обычного аperiодического приемника с детектором D и гальванометром G в единицах шкалы отклонения последнего. Если обратную связь установить таким образом, чтобы передатчик только что начинал колебаться, то интенсивность колебаний является весьма чувствительной к перемене электролитического сопротивления. Меняя в сосуде различные растворы электролитов, можно очень точно сравнивать их высокочастотные электропроводности. Ламповый генератор содержал радиолампу RE 084, которая, благодаря своим прекрасным свойствам, оказалась особенно пригодной (кру-

¹ A. Deubner, Physik. Z. **30**, 946 (1929); Ann. d. Phys (5) **5**, 305 (1930).

тизна $\frac{2 \text{ миллиампер}}{\text{вольт}}$, проницаемость 8%). Затрачиваемый ток накала незначителен, так что не происходит существенного нагревания, обуславливающего обычно непостоянство передатчика. Система была установлена на волну 31 м. В передатчике могли возбуждаться волны, если элект. олитическое сопротивление обладало еще только 3000 ом. Анодная батарея и батарея для накала состояли из аккумуляторов достаточной емкости. При обычном анодном напряжении 100 вольт первичное колебание было совершенно мягким при медленном усилении обратной связи; это означает, что можно было достигнуть самых малых амплитуд без скачков. При слишком высоком анодном напряжении колебание устанавливалось скачкообразно и было поэтому для измерения непригодно. Собственно наиболее характерным свойством нулевого метода является реагирование на относительно малое изменение измеряемой величины относительно большим наклоном измеряющего инструмента. С этой точки зрения метод Дейбнера может быть назван нулевым методом. В самом деле, в методе Дейбнера затухающее действующее сопротивление электролита компенсируется обратным действующим сопротивлением передатчика. Для того, чтобы получить практически улавливаемое колебание, необходимо компенсировать с некоторым избытком. Получаемое при этом отклонение служит для измерения. Для иллюстрации чувствительности метода отметим, что показание гальванометра меняется от 30 до 90 делений шкалы при изменении электропроводности электролита на 2%. Сравнивая, таким образом, ряд мало отличающихся между собою по концентрации растворов NaCl и нанося на оси ординат значения отклонений гальванометра относительно оси абсцисс с отложенными на ней электропроводностями при низких частотах, получают приблизительно линейную зависимость. Если же такое же измерение произвести с раствором $MgSO_4$, то получают отклонение значительно меньшее, чем в случае раствора NaCl с той же низкочастотной электропроводностью. При этом высокочастотная электропроводность может быть определена также путем интерполяции, как в методах Закка и Цана. Воспроизводимость отклонений гальванометра настолько хороша, что можно считать измерения высокочастотной электропроводности более точными, чем измерения электропроводностей при низких частотах. Точность последних при определении их методом мостика Кольрауша равна 5‰, между тем метод Дейбнера допускает точность до 3‰.

Принципиальным вопросом для метода является влияние диэлектрической постоянной на результаты измерений электропроводности. Здесь на помощь приходит важное свойство лампового передатчика которое заключается в том, что при варьировании главного конденсатора наблюдается максимум интенсивности колебания. Этот максимум очень пологий, так что мы можем менять емкость конденсатора вращением на несколько градусов без того, чтобы менять показания гальванометра. Можно поэтому считать, что небольшие изменения диэлектрической постоянной практически несколько не влияют на результаты измерений. Особое преимущество метода Дейбнера заключается в том, что он позволяет чрезвычайно удобно производить смену растворов электролитов, не вводя никаких изменений в установку.

Это осуществляется благодаря сконструированному при установке струичатому приспособлению. Через сосуд для измерения сопротивления длительно пропускают исследуемый раствор электролита. Если требуется перейти к изменению другого электролита, то заменяют последним первый электролит путем вытеснения. Такой способ позволяет не вынимать сосуда для измерения из схемы и не вводить тем самым никаких нарушений в установку. Регулировка зажимными винтами производилась на расстоянии. Это позволяло наблюдателю не приближаться к установке и не нарушать колебаний в вибраторе.

На приводимом здесь рисунке 68 воспроизведены результаты измерений на растворе CaSO_4 . На оси ординат отложены в процентах отклонения электропроводностей растворов CaSO_4 относительно NaCl . На оси абсцисс отложены электропроводности растворов CaSO_4 при низких частотах (приведено к 18°C). Нетрудно, конечно, положить в основу концентрации, соответствующие этим электропроводностям. Нанесенная на рисунке кривая отвечает теоретическому ходу зависимости рассматриваемых нами величин. Измерения раствора CaSO_4 подтверждают в существенном теорию дисперсии Дебая-Фалькенгагена. В то же время совершенно очевидны небольшие отступления. Растворы CuSO_4 дают в точности тот же ход зависимости, что и CaSO_4 (ср. рис. 68).

Отметим еще, что CaSO_4 определенно не показывает никакого гидролиза. Это следует из того, что CuSO_4 не обнаруживает никакого заметного отличия от CaSO_4 .

В заключение отметим, что Дейбнер сам указывает на то, что в его установке необходимо поддерживать температуру еще более постоянной.

Дополнение при корректуре (немецкого издания). В только что опубликованной работе, которую я уже не имею возможности изложить здесь подробно, Дейбнер¹ излагает два новых метода сравнения калориметрическим путем электропроводностей при высоких частотах двух растворов электролитов, электропроводности которых при низких частотах равны между собой.

Они основаны, следовательно, на измерении тепловых эффектов электролитического сопротивления и служат, таким образом, для определения электропроводности.

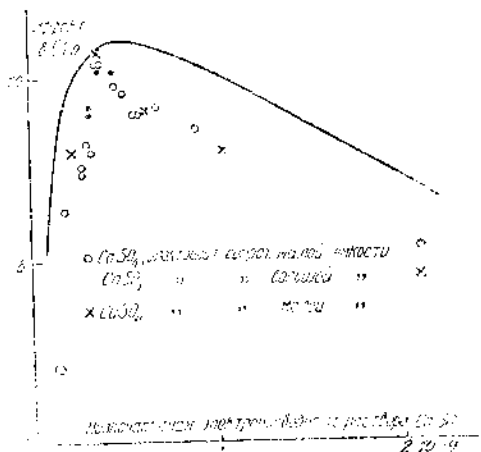


Рис. 68.

¹ A. Deibner, Physik. Z. 33, 223 (1932).

В первом из этих методов Дейбнер пользуется электролитическим термометром.¹ Последний состоит из сосуда для электролита, который благодаря насаженному капилляру может служить термометром. Точность этого метода измеряется $10^{-3}\%$. Дейбнер смог при помощи этого метода подтвердить данные для $MgSO_4$, полученные им раньше другим путем. Он промерил далее этим методом зависимость дисперсионного эффекта от частоты ω . Параметрами обеих кривых (электропроводность, как функция круговой частоты) у него были концентрации $\gamma = 0,00025$ и $\gamma = 0,001$. Этот метод позволил Дейбнеру доказать приближенный характер теории Дебая-Фалькенгагена.

Второй метод Дейбнера устраняет известные недостатки в области техники исследования, при чем вводится применение дифференциального воздушного термометра. Этот метод обладает точностью около $1/2 \cdot 10^{-3}\%$. По этому методу имеются пока лишь предварительные опыты.

Д. Метод М. Вина и сотрудников одновременного измерения электропроводности и диэлектрической постоянной

Для измерения электропроводности и диэлектрической постоянной М. Вин² применил баретерный метод, с принципом которого мы уже познакомились раньше.³ В то время как Низе работал с затухающей искрой, М. Вин⁴ воспользовался позднее ламповым передатчиком в качестве источника тока. Низе⁵ разработал затем в лаборатории Вина этот метод

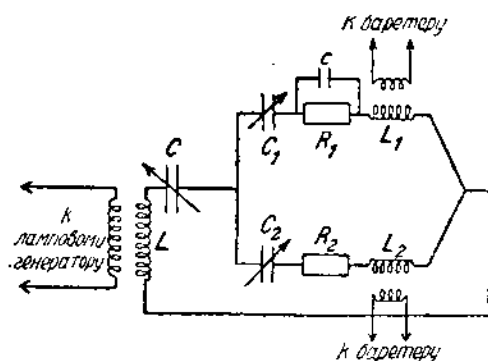


Рис. 69.

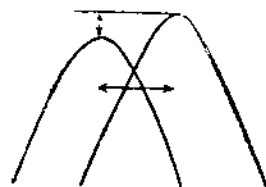


Рис. 70.

специально для одновременного измерения электропроводности и диэлектрической постоянной. Принцип метода Вина ясен из рисунка 69. В колебательном контуре возбуждается ток высокой частоты. Этот ток развет-

¹ Ср. рис. 74. Мальш применил идею Дейбнера к абсолютному методу измерения электропроводности при высоких частотах. Электролитический термометр Дейбнера в методе Мальша является главной составной частью.

² М. Wien, Phys. Z. 31, 793 (1930); 32, 183 (1931).

³ Сравн. стр. 109 и след.

⁴ М. Wien, Ann. d. Phys. (5) 11, 429 (1931).

⁵ O. Neese, Ann. d. Phys. (5) 8, 929 (1931).

вляется на две части, одна из которых содержит измеряемое электролитическое сопротивление, другая включает сопротивления для сравнения. Баретерная установка позволяет выравнивание токов в обеих ветвях. Исследуемое электролитическое сопротивление изображено на рис. 69 через комбинацию R_1 и C_1 . Меняя емкость C_1 мы получаем резонансную кривую, положение и высота которой позволяют судить о величине электропроводности и диэлектрической постоянной (ср. рис. 70). Максимальное отклонение гальванометра в баретерной цепи получается при компенсации емкости контура самоиндукцией его. Измерение производилось следующим образом. Сначала в сосуд для измерения помещали раствор NaCl или HCl и снимали резонансную кривую. Затем этот раствор заменяли раствором другого электролита с равной электропроводностью при низкой частоте и получали новую резонансную кривую (ср. рис. 70). После этого меняли электропроводность и емкость второго раствора так, чтобы получалась опять первая резонансная кривая. Электропроводность меняли простым изменением концентрации раствора, а емкость подбирали с помощью конденсатора, включенного параллельно с измеряемым сосудом. Таким конденсатором служил второй сосуд для жидкости, припаянный непосредственно к сосуду для измерения электропроводности электролита (ср. рис. 73). Жидкостью с переменной диэлектрической постоянной являлась смесь спирта с водой различной концентрации.

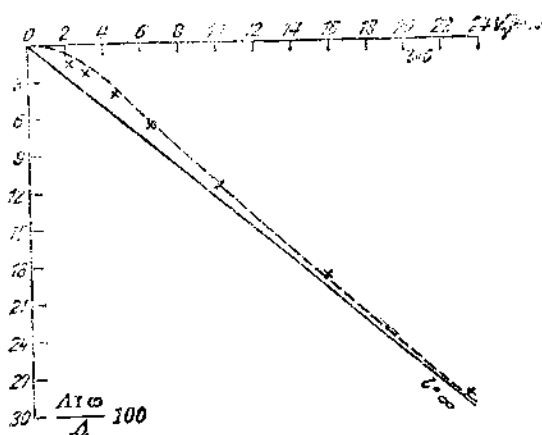


Рис. 71.

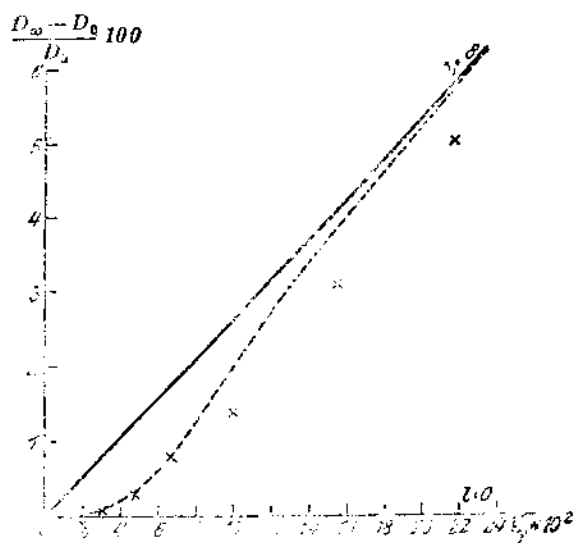


Рис. 72.

М. Вину удалось с помощью этого баретерного метода измерить ход электропроводности и диэлектрической постоянной в зависимости от корня квадратного из концентрации при длинах волн 10, 20 и 40 м для MgSO_4 и $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. При этом в основном получают хорошее согласие с теорией Дебая-Фалькенгагена. Примером могут служить приводимые здесь рис. 71 и 72, воспроизводящие численные значения измененной электропроводности и диэлектрической постоянной в зависимости от корня квадратного из концентрации при длине волны 10 м для сернокислого магния. Мы видим, что наблюдаемые значения лежат вблизи теоретической кривой (прерывной). Сплошные прямые отвечают стационарному случаю. Далее следует отметить, что изменение электропроводности вполне согласуется со значениями, полученными в Институте Дебая.

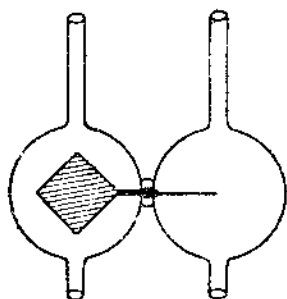


Рис. 73.

В. Метод определения абсолютного значения высокочастотной электропроводности по Мальшу

Все рассмотренные до сих пор методы являются относительными методами измерения. Пользуясь ими сравнивают электропроводности растворов электролитов с ионами повышенной электровалентности с электропроводностью раствора 1—1 электровалентного электролита. В новейшее время Мальшом¹ проделан опыт измерения абсолютного значения электропроводности. Предложенный им метод позволяет произвести одновременное измерение напряжения и силы тока. Сосуд для измерения электропроводности с платиновыми электродами EE (ср. рис. 74), благодаря припаянной капиллярной трубке, является одновременно термометром. Электроды этого сосуда соединены непосредственно с клеммами струнного электрометра при помощи коротких подводящих проводников. Для предотвращения внешних влияний вся установка защищена заземленным металлическим ящиком. Производится попеременное наблюдение теплового эффекта при низкой частоте и при высокой частоте при различных напряжениях. Длину волны меняют в пределах от 28 до 80 м. В результате полученных данных измерений растворов AgNO_3 и FeCl_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Мальш смог показать, что получаемый на опыте

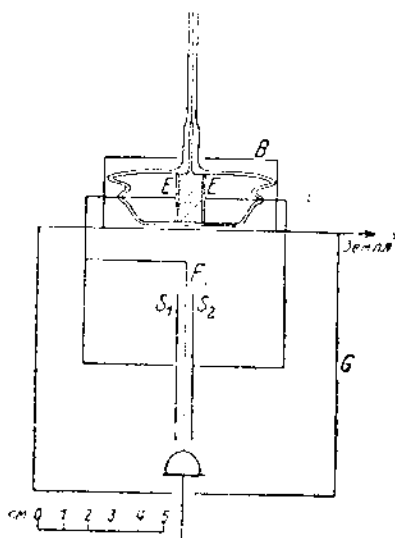


Рис. 74.

¹ J. Malsch, Physik. Z. 33, 19 (1932); Ann. d. Phys. (5) 12, 865 (1932). См. также стр. 278, примеч. 1.

эффект Дебай-Фалькенгагена по размеру отвечает теоретически сказанному значению. Центр тяжести работы лежит в наблюдении при высоких частотах тепловых эффектов у растворителя. Эти тепловые эффекты являются главными источниками ошибок при абсолютных измерениях. Несмотря на весьма малое значение времени релаксации диполей (порядка 10^{-10} — 10^{-11} сек.), у этилового спирта, например, при высоких частотах наблюдаются тепловые эффекты, которые вызывают изменения электропроводностей, ¹ во много раз превосходящие эффект Дебая-Фалькенгагена в разбавленных растворах. Дипольные жидкости количественно ведут себя по Мальшу весьма различно. Мальш различает среди них группу растворителей, показывающих большой тепловой эффект (например, спирты) и группу растворителей с малым тепловым эффектом (вода, глицерин, ацетон). Особенно пригодной для абсолютных измерений является последняя из названных групп растворителей. Эти растворители проявляют наклонность к ассоциации и, как известно, находятся в полном количественном противоречии с теорией дипольных молекул Дебая. ²

§ 45. Эффект напряжения поля Вина и его теоретическое понимание ³

Выше ⁴ мы уже видели, что результаты исследований Вина могут быть схематически представлены в виде кривой (рис. 75). На этом рисунке на абсциссе отложено напряжение поля E , а на ординате величина δ , при чем

$$(540) \quad \delta = \frac{A_E - A_{E=0}}{A_{E=\infty} - A_{E=0}}$$

где A_E означает молярную электропроводность при напряжении E , $A_{E=0}$ при напряжении $E=0$ и $A_{E=\infty}$ при напряжении $E=\infty$. ⁵ Если в (540) подставить значения

$$(541) \quad A_E = \frac{A_E - A_{E=0}}{A_{E=\infty} - A_{E=0}} 100$$

$$(542) \quad A_{E=\infty} = \frac{A_{E=\infty} - A_{E=0}}{A_{E=0} - A_{E=0}} 100$$

то выражение для величины δ преобразуется в

$$(543) \quad \delta = \frac{A_E}{A_{E=\infty}}$$

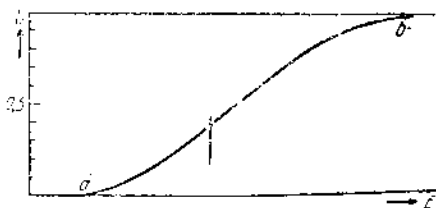


Рис. 75.

¹ См. P. Debye, Polare Molekeln, стр. 88 и след. (1929).

² См. P. Debye, Polare Molekeln, стр. 125 и след.

³ Относительно экспериментальной установки см. стр. 109 и след.

⁴ Сравни стр. 112 и след.

⁵ Вместо ∞ мы пишем для простоты E .

Восьмым важным результатом исследований М. Вина является то, что электропроводность при очень высоких полях более не отличается заметно от электропроводности при бесконечном разбавлении. Отсюда следует, что

$$(544) \quad A_{E \rightarrow \infty} = A_{\infty}$$

Согласно (514)* получаем

$$(545) \quad A_{E \rightarrow \infty} = 100 \frac{A_{10} + A_{II}}{A_{\infty} - A_{10} - A_{II}}$$

Теоретические значения величин A_{10} и A_{II} известны (ср. таблицу 36). Недостаёт, однако, экспериментальных данных, подтверждающих эти значения для электролитов с высокоэлектровалентными ионами. Поэтому мы будем предпочтительно пользоваться величиной A_E так же, как это делает Вин. Зависимость A_E от напряжения поля имеет такой же вид, как и у величины δ ; в то же время A_E отличается от δ тем, что предельное ее значение при очень высоких полях равно не единице, а значению $A_{E \rightarrow \infty}$. Мы знаем уже, что Вин исследовал¹ функциональную зависимость A_E от концентрации, электропроводности, диэлектрической постоянной и т. д., подобно тому, как это было показано при изложении дисперсионного явления (стр. 255 и сл.). Качественная сторона этих зависимостей может быть весьма просто представлена с помощью дисперсионных формул, если в них угловую частоту заменить величиной напряжения поля.² В этом можно убедиться на частных примерах, при чем всегда получается вполне хорошее согласие с экспериментально полученными данными Вина. Все рассмотренные нами кривые на стр. 257 и след. сохраняют свой характер также и в случае эффекта Вина.

Обратимся теперь к теоретическому объяснению эффекта Вина. По Иоессу и Блюментриуту³ можно теоретически количественно подсчитать часть α кривой на рис. 75. Удается также показать,⁴ что при очень высоких напряжениях поля электропроводность почти не отличается от электропроводности при бесконечном разбавлении. Мы не можем, правда, произвольно увеличивать напряжение поля отчасти вследствие сильно возрастающей при этом вероятности пробоя, который ставит нам определенные границы в этом направлении, отчасти потому, что мы достигаем области таких

* В то время как при очень высоких частотах исчезает тормозящая сила релаксации и электропроводность становится равной $A = A_{\infty} - A_{II}$, при очень высоких полях исчезает также электрофоретическая сила, вследствие чего A_{II} становится также равной нулю. (Прим. к перев.).

¹ A_E является здесь не чем иным, как рассмотренной нами ранее величиной A_{2E} . См. стр. 112.

² Подробнее см. H. Falkenhagen, Physik. Z. 30, 163 (1929); 32, 353 (1931). См. также стр. 117 примеч.

³ G. Joos и M. Blumentritt, Physik. Z. 28, 836 (1927); M. Blumentritt, Diss. Jena; или Ann. Phys. 85, 812 (1928).

⁴ P. Debye и H. Falkenhagen, Physik. Z. 29, 401 — 426 (1928).

скоростей ионов, которые согласно гидродинамике¹ уже не подчиняются закону трения Стокса и требуют его преобразования. Все же при скорости 1 м в секунду эта поправка равна по вычислениям Озеена всего лишь 10/100. Недавно было показано,² что в некоторых частных случаях теория имеет возможность воспроизвести эмпирическую кривую Вина на всем ее протяжении.

Проще всего будет показать сначала, почему при очень высоких полях электропроводность только незначительно (ср. часть кривой b на рис. 75) отличается от электропроводности при бесконечном разбавлении благодаря конечности времени релаксации всей ионной атмосферы³ $\bar{\theta}$. Возьмем для примера раствор KCl. При напряжении 100 000 вольт/см ион калия K' или ион хлора Cl' приобретает согласно⁴

$$(546) \quad e |v| = eE$$

скорость $|v| = 67,5$ см/сек. В этом нетрудно убедиться, если подставить значение для $e = 0,236 \cdot 10^{-8}$ C. G. S. поскольку $l \sim 65$.⁴ Предполагая концентрацию равной $\gamma = 0,0001$, мы получаем согласно стр. 221 значение для времени релаксации $\bar{\theta} = 0,276 \cdot 10^{-6}$ сек. Толщина ионного облака при этом равна по (228) $\frac{1}{\gamma} = 3,06 \cdot 10^{-6}$ см. Отсюда следует, что за время релаксации $\bar{\theta}$ ион успевает пройти отрезок пути, равный $|v| \bar{\theta} = 18,6 \cdot 10^{-6}$ см, т. е. расстояние, примерно в шесть раз больше, чем толщина ионного облака. Наконец, в течение времени, необходимого для построения всего ионного облака (см. стр. 221) ион успеет пройти путь в 25 раз более длинный, чем толщина ионной атмосферы. При таких условиях ионная атмосфера едва ли будет образовываться. Другими словами, эквивалентная электропроводность приобретает при таких высоких полях значение, которое она имеет при бесконечном разбавлении; тормозящие силы релаксации и электрофоретическая сила исчезают. В то время как дисперсионный эффект обуславливается исчезновением асимметрии у ионного облака и связан, таким образом, с той частью уменьшения электропроводности, которая поκειται на релаксационной силе — эффект Вина связан с невозможностью образования ионной атмосферы при высоких напряжениях.

Иоос и Блюментритт показали, что, решая уравнение (411) методом последовательного приближения, можно теоретически подсчитать начальную часть кривой на рис. 75 для малых значений напряжения поля.⁵ Броуновское движение учитывалось при этом по Онзаггеру. Расчет имеет здесь сравнительно сложный характер и мы приводим поэтому

¹ Ср. изложение расчетов Озеена и сопоставление с экспериментальными данными у Н. Falkenhagen'a, Handbuch der Experimentalphysik von Wien-Nagels'a, т. 4, ч. 1, (1931).

² Н. Falkenhagen. Physik. Z. 30, 163 (1929); 32, 353 (1931).

³ Сравни стр. 218 и след.

⁴ Ср. примеч. 1 на стр. 252.

⁵ Здесь следует подстановка $\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = 0$

непосредственно результат этого исследования. В результате расчета было получено выражение для ΔE :

$$(547) \quad \Delta E = \lambda \lambda_E = 100 \cdot \Delta E^2 (1 - BE^2)$$

где

$$(548) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \frac{6,61 \cdot 10^{-5} A_{\infty} |z_1 z_2| (|z_1| + |z_2|)^{1,5} q^{2,5}}{T^{2,5} \sqrt{D_0} \nu^2 (1 - q)^3 A} - k_1 + \\ &\quad + \frac{6,3 \cdot 10^{-11} |z_1 z_2| \sqrt{|z_1| + |z_2|} q^{1,5} \sqrt{D_0}}{T^{1,5} \sqrt{\nu^2} (1 + \sqrt{q})^2 A \nu_0} \\ k_1 &= -0,2 \sqrt{q} + 0,075 + 0,15 q - 0,025 q^2, \end{aligned} \right.$$

где в свою очередь, q соответствует (536).

Далее

$$(549) \quad \begin{aligned} B &= 1,09 \cdot 10^{-11} \frac{D_0}{\nu^2} \frac{|z_1| + |z_2|}{(1 + q)^2} q \\ &= 0,00558 + 0,00696 q - 0,00045 q^2 - 0,02232 q^3 + 0,00335 q^4 - 0,14286 q^{1,6} \\ &\quad - 0,2 \sqrt{q} + 0,075 + 0,15 q - 0,025 q^2 \end{aligned}$$

В нижеследующей таблице 40 сопоставлены значения величин A и B , вычисленные по Иоосу и Блюментриху, со значениями, вытекающими из экспериментов Вина. Это сопоставление показывает хорошую согласованность наблюдений Вина с теоретически вычисленными значениями. Приведенные в таблице 40 величины λ_0 означают удельную электропроводность при напряжении $E=0$. В согласии с формулами (548) и (549) A и B сильно возрастают с увеличением электровязкости ионов, а также растут при уменьшении концентрации.

ТАБЛИЦА 40
Растворитель вода, $t = 18^\circ$.

	$\lambda_0 = 0,0005$ $A \cdot 10^{11}$		$\lambda_0 = 0,00025$ $A \cdot 10^{11}$		$\lambda_0 = 0,000125$ $A \cdot 10^{11}$		$\lambda_0 = 0,00005$ $B \cdot 10^{11}$		$\lambda_0 = 0,00025$ $B \cdot 10^{11}$		$\lambda_0 = 0,000125$ $B \cdot 10^{11}$	
	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.
$MgSO_4$	1,12	1,49	1,50	1,96	2,0	2,5	1,2	1,7	2,8	2,3	6,0	6,0
$MgCrO_4$	1,14	1,21	1,55	1,60	2,1	1,8	1,3	3	2,8	3,6	9,0	7,5
K_2FeCy_6	0,73	0,44	1,0	0,70	1,4	0,77	2,0	1,1	4,2	1,5	8,7	3,4
K_4FeCy_6	1,07	0,88	1,50	1,17	2,0	(0,82)	2,1	2,3	4,5	2,9	9,4	3,8
$Ba_2(F \cdot Cy_6)_2$	3,2	3,9	4,2	5,1	5,4	5,6	1,7	2,1	3,8	4,5	9,2	7,5
Ba_2FeCy_6	4,2	6,6	5,5	10,9	7,2	11,6	2,2	3,2	5,0	3,9	12	(6,9)

Новые измерения растворов в ацетоне (диэлектрич. постоянная = 20) выполненные Бауэром¹ в лаборатории Вина, показали что зависимость

¹ F. Bauer, Ann. d. Phys. (5) 6, 253 (1930).

эффекта Вина от диэлектрической постоянной также находится в хорошем согласии с теорией, но крайней мере, в качественном отношении также, как и в случае водных растворов, оказалось, что эффект напряжения, отвечающий части A кривой (ср. рис. 75), можно выразить с помощью формулы (547). При этом в согласии с теорией значение A получалось значительно большим, а значение B меньшим, чем в случае водного раствора. На рис. 76 воспроизведены полученные Бауэром экспериментально значения эффекта напряжения $\Delta\lambda_E$ в зависимости от напряжения поля. Данные относятся к электролитам KJ и LiBr при различных концентрациях γ . У LiBr и у 1—2-электровалентных солей наблюдается некоторое усложнение, которое перекрывает собственно эффект напряжения.¹ С теоретической точки зрения особенно интересной является зависимость рассматриваемого нами эффекта от длительности отдельного импульса.

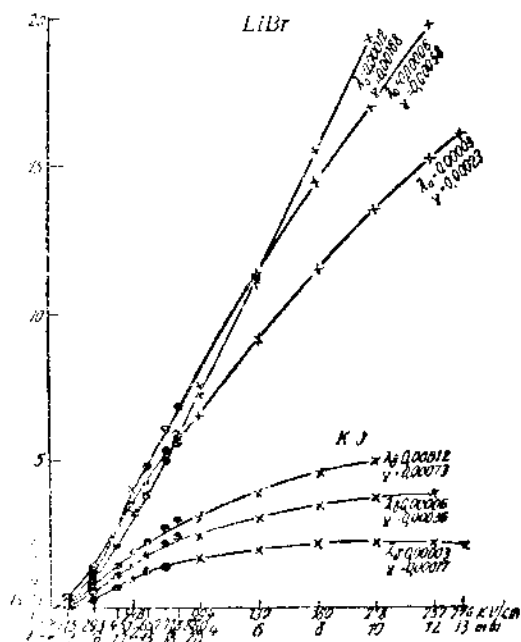


Рис. 76.

¹ Это усложнение находится в тесной связи с недавно открытым Шиле эффектом диссоциации под напряжением (ср. замечание в конце § 45, стр. 283 и сл.). Раствор KJ в ацетоне имеет вполне нормальный эффект напряжения, и при более высоких напряжениях этот эффект хорошо согласуется с предельным теоретическим значением (см. стр. 281 и сл.). В то же время KJ в ацетоне подчиняется теории Дебая-Онзагера. Совершенно иначе ведет себя LiBr. Здесь благодаря неполной в обычных условиях диссоциации электролита наблюдается при высоких напряжениях эффект диссоциации под напряжением, вследствие чего измеряемый у LiBr эффект напряжения сильно нарастает и достигает около 20000 V/cm 5—10-кратного значения эффекта напряжения у KJ (см. рис. 76). Кроме того у LiBr в ацетоне наблюдается сильное отклонение экспериментальной кривой $\frac{\Delta\lambda_E}{\Delta U} = f(\sqrt{\gamma})$

от теоретической прямой Дебая-Онзагера (см. стр. 264, рис. 98). Из этого концентрационного эффекта электропроводности можно заключить, что при $\gamma = 0,00023$ только около 70—80% электролита являются диссоциированными. При прямолинейном ходе величины $\Delta\lambda_E$ (см. рис. 76) следовало бы ожидать при 200000 вольт/см возрастания электропроводности примерно на 20%. Между тем мы наблюдаем увеличение всего на 12%, это указывает на обилие раствора молекулами электролита (примерно на 50%), происходящее в результате эффекта диссоциации под напряжением. Мы имеем здесь дело либо с расщеплением молекулы в результате столкновения ее с ионом, либо с возможным под влиянием внешнего высокого поля разобщением ионов молекулы с расслабленной внутренней связью благодаря тепловому движению (см. стр. 287).

Опыт показывает, что кривая зависимости $\Delta\lambda_E$ от напряжения имеет тем более крутой наклон, чем длительнее этот импульс. Это явление может быть качественно понято с точки зрения теории Дебая. Можно подсчитать даже зависимость эффекта Вина от частоты на всем протяжении напряже-

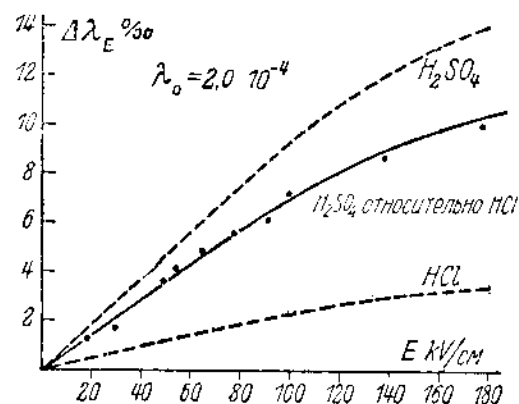


Рис. 77.

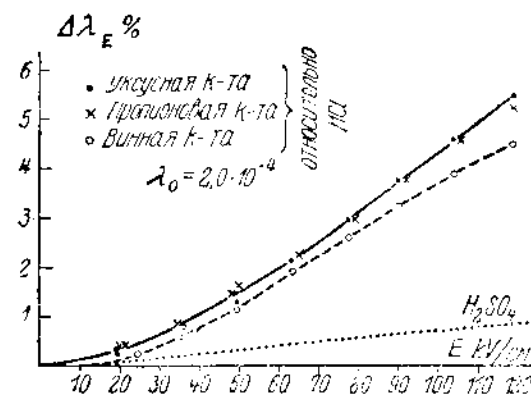


Рис. 78.

ния по крайней мере приближенно, предполагая сделанные уже прежде¹ на стр. 230 допущения. Получаемый результат качественно согласуется с кривыми, полученными Бауэром.

Мы видим таким образом, что существование конечного времени релаксации дает возможность объяснить также эффект Вина. Вместе с тем появляется возможность экспериментально элиминировать взаимную связанность ионов, существующую в результате действия меж-ионных кулоновских сил и дать вместе с тем принципиально новый метод определения истинной степени диссоциации.² Чрезвычайно важно проделать такие опыты и сравнить полученные значения для степеней диссоциации с полученными, например, Нернстом³ путем комбинации теории Аррениуса с теорией Дебая.

Недавно в лаборатории Вина⁴ было открыто весьма важное явление, а именно эффект диссоциации под напряжением. Чтобы понять о чем идет речь, обратимся прежде всего к рис. 77. Последний показывает, что сильные кислоты

обнаруживают небольшой и совершенно соответствующий теории нормальный эффект напряжения, который покоится на существовании ионного облака.

¹ Н. Falckenhagen; появится в скором времени в Physik. Z. В связи с этим см. на стр. 117 приращение. Вин любезно обратил мое внимание на то, что наблюдения Бауэра весьма ненадежны, в особенности в отношении влияния времени импульса. Употребленный им метод не был столь точным, каким является улучшенный метод Шиле. (См. прим. 4).

² Ср. также стр. 367.

³ Ср. стр. 344 и след.

⁴ М. Wien и J. Schiele, Physik. Z. 32, 545 (1931).

На рис. 77 приведена сплошная кривая, которая отвечает эффекту напряжения у серной кислоты, отнесенному к таковому у соляной кислоты. Мы видим, что этот относительный эффект напряжения в интервале полей от 100 000 до 200 000 В/см достигает примерно 10%. При этом наблюдается приблизительно одинаковое значение эффекта у различных 1 — 2-электро-валентных сильных кислот.

Совершенно иначе ведут себя слабые кислоты и соли. У них наблюдаются очень большие эффекты, которые бывают в 5 — 10 раз значительнее эффекта у сильных кислот. Рис. 78 воспроизводит для кислот уксусной, пропионовой и винной кривые эффекта напряжения, отнесенного к эффекту HCl. Этот эффект напряжения слишком велик, чтобы его можно было объяснить существованием ионных атмосфер. Здесь идет речь уже о совсем новом эффекте, а именно, о явлении повышенной диссоциации слабых кислот и солей при сильных электрических полях. Этот эффект обусловливается увеличением числа ионов. Согласно Вину и Шиле кислоты монохлоруксусная, дихлоруксусная и аминоксусная показывают также очень сильный эффект напряжения. Рассматриваемый нами здесь эффект диссоциации под напряжением в настоящее время еще мало выяснен. Вопрос идет здесь либо об ионизации молекул в результате соударения их с ионами, либо о возможном под влиянием сильного внешнего поля разобщения ионов, образующих молекулу, у которой в результате теплового движения внутренние связи были уже разрыхлены к этому времени. Наблюдаемая, в частности, у аминоксусной кислоты кривая насыщения свидетельствует об обеднении с повышением напряжения раствора молекулами электролита.¹ При последующем повышении напряжения следует в конце концов ожидать наступления полной диссоциации электролита. Этим путем возможно определить истинную степень диссоциации электролита в растворе. В только что рассмотренном нами случае аминоксусной кислоты предельное значение эффекта напряжения равно приблизительно 2%. При данном разбавлении степень диссоциации аминоксусной кислоты приблизительно равна 93%. Это требует, однако, для величины предельного эффекта напряжения при полной диссоциации значения около 7%. По мысли Вина полной диссоциации мешает очень быстрая рекомбинация молекул. При этом возникает интересный вопрос, не связано ли время рекомбинации ионов каким либо образом с временем релаксации ионного облака. Автор склонен думать, что это мало вероятно, значительно более вероятно, что при рекомбинации играют существенную роль квантовомеханические закономерности. Интересно еще отметить, что у различных степеней диссоциации многоосновных кислот наблюдается заметный эффект диссоциации под напряжением.

Если мы теперь зададим себе вопрос, нельзя ли отделить обусловленный ионными облаками эффект напряжения от эффекта диссоциации под напряжением, то принуждены будем дать отрицательный ответ. Такое разделение обоих эффектов невозможно по следующим соображениям. Оба эффекта наступают повидимому одновременно.

¹ Ср. также прим. 1, стр. 285.

при чем преобладающий при низких полях эффект напряжения переходит непрерывно в преобладающий при высоких полях эффект диссоциации под напряжением.¹ Вполне понятно, что при явлении дисперсии играет роль один лишь эффект ионного облака.

Окончательное обсуждение открытого Вином и Шиле эффекта диссоциации под напряжением в настоящее время является еще преждевременным. Вне всякого сомнения, что благодаря этому открытию будут подняты многочисленные экспериментальные и теоретические вопросы, которые приобретут для проблемы электролитов большое значение.

§ 46. Подвижность ионов в растворах смесей электролитов по Бенне-виту, Вагнеру и Кюхлеру

Выше мы разобрали теорию электропроводности сильных электролитов Онзагера, которая внесла исправления в первоначальный расчет Дебая и Гюккеля.²

При этом теория Онзагера рассматривалась нами применительно к простым растворам электролитов, содержащим всего лишь один электролит. Мы теперь займемся дальнейшим расширением этой теории и приложим ее к растворам смесей многих электролитов. Последние были недавно исследованы как теоретически, так и экспериментально Бенневитом, Вагнером и Кюхлером,³ при чем их исследование непосредственно примыкает к основной работе Онзагера. Оказалось, что подвижность ионов в сложных растворах электролитов приобретает совершенно отличный характер сравнительно с таковой в простых растворах электролитов. К ознакомлению с этим вопросом мы теперь и приступаем. Исходя из выведенной на стр. 236 формулы (521) Онзагера для эквивалентной электропроводности, мы можем написать следующее выражение для подвижности⁴ иона сорта j

$$(550) \quad l_j = l_{j\infty} - \Delta^I l_j - \Delta^{II} l_j,$$

где j равно 1 или 2; $-\Delta^I l_j$ является убылью подвижности, обусловленной релаксационной силой и $-\Delta^{II} l_j$ означает электрофоретическую убыль подвижности. При этом

$$(551) \quad \Delta^I l_j = \alpha l_{j\infty} V(|z_1| + |z_2|) \gamma^*$$

$$(552) \quad \Delta^{II} l_j = \frac{B_j}{\tau_0} V(|z_1| + |z_2|) \gamma^*$$

¹ Автор обязан последними соображениями любезным письмам Вина.

² См. стр. 235. и след. Сделанные Дебаем и Гюккелем вычисления были рассмотрены позднее Ренгольмом для случая смеси сильных электролитов. Так как они, однако, не носят количественного характера, то мы не будем их здесь излагать. Подробности см. J. E. Renholm, Dissert., Helsingfors 1925.

³ K. Bennewitz, C. Wagner и K. Küchler, Physik. Z. 30, 633 (1929). Дальнейшую литературу см. названные на с. 99 сочинения. Явление электропроводности смесей электролитов интересует нас здесь с точки зрения новой электростатической теории.

⁴ В этом параграфе, а также в § 56 ионные эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении обозначаются через $l_{j\infty}$ в отличие от подвижностей при конечных концентрациях l_j .

* В согласии с $A^* = \Sigma l_i$. Ср. прим. 2 на стр. 252. Прим. к перев.

Здесь γ^* является эквивалентной концентрацией; z_1 и z_2 заряды ионов 1 или 2, и $l_{j\infty}$ означает подвижность иона сорта j при бесконечном разбавлении. Величины a зависят¹ согласно (520) от диэлектрической постоянной растворителя D_0 , абсолютной температуры T и в общем случае простого раствора бинарного электролита еще от подвижностей при бесконечном разбавлении $l_{1\infty}$, $l_{2\infty}$ и от зарядов z_1 и z_2 . Из (520) следует для α и β_j выражения

$$(553) \quad a = \frac{0,986 \cdot 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} 2w |z_1| |z_2|$$

$$(554) \quad \beta_j = -\frac{29,0}{(D_0 T)^{1/2}} |z_j|$$

При чем согласно (520) и (536)

$$(555) \quad w = \frac{q}{1 + \sqrt{q}}; \quad q = \frac{|z_1| \cdot |z_2|}{|z_1| l_{1\infty} + |z_2| l_{2\infty}}$$

Из (555) следует, что всегда

$$(556) \quad 2w < 1$$

В частном случае бинарного электролита связанное с силой релаксации уменьшение подвижности иона данного сорта не зависит от подвижности другого иона, ибо в этом случае согласно (555) $q = 0,5$ и

$$(557) \quad 2w = 2 - \sqrt{2} = 0,586$$

Таким образом α и $\beta_j = \beta$ примут следующий вид

$$(558) \quad \alpha = \frac{5,78 \times 10^5}{(D_0 T)^{3/2}} z^2; \quad \beta = -\frac{29}{(D_0 T)^{1/2}} |z|$$

при чем заряд одного иона равен z , а другого иона — z . В рассматриваемом случае бинарного электролита подвижность данного иона у различных электролитов одна и та же при условии равенства концентраций. Это свойство ионов бинарного электролита было экспериментально обосновано Кольраушем задолго до появления электростатической теории.

Представим себе опять раствор электролита, например, KCl, состоящего скажем, из ионов 1 и 2. Прибавим к этому электролиту ионы сорта 3, например, ионы H⁺. Пусть концентрация ионов H настолько мала сравнительно с ионами K⁺ и Cl⁻, что распределение потенциала около ионов 1 и 2 почти не изменится. Тогда мы сможем принять в первом приближении, что это распределение потенциала не зависит от ионов H⁺. Благодаря таким допущениям мы сможем вычислить распределение потенциала вокруг иона 3, а также действие сил на этот последний. При расчете следует исходить из основного уравнения (411) в общем виде. В результате введения при последующем расчете соответствующих приближений, было полу-

¹ Не следует смешивать со степенью диссоциации α .

чено воспроизводимое нами ниже выражение¹ для подвижности третьего иона в присутствии электролита (12).

$$(559) \quad l_3^{(12)} = l_{3\infty} - \Delta^I l_3^{(12)} - \Delta^{II} l_3^{(12)}$$

Здесь

$$(560) \quad \Delta^I l_3^{(12)} = \alpha' l_{3\infty} V(|z_1| + |z_2|) \gamma^*$$

$$(561) \quad \Delta^{II} l_3^{(12)} = \frac{\beta_3}{\eta_0} V(|z_1| + |z_2|) \gamma^*$$

Значение для β_3 мы получаем из выражения (554) после подстановки $j=3$. Что же касается α' , то эта величина отличается от α , поскольку в выражении (553) необходимо w изменить величиной w' , которая помимо зависимости от зарядов и подвижностей ионов 1 и 2, связана еще с зарядом и подвижностью иона 3. Таким образом мы получаем

$$(562) \quad \alpha' = \frac{0,986}{(D_0 T)^{3/2}} \times 10^6 \cdot 2w' z_1 z_2,$$

при чем

$$(563) \quad w' = \frac{\beta_1}{1 + \beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha_0 + \beta_0},$$

где β_0 , β_1 , β_2 и α_0 , в свою очередь, отвечают нижеследующим выражениям:²

$$(564) \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha_0^2 &= \frac{z_1 \omega_1 - z_2 \omega_2}{(z_1 - z_2)(\omega_1 + \omega_2)} \\ \beta_0^2 &= \left(\frac{z_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} - \frac{z_2 \omega_2}{\omega_2 + \omega_3} \right) \frac{1}{z_1 - z_2} \\ \beta_1 &= \frac{z_3}{z_1 - z_2} \left\{ \frac{(z_1 \omega_1 - z_2 \omega_2)(1 - \alpha_0^2) - z_2 \omega_3 \alpha_0^2}{z_2(\omega_1 + \omega_2)(1 - \alpha_0^2)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(z_2 \omega_2 - z_3 \omega_3)(1 - \alpha_0^2) - z_1 \omega_3 \alpha_0^2}{z_1(\omega_2 + \omega_3)(1 - \alpha_0^2)} \right\} \\ \beta_2 &= \frac{z_3}{z_1 - z_2} \left\{ \frac{\omega_3}{\omega_1 + \omega_2} - \frac{\omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right\} \frac{\alpha_0^2}{1 - \alpha_0^2} \end{aligned} \right.$$

Исследуем теперь влияние ионных сил на ион 3, базируясь на только что приведенных формулах. Для этой цели нами сопоставлены здесь в таблице 41 вычисленные значения w' при различных отношениях подвижностей

¹ Могут быть также сделаны соответствующие расчеты зависимости рассматриваемых явлений от частоты. Автор показал это в одной своей работе, пока еще не опубликованной. Автор думает даже, что общий случай электропроводности смеси разбавленных растворов может быть строго вычислен на основе дифференциального уравнения (411). Ср. прим. 2 на стр. 136.

² Здесь $\omega_j = \frac{1}{v_j}$, где v_j обозначает величину течения ионов сорта j .

$\frac{l_{1\infty}}{l_{3\infty}}$ и $\frac{l_{2\infty}}{l_{3\infty}}$. В тех случаях, когда $w' = 0,293$, равенство (560) и (562) преобразуются в выражения (551) и, соответственно, (553), полученные для бинарных электролитов. Из таблицы 41 мы видим, прежде всего, что действие ионных сил на ион 3 падает с увеличением $\frac{l_{1\infty}}{l_{3\infty}}$ и, что особенно интересно, это действие может стать даже отрицательным.¹

Этот случай мы встречаем преимущественно в растворе с одинаково заряженными высокочargedными и быстродвижущимися ионами. Хотя мы и не можем наблюдать таких исключительных значений для отношения подвижностей

$\frac{l_{1\infty}}{l_{3\infty}}$, ибо мы можем

едва превзойти отношение

ния $\frac{l_{1\infty}}{l_{3\infty}} = 10$, тем не менее

наблюдаются все же случаи,² когда теория

требует отрицательного

значения для соответствующего члена в выра-

жении (559). Возьмем в качестве примера сравнительно мало подвижный

ион JO_3' (играющий роль иона 3) в водном растворе $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Предельные подвижности при 18°C будут при этом равны:³

$$l_{\text{Li}\infty} = l_{1\infty} = 33,4; \quad l_{\text{Fe}(\text{CN})_6\infty} = l_{2\infty} = 95; \quad l_{\text{JO}_3\infty} = l_{3\infty} = 33,9.$$

Подвижность же иона JO_3' при данной концентрации электролита γ^* будет согласно (559) равна

$$\begin{aligned} l_{\text{JO}_3}^{(\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)} &= l_{\text{JO}_3\infty} - \Delta^{\text{I}} l_{\text{JO}_3}^{(\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)} - \Delta^{\text{II}} l_{\text{JO}_3}^{(\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)} = \\ &= 33,9 - 7,2\sqrt{5\gamma^*} - 17,8\sqrt{5\gamma^*} \end{aligned}$$

Мы видим, что в рассматриваемом случае ионные крепости обуславливают положительную часть величины электропроводности. В этом случае, однако, электрофоретическое уменьшение подвижности $-\Delta^{\text{II}} l_{\text{JO}_3}^{(12)}$ пре-

¹ Это нетрудно понять, если обратиться к помощи образного представления ионного облака.

² При более высоком заряде одного из ионов электролита (1, 2). *Прим. к перев.*

³ Значение 95 для подвижности $l_{\text{Fe}(\text{CN})_6\infty}$ относится, правда, к температуре 25°C. Это не имеет значения для последующего.

блает еще над ионным повышением подвижности — $\Delta^I f_3^{(12)}$. Если же мы обратимся к растворам с более низкой диэлектрической постоянной, то весьма вероятно, что действие электрофореза будет перекрыто влиянием релаксационной силы.¹ В самом деле, электрофоретический член в выражении пропорционален $(D_0 T)^{-\frac{1}{2}}$ согласно (554), между тем как член, выражающий действие ионных сил, пропорционален по (553) $(D_0 T)^{-\frac{3}{2}}$. В этих случаях возможно, что подвижность иона будет увеличиваться с повышением концентрации электролита.

Остановимся еще на одном интересном, вытекающем из теории, следствии. Возьмем в качестве электролита (1,2) 0,1н. водный раствор KCl при 18°C. Введем в этот раствор ионы H⁺ в очень небольшой концентрации. Подвижность иона H⁺ в этом случае будет по (559) равна

$$f_{H^+}^{(0,1 \text{ н. KCl})} = 315 - 44,7 - \Delta_{II} f_{H^+}^{(KCl, 0,1 \text{ н.})}$$

Электрофоретическое уменьшение электропроводности $-\Delta_{II} f_{H^+}^{(0,1 \text{ KCl})}$ вычислять не требуется. Вычислим теперь подвижность H⁺-иона в 0,1н. растворе HCl. Согласно (559) имеем:

$$f_{H^+}^{(0,1 \text{ н. HCl})} = 315 - 22,4 - \Delta_{II} f_{H^+}^{(HCl, 0,1 \text{ н.})}$$

Из (561) следует, что понижения электропроводностей $-\Delta_{II} f_{H^+}^{(0,1 \text{ KCl})}$ и $-\Delta_{II} f_{H^+}^{(0,1 \text{ HCl})}$ равны между собой. Вычислим теперь разность подвижностей водородного иона в 0,1 н. KCl с исчезающе малым содержанием H⁺-иона и в 0,1 н. HCl:

$$\begin{aligned} f_{H^+}^{(0,1 \text{ н. KCl})} - f_{H^+}^{(0,1 \text{ н. HCl})} &= -\Delta^I f_{H^+}^{(0,1 \text{ н. KCl})} \\ &+ \Delta^I f_{H^+}^{(0,1 \text{ н. HCl})} = -44,7 + 22,4 = -22,3 \end{aligned}$$

Водородный ион обладает, следовательно, в 0,1 н. растворе KCl на 22,3 меньше подвижностью, чем в 0,1 н. HCl. В случае 0,1 н. раствора HCl с исчезающе малым содержанием ионов K⁺ мы получаем для разности подвижностей иона калия в 0,1 н. HCl с исчезающе малым содержанием K⁺ ионов и в 0,1 н. KCl:

$$\begin{aligned} f_{K^+}^{(0,1 \text{ н. HCl})} - f_{K^+}^{(0,1 \text{ н. KCl})} &= -\Delta^I f_{K^+}^{(0,1 \text{ н. HCl})} \\ &+ \Delta^I f_{K^+}^{(0,1 \text{ н. KCl})} = -1,18 + 4,6 = +3,4. \end{aligned}$$

Ион калия имеет в 0,1 н. HCl подвижность на 3,4 единицы большую, чем в 0,1 н. KCl. Подобным же образом мы имеем возможность с помощью формул (559) — (564) вычислить разности подвижности во-

¹ Экспериментального обоснования этого утверждения пока еще не имеется.

водородного иона при исчезающе малом его содержании в растворе 0,1 н. BaCl_2 и в растворе 0,1 н. HCl . Рассмотренные нами предельные значения могут быть получены экстраполяцией экспериментальных данных подвижностей, измеренных методом Гитторфа. При этом пользуются выражением для числа переноса n_j ионов сорта j .

$$(565) \quad n_j = \frac{\gamma_j^* l_j}{\sum \gamma_j^* l_j}$$

Так как

$$(566) \quad \sum \gamma_j^* l_j = 1000\lambda,$$

то определяют подвижности l_j при помощи измерения концентрационных изменений у катода и анода и вычисляют по формуле

$$(567) \quad l_j = \frac{1000 n_j}{\gamma_j^*}$$

при чем предполагается, что удельная электропроводность λ известна. Так например, раствор с концентрацией водородных ионов $\gamma_{\text{H}^+}^* = 0,02003$ н. имел удельную электропроводность при 18°C равной

$$\lambda = 0,01572 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

Среднее значение числа переноса водородного иона было равно

$$n_{\text{H}^+} = 0,357$$

При этом средняя ошибка результата была примерно

$$0,001 \sim 0,3\%$$

ТАБЛИЦА 42

Приращение подвижности ионов в растворе смеси электролитов сравнительно с чистым раствором данного электролита

	0,05 н. BaCl_2 0,05 н. HCl		0,05 н. KCl 0,05 н. HCl		0,05 н. KCl 0,02 н. HCl	0,1 н. KCl $\lim \gamma_{\text{H}^+}^* \rightarrow 0$ экстраполиро- ванное значение для Δl_{H^+}
	$\Delta l_{\text{Ba}^{++}}$	Δl_{H^+}	Δl_{K^+}	Δl_{H^+}	Δl_{H^+}	
Вычислено ¹ . . .	+ 8,5	- 39,0	+ 3,4	- 22,3	- 22,3	- 22,3
Найдено . . .	+ 2,6	- 11,2	+ 0,9	- 10	- 12,8	- 15

¹ При $\lim \gamma_{\text{Ba}^{++}}^* \rightarrow 0$ или $\gamma_{\text{H}^+}^*$ или $\gamma_{\text{K}^+}^* \rightarrow 0$.

знаку, но и дают верный порядок величины наблюдаемого на опыте эффекта. Тем не менее исследованные Беневитцем и его сотрудниками концентрации являются слишком высокими для количественной проверки теории. При низких же концентрациях наблюдаются чрезвычайно большие экспериментальные трудности.

Интересно будет сделать еще одно замечание относительно общей электропроводности растворов смесей электролитов. Удельная электропроводность разбавленного раствора смеси двух сильных электролитов весьма близка к значению аддитивно вычисленному из электропроводностей входящих в раствор компонентов.¹

Это правило было обосновано на растворе смеси 0,05 н. BaCl_2 , 0,05 н. KCl . Объясняются эти простые соотношения тем, что хотя у ионов калия и бария и наблюдаются изменения подвижностей при переходе от чистых растворов к смесям, тем не менее на общей электропроводности рассматриваемой смеси эти изменения не отражаются, ибо они у обоих упомянутых ионов противоположны по знаку и равны друг другу по величине и поэтому взаимно компенсируются. Чтобы сделать сказанное еще более понятным, ознакомимся с воспроизводимыми в таблице 43 результатами произведенных Бенневитцем, Вагнером и Кюхлером измерений подвижностей ионов. Совсем иначе обстоит дело с электропроводностью смеси,

ТАБЛИЦА 44
Удельная электропроводность смесей электролитов при 18° С

Состав растворов		Найдено	Вычислено по методу аддитивности
0,05 н. KCl	0,05 н. BaCl_2	0,01012	0,01014
0,05 н. HCl	0,05 н. BaCl_2	0,02181	0,02228
0,05 н. KCl	0,05 н. HCl	0,02275	0,02306
0,08 н. KCl	0,02 н. HCl	0,01572	0,01690

если подвижности ионов очень сильно друг от друга отличаются. Этот случай имеет место для раствора смеси соляной кислоты и хлористого калия или хлористого бария. Здесь при переходе от чистых растворов к смесям изменения подвижностей у катионов имеют также противоположный знак, но величины их при этом различного порядка. Вследствие этого они взаимно не могут исключить друг друга, и удельная электропроводность не подчиняется уже аддитивному правилу. В таблице 44 сопоставлены экспериментально найденные удельные электропроводности, с вычисленными согласно принципу аддитивности. Из таблицы видно, что отступления наблюдаются у смесей HCl с KCl или BaCl_2 .

Остается еще выяснить, нельзя ли дать еще другие какие-либо объяснения экспериментальным результатам, полученным Бенневитцем, Вагнером и Кюхлером. Можно было бы думать, что наблюдаемые эффекты являются результатом действия различных сил трения. Оказывается, однако, что 0,1 н. раствор HCl имеет более высокую вязкость, нежели 0,1 н. раствор KCl .

¹ W. Nernst, Z. f. physik. Chem. 4, 380, 1889; Sv. Arrhenius, там же 31, 206 (1889); A. A. Noyes, там же, 52, 634 (1903).

Тем самым следовало бы ожидать эффекта, противоположного наблюдаемому на опыте. Мы не можем, следовательно, отнести упомянутые наблюдения за счет различных сил трения в растворе. Другая возможность заключается в предположении, что результаты измерений являются следствием комплексообразования, например, образования комплексных ионов HCl'_2 . Тогда согласно закону действующих масс (43) следовало бы ожидать,¹ что

$$(568) \quad \frac{[\text{H}][\text{Cl}]^2}{[\text{HCl}'_2]} = \text{const}$$

где „const“ означает константу образования комплексного иона. Отсюда вытекало бы, что

$$(569) \quad \frac{[\text{H}]}{[\text{HCl}'_2]} = \frac{\text{const}}{[\text{Cl}]^2}$$

Таким образом отношение концентрации водородных ионов к концентрации комплексных ионов должно было бы зависеть только от концентрации хлорных ионов. Это отношение было бы одинаковым как в растворе 0,1 н. HCl , так и в смеси раствора при общей концентрации 0,1 н. (предполагая, конечно, хлористые соли). Если к 0,1 н. KCl прибавить очень мало HCl , то можно считать концентрацию хлористых ионов практически постоянной. Так как при этом правая сторона уравнения (569) будет неизменной, то следует ожидать во всех случаях образования известного количества HCl'_2 , пропорционально концентрации водородных ионов H^+ . Последнее, повидимому, маловероятно. Действительно, подвижность меняется по (559) пропорционально квадратному корню из концентрации соли KCl в случае прибавления исчезающе малого количества HCl . Между тем, теория комплексных ионов требует линейной зависимости от концентрации соли.

Аналогично можно показать, что комплексообразование HK'_2 также весьма мало вероятно.

Глава десятая

ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ НОВОЙ ТЕОРИИ

§ 47. История вопроса

Крупный исследователь и пионер в области изучения вязкости жидкостей Пуазейль² нашел впервые, что вязкость воды при растворении в ней некоторых солей повышается, при растворении же других солей понижается. Шпрунг³ установил, что вязкость раствора хлористого бария выше вязкости чистого растворителя. Аррениус⁴ произвел некоторые измерения

¹ $[\text{H}^+]$ в (568) означает концентрации H^+ -ионов.

² J. L. M. Poiseuille, Ann. chim. phys. (3) 21, 76 (1847).

³ A. Sprung, Ann. d. Phys. 159, 1 (1876).

⁴ Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 285 (1887).

вязкости растворов и нашел для соотношения между вязкостью и концентрацией раствора выражение вида

$$(570) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = A^{\gamma}$$

Здесь A является для данной соли и при определенной температуре константой, η означает коэффициент внутреннего трения раствора при данной концентрации ¹ γ . Это соотношение (570) проверялось впоследствии Рейхером, ² Вагнером ³ и другими. Они нашли, что формула Аррениуса

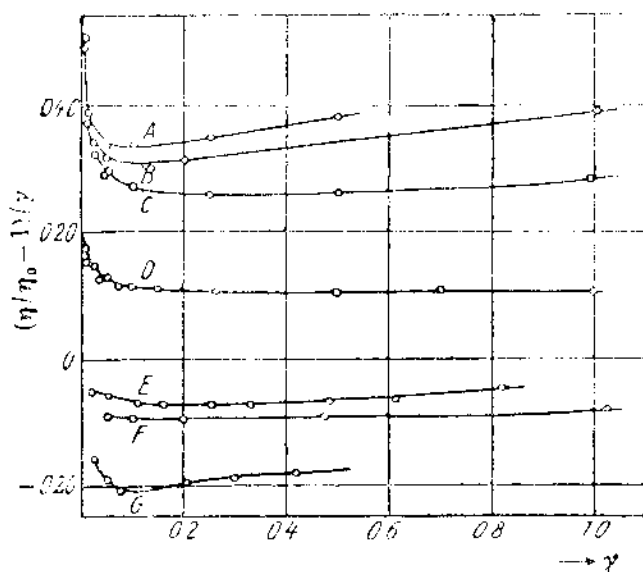


Рис. 79.

выполняется при концентрациях от $\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{2}$ нормального раствора с точностью до немногих десятых процента и далее до 1 нормального раствора с точностью до одного процента. Сутерлендом ⁴ было высказано предположение, что при растворении соли происходит деполимеризация воды и уменьшение вследствие этого вязкости раствора. Грюнейzenом ⁵ была сделана тщательная критическая работа по вязкости растворов солей.

Им были исследованы водные растворы 16 солей в широкой области концентрации и было обращено несравненно большее внимание на более

¹ При чем η_0 является коэффициентом внутреннего трения чистого растворителя; γ, η_0 является, таким образом, относительной вязкостью. *Прим. к перек.*

² R. Reicher, Z. physik. Chem. **2**, 744 (1888).

³ J. Wagner, там же **5**, 51 (1890).

⁴ W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **50**, 481 (1900).

⁵ E. Gruneisen, Wiss. Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. **4**, 151, 237 (1905).

разбавленные растворы, чем предшествующими исследователями. Он установил, что между относительной вязкостью $\frac{\eta}{\eta_0}$ и концентрацией γ пропорциональности не наблюдается и что кривые $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\gamma}$, нанесенные как функция от концентрации, имеют кривизну относительно оси абсцисс¹ (см. рис. 79). Если бы относительное изменение вязкости было пропорционально концентрации, то $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\gamma}$ была бы постоянной величиной.

Рис. 79 воспроизводит наблюдаемый на опыте ход изменений $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\gamma}$ в зависимости от концентрации γ у растворов, исследованных Грюнейзенем при 18°C, сернокислого магния (кривая A), иоднатово-кислого лития (B), иодистого калия (F); далее приведены измерения Грюнейзена и Анпльбей вязкости растворов азотнокислого лития при 18° (D), затем измерения Мертонса растворов азотнокислого цезия при 0° (G) и 25° (E) и, наконец, новейшие измерения Джонса и Доле растворов хлористого бария при 25° C (C). Эти исследования показывают, что величина $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\gamma}$ резко падает в области очень малых концентраций, имеет далее минимум и затем медленно возрастает. Грюнейзен сделал попытку приложить к экспериментальным данным формулу

$$(571) \quad \eta/\eta_0 - 1 = A\alpha\gamma + B(1 - \alpha)\gamma + C\gamma^2$$

где α обозначает степень диссоциации по Аррениусу, A , B , C являются постоянными при определенной температуре для данной соли. Грюнейзен смог до известной степени выразить экспериментальные кривые при помощи формулы (571), хотя ему пришлось во многих случаях принять для A и B отрицательные численные значения. Уравнение Грюнейзена является бесполезной интерполяционной формулой для объяснения физической природы хода кривой вязкости растворов. Прежде всего степень диссоциации сама является функцией от концентрации. Затем в области очень разбавленных растворов, у которых $\alpha \sim 1$, $\eta - \eta_0$ становится опять пропорциональной² концентрации γ , чему, как мы видим, противоречит опыт. Шнейдер³ исследовал еще значительный ряд других солей и получил кривые, аналогичные изображенным на рис. 79; при малых концентрациях γ кривых наблюдалась опять значительная отрицательная кривизна. Теория Анпльбей также не была в состоянии дать точного объяснения наблюдаемому эффекту вязкости. Чтобы объяснить отрицательную кривизну при низких концентрациях

¹ Величина $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\gamma}$ является относительным изменением вязкости раствора, рассчитанным на единицу концентрации. *Прим. к перв.*

² При очень малых концентрациях квадратичным членом можно пренебречь. *Прим. к перв.*

³ K. Schneider, Diss. Rostock 1910.

Аппельбай ¹ приписал ионам значительно большее внутреннее трение относительно воды, чем недиссоциированным молекулам. Между тем, это едва ли имеет место на самом деле, так как трение определяется объемом частиц. ²

§ 48. Новейшие исследования Джонса и Доле

Джонс и Доле ³ исследовали недавно вязкость растворов хлористого бария. Стремясь получить более точные количественные данные для вязкости очень разбавленных растворов, они надеялись объяснить их с точки зрения новейшей электростатической теории ⁴. Ознакомимся сначала с результатами исследований Джонса и Доле. Они употребляли вискозиметр Оствальда, сделанный из кварца по указанию Уомберна и Виллиамса. ⁵ Капилляр имел длину в 17,0 см, и средний внутренний радиус у него был равен 0,026 см. Температура раствора поддерживалась постоянной с точностью до 0,003°. Время измерялось с точностью до 0,03 секунды. Результаты исследования Джонса и Доле такие же, как анализ более новых измерений Грюнфелда и Аппельбай, сводится к следующему. Если ввести относительную текучесть ⁶ $\frac{\eta_0}{\eta} = q$, то зависимость последней от концентрации выразится в виде

$$(572) \quad q = 1 - A \sqrt{c} + Bc.$$

При малых концентрациях внутреннее трение (η) может быть теперь выражено через

$$(573) \quad \eta = \frac{\eta_0}{q} = \eta_0 (1 + A \sqrt{c} + (A^2 - B)c + \dots)$$

У неэлектролитов коэффициент A равен нулю, а у всех сильных электролитов он имеет положительное значение. B может быть как положительным, так и отрицательным, при чем у большинства солей он имеет отрицательные значения. Так, например, BaCl_2 $A = 0,0101$, $B = -0,2000$.

§ 49. Количественный предельный закон вязкости сильных электролитов и его экспериментальное обоснование

Излагаемая ниже весьма кратко теория вязкости растворов сильных электролитов принадлежит Фалькенгагену; ⁷ голком к ее разработке послужили экспериментальные исследования Джонса и Доле (I. c.).

¹ N. P. Applebey, Journ. Chem. Soc. 97, 2600 (1910).

² Автор хочет сказать, что ионы, как части молекул, должны быть меньше последних. Мы склонны думать, что гидратация у ионов, более значительная, чем у недиссоциированных молекул, может это соотношение размеров ионов и молекул изменить на обратное. *Прим. к перев.*

³ Jones a. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 2959 (1929).

⁴ Теоретическое объяснение было дано позднее (см. § 49).

⁵ E. W. Washburn a. G. Y. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 737 (1913).

⁶ η_0 — вязкость чистого растворителя.

⁷ Falkenhagen u. H. Dole, Physik. Z. 30, 611 (1929), Z. physik. Chem. (B), 6, 159 (1929). H. Falkenhagen, Physik. Z. 32, 305 (1931); 32, 745 (1931).

Необратимый процесс внутреннего трения разбавленных растворов сильных электролитов может быть теоретически выяснен с точки зрения изученных нами выше свойств ионного облака.¹ Допустим, что в растворе электролита мы имеем линейное спадание скорости, при котором скорости ионов меняются постепенно от слоя к слою. Очевидно, что симметричное вначале распределение ионов в облаке будет при этом деформировано известным образом. Нетрудно ознакомиться с такой деформацией с помощью рисунка 80. Полагая центральный ион положительным, мы получим для первоначальной плотности заряда ионной атмосферы отрицательное значение. Нас интересует теперь изменение плотности заряда в облаке, которое

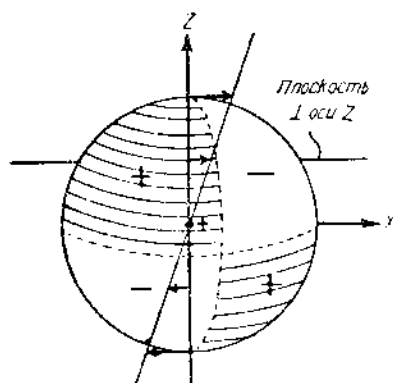


Рис. 80.

будет происходить при возникновении градиента скоростей, направленного параллельно оси z . Стрелки на рис. 80 обозначают различные параллельные оси x скорости, имеющиеся в облаке вдоль оси z . Скорости рассматриваются нами при этом относительно центрального иона, так как в исследуемом вопросе речь идет лишь о таких относительных скоростях ионного облака. Мы замечаем тут же, что добавочная плотность зарядов должна быть отрицательной в правом верхнем квадранте, ибо сюда поступают отрицательные заряды из тех районов ионного облака, которые первоначально имели более высокую плотность заряда. Так как время релаксации является конечной величиной, то в упомя-

нутом квадранте будет избыток отрицательного заряда. Подобным же образом определяем распределение избыточных зарядов в остальных трех квадрантах. В результате два квадранта приобретают положительные избыточные заряды и два других квадранта — отрицательные заряды согласно рисунку 80. Добавочная плотность зарядов в облаке вокруг рассматриваемого иона является при этом пропорциональной определенной зональной шаровой функции S второго порядка. Введя полярные координаты согласно

$$(574) \quad \begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Последняя работа дает решение дифференциальных уравнений рассматриваемой проблемы внутреннего трения сильных простых электролитов для частного случая разбавленного раствора. Далее была вычислена вязкость произвольного бинарного электролита. В последнее время было произведено вычисление вязкости для общего случая произвольного простого электролита [см. H. Falkenhagen и E. L. Verdoorn, *Physik. Z.* 33, 140 (1932)].

¹ Ср. стр. 132 и след.

мы можем выразить добавочную плотность зарядов $^1 P_1$ вокруг иона 1 через

$$(575) \quad P_1 = S(\vartheta, \varphi) R(r)$$

Здесь $+S$ является упомянутой шаровой функцией, которая соответствует рис. 80 и имеет вид

$$(576) \quad +S = -3 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$$

В частном случае простого раствора электролита с ионами одинаковой подвижности, функция удаления r от центрального иона будет выражаться в виде

$$(577) \quad R = \frac{e}{u' r} \frac{\tilde{b} r e^{-\frac{z^2}{2a}}}{96 D_0 k T}$$

Здесь e обозначает положительный заряд центрального иона 1, r — удаление от центрального иона, D_0 — диэлектрическую постоянную растворителя, T — абсолютную температуру, b — градиент скоростей, k — постоянную Больцмана и $\frac{1}{z}$ — толщину ионного облака. Последняя в рассматриваемом частном случае будет согласно (227) равна

$$(578) \quad \frac{1}{z} = \frac{2,81 \times 10^{-10}}{\sqrt{\gamma}} \sqrt{\frac{D_0 T}{2z^2}} \text{ см}$$

где γ является концентрацией в молях на литр раствора и z — зарядом иона. Подвижность иона u' связана с эквивалентной ионной электропроводностью l согласно

$$(579) \quad u' = \frac{l}{15,4 \cdot z^2} \cdot 10^8 \text{ C. G. S.}$$

при чем l выражена в практических единицах $\text{ом}^{-1} \text{см}^2$. Функция удаления от центрального иона (577) имеет форму, отвечающую примерно кривой рис. 81 и зависит, конечно, от данных частных свойств электролитического раствора, от концентрации и т. д. (см. формулу (577)). Представим себе плоскость, перпендикулярную к оси z , вдоль которой меняются скорости. Рассматривая слон ионного облака, лежащие выше этой плоскости (см. рис. 80), нетрудно убедиться, что силовое поле упомянутых выше добавочных зарядов будет оказывать определенное действие вдоль оси. Соответствующим же образом будут влиять слои, лежащие ниже воображаемой нами плоскости, при чем их действие будет направлено параллельно оси — x , т. е. будет равно по величине и противоположно по направлению. Таким образом действующая на центральный ион результирующая сила имеет тензорный характер. Можно подсчитать общую величину напряжения сдвига, передаваемого через 1 см^2 перпендикулярно к падению скоростей.

¹ Добавочная плотность зарядов P_2 вокруг иона 2 в рассматриваемом частном случае равна $-P_1$.

Необходимо принять также во внимание отрицательные ионы, с их деформированными ионными облаками, у которых распределение зарядов будет дополнительным к распределению, наблюдаемому у положительных ионов (см. рис. 80). Это силовое воздействие будет пропорциональным градиенту скорости, при чем фактором пропорциональности будет добавочный коэффициент внутреннего трения, обусловленного действием межионных сил. Обозначим внутреннее трение раствора электролита при молярной концентрации γ (в молях на литр) через η_γ , а внутреннее трение чистого растворителя через η_0 . Тогда у разбавленных растворов будет соблюдаться следующая закономерность:

$$(580) \quad \eta_\gamma = \eta_0 (1 + A \sqrt{\gamma})$$

Это соотношение было впервые вычислено ¹ для частного случая бинарного электролита с ионами одинаковой подвижности. Входящая в это выраже-

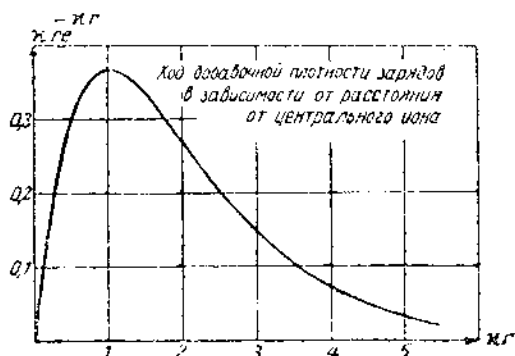


Рис. 81.

ние величина A зависит известным образом от электровалентности и подвижности иона, от абсолютной температуры и диэлектрической постоянной, а также от вязкости чистого растворителя η_0 . Так, напримр, для водного раствора KCl при 18° подсчет дает для значения $A = 0,0046$. Джой и Вольфенден ² подтвердили в последнее время экспериментально это теоретически предсказанное значение.

В недавнее время ³ удалось сделать обобщение расчета на случай любого простого раствора электролита и вывести обобщенный предельный закон вязкости. В этом случае распределение добавочных плотностей зарядов по закону вполне согласуется с изображенным на рисунке 80 распределением, и плотность эта получается также пропорциональной шаровой функции второго порядка (576). Функция удаления от центрального иона $R(r)$ имеет при этом форму, аналогичную изображенной на рис. 81, хотя мате-

¹ См. H. Falkenhagen и M. Dole, цит. соч.

² Joy и Wolfenden, Nature 126, 994 (1930). Совсем недавно Джой и Вольфенден исследовали еще $RbNO_3$, $KClO_3$ и HNO_3 и получили подтверждение общей теории вязкости [ср. таблицы 45 и W. E. Joy и J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. A. 134, 413 (1931)]. За то же время Джонс значительно усовершенствовал свой метод измерения путем применения фотоэлектрического элемента (Gr. Jones и S. K. Talley, доложено на заседании Американского Химического Общества в Буффало, Сев. Амер. Соед. Штаты, 1 сентября 1931). Теперь было бы возможно весьма точно проверить предельный закон. (581).

³ H. Falkenhagen, Nature 127, 439 (1931); Physik. Z. 32, 745 (1931); Z. physik. Chem. (B) 6, 159 (1931); H. Falkenhagen и E. L. Vernon, Physik. Z. 33, 140 (1932).

матическое выражение ее становится, конечно, несравненно более сложным, чем (577). Одновременно абсолютное значение добавочной плотности зарядов вокруг иона 1 перестает быть равным значению добавочной плотности зарядов вокруг ионов 2, как это мы отмечали выше у бинарных электролитов. Выражение для вязкости получается опять в виде (580), однако, теперь коэффициент A весьма сложным образом зависит от подвижностей и электровалентностей ионов и числа последних в молекуле электролита.

Теоретическое вычисление дает для A выражение

$$(581) \quad A = \frac{1,45}{\tau_0 \sqrt{D_0 T}} \sqrt{\frac{v_1 |z_1|}{|z_1| + |z_2|}} \times \\ \times \left[\frac{l_1 z_2^2 + l_2 z_1^2}{4 l_1 l_2} - \frac{(|z_2| l_1 + |z_1| l_2)^2}{l_1 l_2 \left[\sqrt{l_1 + l_2} + \sqrt{(|z_2| l_1 + |z_1| l_2) \sqrt{\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|}}} \right]^2} \right]$$

Отсюда нетрудно получить значение A для частного случая бинарного электролита ($|z_1| = |z_2|$) с ионами одинаковой подвижности ($l_1 = l_2 = l$)

$$(582) \quad A = \frac{51,2 \cdot 10^{-2} z^2}{l \tau_0 \sqrt{D_0 T}}$$

В следующей таблице 45 мы приводим результаты вычислений коэффициентов A для некоторых электролитов и сравниваем получаемые при этом значения с экспериментальными. В таблице 45 приведены более точные данные экспериментальных исследований Джонса и Доле для BaCl_2 и Джой и Вольфендена для KCl и HNO_3 . Для других электролитов отсутствуют

ТАБЛИЦА 45
Значения коэффициентов A

Электролит	Тип	Наблюдатели ¹	t°	A наблюд.	A теорет.
LiNO_3	1—1	Грюнэizen-Аппельей	18°	0,0082	0,0069
RbNO_3	1—1	Джой-Вольфенден	18°	0,0050	0,0049
LiJO_3	1—1	Грюнэizen	18°	0,0108	0,0094
KJ	1—1	—	—	—	0,0048
KCl	1—1	Джой-Вольфенден ²	18°	0,0052	0,0049
HCl	1—1	—	—	—	0,0020
HNO_3	1—1	Джой-Вольфенден	18°	0,0023	0,0021
KClO_4	1—1	Джой-Вольфенден	18°	0,0050	0,0052
BaCl_2	1—2	Джонс-Доле	25°	0,020	0,015
MgSO_4	2—2	—	—	—	0,022
LaCl_3	1—3	—	—	—	0,032
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1—4	—	—	—	0,039

¹ Литературу см. стр. 236 и след.

² Наблюдения с точностью до $\pm 0,0004$.

пока точные измерения. Таблица 45 дает определенное указание на влияние электровалентности. Чем больше электровалентность электролита, тем выше значения коэффициентов A . Мы замечаем здесь также влияние подвижностей ионов при сравнении значений коэффициентов для KCl и HCl . Интересно отметить, что у достаточно разбавленных растворов наблюдается всегда положительная добавочная вязкость. Вязкость раствора электролита в этой области концентраций всегда больше, чем вязкость чистого растворителя. У концентрированных растворов наблюдаются, конечно, явления, которые могут обусловить отрицательное значение добавочной вязкости. Деполимеризация ионами дипольных молекул оказывает влияние как раз в этом направлении. Сделанное недавно Финкельштейном¹ вычисление действия релаксации дипольных молекул растворителя на вязкость раствора приводит к положительному значению добавочной величины вязкости и линейной ее зависимости от концентрации γ . Если я и не убежден в количественном выполнении сделанных Финкельштейном выкладок, то все же при сопоставлении их с экспериментальными данными можно ожидать различных интересных заключений о структуре электролитических растворов.

Было бы чрезвычайно интересно, если бы благодаря появлению систематического экспериментального исследования вязкостей в области разбавленных растворов стало возможным проверить по ним полученные теорией результаты. Не менее интересным является экспериментальное исследование зависимости вязкости растворов слабых электролитов от концентрации. Зависимость эта при достаточном разбавлении должна иметь линейный характер.²

Влияние ионного облака на вязкость весьма незначительна согласно (580). Вследствие этого упомянутая раньше теория Сутерленда³ не имела успеха.

Глава одиннадцатая

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

§ 50. Вводные замечания

Выведенные в предшествующих главах теоретические формулы могли быть применены лишь в области весьма разбавленных растворов электролитов. При современном состоянии теории строго теоретическое понимание различных явлений в растворах электролитов возможно лишь у разбавленных растворов. Уже при относительно низких концентрациях ($\gamma = 1$ — электровалентных солей в воде ниже $\gamma = 0,005$) становятся заметными отступления от теоретических предельных законов. Несмотря, однако, на то, что

¹ В. N. Finkelstein, Physik. Z. 31, 130, 165 (1930).

² Базируясь на своих экспериментальных данных Джонс и Доле вывели для сильных электролитов формулу, которая, как мы видели выше, содержит член, линейно связанный с концентрацией. Тем самым закон (580) в обобщенном виде должен иметь вид: $\eta = \eta_0 (1 + A \sqrt{\gamma} + B\gamma)$ (сравни. (573)). В настоящее время еще невозможно сделать надежный подсчет коэффициента B' .

³ См. стр. 118 и след.

безукоризненной теории концентрированных растворов еще не существует, мы хотим все же кратко изложить сделанные уже попытки распространить теорию на концентрированные растворы. Такие попытки сделали: Дебай-Гюккель,¹ Гюккель,² Г. Мюллер,³ Гронваль, Ламер и Зандвед,⁴ Бьеррум,⁵ Нернст,⁶ Онзагер,⁷ Девис,⁸ Бренстед⁹ и Скатчард.¹⁰ В то время как первые шесть авторов обходятся без привлечения закона действующих масс, Бьеррум пытается показать, что закон действующих масс может быть приложен и без того, чтобы существовали недиссоциированные молекулы. Нернст, Онзагер и Девис связывают формулами воедино теорию Аррениуса с теорией Дебая. Бренстед еще до создания электростатической теории растворов электролитов разработал интересную преимущественно феноменологическую теорию специфических взаимодействий ионов между собой.

Мы пока еще далеки от безукоризненной теории концентрированных растворов и будем, поэтому, лишь вкратце излагать эти теории в настоящей главе.

§ 51. Теория Дебая и Гюккеля и ее приложения

Если мы обратимся к характерной для новой теории электролитов длине $\frac{1}{\kappa}$, то мы увидим, что она уже при концентрации порядка 1/10 моля на литр равна приблизительно лишь десятикратному сечению молекул.¹¹ Поэтому при таких концентрациях является уже недопустимым рассматривать ионы с конечными молекулярными размерами в виде точечных зарядов, как это мы могли себе позволить при изучении достаточно разбавленных растворов. Мы не получим рассмотренных нами прежде соотношений, если начнем детально рассматривать относительные расстояния ионов друг

¹ P. Debye u. E. Hückel, Physik. Z. 24, 185 (1923).

² E. Hückel, Physik. Z. 26, 93 (1925).

³ H. Müller, Physik. Z. 28, 324 (1927).

⁴ T. H. Gronwall, K. La Mer u. Sandved, Physik. Z. 29, 358 (1928).

⁵ N. Bjerrum, Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. 7, № 9, 1926 или Svensk. Kemisk. Tidskrift 38, 16 (1926).

⁶ W. Nernst, Z. Elektrochem. стр. 428, 1927; W. Orthmann, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 155 (1927); Naudé, Z. Elektrochem. 33, 532 (1927); W. Nernst, Ber. Akad. Ber. 2, 4 (1928); Z. physik. Chem. 135, 237 (1928); W. Nernst u. W. Orthmann, Z. physik. Chem. 135, 199 (1928); Naudé, Z. physik. Chem. 135, 209 (1928).

⁷ L. Onsager, Physik. Z. 28, 277 (1927).

⁸ C. W. Davies, The Conductivity of Solutions, 1930; Trans. Farad. Soc. 23, 351 (1927); 25, 129, 133 (1929); 26, 592 (1930); 27, 621 (1931); Journ. Chem. Soc. 149, 2410, 2421 (1930).

⁹ J. N. Brønsted, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 877 (1922); 45, 2898 (1923).

¹⁰ G. Scatchard, Physik. Z. 33, 22 (1932). Мы отказываемся от изложения этой теории. Выведенные Скатчардом уравнения рассматривают взаимную энергию двух ионов, иона и молекулы и двух нейтральных молекул. Полученные Скатчардом формулы носят качественный характер и слишком сложны, чтобы годиться для практического интерполирования. Имеются, повидимому, также некоторые сомнения относительно самой теории Скатчарда.

¹¹ Ср. стр. 133 и след.

от друга. Положим теперь в основу последующего изложения образное представление Дебая и Гюккеля,¹ согласно которому ион рассматривается как шар известного радиуса, внутренняя часть которого является средой с диэлектрической постоянной D .²

Рассмотрим сначала раствор 1—1-электроvalентного электролита. В этом случае в центре упомянутого нами выше шара будет находиться либо заряд $+e$, либо $-e$. Введем теперь величину a , которая, не являясь радиусом иона, будет обозначать расстояние, на которое могут в среднем приблизиться к рассматриваемому нами иону окружающие ионы как положительные, так и отрицательные. Если бы мы имели положительные и отрицательные ионы одинаковых размеров, то мы могли бы ожидать для величины a значение порядка диаметра иона.⁴

Выше на стр. 101, мы уже вывели выражение (207) для потенциала около данного иона.⁵ В этом выражении константа A должна быть нами заново определена. Согласно только что приведенным нами представлениям мы можем выразить потенциал внутри ионного шара⁶ на расстоянии r от центра положительного иона через

$$(583) \quad \Psi = \frac{e}{D} \frac{1}{r} + B$$

¹ P. Debye и E. Hückel, l. c. стр. 305, прим. 1.

² Отвечающей диэлектрической постоянной раствора.

Прим. к перев.

³ Величина a должна быть всегда больше диаметра иона, так как в противном случае мы имели бы непосредственное соседство ионов между собой, что означало бы, конечно, полное отсутствие между ними сольватационных оболочек. Такое тесное сближение ионов по существу было бы равносильно молизации их и противоречило бы основному положению о практически полной диссоциации электролитов, на котором построены все выводы электростатической теории.

Прим. к перев.

⁴ Насколько экспериментальные данные согласуются с таким предположением, будет скоро показано (Ср. стр. 311 и след.).

⁵ При этом следует ввести вместо D_0 диэлектрическую постоянную раствора D . Под κ^2 мы предполагаем в этой главе выражение (217), в котором D_0 заменено через D . В отличие от этой величины κ^2 мы обозначим первоначальное выражение (217) через κ_0^2 . Вообще говоря такое противопоставление величин κ и κ_0 теоретически само по себе лишено смысла. Прежде всего диэлектрическая постоянная, играющая роль при взаимодействии ионов в растворе, не соответствует вовсе, строго говоря, измеряемой нами микроскопическим путем диэлектрической постоянной. С другой стороны, только в очень концентрированных растворах (несколько молей на литр) κ и κ_0 значительно отличаются друг от друга (ср. теорию Гюккеля, стр. 325 и след.). Большую часть мы рассматриваем умеренно-концентрированные растворы, у которых диэлектрическая постоянная близка к таковой у чистого растворителя D_0 . Поэтому мало смысла придавать особое значение различию κ и κ_0 .

⁶ Согласно (207) и (208), потенциал в окрестностях иона, окруженного ионной атмосферой, равен

$$\Psi = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r}$$

При этом, здесь предполагается, конечно, что $r < a$ (диаметр «ионного шара»). Пространство же внутри ионного шара содержит в центре рассматриваемый нами ион, помехи которого в несколько раз меньше a (сольватация). Помехи заряда центрального иона других зарядов внутри так наз. ионного шара не имеются и по-

Действительно, в учении об электричестве доказывается, что внутри равномерно заряженного шара потенциал является постоянным. Константы A и B определяются согласно предельным условиям на поверхности шара. На последней, т. е. при $r = a$, как потенциал Ψ , так и напряжение поля $-\frac{d\Psi}{dr}$ должны быть непрерывными, ¹ так как благодаря обусловленному выше равенству диэлектрических постоянных внутри и вне ионного шара, на поверхности последнего мы не будем иметь свободных диэлектрических зарядов. Только при скачке диэлектрической постоянной могут по законам электростатики существовать свободные заряды. Таким образом, мы получаем для A и B следующие выражения

$$(584) \quad A = \frac{e}{D} \cdot \frac{e^{-\kappa a}}{1 + \kappa a}; \quad B = -\frac{e\kappa}{D(1 + \kappa a)} = \Psi,$$

Из (583) следует, что величина B отвечает значению потенциала Ψ , создаваемого ионным облаком внутри ионного шара. Потенциальная энергия u положительного иона относительно окружающего пространства равна

$$(585) \quad u = -\frac{e^2\kappa}{D(1 + \kappa a)}.$$

Из сопоставления последнего выражения с (235) следует, что влияние размера иона на потенциал и энергию иона проявляется в виде фактора $\frac{1}{1 + \kappa a}$. При очень малых концентрациях κ становится согласно (227) незначительным сравнительно с единицей, и величина энергии приближается к значению ee (255), полученному ранее для бесконечно малых ионов. При достаточно больших концентрациях значение κ заметно возрастает и энергия u согласно рассматриваемой теории приближается к $-\frac{e^2}{Da}$, при чем наша характеристическая длина $\frac{1}{\kappa}$ утрачивает свое влияние сравнительно с величиной a . В полном соответствии с изложенными на стр. 138 соображениями полная электрическая энергия ионного облака равняется при этом

$$(586) \quad U_e = -\frac{Ne^2\kappa}{2D} \left\{ \frac{1}{1 + \kappa a_1} + \frac{1}{1 + \kappa a_2} \right\}$$

где a_1 и a_2 отвечают поперечникам положительных и, соответственно, отрицательных ионов.

Этому потенциал здесь складывается из двух частей (583): потенциала $\frac{e}{D} \cdot \frac{1}{r}$, обусловленного центральным ионом, и постоянного потенциала B , имеющего внутри ионного облака.

Прим. к перев.

¹ При этом из (207) и (583) следует, что

$$\Psi = \frac{Ae^{-\kappa a}}{a} = \frac{e}{Da} + B; \quad \frac{d\Psi}{dr} = -Ae^{-\kappa r} \frac{1 + \kappa a}{a^2} = -\frac{e}{Da^2},$$

откуда и вытекают значения (584) для A и B .

Прим. к перев.

Полная электрическая энергия раствора ионов, содержащего в общем случае $N_1 \dots N_i \dots N_s$ -ионов сортов $1 \dots i \dots s$ с зарядами $z_1 e \dots z_i e \dots z_s e$, равна:

$$(587) \quad U_s = - \sum_i \frac{N_i z_i^2}{2} \frac{e^2 \kappa}{D(1 + \kappa a_i)}$$

Для того, чтобы с помощью потенциала Ψ_i в месте нахождения иона определить свободную энергию раствора 1—1-электролитного электролита, мы поступим так же, как мы сделали на стр. 140 и след. при изучении разбавленных растворов. Будем по Дебаю рассматривать систему, состоящую из ионного облака и данного иона, как гальванический элемент, и будем его бесконечно медленно обратимо и изотермически разряжать. Выигрываемая при этом максимальная работа равняется непосредственно разности термодинамического потенциала реального раствора и термодинамического потенциала идеального раствора.¹ Пусть в некоторый определенный момент разряджения заряд данного иона снизился от величины e до λe . Потенциал Ψ_i снизится при этом согласно (584) и (217) до значения $\lambda^2 \Psi_i$. Производимая в этот момент времени дифференциальная работа уменьшения величины зарядов равняется

$$\Psi_i \lambda^2 d(\lambda e) = \Psi_i e \lambda^2 d\lambda$$

Так как λ при разряджении меняется от 1 до 0, то при совместном разряджении данного иона и его ионного облака выигрывается работа:

$$\int_1^0 \Psi_i e \lambda^2 d\lambda = - \frac{e^2 \kappa}{D} \int_1^0 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1 + \lambda \kappa a_i}$$

¹ При той же концентрации, что и реальный раствор. (См. (263) стр. 150). Для полной ясности напомним следующее. Термодинамический потенциал реального раствора Φ отличается от термодинамического потенциала $\bar{\Phi}$ идеального раствора той же концентрации на величину электрической слагаемой работы $W = A' + A''$ перехода реального раствора из состояния бесконечного разбавления в состояние, отвечающее данной его концентрации. То же можно сказать относительно свободных энергий F и $\bar{F}$. (Ср. стр. 150). Здесь работа A'' отвечает изменению энергии зарядов ионов благодаря изменению диэлектрической постоянной раствора при упомянутом изменении его концентрации, а A' является работой перехода ионного раствора из состояния равномерного распределения ионов при бесконечном разбавлении в отвечающее данной концентрации состояние равномерного распределения с образованием ионных атмосфер.

Таким образом

$$W = A' + A'' = - \sum \frac{N_i e^2 z_i^2}{2 D_0 b_i} + \sum \frac{N_i e^2 z_i^2}{2 D_0 b_i} - \\ - \frac{e^2 \kappa}{D} \sum n_i z_i^2 \int_1^0 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1 + \lambda \kappa a_i}$$

Автор при выводе (588) принимает, что раствор является умеренно концентрированным и предполагает поэтому равенство $D = D_0$ (т. е. $A'' = 0$), следовательно, $W = A'$. Немного ниже автор возвращается (см. (593) и след.) к общему случаю неравенства $D \neq D_0$ с тем, чтобы опять упростить и принять тут же $D_0 = D$.

Прим. к перев.

Нетрудно обобщить это выражение для случая любых ионов. Обозначая далее через n_i число ионов вида i в см^3 и через $z_i e$ заряд этих ионов, мы получим для общей величины электрической работы A' , затраченной при разряджении, выражение:¹

$$(588) \quad A' = -\frac{1}{D} \varepsilon^2 \kappa V \sum n_i z_i^2 \int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1 + \lambda \kappa a} = -\frac{kTV\kappa^3}{4\pi} \int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1 + \lambda \kappa a}$$

При этом поперечники различных ионов замснены в выражении средним поперечником их a . Интегрируя (588) мы получаем следующее выражение для величины произведенной работы

$$(589) \quad \begin{cases} A' = -\frac{1}{4\pi} \frac{kTV}{a^3} \left[\ln(1 + \kappa a) - \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] \\ = -\frac{VkT\kappa^3}{12\pi} \left[1 - \frac{3}{4} \kappa a + \frac{3}{5} (\kappa a)^2 + \dots \right] \end{cases}$$

Согласно (244), (253) и (257) мы имеем

$$(590) \quad 1 - g = \frac{1}{P} \frac{\partial A'}{\partial V}$$

где g означает осмотический коэффициент. Отсюда, согласно (589), следует:

$$(591) \quad 1 - g = -\frac{1}{4\pi a^3 \sum n_i} \left[\ln(1 + \kappa a) - \frac{\kappa a}{2(1 + \kappa a)} - \frac{\kappa^2 a^2}{2} \right]$$

или же разлагая в ряд:

$$(592) \quad 1 - g = \frac{\kappa^2 a^2}{24\pi \sum n_i} \left[1 - \frac{3}{2} \kappa a + \frac{9}{5} (\kappa a)^2 + \dots \right]$$

Коэффициенты активности подсчитываются следующим образом: свободная энергия реального раствора отличается от свободной энергии идеального раствора на величину A' , увеличенную на значение работы заряджения ионов A'' . Последняя в согласии с изложенным на стр. 143 равняется:

$$(593) \quad A'' = \sum \frac{z_i^2 e^2 N_i}{2 D b_i} - \sum \frac{z_i^2 e^2 N_i}{2 D_0 b_i}$$

Отсюда термодинамический потенциал реального раствора равен

$$(594) \quad \Phi = \bar{\Phi} + A' + \sum \frac{z_i^2 e^2 N_i}{2 D b_i} - \sum \frac{z_i^2 e^2 N_i}{2 D_0 b_i}$$

¹ A' соответствует W в формуле (247) в случае очень разбавленных растворов.

Варьируя число молекул при постоянном давлении и постоянной температуре, мы получаем

$$(595) \quad \delta\Phi = \delta\bar{\Phi} + \frac{\partial A'}{\partial N_i} \delta N_i + \\ + \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum \frac{z_i^2 \epsilon^2 N_i}{2 D b_i} \right) \delta N_i - \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum \frac{z_i^2 \epsilon^2 N_i}{2 D_0 b_i} \right) \delta N_i$$

Значение же $\delta\bar{\Phi}$ для идеальных растворов нам известно из (265).

Если мы далее примем, что диэлектрическая постоянная D не зависит от концентрации, то получим для $\delta\Phi$ истинного раствора выражение

$$(596) \quad \delta\Phi = \sum_i (\bar{\varphi}_i + kT \ln(\eta_i f_i^*)) \delta N_i$$

где f_i^* являются коэффициентами активностей.¹ Сопоставление последней формулы с (595) дает

$$(597) \quad \ln f_i^* = \frac{1}{kT} \frac{\partial A'}{\partial N_i}$$

или

$$(598) \quad \ln f_i^* = \frac{z_i^2 \epsilon^2 \kappa}{2 D k T (1 + \kappa a)}$$

Отсюда в согласии с (224) логарифм коэффициента активности иона сорта i равняется

$$(599) \quad \log f_i^* = - \frac{z_i^2 0,505 \sqrt{J}}{1 + 0,327 \cdot 10^8 a \sqrt{J}}$$

В частности, для воды при $T = 298$ мы имеем после введения иональной концентрации (88):

$$(600) \quad \log f_i^* = - \frac{0,354 z_i^2 \sqrt{J}}{1 + 0,232 \cdot 10^8 a \sqrt{J}}$$

Наконец, в случае водного раствора 1—1-электроvalентного электролита при 18° численное значение десятичного логарифма коэффициента активности будет равно:

$$(601) \quad \log f_i^* = - \frac{0,505 \sqrt{J}}{1 + 0,327 \cdot 10^8 a \sqrt{J}}$$

¹ У концентрированных растворов мы должны различать рациональный коэффициент активности f_i^* и практические коэффициенты активности f_i и f_i' (см. стр. 76 и след.). Различие это, несущественное при концентрациях до 0,1 н., становится при более высоких концентрациях заметным и у 1 н. растворов составляет несколько процентов [см. например, E. Hückel, Physik. Z. 26, 124 и след. (1925)].

Приложения

Мы проверим теорию сначала на некоторых хлоридах и нитратах щелочных металлов. На рис. 82 приведены экспериментально полученные кривые зависимости $1-g$ от $\sqrt{2\gamma}$. На рисунке нанесены также теоретическая предельная прямая Дебая-Гюккеля и пунктирная кривая, отвечающая теории Гоша.¹ Приведенные кривые хорошо согласуются с уравнением (591). При этом значение для a определяется для данной кривой по одному какому-либо измерению, сделанному при более высоких концентрациях. Шерер² доказал на богатом экспериментальном материале по влиянию на растворимость, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теорией вплоть до концентрации в несколько десятых молей на литр. Такое согласие достигалось путем введения при расчете подходящих значений для ионных поперечников. Приведенные далее на рис. 83 кривые вычислены по формуле (591). При этом для a принимались следующие значения, вычисленные для каждой кривой по точке, соответствующей наибольшей концентрации, а именно:

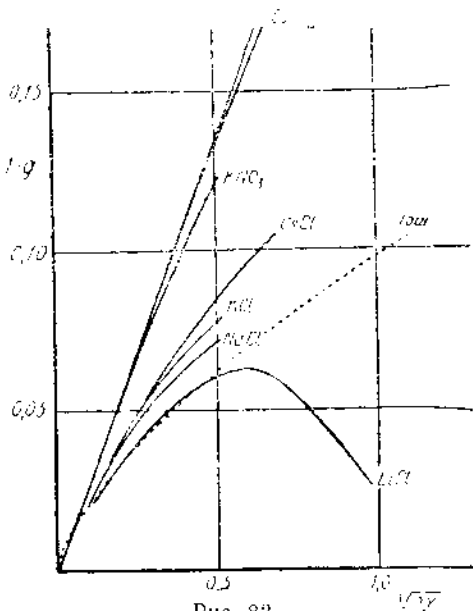


Рис. 82.

для NaCl	$a = 4,02 \times 10^{-8} \text{ см}$
KCl	$a = 3,76 \times 10^{-8} \text{ см}$
K ₂ SO ₄	$a = 2,69 \times 10^{-8} \text{ см}$
La(NO ₃) ₃	$a = 4,97 \times 10^{-8} \text{ см}$
MgSO ₄	$a = 3,35 \times 10^{-8} \text{ см}$

В кристаллах, например, расстояние между двумя соседними ионами равняется у KCl $3,14 \times 10^{-8} \text{ см}$ и у NaCl $2,82 \times 10^{-8} \text{ см}$, следовательно, у хлористого калия совпадение средних значений поперечников вполне отвечает ожидаемому. Наблюдаемое у NaCl слишком высокое значение для a следует, вероятно, объяснить гидратацией.³ Результаты некоторых

¹ См. стр. 121 и след.

² O. Schürger, Physik. Z. 25, 145 (1924).

³ Отмечаемый здесь эффект радиуса действует в том же смысле, что и гидратация (см. стр. 326, примечание).

более новых измерений величины $1-g$ у водных растворов 1-1-электро-
валентных электролитов даны на рис. 21 (стр. 147). Принимая во внима-
ние огромные экспериментальные трудности, с которыми сопряжены
точные измерения понижения точек замерзания очень разбавлен-
ных растворов, следует считать согласие экспериментальных дан-
ных с данными формулы (591) удовлетворительными и в области
концентраций приблизительно выше 0,01 н. В общем результаты
измерения близки к теоретическим данным. В то же время радиусы
ионов отвечают ожидаемому порядку величины.

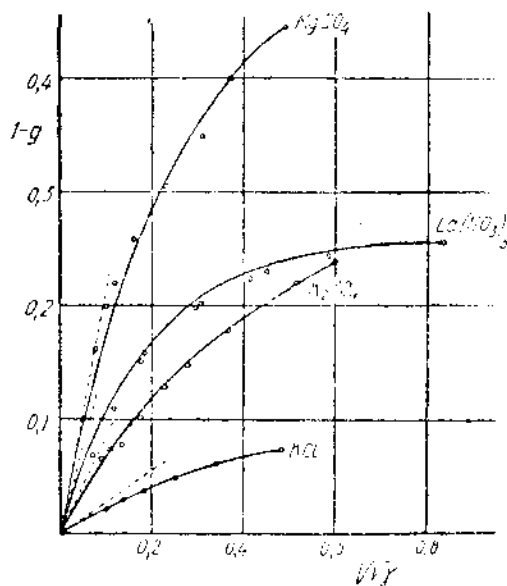


Рис. 83.

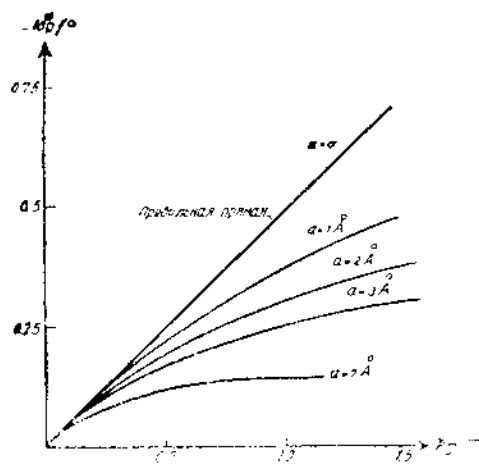


Рис. 84.

Упомянутый здесь эффект радиуса играет у приведенных только что электролитов существенную роль. Этот эффект влияет согласно формуле Дебая-Гюккеля (600) в направлении повышения коэффициента активности. Это видно из рисунка 84, на котором приве-
дено — $\log f$, как функция от
корня квадратного из ионной
силы $\sqrt{I}$. В других случаях по-
лучаемые значения для a никак
не соответствуют ожидаемой вели-
чине. Нитраты щелочей и подтипы
щелочей принадлежат к группе
электролитов, у которых коэффи-
циенты активностей настолько
малы, что вычисляемые по фор-
муле Дебая-Гюккеля значения для
поперечников ионов a получаются
невероятно малыми или даже отри-
цательными по знаку.¹

В приводимой здесь таблице 46
даны результаты измерений — $\log f$,
произведенных Льюис и Рандаллом
у растворов KNO_3 при 25° С. В пя-
том столбце этой таблицы даны соответствующие значения, вычисленные по
формуле (601). При этом в выражение было подставлено значение $a =$

¹ См. стр. 323.

$= 0,43 \times 10^{-8}$. В случае растворов KJO_3 и $NaJO_3$ пришлось бы принять для a значения весьма близкие к нулю. Мы видим, таким образом, что теория Дебая-Гюккеля не может быть применима при очень малых значениях радиусов; более того, она не может быть, повидимому, даже принципиально использована в этом случае. Основная причина этих отступлений заключается, как мы сейчас покажем, в том, что ионы этих типов электролитов имеют склонность к ассоциации. Благодаря такой ассоциации ионов в пары коэффициент активности сильно снижается. Таким образом этот эффект ассоциации противоположен по знаку эффекту радиуса.¹

ТАБЛИЦА 46²
0° С. $a = 1,57 \text{ \AA}$ по Бьерруму

m	$-\log f$ по Льюис- Рандаллу	$-\log f$ Исправл. по Бьерруму	$-\log f$ По теории Бьеррума	$-\log f$ По Дебаю- Гюккелю
0,01	0,038	0,048	0,047	0,048
0,02	0,056	0,066	0,063	0,067
0,05	0,094	0,104	0,105	0,105
0,1	0,136	0,146	0,145	0,147

§ 52. Теория ассоциации ионов Бьеррума, Г. Мюллера, Гронвалля, Ламера и Зандведа. Сравнение с экспериментальными данными

С целью устранения только что упомянутых трудностей в последнее время были разработаны теории, которые основываются на допущении ассоциации ионов в растворе. В то время как Бьеррум ввел эту ассоциацию в виде дополнительной гипотезы, Г. Мюллеру, Гронваллю, Ламеру и Зандведу удалось развить теорию ассоциации на основе первоначальной теории Дебая и сделать тем самым гипотезу Бьеррума излишней. Мы займемся теперь ознакомлением с этими теориями.

¹ См. стр. 313 и след.

² Следует указать, что Бьеррум исправил значения Льюиса-Рандалла таким образом, чтобы они совпадали с экспериментальными измерениями понижения точки замерзания Адамса. Действительно, выше (см. стр. 88 и след.) мы удостоверились в возможности того, что все экспериментально определенные Льюисом и Рандаллом значения для $-\log f$ следует увеличить на некоторую определенную величину. Разницы этих значений известны, однако, значение для 0,01 молярного раствора покоится уже на ненадежном вычислении при помощи формулы (194), пригодной, как мы видели, только для совсем разбавленных растворов и для более концентрированных растворов недостаточно проверенной экспериментально. После прибавления 0,010 к значениям Льюиса-Рандалла мы получаем приведенные в третьем столбце значения, прекрасно согласующиеся со значениями, вычисленными Дебаем-Гюккелем и Бьеррумом (ср. стр. 310 и 313 и след.). m следует в таблице отождествить с z , а f для приведенных концентраций с f^* .

А. Теория Бьеррума

Первоначальное теоретическое исследование Дебая, которое покоилось на интегрировании дифференциального уравнения (216) для величины Ψ , было лишь приближенным решением поставленного вопроса. Действительно, пользуясь при расчете уравнением Пуассона (199), Дебай обратился к помощи средних значений и нарушил тем самым строго-статистическое разрешение задачи. Строго говоря для нахождения добавочного члена свободной энергии, обусловленного межмолекулярными взаимодействиями, следовало рассмотреть всевозможные взаимные расположения ионов в растворе с соответствующими энергиями. Мильнер¹ впервые предпринял попытку подобного расчета, однако он воспользовался при этом недостаточно точным графическим методом интегрирования. Сам Мильнер, сравнивая применимость своей формулы и формулы Дебая-Гюккеля к измерениям Нонгелеля с сотрудниками,² указывает в дискуссии между Скотчардом,³ Нонгелем и Гартлей,⁴ что теория Дебая-Гюккеля является более точной.

Недавно Крамерс⁵ сделал попытку с помощью строгой статистической механики определить пределы применимости теории Дебая. Крамерс нашел, что при достаточно малых концентрациях независимо от радиусов ионов добавочный член у свободной энергии приближается всегда к некоторой предельной функции, которая совпадает с таковой Дебая-Гюккеля. По Крамерсу следует, что ниже известной максимальной концентрации реализуется как будто такое состояние статистического распределения, которое не зависит от радиусов ионов в растворе. В случае KCl в воде при 15°С такой максимальной концентрацией является 0,03 н., а у более высокоэлектролитических солей значения для концентрации получаются несравненно более низкие. При более высоких концентрациях появляется значительное стремление противоположно заряженных ионов к ассоциации, и распределение ионов становится зависимым от их радиусов. Крамерс считает недопустимым вводить при более высоких концентрациях ионные радиусы лишь в качестве справочных членов в предельный закон. Этот закон предполагает существование атмосфер из свободных ионов. Между тем, последние при высоких концентрациях благодаря ассоциации ионов более уже не могут существовать, как думает Крамерс. Последний, однако, не дал точного расчета этих соотношений при более высоких концентрациях.⁶

Бьеррум⁷ еще раньше внес исправления в вычисление Дебая-Гюккеля. Эта теория ассоциации ионов была опровергнута позднее Крамерсом в ре-

¹ См. R. Milner, Phil. Mag. 23, 551 (1912).

² G. Nonhebel a. H. Hartley, Phil. Mag. 50, 729 (1925).

³ G. Scatchard, Phil. Mag. 2, 577 (1926).

⁴ Nonhebel a. H. Hartley, Phil. Mag. 2, 586 (1926).

⁵ H. A. Kramers, Proc. Amsterdam 30, 145 (1927). Фаулер рассматривает статистику электролитических растворов с некоторой другой точки зрения. Мы посвящаем статистическим исследованиям Крамерса и Фаулера специальную главу (см. стр. 387 и след.).

⁶ Такое вычисление имело бы большое значение для проверки теории Гроувалля, Зандведа и Ламера (см. стр. 323 и след.).

⁷ N. Bjerrum, Det. Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-Fysik. 7. № 9 (1926). [См. также Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 6, 125 (1926)].

зультате статистического исследования. Можно все же сказать, что с помощью теории Бьеррума удалось получить более правильное описание некоторых экспериментальных наблюдений при высоких концентрациях, чем это удавалось сделать при помощи второго приближения по Дебаю и Гюккелю.

Дебай и Гюккель произвольно закрепляли за радиусом иона такое значение, которое позволяло получить хорошее согласие между теорией и экспериментом. При этом однако, они сталкивались с трудностью, которая заключалась в том, что для известных солей приходилось принимать слишком малые значения для радиусов ионов или даже отрицательные значения.¹ Преимущество теории Бьеррума сравнительно с теорией Дебая-Гюккеля заключается в том, что Бьеррум, хотя и получает еще малые значения для радиусов ионов, все же имеет возможность приписать им мыслимые размеры. Бьеррум впервые обратил внимание на одно место в теории Дебая, которое должно быть пересмотрено для случая повышенной концентрации раствора. Он исходит из сделанной Дебаем и Гюккелем предположки,² что

$$(602) \quad \frac{ze\psi}{kT} \ll 1$$

Эта предпосылка, подтвержденная, между прочим, в статистическом исследовании Фаулера,³ позволила Дебаю и Гюккелю проинтегрировать дифференциальное уравнение (216). Чем выше заряд ионов, чем ниже диэлектрическая постоянная и чем меньше среднее расстояние между ионами, тем менее будет оправдываться эта предпосылка (602). Предположение (602) не оправдывается преимущественно при малых размерах ионов, которые имеют возможность особенно близко подойти друг к другу. Этот случай тесного сближения ионов Бьеррум называет ионной ассоциацией. Бьеррум пытается следующим наглядным путем интерпретировать количественно ассоциацию ионов. Он определяет для этого вероятность того, что ион сорта i будет находиться на расстоянии между r и $r + dr$ от некоторого иона вида j . Ограничивая себя значениями r , при которых влияние прочих ионов исчезает, и предполагая достаточно малые концентрации, Бьеррум получает для числа ионов сорта i , находящихся между шаровыми поверхностями, помещенными на расстоянии r и $r + dr$ от центрального иона сорта j , выражения:

$$(603) \quad H = n_i 4\pi r^2 e^{-\frac{U}{kT}} dr$$

Здесь n_i обозначает среднее число ионов сорта i в $см^3$, — U работу разбегания обоих ионов, а $e^{-\frac{U}{kT}}$ является фактором Больцмана. Этот фактор показывает, в какой степени рассматриваемому распределению ионов благоприятствуют электростатические силы, действующие между ионами. В осно-

¹ См. стр. 312.

² Стр. 128 и след.

³ Стр. стр. 396.

вание последующего вычисления Бьеррум кладет закон Кулона, согласно которому потенциальная энергии между обоими ионами равняется

$$(604) \quad -U = -\frac{z_i z_j e^2}{D_0 r},$$

где z_i и z_j являются зарядами рассматриваемых ионов. При этом ионы рассматриваются как шары с зарядами в центре, а растворитель как непрерывная среда с диэлектрической постоянной D_0 . Бьеррум сам замечает, что необходимая при этом предпосылка о соблюдении закона Кулона при таком тесном сближении ионов является весьма точной. Вероятнее всего, что при таких незначительных расстояниях между ионами становится заметным взаимодействие квантовомеханических сил, а также поляризационные и диспергирующие силы, которые, как теперь известно, подчиняются законам, резко отличающимся от закона Кулона. Таким образом, создание более строгой статистики электрических растворов возможно лишь на основе знания этих законов. На рис. 85 мы приводим по Бьерруму частоту появления ионных пар для случая одновалентных ионов в воде при 18°C .

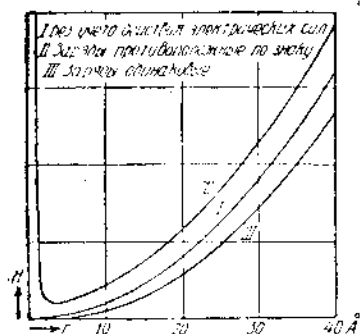


Рис. 85.

Рис. 85 воспроизводит количества ионных пар в зависимости от расстояния между ионами, образующими такую пару. Кривая I отвечает распределению числа ионных пар, которые вычисляются при игнорировании электрических сил, действующих между ионами,¹

т. е. при условии $U = 0$. Кривая III отвечает числу ионных пар, образованных из одноименнозаряженных ионов, у которых $-U$ является отрицательным. Такие ионные пары встречаются, конечно, значительно реже, чем пары при отсутствии ионных сил. Наиболее интересным для нас является ход кривой II. Последняя показывает, как количество ионных пар, образованных противоположно заряженными ионами ($-U > 0$), по мере уменьшения расстояния r сначала уменьшается, затем переходит через минимум и, наконец, резко опять возрастает, становясь при $r \rightarrow 0$ бесконечно большим. Бьеррум отмечает при этом, что более строгое исследование этой проблемы на основе квантовой механики приводит к аналогичной по виду кривой. Излагаемые далее соотношения, вытекающие из теории Бьеррума, остаются, таким образом, качественно верными. Меняются же только количественные данные. Успех соображений Бьеррума подкрепляет это предположение, которое должно быть, конечно, проверено путем вычисления. Введя обозначение q_0 для расстояния ионов, отвечающего минимуму на рассматриваемой

¹ Так как здесь идет речь об общем числе ионов в шаровом слое данной толщины dr , то по мере увеличения r число II будет при $U = 0$ (т. е. $z = 0$) возрастать просто пропорционально r^2 (ср. (603)).

нами кривой II, мы получим путем простого определения¹ положения этого минимума на кривой выражение

$$(605) \quad q_0 = \frac{e^2 z_i z_k}{2 D_0 k T}$$

Работа разобщения двух противоположных ионов, расстояние между которыми равно q_0 , равняется согласно (604) $2kT$, т. е. работа разделения ионной пары в четыре раза больше средней кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы. При более низких значениях T эта энергия чрезвычайно сильно возрастает. В воде при 18°C этот минимум лежит для одноэлектровалентных ионов при $q_0 = 3,52 \text{ \AA}$. Большие ионы, как, например, K^+ и Cl^- , у которых сумма радиусов ионов больше, чем $3,5 \text{ \AA}$, ассоциируют в ионные пары лишь в незначительной степени. Для них приблизительно оправдываются соотношения Дебая-Гюккеля. При меньших значениях радиусов ионов, или же при более высоких их зарядах, межионные взаимодействия даже в воде обуславливают значительную ассоциацию. В неводных растворителях с меньшей диэлектрической постоянной ассоциация в меньшие или большие группы становится значительной. Бьеррум принимает произвольно, что ионные пары с меньшим расстоянием между ионами, чем отвечающее минимуму (605), являются ассоциированными, все же остальные он принимает за свободные. Такое разграничение свободных и ассоциированных ионов является во всяком случае произвольным. В самом деле, при явлениях ассоциации, обусловленных межионными силами, мы не имеем дела с прерывностью, наблюдаемой при химических процессах. Так, например, при термической диссоциации молекулярного водорода на иод и водород мы имеем возможность дать точное значение степени диссоциации благодаря отсутствию заметной концентрации молекул в переходном состоянии между диссоциированными и недиссоциированными состояниями. Иное мы наблюдаем в соотношениях между ассоциированными и свободными ионами. У них встречается переходная форма в конечном, хотя и небольшом, количестве. Наименьшее количество должно быть в минимуме кривой III на рис. 85. Поэтому Бьеррум предпочитает говорить о 100% ионизации, нежели о 100% диссоциации. Согласно его представлению эти ионы могут при этом ассоциироваться без того, чтобы заметно деформировать электронные оболочки² друг у друга или же связываться химически в более прочные соединения.

Предположим, что истинная степень ассоциации, или иначе говоря ассоциированная дробная часть ионов равна $1 - \alpha^*$. При этом коэффициент активности обусловлен исключительно свободными ионами, находящимися

¹ Выражение (605) получается из $\frac{\partial H}{\partial r} = 0$.

² Фаянс полагает, что это представление Бьеррума ошибочно (ср. стр. 371 и след.). Новейшие исследования по поглощению света щелочными или щелочно-земельными галогенидами говорят в пользу теории ассоциации ионов Бьеррума (подробнее см. стр. 369). Имеются однако, безусловно случаи, когда проявляются более прочные химические связи (см. стр. 371).

друг от друга на расстоянии не меньшем, чем q_0 . При очень малом значении q_0 величина $1 - \alpha^*$ определяется путем интегрирования (603) в пределах от q_0 до суммы ионных радиусов. Для 1-1-электровалентных электролитов мы получаем при этом

$$(606) \quad 1 - \alpha^* = \frac{4\pi N}{1000} \gamma \int_{q_0}^a e^{-\frac{U}{kT}} r^2 dr$$

Введя сокращенные обозначения:

$$(607) \quad \begin{cases} y = \frac{\epsilon^2}{r D_0 kT}; & b = \frac{\epsilon^2}{a D_0 kT} \\ Q(b) = \int_2^b e^{y} y^{-4} dy \end{cases}$$

мы сможем переписать (606) в виде

$$(608) \quad 1 - \alpha^* = \gamma \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\epsilon^2}{D_0 kT} \right)^3 Q(b)$$

a обозначает здесь сумму ионных радиусов. При более высоком значении степени ассоциации¹ Бьеррум проводит вычисление следующим образом.

С термодинамической точки зрения допустимо приложить закон действующих масс к равновесию между свободными и ассоциированными ионами при условии введения правильных значений активностей. Пусть a_1 и a_2 являются активностями свободных ионов и a_{12} активностью продукта ассоциации, тогда согласно (133)

$$(609) \quad \frac{a_{12}}{a_1 a_2} = \frac{1}{K_a}$$

При этом концентрация продукта ассоциации равна $\gamma(1 - \alpha^*)$, а концентрация свободных ионов будет $\gamma\alpha^*$. Парно ассоциированные ионы мы можем рассматривать, как нейтральные молекулы и поэтому приравнивать их коэффициенты активности к единице. Отсюда следует:

$$(610) \quad a_{12} = \gamma(1 - \alpha^*)$$

Обозначим коэффициенты активности свободных ионов через (f) . Мы будем прилагать формулы Дебая и Гюккеля, предполагая концентрацию ионов равной $\alpha^*\gamma$ и поперечник их равным q_0 . Как только центры двух противоположно заряженных ионов приблизятся на расстояние более близкое, чем q_0 , мы уже не будем эти ионы считать свободными; в этом случае исчезает взаимное действие их зарядов и зарядов окружающих свободных ионов. В тоже время принимается, что формулы Дебая-Гюккеля применимы к ионам с поперечником q_0 . Мы приравниваем, таким образом,

$$(611) \quad a_1 = a_2 = \gamma x^*(f)$$

¹ q_0 не очень малая величина.

Из (609), (610) и (611) следует, что

$$(612) \quad \frac{(1 - \alpha^*) \gamma}{[\gamma \alpha^* (f)]^2} = \frac{1}{K_a}$$

При достаточно малом значении $1 - \alpha^*$ и γ выражение (612) упрощается и принимает вид

$$(613) \quad 1 - \alpha^* = \gamma_j K_a$$

Подсчет величины $1 - \alpha^*$ Бьеррум производит следующим образом. Из (608) и (612) он получает выражение для величины K_a , которое подставляет затем в формулу (612) и получает общее уравнение для подсчета степени ассоциации

$$(614) \quad \frac{1 - \alpha^*}{\alpha^{*2}} = (f)^2 \gamma \frac{4 \pi N}{1000} \left(\frac{e^2}{D_0 k T} \right)^3 Q(b)$$

Так как (f) в этом выражении является сравнительно сложной функцией от $1 - \alpha^*$, то решить это уравнение непосредственно нельзя. Некоторые последовательные приближения позволяют легко вычислить $1 - \alpha^*$.

В таблице 47 даны некоторые значения степени ассоциации $1 - \alpha^*$ для 1—1-электроvalентных электролитов в воде при 18°С. Бьеррум пользовался¹ этими значениями для подсчета $\log f$.

ТАБЛИЦА 47

Значения степени ассоциации $1 - \alpha^*$ у однозарядных ионов в воде при 18°С по Бьерруму

Сумма радиусов ионов	Концентрации в молях на литр								
	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
2,82 Å	0	0	0	0,002	0,005	0,017	0,029	0,080	0,138
2,35 Å	0	0	0,001	0,004	0,008	0,028	0,048	0,140	0,206
1,76 Å	0	0	0,004	0,007	0,012	0,046	0,072	0,204	0,286
1,01 Å	0	0,002	0,004	0,016	0,030	0,105	0,163	0,360	0,457
0,70 Å	0,001	0,006	0,011	0,048	0,083	0,240	0,336	0,568	0,651
0,47 Å	0,027	0,109	0,177	0,418	0,529	0,741	0,804	0,901	0,928

Если $1 - \alpha^*$ и (f) определены, то коэффициент активности раствора электролита f , который получится, если считать раствор электролита вполне диссоциированным, вычисляется согласно

$$(615) \quad f = (f) \alpha^*$$

¹ Например, у 0,1 н. раствора KNO_3 степень ассоциации равна приблизительно 10%, ибо сумма ионных радиусов у этого электролита равна 1,57 Å (см. табл. 46). Интересно сравнить это значение со значением, которое дает Нернст. Последнее значительно ниже первого (см. стр. 349).

В только что приведенном вычислении мы пренебрегли внешними степенями ассоциации ионов. При достаточном разбавлении растворов это вполне допустимо.

Проверка на водных растворах дает прекрасное согласие вплоть до концентрации в несколько десятых молей на литр. Теория Бьеррума имеет то преимущество, что, в противоположность теории Дебая и Гюккеля и теории Гюккеля (см. табл. 48, стр. 323), значения ионных радиусов у нее всегда остаются положительными и имеют допустимые вероятные размеры. При более значительных концентрациях и, особенно, в средах с более низкой диэлектрической постоянной Бьеррум предполагает вместо парной ассоциации появление более крупных, образованных из большого числа ионов, комплексов.

Воспроизведенное здесь вычисление становится в этом случае уже мало удовлетворительным. Представления Бьеррума находятся в прекрасном качественном согласии с измерениями Вальдена.¹ В средах с меньшей диэлектрической постоянной сильно возрастает степень ассоциации солей, в частности в таких растворителях появляются своеобразные явления электропроводности,² наблюдаемые также и в водных растворах при достаточно высоких концентрациях. В то время как ассоциированные пары ионов с одинаковыми зарядами пропадают для электропроводности, асимметричные продукты ассоциации высшего порядка начинают опять принимать участие в прохождении тока. Если переход от парной ассоциации к продуктам ассоциации высшего порядка сопряжен с появлением проводящих ионных комплексов, то становится понятной возможность возрастания молярной электропроводности при достаточном повышении концентрации. Что же касается теории Дебая, то Гросс и Гальперн³ показали еще раньше, что поведение солей в средах с низкой диэлектрической постоянной, по крайней мере качественно, согласуется хорошо с теорией Дебая.

Сопоставлением экспериментальных данных с данными теории Бьеррума мы займемся на ближайших страницах.⁴

В. Общая связь теорий Г. Мюллера, Гронвалля, Ламера, Зандведа с теорией Бьеррума

Бьеррум избежал интегрирования уравнения (202), как мы видели, путем введения гипотезы об ассоциации ионов, которая подчиняется закону действующих масс. Иным путем пошел Г. Мюллер,⁵ который дал графиче-

¹ P. Walden, Z. phys. Chem. 94, 295 (1920); Z. Elektrochem. 26, 61 (1920); Kolloid-Z. 27, 97 (1920); (см. также стр. 109).

² Аналогичная ассоциация ионов высшего порядка наблюдается, вероятно, в аморфных твердых растворах, типа $B_2O_3 + Na_2BO_3$, $SiO_2 + Na_2SiO_3$ и т. д. (См. С. А. Шукарев и Р. Л. Мюллер, Журн. Физ. Хим. 1, 635, (1930); R. L. Müller, Physik. Z. d. S. U. 1, 407 (1932); Б. И. Маркин и Р. Л. Мюллер, Журн. Физ. Химии 5, 1262, (1934); Р. Л. Мюллер, Журнал Физич. Химии 6, 618, (1935).

Прим. к перев.

³ P. Gross и O. Halpern, Phys. Z. 26, 836 (1925).

⁴ См. стр. 320 и след.

⁵ H. Müller, Physik. Z. 28, 324 (1927).

ское решение неупрощенного уравнения (202). Несколько позднее Гронвалль, Ламер и Зандвед¹ дали аналитическое решение интегрирования (202).² Им удалось, таким образом, дать полное выражение для среднего во времени значения общего потенциала Ψ , некоторого иона в растворе при любых малых значениях поперечников ионов. Интересно, что в результате этих работ гипотеза ассоциации ионов Бьеррума стала излишней.

Мюллер показал, что критическое значение поперечника ионов, выше которого приближение Дебая-Гюккеля оказывается применимым, равняется у 1—1-электроvalентных эле-

ктролитов $1,76 \text{ \AA}$. Напротив, Бьеррум отнес это критическое расстояние к $3,52 \text{ \AA}$. В результате работ Мюллера, а также работы Крамерса, приближенное решение Бьеррума было поставлено под сомнение. Кроме того стало еще более очевидным, чем это смог показать Бьеррум, что расстояние между ионами, которое должно быть пограничным для свободного и ассоциированного состояния ионов, не играет столь существенной роли при получении Бьеррумом теоретических результатов. Мюллер определял коэффициенты активности графическим путем. Однако, Гронвалль, Ламер и Зандвед³ показали, что его результаты количественно не верны. Мы опускаем поэтому и не воспроизводим кривые Мюллера.

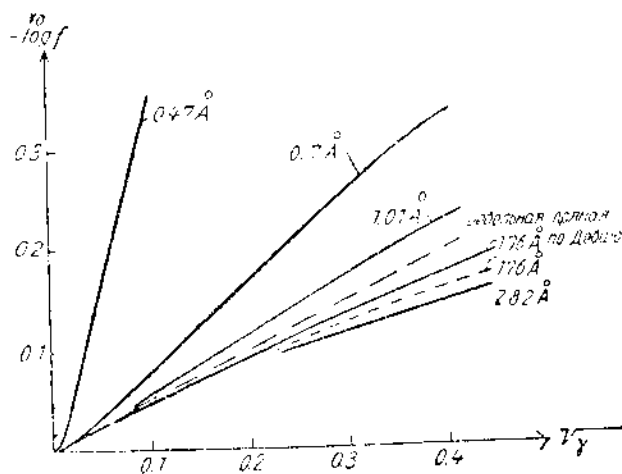


Рис. 86.

На рис. 86 приведены значения $\log f$, как функции от $\sqrt{\gamma}$ при различных радиусах ионов 1—1-электроvalентных электролитов в воде при 18°C ; при этом прерывные кривые соответствуют теории Бьеррума.⁴

¹ Sandved, Gronwall и La Mer, Physik Z. цит. соч. стр. 305.

² L. I. Greiff, Dissertat., Columbia University, 1930, дал соотношения для случая раствора несимметричного электролита. Ей удалось устранить разногласие, которое существовало между теорией Дебая и экспериментальными данными по растворимости несимметричных 3—1-электроvalентных солей кобальта в растворе K_2SO_4 (см. стр. 331 и след.).

³ См. выше цитир. работу Гронвалля, Ла-Мера и Зандведа.

⁴ Интересно сравнить эти кривые (рис. 86) с кривыми, следуемыми из теории Гронвалля, Ламера и Зандведа (ср. рис. 88). Последние совершенно аналогичны кривым Бьеррума.

Кривые Мюллера лежат несколько ниже кривых Бьеррума. Они не приводятся на рисунке по упомянутой выше причине. Все три теории находятся между собой в хорошем согласии при больших поперечниках ионов вплоть до $3,5 \text{ \AA}$. Лишь при более низких значениях поперечников наступают значительные отступления. При этом кривые Бьеррума и Г. Мюллера идут далеко за пределы расположения предельной кривой Дебая и дают, таким образом, с уменьшением радиуса ионов сильно возрастающее снижение коэффициента активности. Ассоциация ионов, вызывает, тем самым, снижение коэффициентов активности, между тем как увеличение радиуса иона влияет в противоположном смысле. Вычисленные по Бьерруму кривые касаются вначале координат предельной кривой Дебая, при чем это касание наступает при концентрации тем более низкой, чем больше отклоняется радиус иона (в сторону повышения или в особенности, в сторону уменьшения) от некоторого среднего значения.

Теории Бьеррума и Мюллера могут в результате простого преобразования¹ быть распространены на z — z -электролитные и даже несимметричные электролиты.

В случае таких бинарных электролитов минимум кривой ассоциации, или предела приложимости ее, лежит при значении r , пропорциональном z^2 и, следовательно, с повышением электровалентности ассоциация становится более заметной. По теории Гронвалля, Ламера и Зандведа это предельное значение получается при

$$(616) \quad r_{\min.} = \frac{4,16 \times 10^{-4}}{D_0 T} z_i^2 \text{ см}$$

Мы видим, таким образом, что диэлектрическая постоянная D_0 имеет большое значение для величины этого минимального расстояния. Бьеррум проделал тщательное сравнение результатов своей теории с экспериментальными данными. Так же, как и у Дебая и Гюккеля для воспроизведения результатов измерений у Бьеррума требуется ввести произвольную константу, а именно — поперечник ионов a .

Преимущество нового понимания по Бьерруму, Мюллеру, Гронваллю, Ламеру и Зандведу заключается в том, что в этом случае получаются более вероятные значения для ионных поперечников, нежели по Дебаю и Гюккелю. При больших поперечниках ионов значения этих поперечников получаются такие же, как у теории Дебая и Гюккеля. Напротив, у азотокис-

¹ S. N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selskab 7, 9, 32 и след. (1926). Бьеррум показал, что путем весьма простого преобразования результаты его теории для 1—1 электролитных электролитов могут быть перенесены на любые электролиты. При этом коэффициенты активности ионов будут приблизительно одинаковыми у тех растворов электролитов, у которых будут одни и те же значения выражений

$$\gamma \left[\frac{|z_1| + |z_2|}{2} \left(\frac{|z_1 z_2|}{D_0 T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \text{ и } \frac{a}{|z_1 z_2|} D_0 T$$

Весьма интересно сравнить это следствие в связи с теорией Гронвалля, Ламера и Зандведа с данными опыта. Следует ожидать, что последняя теория приведет к результатам, отличным от следствий, вытекающих из теории Бьеррума.

лых и иодноватокислых щелочей получаются существенно отличные результаты. В нижеследующей таблице 48 сопоставлены значения поперечников ионов, которые требуются Дебаем-Гюккелем и новыми теориями для получения экспериментально определенных коэффициентов активностей.

ТАБЛИЦА 48

Поперечники ионов, вычисленные из коэффициентов активностей по Бьерруму Дебаю-Гюккелю, Гронваллю, Ламеру и Зандведу. Значения приведены в Å

Электролит	KJO_3 NaIO_3	KNO_3	KCl	NaCl	K_2SO_4	MgSO_4 CdSO_4 CuSO_4	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$
Бьеррум	1,33	1,57	3,40	4,02	3,8	4,2	6,4
Дебай-Гюккель	0,03	0,43	3,40	4,02	2,69	3,0	4,97
Гронваль-Ламер-Зандвед	1,25	1,40	3,40	4,02	3,6	3,7	—

Для поперечника ионов электролитов NaIO_3 и KNO_3 необходимо принять по Бьерруму, Гронваллю, Ламеру и Зандведу значение около 1,3 Å или 1,5 Å. Эти значения являются все же слишком малыми. Причина этого еще не выяснена. Сравнение с измерениями у MgSO_4 , CdSO_4 и CuSO_4 показывает, что новейшие теории согласуются с опытом при более высоких значениях поперечников ионов, чем теория Дебая-Гюккеля. Из этой же таблицы 48 следует, что у несимметричных солей, например, K_2SO_4 и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ по Бьерруму получаются более высокие поперечники ионов, нежели по Дебаю-Гюккелю. Вычисления приведенных в таблице значений для этих электролитов сделала недавно Грейф.

С. Теория Гронвалля, Ламера и Зандведа

а) Общая теория

Недавно Гронвалль, Ламер и Зандвед¹ успешно разработали интересную теорию концентрированных растворов. Им удалось разложить в ряд выражение для потенциала, вывести значение свободной энергии и вместе с тем величину осмотического коэффициента и, наконец, получить логарифм коэффициента активности. Эти исследователи исходили из неупрощенного дифференциального уравнения, следуемого из (199) и (215), впервые найденного Дебаем:

$$(617) \quad \Delta\psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{D} \Pi = -\frac{4\pi}{D} e \sum_{j=1}^s n_j z_j e^{-z_j \frac{\psi}{kT}}$$

¹ Т. Н. Gronwall, V. K. La Mer и K. Sandved, Physik. Z. 29, 35 (1928).

Если разложить плотность электричества Π в ряд, то получается:

$$(618) \quad \Pi = \epsilon \sum_1^s n_j z_j - \frac{\epsilon^2 \Psi}{kT} \sum_1^s n_j z_j^2 + \frac{\epsilon^3 \Psi^2}{2k^2 T^2} \sum_1^s n_j z_j^3 - \dots$$

Так как раствор является электрически нейтральным, то должно соблюдаться равенство $\sum n_j z_j = 0$. Далее нетрудно заметить, что в случае смеси симметричных электролитов все термины с нечетными степенями у z_j в (618) исчезнут. У симметричных электролитов $\sum n_j z_j^3 = 0$; $\sum n_j z_j^5 = 0$ и т. д. В этом случае разложение в ряд Π приводит нас к простому ряду:

$$(619) \quad \Pi = - \sum n_j \epsilon z_j \sin \frac{\epsilon z_j \Psi}{kT}$$

Если же заряды катионов не равны зарядам анионов, как это имело место в упоминавшихся нами выше исследованиях влияния на растворимость Ламера, Кинга и Мазона,¹ то возможно неравенство $\sum n_j z_j^3 > 0$ или $\sum n_j z_j^3 < 0$. В подобных случаях следует ожидать, что отмеченные ранее отступления от теории Дебая объясняются наличием этих неравенств.

Для решения дифференциального уравнения (617) следует принять во внимание предельные условия:

$$(620) \quad \begin{cases} \Psi \rightarrow 0 & \text{для } r \rightarrow \infty \\ \frac{d\Psi}{dr} = -\frac{\epsilon z_i}{D} \frac{1}{a_i^2} & \text{для } r = a_i \end{cases}$$

Последующий ход решения сводится к обычной замене дифференциального уравнения (617) и предельных условий (620) одним единственным интегральным уравнением.² Решение последнего достигается с помощью разложения в ряд. Согласно описанному процессу заряжения по Дебаю,³ для вычисления свободной энергии необходимо знание потенциала Ψ_i у иона сорта i . Введя обозначение

$$(621) \quad x_i = \kappa a_i,$$

мы получим в результате расчета выражение для потенциала в точке x_i .

$$(622) \quad \Psi_i(x_i) = -\frac{kT}{\epsilon} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon^2 z_i}{-D a_i kT} \right)^m \psi_m(x_i, x_i),$$

¹ См. стр. 162 и след.

² См. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik 1, 273 (1924) или 2 изд. 1, 302 (1931). (См. русск. перевод. Гос. техн.-теор. из-во Москва—Ленинград 1933 г.).

³ См. стр. 139 и след.

Здесь ψ_m являются функциями, вид которых для нас несуществен и которые вычисляются посредством рекурсионных формул.¹ При помощи описанного прежде процесса заряжения электрическая слагаемая свободной энергии F_e вычисляется в виде

$$(623) \quad \frac{F_e}{kT} = \sum_{j=1}^s N_j \int_0^1 \epsilon z_j \Psi_i^{(j)} d\lambda - \sum_{j=1}^s \frac{N_j z_j^2 \epsilon^2}{2D_0 a_j kT}$$

При этом функции $\Psi_i^{(j)}$ получаются из (622) путем замены ϵ на $\lambda\epsilon$. В согласии с (622) и (623) мы находим для электрической слагаемой свободной энергии выражение

$$(624) \quad \frac{F_e}{kT} = - \sum_{j=1}^s N_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(- \frac{\epsilon^2 z_j}{D a_j k T x_j^2} \right)^m \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x) dx - \\ - \sum_{j=1}^s \frac{N_j z_j^2 \epsilon^2}{2D_0 a_j kT}$$

Отсюда вычисляется коэффициент активности иона сорта i согласно (597):

$$(625) \quad \ln f_i = \frac{1}{kT} \frac{\partial F_e}{\partial N_i}$$

Если мы имеем M молей соли в растворе, то

$$(626) \quad N_i = NMv_i$$

и коэффициент активности соли равняется²

$$(627) \quad (v_1 + v_2) \ln f = \frac{\partial}{\partial M} \frac{F_e}{NkT}$$

б) Исследование случая симметричного электролита

В случае бинарного электролита ($z_1 = -z_2 = z$, $v_1 = v_2 = 1$) при допущении равенства $a_1 = a_2 = a$ мы получаем из (624) совместно с (625):

$$(628) \quad \left\{ \begin{aligned} \ln f = z \sum_{m=0}^{\infty} \left(- \frac{\epsilon^2 z}{DkTa} \right)^{2m+1} & \left[\frac{1}{2} \left(1 - 10^{-3} \gamma \frac{\partial V}{\partial M} \right) \times \right. \\ & \times \left(1 - \frac{\gamma}{D} \frac{dD}{d\gamma} \right) \Psi_{2m+1}(x, x) - \left(2m - 10^{-3} \gamma \frac{\partial V}{\partial M} \right) \times \\ & \left. \frac{1}{x^{4m+2}} \int_0^x x^{4m+1} \psi_{2m+1}(x, x) dx \right] - \frac{\epsilon^2 z^2}{2kTD_0 a} \end{aligned} \right.$$

¹ Подробнее см. Gronwall, La Mer u. Sandved цит. соч., стр. 305. Общее выражение для потенциала $\Psi_i(xr)$ на любом расстоянии r от центрального иона можно получить путем замены в выражении (622) $\psi_m(x, x_i)$ на $\psi_m(q, x_i)$ где $q = xr$. При процессе заряжения по Дебаю мы пользуемся только потенциалом самого иона i . Поэтому $q = xa_i = x_i$. Таким образом, становится понятным удвоение аргумента в (622).

При этом согласно (621)

$$x = \kappa a$$

величиной $10^{-3} \gamma \frac{\partial V}{\partial M}$ можно пренебречь сравнительно с 1 и четными числами $2m$. Между тем величиной $\frac{\gamma}{D} \frac{dD}{d\gamma}$, выражающей изменение диэлектрической постоянной при изменении концентрации, нельзя пренебрегать при концентрациях выше 0,01 M. Так как, однако, вопрос об изменении диэлектрической постоянной с концентрацией по настоящее время экспериментально никак еще не выяснен, то мы допустим, что

$$1 - \frac{\gamma}{D} \frac{dD}{d\gamma} = 1$$

Последнее равенство верно при концентрациях ниже 0,01 M.¹ Если ввести в (628) сделанные нами только что допущения, то мы получим

$$(629) \quad \left\{ \begin{aligned} \ln f &= z \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon^2 z^2}{D_0 k T a} \right)^{2m+1} \left[\frac{1}{2} \psi_{2m+1}(x, x) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2m}{x^{4m+2}} \int_0^x x'^{4m+1} \psi_{2m+1}(x, x') dx \right] - \frac{\epsilon^2 z^2}{2k T D_0 a} \end{aligned} \right.$$

¹ Было бы весьма важно исследовать этот вопрос путем привлечения новейших измерений М. Вина (цитир. сочин., стр. 278 и след.) и затем проверить теорию Гроппаля, Ламера и Зандава. Уравнение (628) содержит поправку, связанную с диэлектрической постоянной в более общей форме, чем у Гюккеля [Physik. Z. 26, 93 (1925)]. Проблема, поставленная Гюккелем, остается по сей день очень важной. Большинство рассматриваемых в этой главе теорий приводят к уменьшению коэффициента активности (только радиус влияет в сторону увеличения коэффициента активности). Между тем теория Гюккеля стремится объяснить возрастание коэффициента активности с увеличением концентрации; в результате такого увеличения коэффициент активности достигает даже значений выше единицы. Должны существовать, следовательно, весьма грубые эффекты, которые перевешивают при высоких концентрациях все упоминаемые в этой главе влияния. Гюккель сделал попытку объяснить эффекты, наблюдаемые при высоких концентрациях, при помощи грубых соображений, пренебрегая эффектами, являющимися существенными для умеренно-концентрированных растворов. Так как соображения, углубляющиеся в детали явления, казались мало надежными, то Гюккель попытался рассматриваемые эффекты осветить с точки зрения влияния диэлектрической постоянной раствора и дать, таким образом, электрическую теорию гидратации. Гюккель принимает при этом линейное изменение диэлектрической постоянной с концентрацией γ и пытается таким образом объяснить упомянутый ход коэффициентов активности вплоть до высоких концентраций (1 M). Формулы Гюккеля носят эмпирический характер. Они очень часто хорошо прилагаются к экспериментальным дан-

ним в водных и неводных растворах. Полученная Гюккелем формула для $\log f$ сверх всяких ожиданий хорошо воспроизводит наблюдаемый на опыте общий ход изменения этой величины. Тем не менее, не следует придавать этой формуле большее значение, ее следует рассматривать лишь как удобную интерполяционную формулу. Теория Гюккеля в состоянии, повидимому, воспроизвести даже поведение смесей, поскольку в них не участвуют сложные ионы, как OH' или SO_4' (см. особенно цитируемую в настоящем примечании работу Окерлефа). См. G. Scat-

Далее в случае бинарных электролитов¹

$$(630) \quad \begin{cases} \psi_{2m} = 0; & \psi_{2m+1} = X_{2m+1}(x) z^{2m} (m = 0, 1, \dots) \\ X_1 = \frac{1}{1+x}; & -X_3 = \frac{1}{6} \frac{x^2}{(1+x)^2} [1 - 4xe^{4x} E(4x)] \dots \end{cases}$$

chard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2093 (1925); E. Güntelberg, Z. physik. Chem. 123, 199 (1926); W. W. Lucasse, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 626 (1926); Z. physik. Chem. 121, 254 (1926); H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 326 (1926); H. S. Harned u. G. Åkerlöf, Physik. Z. 27, 411 (1926); H. S. Harned u. S. M. Douglas, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 3095 (1926).

Новейшие измерения M. Randall'a u. C. T. Langford'a отклоняются сравнительно сильно от данных Åkerlöf'a для H_2SO_4 и Na_2SO_4 [Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1415 (1927)]. Поэтому следовало бы проверить константы Гюккеля. G. B. Bonino, Atti della Società Ligistica di Scienze e Lettere di Genova V, Fasc. III, стр. 1, 1926; A. W. Hutchison a. G. C. Chandlee, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 2581 (1931); G. Åkerlöf, там же 52, 2353 (1930); H. S. Harned a. O. E. Schupp, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 3886 (1930); J. J. Johnston a. Cl. Grove, там же 53, 3976 (1931).

Константы, входящие в уравнение Гюккеля, могут привести в некоторых случаях, например, у растворов HCl и $LiCl$, при очень высоких концентрациях к отрицательным значениям диэлектрической постоянной, что является парадоксальным. Далее теория Гюккеля вряд ли может быть согласована с принципом Бренстеда (см. стр. 388). [Подробнее см. у Güntelberg, Z. physik. Chem. 125, 245 (1926)]. Сверх того упомянутые только что исследования Вина, а также новые опыты Мальша [Ann. d. Phys. 84, 841 (1927); Phys. Z. 29, 770 (1928); Ann. d. Phys. (5) 3, 803 (1929); Phys. Z. 30, 837 (1929)], посвященные влиянию электрических полей на диэлектрическую постоянную, говорят, вероятно, против теории Гюккеля. Прежде всего следует для выяснения этого разработать соответствующую связь с теорией Гюккеля. В неводных растворах мы наблюдаем еще более значительное влияние диэлектрической постоянной. Эти соотношения необходимо также привлечь в связи с проверкой рассматриваемой теории. Следует во всяком случае указать на то, что диэлектрическая постоянная, играющая огромную роль при взаимодействии ионов в растворе, ни в коем случае не соответствует макроскопически измеряемой нами диэлектрической постоянной. Мы не рассматриваем в настоящей монографии теорию Гюккеля и отсылаем за подробностями к обзору W. Orthmann'a, Erg. d. exakt. Naturw. 6, 155 (1927).

Бьеррум Z. anorg. u. allgem. Chem. 109, 275 (1920) полагает, что гидратация, сопровождающаяся химическим соединением водяных молекул, вызывает уменьшение содержания свободной воды в растворе, увеличивает вместе с тем молярную долю ионов и повышает, следовательно, коэффициент активности ионов по линейному закону от концентрации. Бьеррум применяет при этом для коэффициента активности негидратированного иона невыполняющийся на опыте закон корня кубического. Гюккель привлек правильный закон и показал, что гидратационный эффект проявляется в том же смысле, как и эффект диэлектрической постоянной; величина гидратационного эффекта, однако, настолько незначительна, что нельзя объяснить наблюдаемый ход коэффициента активности при помощи гидратационного эффекта [См. E. Hückel, цит. соч. и W. Schottky, Thermodynamik стр. 426 и след. Berlin (1929)].

¹ Здесь $E(x)$ означает

$$E(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du.$$

Если мы подставим затем

$$(631) \quad Y_{2m+1}(x) = \frac{1}{x^{4m+2}} \int_0^x x^{4m+1} X_{2m+1}(x) dx$$

то мы получим

$$(632) \quad \ln f = -\frac{\epsilon^2 z^2}{2D_0 k T a} \frac{x}{1+x} + \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon^2 z^2}{D_0 k T a} \right)^{2m+1} \left| \frac{1}{2} X_{2m+1}(x) - 2m Y_{2m+1}(x) \right| \right]$$

Гронвалль, Ламер и Зандвед составили таблицы для функций X_{2m+1} и Y_{2m+1} в зависимости от x для водных растворов до $m=2$ включительно.

Рис. 87 воспроизводит ход функций:

$$-\frac{x}{1+x}; \quad \frac{1}{2} X_3 - 2Y_3 \quad \text{и} \quad \frac{1}{2} X_5 - 4Y_5$$

В частности для воды при 25° мы имеем:

$$(633) \quad \begin{cases} -\log f = 1,53636 \frac{z^2}{10^8 a} \frac{x}{1+x} - 0,15382 \left(\frac{z^2}{10^8 a} \right)^3 10^3 \cdot \\ \times \left[\frac{1}{2} X_3(x) - 2Y_3(x) \right] - 0,0770 \left(\frac{z^2}{10^8 a} \right)^5 10^5 \left[\frac{1}{2} X_5(x) - 4Y_5(x) \right] \end{cases}$$

$$(634) \quad x = 10^{-8} z \cdot 10^8 a; \quad 10^{-8} z = 0,3283 z \sqrt{\gamma}$$

На рис. 88 воспроизведены кривые, которые изображают зависимость $-\log f$ от x при различных a в воде при 25°C . Наиболее интересным на этом рисунке является то, что кривые $-\log f$ при малых поперечниках ионов идут поверх предельных прямых Дебая.

Далее на рис. 89 изображена зависимость $-\log f$ от $\sqrt{m}$ у CdSO_4 при 25°C . Теория и эксперимент прекрасно согласуются между собой вплоть до концентрации $m=0,01$. Коэффициенты активности растворов CdSO_4 определены путем измерения эл.-дв. сил Ламером и Парксом.¹ Получаемый при этом поперечник a равен приблизительно $3,65 \text{ \AA}$.²

¹ V. K. La Mer и W. G. Parks, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 2040 (1931).

² При этом a колеблется между 0° и 25° в узком интервале, который меньше $0,1 \text{ \AA}$. Поэтому под a следует понимать наименьшее расстояние, на которое ионы могут сблизиться между собой, не считая окружающей гидратационной оболочки. В противном случае величина a уменьшалась бы с повышением температуры. См. преимущественно цит. на стр. 153 диссертацию J. A. Cowperthwaite.

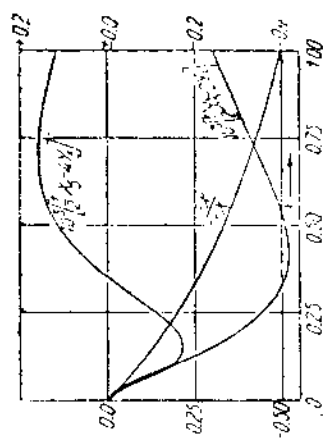


Рис. 87.

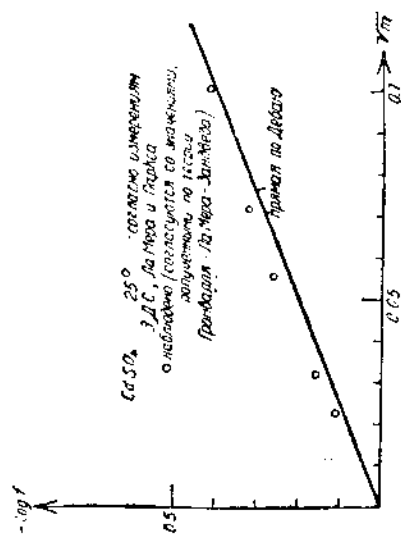


Рис. 89.

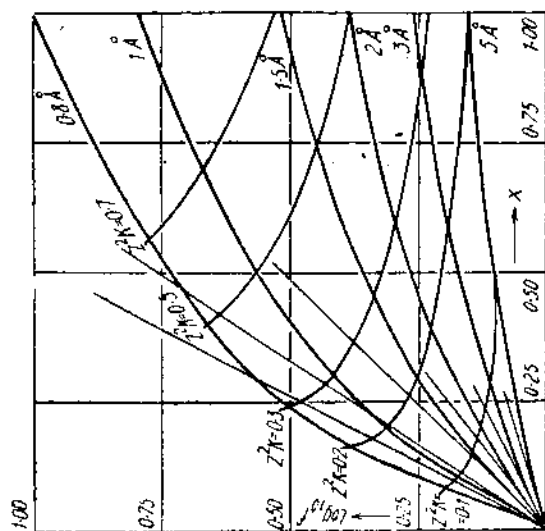


Рис. 88.

Теория Ламера, Гронвалля и Зандведа в известной мере объясняет также отступления от предельного закона, установленные Скотчардом и Теффтом¹ у ZnCl_2 , PbCl_2 и CdCl_2 . Имеется еще другая возможность объяснить эти отклонения с помощью допущения неполной диссоциации солей и образования „интермедиарных“ ионов по Дэвису.²

Для осмотического коэффициента g теория дает для воды при 25° следующее выражение:

$$(635) \quad \begin{cases} 1 - g = 3,44716 \frac{z^2}{10^3 a} \left[\frac{2}{x} - \frac{1}{1+x} - \frac{2}{x^2} \ln(1+x) \right] \\ - 0,16384 \left(\frac{z^2}{10^3 a} \right)^3 10^3 [X_3(x) - 6Y_3(x)] \\ - 0,07790 \left(\frac{z^2}{10^3 a} \right)^5 10^5 [X_5(x) - 10Y_5(x)] \end{cases}$$

ТАБЛИЦА 49*

m	Δ набл.	$10^3 a_0$ по Дебая-Гюккелю	Δ набл. — Δ выч.	m	Δ набл.	$10^3 a_0$ по Дебая-Гюккелю	Δ набл. — Δ выч.
$\text{NaJO}_3; 10^3 a = 1,25$				$\text{MgSO}_4; 10^3 a = 3,70$			
0,00212	0,00770	—11,70	—0,00004	0,003201	0,01000	1,10	+0,0002
0,00499	0,01785	— 9,08	—0,00018	0,00535	0,01595	1,42	+0,0003
0,00929	0,03310	— 2,74	—0,00011	0,00746	0,02165	2,04	+0,0005
0,01502	0,05300	— 1,59	—0,00006	0,01310	0,03615	2,77	+0,0005
0,02868	0,0997	— 0,29	+0,0001	0,02668	0,06730	2,98	0,0000
0,08329	0,2129	— 0,08	+0,0000				
0,101	0,3317	+ 0,13	—0,0002				
$\text{KNO}_3; 10^3 a = 1,40$				$\text{K}_2\text{SO}_4; 10^3 a = 3,6$			
0,00443	0,0161	+ 0,54	0,0000	0,001	0,00526	—10,7	+0,00009
0,01565	0,0558	+ 2,10	+0,0003	0,005	0,02565	2,39	+0,00003
0,03874	0,1343	+ 0,91	+0,0007	0,01	0,05005	2,96	+0,00003
0,05766	0,1960	+ 0,41	+0,0001				
0,12270	0,4017	+ 0,56	—0,0002				
$\text{ZnSO}_4; 10^3 a = 3,60$				$\text{BaCl}_2; 10^3 a = 3,4$			
0,0003988	0,001387	— 3,60	+0,00001	0,001	0,00531	— 4,96	0,00004
0,001081	0,00350	— 7,83	—0,00003	0,004	0,02048	— 0,28	0,00018
0,005160	0,01499	— 2,46	+0,00004	0,01	0,05000	+ 2,86	0,00008
0,01391	0,03701	+ 1,99	—0,00016				

¹ Scatchard a. Tefft, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 2272.

² C. W. Davies; см. стр. 333 примеч. 2. Изложенный в § 57 метод Вина дает возможность сделать сравнительную оценку применимости обоих методов.

* Данные в таблице значения для $10^3 a$ определены по теории Гронвалля, Ламеа, и Зандведа, между тем как сильно меняющиеся $10^3 a$, вычислены по теории Дебая-Гюккеля.

В таблице 49 даны некоторые примеры, при чем мы остановимся сейчас на электролитах NaJO_3 , KNO_3 , ZnSO_4 и MgSO_4 .¹ Приведенные в таблице результаты наблюдений понижений точки замерзания принадлежат Гронваллю, Ламеру и Зандведду и Грейф и относятся к числу тех данных, для которых приближенное решение Дебая приводит к сильно меняющимся с концентрацией значениям поперечников ионов, часто к тому же, отрицательным по знаку. В первом столбце таблицы 49 приведены весовые концентрации m в молях на 1000 г воды и во втором столбце наблюдавшиеся понижения точки замерзания Δ . Из приведенных в четвертом столбце значений отклонений $\Delta_{\text{набл.}} - \Delta_{\text{выч.}}$ мы видим, что согласие с теорией получается вполне удовлетворительное.

с) Исследование случая несимметричного электролита

В случае несимметричного электролита расчеты по Ламеру, Гронваллю и Грейф² приводят к выражению

$$(636) \quad \left\{ \begin{aligned} -\ln f = & -z_1 z_2 \left\{ \frac{1}{10^8 a} B_1(x) + \frac{1}{(10^8 a)^2} (z_1 + z_2)^2 B_2(x) - \right. \\ & - \frac{1}{(10^8 a)^2} (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2) (z_1 + z_2)^2 B_3^*(x) - \\ & \left. - \frac{1}{(10^8 a)^2} (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2)^2 B_4(x) \right\}; \end{aligned} \right.$$

$$(637) \quad \left\{ \begin{aligned} B_1(x) &= \frac{10^8 e^2}{D_0 k T} \cdot \frac{1}{2} \frac{x}{1+x} \\ B_2(x) &= \left(\frac{10^8 e^2}{D_0 k T} \right)^2 \left[\frac{1}{2} X_2(x) - Y_2(x) \right] \\ B_3^*(x) &= \left(\frac{10^8 e^2}{D_0 k T} \right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3^*(x) - 2Y_3^*(x) \right] \\ B_4(x) &= \left(\frac{10^8 e^2}{D_0 k T} \right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3(x) - 2Y_3(x) \right] \end{aligned} \right.$$

Появляющиеся здесь функции $X_2 \dots X_3^* \dots$ или $Y_2 \dots Y_3^* \dots$ определяются также с помощью таблиц. В частности для воды при 25° мы получаем:

$$(638) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{\log f}{(-z_1 z_2)} &= 1,53536 \frac{1}{10^8 a} \frac{x}{1+x} + \frac{0,2174}{(10^8 a)^2} (z_1 + z_2)^2 \times \\ &\quad \times 10^2 \left(\frac{1}{2} X_2 - Y_2 \right) \\ &- 0,15382 \frac{1}{(10^8 a)^2} (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2) (z_1 + z_2)^2 \times \\ &\quad \times 10^3 \left(\frac{1}{2} X_3^* - 2Y_3^* \right) \\ &- 0,15382 \frac{1}{(10^8 a)^2} (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2)^2 \times 10^3 \left(\frac{1}{2} X_3 - 2Y_3 \right) \end{aligned} \right.$$

¹ О приведенных там же K_2SO_4 и BaCl_2 см. стр. 330 и след.

² G. V. K. La Mer, T. H. Gronwall and L. J. Greiff, *Journ. Physic. Chem.* 35, 2245 (1931).

Далее для осмотического коэффициента мы получаем в случае воды при той же температуре

$$(639) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1-g}{-z_1 z_2} &= \frac{3,44716}{10^8 a} \left[\frac{2}{x} - \frac{1}{1+x} - \frac{2}{x^2} \ln(1+x) \right] \\ &+ 0,47532 \frac{(z_1 + z_2)^2 \cdot 10^2}{(10^8 a)^2} \left(\frac{1}{2} X_2 - 2Y_2 \right) \\ &- 0,3279 (z_1 + z_2)^2 \frac{(z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2) \cdot 10^3}{(10^8 a)^3} \times \\ &\quad \times \left(\frac{1}{2} X_3 - 3Y_3 \right) \\ &- 0,32769 \frac{(z_1^3 + z_1 z_2 + z_2^3) \cdot 10^3}{(10^8 a)^3} - \left(\frac{1}{2} X_3 - 3Y_3 \right) \end{aligned} \right.$$

Грейф смогла показать, что формальное¹ сопоставление с экспериментальными данными приводит к удовлетворительному согласию. Грейф исследовала также случаи смеси.

Мы приводим здесь уже упоминавшийся ранее² случай влияния прибавленного K_2SO_4 на растворимость 3—1, электровалентных солей кобальта (см. рис. 90). Чрезвычайно интересно, что рассматриваемая нами здесь теория имеет возможность объяснить отмеченные ранее разногласия между теорией Дебая и экспериментальными данными (см. рис. 90 и 28). Ионная сила $\bar{J}$ (ср. стр. 162 и след.) связана с x соотношением (224).

$$\text{Таким образом } \bar{J} = 3,05 \times 10^{-8} \times x.$$

Абсциссы на рис. 90 увеличены в 3,05 раза и выражают, таким образом, непосредственно квадратный корень из соответствующей ионной силы $\bar{J}$. Наблюдаемый в этих случаях осмотический коэффициент и сравнение его с теоретически вычисленным, даны в таблице 49. Здесь теория находится также в хорошем согласии с опытом.

¹ Lande было справедливо указано, что предполагаемое у Greiff значение для $a \cong 1,6 \text{ \AA}$ является несомненно преуменьшенным поскольку радиус рассматриваемого здесь комплексного иона во всяком случае не меньше $3 \text{ \AA}$. Z. Elektrochem. 38, 972 (1932). Прим. к перев.

² См. стр. 162 и след.

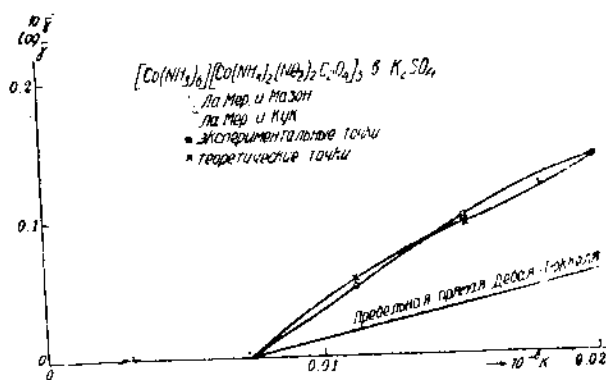


Рис. 90.

d) Общие замечания

Для того, чтобы проверить основные положения теории Гронвалля Ламера и Зандведа, необходимо распространить статистическое исследование проблемы электролитических растворов по Крамерсу¹ на случай конечных размеров радиусов ионов. Хорошее согласие теории Гронвалля, Зандведа и Ламера с экспериментальными данными позволяет предполагать, что последующие приближения статистики лежат вблизи приближений Гронвалля, Ламера и Зандведа. Особенно замечательно, что эта теория объясняет поведение несимметричных электролитов с высокозарядными ионами. Теория Дебая, как мы видели, не смогла объяснить поведения последних.

Представляется также весьма интересным распространение соображений Ламера на явления электропроводности. К сожалению, математические трудности такого расширения теории весьма велики.

Несмотря на большой успех теории Гронвалля, Ламера и Зандведа,² все же одно из основных положений ее нельзя не считать сомнительным. Мало вероятно, чтобы во всей рассматриваемой области концентраций между ионами господствовали кулоновские силы. Скорее всего, здесь принимают участие также квантово-механические дисперсионные силы и в некоторых случаях подлинные квантово-механические химические силы. К сожалению, последние еще мало известны в растворах. Тем не менее, следует ожидать, что эти силы видоизменяют расчеты Ламера.

Наконец, со временем будет выяснена роль растворителя и влияние его на ионы.

Так как теория Ламера, Гронвалля и Зандведа применяется в тесной связи с теорией разбавления концентрированных растворов, то мы обратимся теперь к ознакомлению с последней.

§ 53. Теплота разбавления концентрированных растворов по теории Дебая-Гюккеля, Гюккеля, Ламера, Гронвалля и Зандведа

Для того, чтобы вывести выражение для теплоты разбавления концентрированного раствора, мы воспользуемся полученной раньше формулой для электрической части свободной энергии ионов в растворе F_e .³

Предположим, что в V см³ раствора содержится M_1 моль-ионов вида 1, M_2 моль-ионов вида 2, . . . M_s моль-ионов вида s с соответствующими

¹ См. стр. 397 и след.

² Следует отметить, что Дэвис и его сотрудники объясняют поведение электролитов в концентрированных растворах неполной диссоциацией их [см. стр. 337 и след. в связи с теорией Ламера H. E. Blyden и C. W. Davies, Journ. Chem. Soc. 949 (1930); C. W. Davies, там же 2450 (1930)]. Даже упоминаемые в *с* большие отступления разбавленных растворов несимметричных электролитов от теории Дебая-Гюккеля, которые Ламер с сотрудниками рассматривают, как типичный эффект ионных взаимодействий, Дэвис относит за счет неполной диссоциации [см. C. W. Davies, Journ. Chem. Soc. 2421 (1930); W. H. Banks, E. C. Righellato и C. W. Davies, Trans. Faraday Soc. 27, 621 (1931)].

³ См. стр. 307 и след.

электровалентностями $z_1, z_2, \dots, z_s$ и поперечниками $a_1, a_2, \dots, a_s$. Базирываясь на теории Дебая-Гюккеля, мы получим согласно (589)

$$(640) \quad A' = \sum_{j=1}^s \frac{NM_j z_j^2 e^2}{\kappa^2 D_0 a_j^3} \left[-\ln(1 + a_j \kappa) + a_j \kappa - \frac{(a_j \kappa)^2}{2} \right]$$

Согласно теории Гюккеля ¹ в уравнении (640) диэлектрическая постоянная чистого растворителя D_0 должна быть заменена зависящей от концентрации диэлектрической постоянной D и сверх того к (640) должна быть прибавлена работа, связанная с получением самого заряда на ионе,

$$(641) \quad A'' = \sum_{j=1}^s \left(-\frac{z_j^2 e^2 NM_j}{2D_0 b_j} + \frac{z_j^2 e^2 NM_j}{2D b_j} \right)$$

При этом $A' + A'' = F_e$. Мы не будем сначала принимать во внимание зависимости D от концентрации; допустим, следовательно, равенство $A'' = 0$ и применим выражение (640). Чтобы получить теплоу разбавления для M молей соли, мы составим по Гиббсу-Гельмгольцу (9) уравнение

$$(642) \quad M\bar{L} = F_e - T \frac{\partial F_e}{\partial T} = - \sum \frac{NM_j z_j^2 e^2}{2D_0} \frac{\kappa}{1 + a_j \kappa} \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right)$$

При этом предполагается, что поперечники ионов a_j не зависят от температуры. ² В то же время не принимаются во внимание поправки на тепловое расширение и пренебрегают термами, пропорциональными $\frac{\partial \ln V}{\partial T}$. ³ Молярная интегральная теплота разбавления L равняется, следовательно, —

$$(643) \quad L = - \frac{1}{M} \sum \frac{NM_j}{2D_0} \frac{z_j^2 e^2 \kappa}{1 + a_j \kappa} \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right)$$

Эта формула для молярной теплоты разбавления $\bar{L}$ показывает, что учет размеров радиуса иона только уменьшает положительное значение теплоты разбавления, но ни в коем случае не может изменить знак эффекта на обратный. Напротив температурная зависимость радиуса иона повышает тепловой эффект. Гросс, Гальперн ⁴ и Бьеррум ⁵ показали, что учет зависимости поперечника иона от температуры вызывает появление у

¹ Относительно сомнений, возникающих в связи с этой теорией, см. стр. 326, прим. 1.

² Относительно этого допущения см. стр. 335.

³ Подробнее см. G. Scatchard, Jour. Amer. Chem. Soc. 53, 2037 (1931). Порядок величины поправки отвечает погрешностям измерений современными методами (для воды ~ 7%). Для этилового спирта она равняется около 12%. O. Gatty еще раньше независимо от Scatchard'a обнаружил влияние теплового расширения [см. Phil. Mag. 11, 1082 (1931)].

⁴ P. Gross u. O. Halpern, Physik. Z. 26, 403 (1925).

⁵ Bjerrum, Trans. Farad. Soc. 23, 445 (1927); см. также Ph. Gross, Akad. d. Wiss. Wien IIb 136, 243 (1927).

(643) добавочного выражения. Из (642) видно, что это выражение при малых концентрациях является пропорциональным концентрации и температурному коэффициенту $\frac{da_j}{dT}$. Если a_j снижается с возрастанием температуры, то этот дополнительный терм будет положительным; если же a_j возрастает с повышением температуры, то этот добавочный член будет иметь отрицательное значение. Бьеррум определил из экспериментального хода теплоты разбавления величину $\frac{da_j}{dT}$ для ряда 1—1-электроvalентных электролитов.

При этом оказалось, что у сильно гидратированных электролитов HCl , LiOH , LiCl , LiNO_3 наблюдается уменьшение величины a с возрастанием температуры,¹ между тем как у негидратированных электролитов,² как KOH , HNO_3 , NaOH , KCl , KNO_3 , CsNO_3 с более низкими значениями a , имеется возрастание этой величины с температурой.³ Построение количественной теории было невозможно для Бьеррума, так как был сделан ряд предположений, которые не допустимы для концентрированных растворов. Против взгляда Бьеррума говорит прежде всего то, что при высоких концентрациях не может быть и речи о соблюдении теории Дебая-Гюккеля. Сверх того, эффект этот около концентрации $0,01\text{ M}$ слишком незначителен, чтобы объяснять индивидуальные особенности теплот разбавления.⁴

Познакомимся теперь с результатами, которые дает теория Гюккеля. Для простоты остановимся на 1—1-электроvalентных электролитах. В этом случае A'' для одного моля равняется согласно (641):

$$(644) \quad A'' = -\frac{e^2}{2D_0b} N + \frac{\kappa^2}{2D_0} N.$$

Далее, согласно (589), следует, что

$$(645) \quad A' = -\frac{VkT}{4\pi a^3} \left[\ln(1 + a\kappa) - a\kappa + \frac{(a\kappa)^2}{2} \right]$$

В (644) и (645) вместо D_0 введем $D = D_0(1 - \delta\gamma)$. До тех пор, пока $a\kappa \ll 1$, мы можем A' выразить через

$$(646) \quad A' = -\frac{VkT}{12\pi} \kappa_0^3 \left(1 + \frac{3}{2} \delta\gamma \right)$$

¹ Бьеррум находит при этом соответственно $10^8 \frac{da}{d \ln T} = -0,86, -0,62, -0,55$.

² Бьеррум находит для этих электролитов соответственно $10^8 \frac{da}{d \ln T} = 0,12, 0,25, 0,43, 0,60, 2,06, 2,20$. Из последующих исследований Ламера и его сотрудников следует, что a никак не может быть столь чувствительным к температуре, как это следует по Бьерруму. [Подробнее см. преимущественно в диссертации Cowperthwaite, New York 1930 или J. A. Cowperthwaite и V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 4333 (1931)].

³ Трудно себе представить, чтобы HCl был гидратированным электролитом, а HNO_3 и KCl были бы негидратированными. Прим. ред.

⁴ Ср. стр. 337 и след.

В то же время

$$(647) \quad A'' - T \frac{\partial A''}{\partial T} = \frac{N e^2}{b} \left[\left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right) - \frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] \frac{\delta \gamma'}{D_0}$$

Таким же образом можно с помощью (646) и (217) вычислить $A' - T \frac{\partial A'}{\partial T}$.

Беря в качестве растворителя воду при 18°C и пользуясь значением Друде¹

$$1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} = -0,315$$

мы получаем следующее выражение для $\bar{L}$:

$$(648) \quad \bar{L} = \frac{N e^2}{b} \left[-0,315 - \frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] \frac{\delta \gamma'}{D_0} - 1328 \sqrt{\gamma} \left[-0,315 - \right. \\ \left. - \delta \gamma \frac{d\delta}{dT} \right] \left[1 + \frac{3}{2} \delta \gamma \right]$$

Подставляя значение для $\delta = 6,6$ по Закку и $b = 2 \text{ \AA}$, мы сможем переписать (648) в виде

$$(649) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{L} = & -1328 \sqrt{\gamma} \left[-0,315 - 6,6 \cdot \gamma \frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] (1 + 9,9\gamma) + \\ & + 13600 \left[-0,315 - \frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] \gamma \end{aligned} \right.$$

Мы видим, что зависимость диэлектрической постоянной от концентрации обуславливает появление в выражении для теплоты разбавления $\bar{L}$ добавочного члена, пропорционального концентрации. К сожалению, мы экспериментально знаем немного о размерах величины δ и еще меньше знаем о величине $\frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT}$.

Если мы пренебрежем ею, то выражение (649) преобразуется в

$$(650) \quad \bar{L} = 1328 \times 0,315 \sqrt{\gamma} (1 + 9,9\gamma) - 13600 \times 0,315 \gamma$$

Отрицательный добавочный член может, таким образом, вызвать отрицательное значение теплоты разбавления, что мы и наблюдаем при $\gamma = 0,01$.

Если бы мы учли еще члены с $\frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT}$, то мы смогли бы объяснить каждое значение теплоты разбавления. Легко можно показать, что приводимая здесь формула в случае осмотического коэффициента впадает в противоречие

¹ Ср. стр. 200

² Относительно трудностей, связанных с заключениями Sack'a, см. стр. 273 и след. В настоящее время мы знаем по данным М. Вина, что диэлектрическая постоянная в области очень разбавленных растворов подчиняется закону корня квадратного из концентрации и что при больших концентрациях значение величины δ у воды становится значительно меньшим, чем принимает Закк. Многочисленную литературу по вопросу о диэлектрической постоянной см. в особенности R. T. Lattey a. W. G. Davies, Phil. Mag. 12, 1111 (1931).

с опытом. Далее остается непонятным, каким образом может наступить отрицательное значение теплоты разбавления с возрастанием концентрации, если значения δ в области высоких концентраций уменьшаются в 30—100 раз и вследствие этого отрицательный член в (649) должен в сильной степени понизиться. Далее можно легко показать, что индивидуальные особенности теплот разбавления остаются необъясненными.¹

Бьеррум не приложил своей теории ассоциации ионов к теплоте разбавления растворов. Однако, и эта теория не смогла бы объяснить существование отрицательной теплоты разбавления.

Сравнительно недавно Ланге и Мейкснер² сделали попытку объяснить индивидуальные особенности интегральных теплот разбавления при помощи теории Гронвалль-Ламер-Зандведа. Для упрощения вычислений были сделаны допущения о независимости диэлектрической постоянной от концентрации, о независимости радиуса ионов и объема раствора от температуры.³ Таким образом, расчеты становятся сравнительно простыми и наглядными. Для облегчения понимания последующего целесообразно сначала еще раз остановиться на втором приближении выражения Дебая-Гюккеля (642) для молярной теплоты разбавления раствора. Введем в это выражение (642) значение для потенциала рассматриваемого иона j при $r = a_j$.

$$(651) \quad \Psi_j = \frac{ez_j}{D_0 a_j} \frac{1}{1 + \kappa_0 a_j}$$

Тогда выражение для молярной интегральной теплоты разбавления примет вид

$$(652) \quad \bar{L} = \frac{1}{M} \sum_{j=1} \frac{NM_j z_j^2}{2} \left(\Psi_j - \frac{ez_j}{D_0 a_j} \right) \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right) \frac{\text{эрг}}{\text{моль соли}}$$

Далее потенциальная энергия U_j иона с зарядом ez_j и потенциалом Ψ_j согласно электростатике равняется⁴

$$(653) \quad U_j = -\frac{ez_j \Psi_j}{2}$$

¹ Подробное см. E. Lange и A. L. Robinson, Chem. Rev. 9, 89 и след. (1931).

² E. Lange и Meixner, Physik. Z. 30, 670 (1929). Последующие результаты см. Z. f. Elektrochem. 36, 772 (1930). Многочисленную литературу о теплоте разбавления сильных электролитов см. в цитированном в прим. 1 обзоре E. Lange и A. L. Robinson'a.

³ См. прим. 2, на стр. 339.

⁴ Не следует забывать, что выводы основных формул (375) на стр. 194 и (589) на стр. 309, а, следовательно, и (646) на стр. 335, базируются на основном выражении для электрической части работы (247 (см. стр. 143) с учетом ионных атмосфер. Здесь же (формула (653)) так же, как и на стр. 194, при упоминании об изменении электростатической энергии, имеется в виду обычное в электростатике выражение энергии для неподвижно закрепленных ионов без учета ионных облаков (238'), (238'') или (587') (см. стр. 138—139 и 305). См. также примеч. к перев. на стр. 143. Прим. к перев.

Эта энергия в случае бесконечного разбавления равняется

$$(654) \quad U_{j\infty} = \frac{ez_j}{2D_0a_j}$$

ибо здесь является существенным лишь собственный потенциал иона

$$\frac{ez_j}{D_0a_j}$$

Подставляя в выражение (652) U_j и $U_{j\infty}$, мы получим

$$(655) \quad \bar{L} = \frac{N}{M} \sum_{j=1}^s M_j (U_j - U_{j\infty}) \left(1 + \frac{T_0}{D_0} \frac{dD}{dT} \right)_{\text{моль соли}}$$

В этом виде выражение (652) для интегральной молярной теплоты разбавления представляется нам как разность потенциальных энергий, обусловленных электрическими полями ионов, помноженная на $1 + \frac{T_0}{D_0} \frac{dD}{dT}$; при этом под разностью понимают различие этой потенциальной энергии при исходной концентрации γ сравнительно с энергией при бесконечном разбавлении. К подобному же выражению (652) для теплоты разбавления $\bar{L}$ приводят нас и теория Гронвалль-Зандвед-Ламера. При помощи описанного ранее процесса заряжения ионов в растворе по Дебаю мы вычислили выше электрическую часть свободной энергии для M молей электролита и получили выражение ¹

$$(656) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{F_e}{NkT} = & - \sum_{j=1}^s M_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{-e^2 z_j}{D_0 a_j k T x_j^2} \right)^m \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x) dx \\ & - \sum_{j=1}^s \frac{M_j z_j^2 e^2}{2 D_0 a_j k T} \end{aligned} \right.$$

Так как

$$(657) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_e}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial F_e}{\partial T} - \frac{F_e}{T^2} = - \frac{1}{T^2} \left(F_e - T \frac{\partial F_e}{\partial T} \right) = - \frac{M \bar{L}}{T^2}$$

то теплота разбавления $\bar{L}$ может быть выражена через

$$(658) \quad \bar{L} = - \frac{T^2}{M} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_e}{T} \right)$$

¹ (624) стр. 325. Прич. к перев.

Дифференцирование $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_e}{T} \right)$ не представляет трудностей, и молярная теплота разбавления преобразуется¹ в

$$(659) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{L} = \frac{NkT}{M} \left[1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right] & \left\{ - \sum_{j=1}^s \frac{M_j z_j}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon^2 z_j}{D_0 a_j k T} \right)^m \varphi_m(x_j, x_j) - \right. \\ & \left. \sum_{j=1}^s \frac{M_j z_j^2 \epsilon^2}{2 D_0 a_j k T} \right\} \frac{\text{эрг}}{\text{моль соли}} \\ & = \frac{N}{M} \sum_{j=1}^s \frac{M_j z_j \epsilon}{2} \left[\psi_j - \frac{z_j \epsilon}{D_0 a_j} \right] \left[1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right] \end{aligned} \right.$$

Сравнивая полученное выражение (659) с выведенным прежде (652), мы видим, что они между собой формально тождественны, и сформулированное выше соотношение (655) остается, следовательно, верным и с точки зрения теории Гронвалля, Ламера и Зандведа.

Имеется, однако, весьма существенное различие между выражениями (652) и (659): в первой формуле величина Ψ_j отвечает приближенному значению (651), между тем как в (659) эта величина соответствует точному выражению (622). Поэтому численные значения $\bar{L}$ по (659) и (652) сравнительно сильно между собою различаются. В случае симметричного z -электровалентного электролита формулы $\bar{L}$ значительно упрощаются, если мы приравняем друг другу радиусы катиона и аниона. Мы можем тогда воспользоваться соотношениями (630) и переписать выражение (659) для $\bar{L}$ в виде²

$$(660) \quad \bar{L} = NkT \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right) \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon^2 z^2}{D_0 a k T} \right)^{2m+1} X_{2m+1}(x) - \frac{\epsilon^2 z^2}{D_0 a k T} \right\} \frac{\text{эрг}}{\text{моль соли}}$$

При условии $a > 2z^2 \times 10^{-8}$ мы имеем право пренебречь членами высшего порядка $X_7, X_9 \dots$. При этом мы получим воспроизводимые на рис. 91 кривые теплот разбавления в $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$, отложенные относительно $\sqrt{\gamma}$.

¹ Ср. (622) стр. 324. *Прим. к перев.*

² По Скотчгарду (см. соч. цит., на стр. 334) выражение

$$\left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right) X_{2m+1}(x)$$

может быть заменено через

$$\begin{aligned} \left[1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right] X_{2m+1} + \frac{d \ln V}{dT} (X_{2m+1} - (2m+1) 2 Y_{2m+1}) - \\ - \frac{d \ln a}{d \ln T} (X_{2m+1} - 3(2m+1) Y_{2m+1}), \end{aligned}$$

В случае меньших значений a в расчете появляются значительные погрешности при вычислении, благодаря худшей сходимости ряда. Сопоставив далее выражение (193) с предельным законом (373) (стр. 193) мы видим,

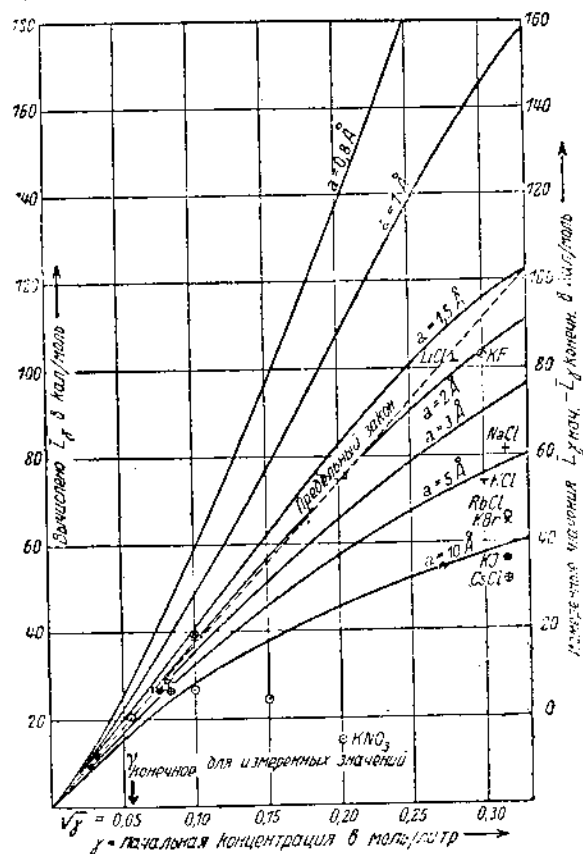


Рис. 91.

некоторых 1—1-электроvalентных солей. Там же приведена предельная прямая, которая отвечает значению, данному Вейманом.¹

$$\left(\frac{dD_0}{dT} = -0,361\right)$$

На этом же рисунке 92 приведены также теоретические кривые, вычисленные согласно (660) при $a = 3 \text{ Å}$ и $a = 5 \text{ Å}$. Весьма существенно, что

¹ J. Wyman, Phys. Rev. 35, 623 (1930).

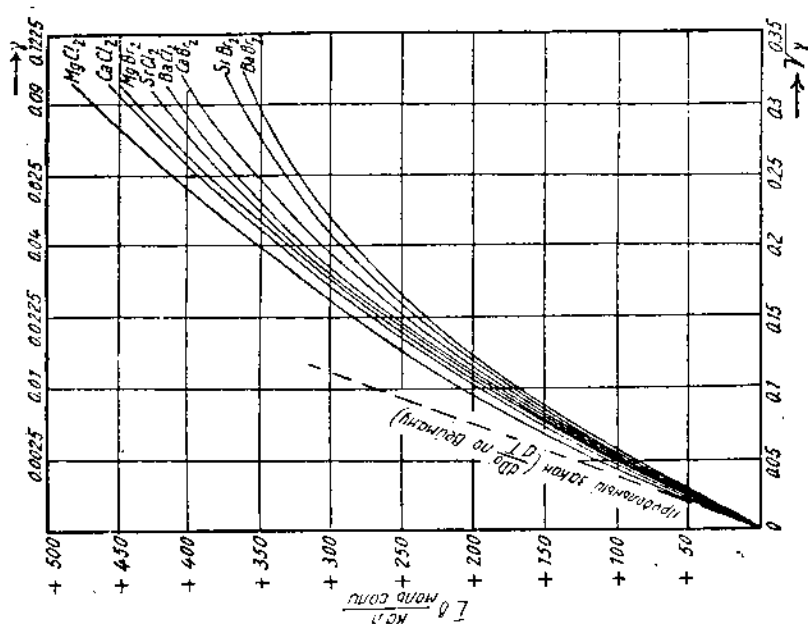


Рис. 98.

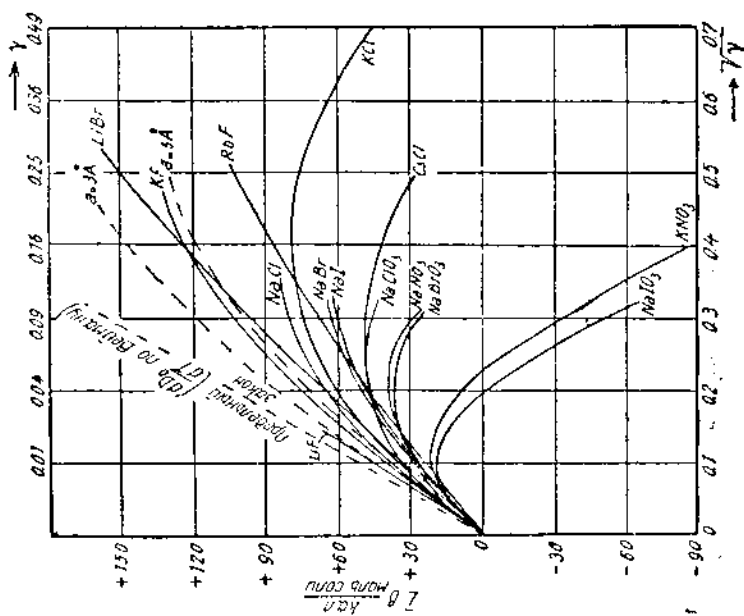


Рис. 92.

при этом теория Гронвалля, Ламера и Зандведа не дает отрицательных значений для $\bar{L}$.¹

На рисунках 93, 94 и 95 воспроизведены экспериментальные кривые молярных теплот разбавления $\bar{L}$ для различных 1—2- и 2—2-электровалентных солей в водных растворах при температуре 25°С. Теоретические кривые ложатся совсем близко от экспериментальных при $a = 3 \text{ \AA}$ (в случае CaSO_4) или $a = 4 \text{ \AA}$ (в случае MgSO_4).² При этом было принято во внимание более новое значение по Вейману $\frac{dD_0}{dT} = -0,361$. Неточность последней в значительной степени обуславливает ненадежность абсолютных значений теоретически вычисленных величин. Для сравнения результатов теоретических вычислений с экспериментальными данными для 2—2-электровалентных солей на рис. 95 приведены кривые для CaSO_4 и MgSO_4 . Сравнение показывает, что теоретические расчеты удовлетворительно воспроизводят эмпирические данные как в отношении абсолютных значений получаемых величин, так и с точки зрения зависимости их от концентрации. Второе приближение Дебая-Гюккеля не может, однако, объяснить наблюдаемых у CaSO_4 и MgSO_4 сильных положительных отклонений $\bar{L}$ от предельной прямой. Во всяком случае, ион кальция должен иметь меньший радиус, нежели ион магния. Это противоположно наблюдаемому в периодической системе ходу изменения размеров ионов и обуславливается, повидимому, наличием у иона магния более мощной гидратационной оболочки, чем у иона кальция.³ Весьма существенными являются наблюдаемые у 1—1-электровалентных солей правдоподобные ряды последовательного возрастания среднего поперечника ионов:

$$\begin{aligned} a_{\text{LiCl}} &< a_{\text{NaCl}} < a_{\text{KCl}} < a_{\text{RbCl}} < a_{\text{CsCl}} \\ a_{\text{KF}} &< a_{\text{KCl}} < a_{\text{KBr}} < a_{\text{KJ}} \\ a_{\text{LiF}} &< a_{\text{KF}} < a_{\text{RbF}}; \quad a_{\text{NaCl}} < a_{\text{NaBr}} < a_{\text{NaJ}} \end{aligned}$$

Ряды эти сохраняются вплоть до концентрации $\gamma = 0,01$. То же самое наблюдается у исследованных 2—1 электровалентных солей:⁴

$$\begin{aligned} a_{\text{MgBr}_2} &< a_{\text{SrBr}_2} < a_{\text{BaBr}_2} \\ a_{\text{MgCl}_2} &< a_{\text{CaCl}_2} < a_{\text{SrCl}_2} < a_{\text{BaCl}_2} \\ a_{\text{Mg(NO}_3)_2} &< a_{\text{Ca(NO}_3)_2} < a_{\text{Sr(NO}_3)_2} < a_{\text{Ba(NO}_3)_2} \\ a_{\text{Li}_2\text{SO}_4} &< a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} < a_{\text{K}_2\text{SO}_4} < a_{\text{Rb}_2\text{SO}_4} < a_{\text{Cs}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

¹ Между тем, как видно из рис. 92, отрицательные значения наблюдаются у NaJO_3 и KNO_3 . *Прим. к перев.*

² См. E. Lange, Z. f. Elektrochem. 36, 175 (1930).

³ Ср., однако, прим. 2 на стр. 328. *Прим. к перев.*

⁴ Теоретическое исследование коэффициентов активностей должно привести к таким же рядам для них. В действительности же мы не наблюдаем этого. (Ср. например, коэффициенты активности у галогенидов щелочных металлов или CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2). См. E. Lange u. H. Streck, Naturw. 19, 359 (1931).

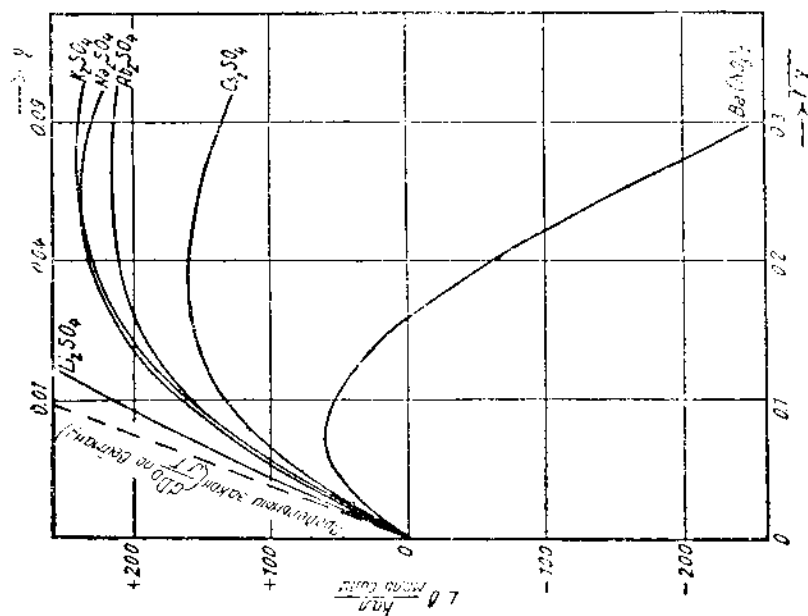


Рис. 94.

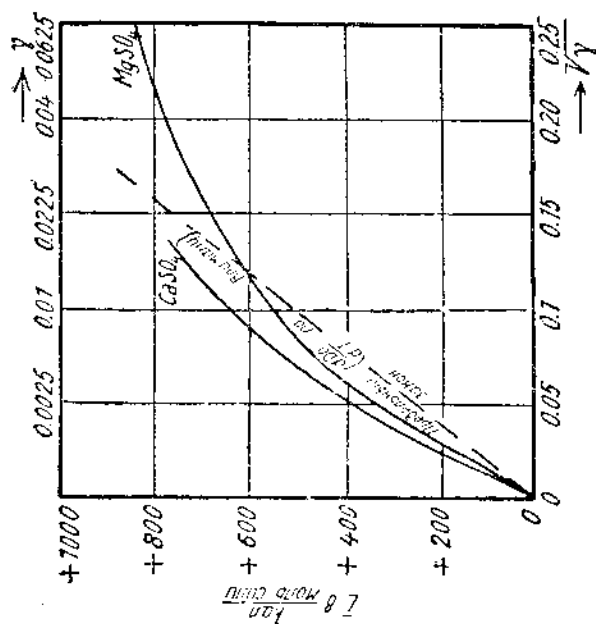


Рис. 95.

Размеры среднего поперечника α ионов у хлоридов магния и кальция имеют обратный порядок сравнительно с порядком у соответствующих сульфатов. Если не предполагать неожиданного изменения порядка для MgSO_4 и CaSO_4 в области еще более низких концентраций, то остается допустить, что значения α зависят не только от радиусов ионов, образующих данную соль, но еще и от природы сочетающихся ионов. Ланге и Мейкснер воздерживаются от более подробного обсуждения этих отношений.

Значительно сложнее становятся соотношения в области более высоких концентраций. Весьма важно, что наблюдаемые чаще всего отрицательные теплоты разбавления не могут быть объяснены также и с помощью теории Гронвалля, Ламера и Зандведа. Выше мы уже отмечали,¹ что такое объяснение может быть дано, если ввести гипотезу о зависимости радиусов ионов от температуры или о зависимости диэлектрической постоянной от концентрации. Тем не менее и в этом случае остаются необъясненными упомянутые выше противоречия у первоначальных наклонов кривых. Не может их объяснить также и теория Нернста, к краткому ознакомлению с которой мы сейчас перейдем; в этом нетрудно убедиться при помощи простого подсчета.²

Нернст вводит весьма важное дополнительное предположение для объяснения отрицательных значений теплот разбавления. Нернст предполагает, что наряду с работой межионных сил в теплоту разбавления входит также заметно теплота диссоциации остающейся недиссоциированной части электролита.

§ 54. Теория электролитической диссоциации Нернста. Приближенное определение истинной степени диссоциации

Нернсту³ удалось недавно объяснить наблюдаемую у сильных электролитов отрицательную теплоту разбавления и, тем самым, по крайней мере в простейших случаях, устранить трудности, проистекавшие из необходимости входить в рассмотрение радиусов ионов и учитывать зависимости от концентрации диэлектрической постоянной. Нернст исходит из той мысли, что отрицательные теплоты разбавления следует проще всего отнести за счет теплоты диссоциации. Нернст полагает, что в растворах сильных электролитов некоторая малая, но заметная часть молекул недиссоциирована в аррениусовском смысле этого слова. Эти молекулы находятся в равновесии с ионами согласно закону действующих масс. Истинная степень диссоциации может быть определена из измерений теплот разбавления и их температурных коэффициентов, но может быть равным образом определена из осмотических измерений и данных электропроводности. Так как при бесконечном разбавлении наступает полная диссоциация, то в теплоту разбавле-

¹ Стр. 336-337. *Примеч. к перев.*

² Ибо молярная теплота диссоциации приблизительно порядка 10 000 кал. Таким образом, доля ее в 0,01 молярном растворе (10 кал.) хватает, вероятно, едва лишь, чтобы объяснить наблюдаемую теплоту разбавления.

³ W. Nernst, Z. f. Elektrochem., стр. 428 (1927 и др.). См. лит. соч. стр. 305. В том же сборнике см. также J. Zirkler, Z. f. Physik 69, 515 (1931).

ния должна войти энергия, которая затрачивается при разбавлении на диссоциацию молекул на ионы. К этой отрицательной части теплоты разбавления прибавляется положительный эффект, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями. Этот последний эффект мы имеем возможность приблизительно подсчитывать при высоких степенях диссоциации так, как если бы все молекулы были диссоциированы. Обозначая теплоту диссоциации электролита на один моль через Q , истинную степень диссоциации бинарного электролита через α^* и фактор предельного закона Дебая (375) через B , мы сможем выразить молярную теплоту разбавления в виде

$$(661) \quad \bar{L} = -Q(1 - \alpha^*) + B\alpha^* \sqrt{\alpha^* \gamma}$$

фактор $\alpha^* \sqrt{\alpha^*}$ вытекает из теории Дебая-Гюккеля,¹ так как теперь только α^* часть всех молекул оказывается диссоциированной на ионы.

Равновесие электролитической диссоциации подчиняется термодинамическому закону² (133)

$$(662) \quad \frac{f^2 \alpha^{*2}}{(1 - \alpha^*)} \gamma = K$$

где f коэффициент активности.

При значениях α , близких к единице, можно считать $1 - \alpha^*$ пропорциональным концентрации γ . Произведенные Нернстом и Ортманом измерения подтвердили в общем эти соотношения.

Тем не менее, применимость формулы (661) оставалась бы недоказанной, если бы не было возможно определить входящие в (661) величины Q и $1 - \alpha^*$ каждую в отдельности. Нернсту удалось вычислить степень диссоциации α^* и теплоту диссоциации Q следующим образом. Если мы будем знать дебаевский эффект,³ то мы сможем из измеренных при двух разных температурах T_1 и T_2 теплот разбавления⁴ $\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$ определить⁵ величины $Q(1 - \alpha_1^*)$ и $Q(1 - \alpha_2^*)$. Из вант-гоффовского выражения (44), в котором K означает константу действующих масс, мы можем в результате интегрирования и последующего вычитания получить следующие равенства:

$$(663) \quad \ln \frac{K_1}{K_2} = \ln \frac{f_1^2}{f_2^2} \frac{\alpha_1^{*2}}{\alpha_2^{*2}} \frac{1 - \alpha_2^*}{1 - \alpha_1^*} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

При этом коэффициенты активности f_1 и f_2 сокращаются, так как из измерений Скоттхарда следует, что они при различных температурах при сохранении концентрации постоянной остаются почти без изменения.⁶

¹ Этот закон неприменим, конечно, при высоких концентрациях, которыми пользуется Нернст. Это же время теория Нернста не объясняет существования различных наклонов в начале координат у кривых теплот разбавления.

² При этом для упрощения опущен индекс α у константы равновесия.

³ И, следовательно, соответствующий фактор B . *Прим. к перев.*

⁴ При сохранении концентрации γ постоянной. *Прим. к перев.*

⁵ Предполагая в первом приближении $\alpha^* \sqrt{\alpha^*} = 1$. *Прим. к перев.*

⁶ G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 650 (1925).

В первом приближении мы примем $\left(\frac{\alpha_1^*}{\alpha_2^*}\right)^2 = 1$. Так как нам из теплот разбавления известны значения $(1 - \alpha_1^*) Q_0$ и $(1 - \alpha_2^*) Q_0$, то мы определим из (663) величину Q_0 и тут же приближенные значения α_{10}^* и α_{20}^* .

Мы можем теперь поправочный член $B\sqrt{\gamma}$ у теплот разбавления $\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$ заменить членом $B\alpha^*\sqrt{\alpha^*\gamma}$ и получить, таким образом, более точные значения для $Q(1 - \alpha^*)$. Проведя повторное вычисление и употребляя при этом значения α_{10}^* и α_{20}^* , мы получим в результате повторного вычисления определенное значение для теплоты диссоциации и вместе с тем истинную степень диссоциации α_1^* и α_2^* .

Выше мы пренебрегли зависимостью теплоты диссоциации Q от температуры, что возможно было сделать лишь при условии несравненно большей зависимости $1 - \alpha^*$ от температур. Мы можем с помощью уравнения (44) выяснить, в какой мере мы имели право пренебречь относительным температурным коэффициентом величины Q сравнительно с соответствующим коэффициентом от $1 - \alpha^*$. Интегрируя (44) в узком интервале температур, мы получим

$$(664) \quad \ln \frac{\alpha^*}{1 - \alpha^*} = -\frac{Q}{RT} + \text{const.}$$

Дифференцируя затем это выражение по T мы получим при условии незначительности ассоциации ¹ следующее соотношение

$$(665) \quad \frac{d(1 - \alpha^*)}{1 - \alpha^*} : \frac{d\frac{Q}{RT}}{\frac{Q}{RT}} = \frac{Q}{RT}$$

Последнее означает, что относительный температурный коэффициент степени ассоциации больше относительного температурного коэффициента величины $\frac{Q}{T}$ в $\frac{Q}{RT}$ раз. Из таблицы 51 следует, что Q во много раз больше чем RT . Таким образом, степень ассоциации $1 - \alpha^*$ меняется с температурой значительно сильнее, чем $\frac{Q}{T}$ и, следовательно, значительно сильнее, чем Q .

Требуемые измерения теплот разбавления при различных температурах были произведены на описанной нами раньше установке ² Нернстом и Ортманном и Нодэ. ³ Для того, чтобы ознакомиться с наиболее простыми случаями Нернст исследовал первоначально 1—1-электроvalентные электролиты KCl , $NaCl$, KNO_3 , $NaNO_3$ и $LiCl$. У первых четырех солей наблюдалось заметное, а у KNO_3 особенно сильное падение теплоты разбавления при понижении температуры. Этому уменьшению теплоты разбавления

¹ Это условие позволяет допустить $\alpha^{*2} \cong 1$. Прим. к перев.

² См. стр. 196 и след.

³ См. соч., цит. на стр. 305. Примеч. к перев.

должно отвечать приращение величины Q ($1 - \alpha^*$), так как величина B рассматривается, как не зависящая от температуры. Таким образом, степень диссоциации понижается при уменьшении температуры, как это и следовало ожидать.

LiCl показал в противоположность другим солям почти полную диссоциацию в 0,1 н. растворе. К этой соли, тем самым, применима теория Дебая с вытекающим из нее положительным значением теплоты разбавления. При этом для LiCl при 18°C была найдена эмпирическая формула для теплоты разбавления $L = 320 \sqrt{\gamma}$. Эта формула воспроизводит удовлетворительно ход изменения теплоты разбавления вплоть до концентрации 0,1 н. Таким образом, в этом случае можно считать закон корня квадратного $\sqrt{\gamma}$ соблюденным по теории Дебая.¹ Напротив фактор, вычисленный Бьеррумом и равный 418, не согласуется с данными измерения. То обстоятельство, что наблюдаемые значения при низовших концентрациях оказываются ниже вычисленных по формуле, показывает все же на существование в растворе небольшой части не диссоциированных молекул. При измерениях применялись, кроме 18°C , еще другие температуры. Так как теоретическое значение B неизвестно точно вследствие плохого знания² нами фактора $1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}$, то Нодэ определил эмпирически зависимость коэффициента B от температуры. Измеренные тепловые эффекты были с помощью этого коэффициента отнесены к бесконечному разбавлению. Из этих измерений определялись вышеуказанным способом по формулам (661) и (662) значения теплоты диссоциации и величина степени диссоциации α^* .

Определенные таким образом теплоты диссоциации Q и степени ассоциации $1 - \alpha^*$ позволяют вычислить при помощи уравнения (661) теплоты разбавления растворов для различных концентраций при 18°C . Вычисленные этим путем значения $\bar{L}$ сравнивались затем с измеренными теплотами разбавления, с внесением поправки на бесконечное разбавление с помощью вышеупомянутой формулы $320 \sqrt{\gamma}$. В таблице 50 приведены результаты измерений Нодэ для электролитов NaCl , KCl , NaNO_3 и KNO_3 . Мы видим, что согласие между помещенными в третьем столбце экспериментальными значениями теплот разбавления и вычисленными теплотами разбавления в шестом столбце получается достаточно удовлетворительным. Даже точки перехода, в которых отрицательная теплота разбавления превращается в положительную, точно воспроизводятся теорией Нернста. Формула (661) позволяет также вычислить теплоты разбавления при различных температурах, при чем получается удовлетворительное согласие между наблюдаемыми и вычисленными теплотами разбавления на моль электролита. Принимая во внимание трудности экспериментальных исследований, едва ли можно ожидать лучшей согласованности данных. Нодэ произвел также исследование теплот разбавления растворов неэлектролитов. В то время, как для 0,01 н. раствора 1—1-электровалентного электролита по теории Бьеррум-Дебай-

¹ См. (375).

² См. стр. 199.

Гюккеля теплота разбавления должна равняться 42 калориям, измеренная теплота разбавления раствора неэлектролита была в пределах погрешностей опыта равна нулю. Этого следовало ожидать, так как у неэлектролитов отсутствуют действующие между ионами электрические силы. В приводимой здесь таблице 51 воспроизводятся истинные степени ассоциации, вычисленные на основе приводимых там же теплот диссоциации для некоторых 1—1-электровалентных электролитов при 0° и 18°С и $\gamma = 0,1$ н. Нернст смог, учитывая эффект Дебая, определить истинную диссоциацию также по данным осмотического давления и электропроводности. Полученные таким образом результаты находятся почти в полном согласии с вычисленными по данным теплот разбавления. Мы ознакомимся сейчас с этими результатами.¹

ТАБЛИЦА 50

Электролит	Концентрация в моль/л	Теплота разбавления L_v измеренная и описанная в $\gamma=0$ при помощи $320 V \gamma$ в кал.	Абсорбция $(1-\alpha) Q$ (вычислен.) в кал.	Эффект Дебая согласно $320 \alpha^* V \alpha^* \gamma$ вычисл. в кал.	Теплота разбавления L_v вычисленная по данным столбцов 4 и 5 в кал.
NaCl	1	— 101,6	— 372,2	+ 272,0	— 100,2
	0,83	+ 37,2	— 124,1	+ 174,8	+ 50,7
	0,1	+ 55	— 37,2	+ 100	62,8
	0,04	+ 57	— 15	+ 64	49
	0,033	+ 39	— 12	+ 58	46
	0,013	+ 35	— 4	+ 37	33
	0,004	+ 19	— 1	+ 20	19
KCl	0,333	+ 31,4	— 133,0	+ 166,6	+ 32,7
	0,1	+ 52	— 40	+ 98	+ 58
	0,013	+ 33	— 5	+ 37	+ 32
	0,004	+ 22	— 2	+ 20	+ 18
NaNO ₃ . . .	0,333	— 128,3	— 287,9	+ 159,7	— 128,2
	0,1	+ 4	— 86	+ 97	+ 11
	0,033	+ 22	— 29	+ 57	+ 28
	0,013	+ 26	— 11	+ 37	+ 26
	0,004	+ 20	— 3	+ 20	+ 17
KNO ₃	0,333	— 327,3	— 474,8	+ 146,9	— 327,9
	0,1	+ 76	— 143	+ 94	— 49
	0,013	+ 24	— 19	+ 37	+ 18
	0,004	+ 18	— 6	+ 20	+ 14

На основании экспериментальных данных теплот разбавления мы можем считать эффект Дебая у всех 1—1-электровалентных солей приблизительно одинаковым. Вычисление по формулам (86) и (262) эффекта Дебая лишь

¹ В связи с этим см. также J. Zirkler, Z. f. Elektrochem. 37, 252 (1931).

слабо ассоциированного 0,1-нормального раствора KCl дает нам для этой величины значение 0,134. Истинная степень ассоциации этой соли согласно таблице 51 равна $1 - \alpha^* = 0,025$. Следовательно вычисляемое по Аррениусу значение степени ассоциации должно удовлетворять соотношению

$$1 - \alpha = 0,134 + 0,025 = 0,159$$

Действительно, из данных понижения точки заморзания следует согласно (68) и (123), что

$$1 - \alpha = 0,161$$

В таблице 52 даны по Нернсту соответствующие значения для $1 - \alpha^*$ и $1 - \alpha$ для растворов других 1—1-электровалентных электролитов. Принимая во внимание, что получаемые значения $1 - \alpha$ по данным понижения точки заморзания являются ненадежными, следует считать получаемое согласие между вычисленными и наблюдаемыми значениями вполне удовлетворительными.

ТАБЛИЦА 52
(относено к $\gamma = 0,1$ н.)

Электролит	$1 - \alpha^*$	$(1 - \alpha)$ вычисл.	$(1 - \alpha)$ набл.	$1 - \alpha$	
	0°			(100°)	100° и $\gamma = 0,333$
KNO ₃	0,063	0,197	0,217	0,17	0,29
NaNO ₃	0,036	0,170	0,154	0,19	0,25
KCl	0,025	0,159	0,161	0,17	0,19
NaCl	0,015	0,149	0,161	0,12	0,17
LiCl	0	0,134	[0,13]	0,15	0,15

Приблизительно к таким же самым результатам для истинной степени диссоциации приходит Нернст, исходя из данных электропроводности. Подобный метод был дан первоначально Онзагером.¹ Мы вскоре ознакомимся с ним.

Выше мы видели, что не всякое отступление от дебаевской зависимости электропроводности от корня квадратного из концентрации может быть приписано ассоциации ионов. Более того, сам закон корня квадрат-

¹ См. L. Onsager, Physik. Z. 28, 277 (1927).

ного является приближенным решением для очень разбавленных растворов. Поэтому при переходе к концентрированным растворам требуется дальнейшее развитие дифференциальных уравнений Онзагера-Дебая-Гюккеля и уравнения Онзагера (474) применительно к этим концентрированным растворам. Подобное вычисление было проделано Редлихом¹ на основе первоначальных уравнений Дебая-Гюккеля. Редлих предполагал при расчете полную диссоциацию электролита. Результаты сделанных им вычислений для галогенидов щелочей согласуются с экспериментальными данными вплоть до концентрации около 0,1 н. Ход кривой электропроводности у этих электролитов отвечает приведенным на рис. 40 кривым. Тем не менее, точность расчетов, базирующихся на первоначальном уравнении Дебая-Гюккеля, не может быть достаточно удовлетворительной. Скорее следовало бы разработать далее дифференциальное уравнение Онзагера, которое учитывает броуновское движение ионов. Вероятнее всего, что при этом мы получили бы требуемый ход электропроводности, а именно: отклонение последней кверху от предельной прямой. В то же время, однако, твердо установлено, что существуют электролиты, у которых кривая электропроводности загибается книзу. Такими электролитами являются, например, соли таллия (см. рис. 42). Такое загибание указывает на ассоциацию ионов в этой области концентрации. Эту ассоциацию мы уже отмечали в явлениях активностей (стр. 313 и след.). В связи с этим возникает вопрос, нельзя ли из хода электропроводности определить хотя бы приближенно истинную степень диссоциации электролита. Такое определение представляется возможным, исходя из следующих соображений, которые были предложены Онзагером² и независимо от него были даны несколько позднее Нернстом.³ Если мы имеем две соли с одинаковой электропроводностью при бесконечном разбавлении и соответственно одними и теми же числами переноса, то все величины, обуславливающие ионные силы, должны быть равны у обеих солей. Если теперь при более высоких концентрациях мы будем наблюдать у электропроводностей обеих солей различия, то их следует отнести за счет химических изменений. Онзагером было сделано такое сравнение хода электропроводностей двух электролитов. Мы ознакомимся вскоре с этой работой.⁴ Однако, поскольку соли не могут быть, строго говоря, идентичными, поскольку остаются сомнения, не являются ли наблюдаемые у галогенидов щелочей отступления результатом существующих у солей различий, хотя и незначительных, вне всякого сомнения остается все же ненормальный ход кривой электропроводности у солей таллия, о которых давно известно,⁵ что они образуют в растворе более сложные комплексы. Прежде чем обратиться к детальному ознакомлению со всеми этими вопросами, весьма интересно в связи с этим осветить те трудности, которые стоят на пути к построению теории концентрированных растворов.

¹ O. Redlich, Physik. Z. 26, 199 (1925); 27, 528 (1926).

² L. Onsager, *ит. соч.* стр. 235.

³ W. Nernst, Berliner Akademieberichte стр. 4 (1928).

⁴ См. стр. 353.

⁵ В основе поведения солей таллия лежит по Друккеру преимущественно реакция $2\text{Tl}^+ + \text{Tl}_2^+ \rightleftharpoons \text{Tl}_3^+$ (сравни Z. f. Elektroch. 28, 463 (1922)).

§ 55. Общие соображения, относящиеся к теории концентрированных растворов

Мы перечислим здесь все наиболее существенные упрощения, которые были допущены при выводе предельного закона электропроводности разбавленных растворов. Эти упрощения не допустимы вовсе в области концентрированных растворов.

Прежде всего, мы при выводе предельного закона удовлетворялись началом ряда разложения формулы Больцмана.¹

Второе упрощение заключалось в том, что мы пренебрегли взаимодействием между ионными силами и электрофорезом. Сделанный впервые Онзагером² и дополнение к приведенным на стр. 221 и след. соображениям приблизительный расчет показывает, что вызванная этим погрешность в формуле (550) определяется в первом приближении членом вида

$$(666) \quad \beta \log \frac{\gamma_0^*}{\gamma^*}$$

При этом γ_0^* зависит от размера поперечника иона. Было бы интересно по возможности точнее вычислить величину β в формуле (666). Достоверно можно установить, что влияние этой погрешности, определяемой выражением (666), не имеет практического значения в области концентрации $10^{-4} < \gamma^* < 0,5 \cdot 10^{-2}$ или это влияние с достаточной степенью приближения может быть определено при помощи линейного члена относительно γ^* . Если при этом обозначить наивысшую из рассматриваемых концентраций через γ_1^* , то мы получим

$$(667) \quad \beta \gamma^* \log \frac{\gamma^*}{\gamma_1^*} = \beta \gamma^* \log \frac{\gamma_1^*}{\gamma_0^*} + \Delta = \beta_1 \gamma^* + \Delta$$

При этом $\Delta = \beta \gamma^* \log \frac{\gamma_1^*}{\gamma_0^*}$ и β_1 является константой.

При $\gamma^* = 0$ и $\gamma^* = \gamma_1^*$ погрешность Δ исчезает. В то же время эта величина имеет при $\gamma^* = \frac{\gamma_1^*}{2,718}$ наивысшее значение равно $\Delta_{\text{макс.}} = \frac{\beta \gamma_1^*}{2,718}$. Таким образом в случае водного раствора 1—1-электровалентного электролита при $\gamma_1^* = 0,005$ величина $\Delta_{\text{макс.}}$ оказывается меньше 0,1% подвижности и лежит, таким образом, в пределах погрешностей измерений Кольрауша. У электролитов с многозарядными ионами $\Delta_{\text{макс.}}$ выше, однако результаты измерений электропроводности этих электролитов также не столь точны. Далее примерный подсчет показал, что отношение рассматриваемого нами поправочного члена к даваемому формулой (550) члену с корнем, по порядку величины отвечает отношению величины члена с корнем к самой

¹ См. стр. 129 и след.

² Цит. соч. стр. 235.

подвижности. Порядок величины относительного уменьшения подвижности у водных растворов 1—1-электровалентных электролитов равен согласно закону корня при концентрации $\gamma = 0,01$ примерно 0,1. Порядок величины поправочного члена составляет поэтому примерно 1% от упомянутого только что общего изменения и едва лишь может быть принят во внимание.

В дальнейшем при выводе предельного закона мы для упрощения приняли полную диссоциацию электролита. Теперь нам ясно, что электролиты при несколько повышенных концентрациях содержат также часть молекул в недиссоциированном виде, которые обуславливают также отступление от предельного закона. Мы уже останавливались на этом подробнее на примере теплот разбавления.¹ В следующем параграфе мы вернемся к вопросу о влиянии недиссоциированной части на характер кривых электропроводности.²

Затем следует принять во внимание также и то, что в концентрированных растворах не может быть речи о соблюдении закона Кулона. Скорее всего на малых расстояниях у ионов следует ожидать весьма заметных отступлений от этого закона. Эти отступления проявляются частично в виде отталкивающих сил, частично в виде повышения сил притяжения. К сожалению, в настоящее время мы ничего не знаем относительно размеров этих добавочных сил; тем самым остается пока что неизвестным также влияние на подвижность ионов.

Выяснение природы этих сил представляет собой огромной важности задачу будущего. В этих взаимодействиях принимают, конечно, участие поляризационные силы и квантово-механические силы между ионами,³ а также прерывные квантовые чисто химические силы. Что касается качественной стороны вопроса, то можно сказать примерно следующее. Действие отталкивающих сил распространяется едва лишь на расстояние окружающего ион мономолекулярного слоя. Проявляется это действие в виде кажущегося повышения занятого ионом пространства, обмеряемого расположенными вокруг иона молекулами растворителя. Влияние отталкивательных сил на подвижность будет, следовательно, такого же порядка, что и поперечник ионов. Влияние этого фактора может проявиться самое большее в виде 100%-го уменьшения частоты взаимного сближения ионов. Совершенно не поддается учету влияние притягивающих сил, модифицирующих закон Кулона. Они могут, пожалуй, повысить частоту взаимного сближения ионов на несколько сот процентов. Правда, мы знаем, что при достаточно малых концентрациях влияние их сравнительно с кулоновскими силами отступает на второй план. Но мы ничего не знаем о размерах той концентрации, которая является для этого достаточно малой. С точки зрения молекулярной теории эти силы должны с расстоянием спадать значительно сильнее, чем кулоновские силы. Они, тем самым, едва ли распространяют свое заметное действие далее первого слоя молекул, окружающих ион. Влияние упомянутых сил на подвижность может быть по всей вероятности выражено при помощи добавочного члена, приблизительно линейно связанного с концентрацией.

¹ См. стр. 344 и след.

² См. стр. 353 и след.

³ Эти последние отвечают у газов ван-дер-ваальсовым силам.

Как мы уже отмечали, при выводе предельного закона мы для упрощения употребляем начало ряда разложения формулы Больцмана. Принципиально возможно, конечно, распространить расчеты Гронвалля, Зандведа и Ламера на явления электропроводности. Но всей вероятности мы получим при этом закономерности, которые обусловят отклонение кривой $\Delta = f(V\gamma)$ как вверх, так и вниз подобно тому, как это мы наблюдали при теплотах разбавления. Вполне понятно, что строгая статистика с применением точных силовых законов, господствующих между ионами, видоизменит расчеты Гронвалля, Ламера и Зандведа.

В заключение следует иметь в виду, что в концентрированных растворах ионы могут образовывать заметные скопления (аккумулировать) и, наконец, следует учесть также взаимодействие электролита с растворителем. Последние страницы имели целью осветить исключительно большие трудности, стоящие на пути к построению теории концентрированных растворов. Мы будем естественно, постепенно, шаг за шагом продвигаться в глубь этой области. Тем не менее, я думаю, что мы еще очень удалены от точной теории концентрированных растворов. Подобно тому, как по настоящее время не удалось овладеть обобщенным уравнением состояния газов, также пока вряд ли удастся создать теорию концентрированных растворов. Таким образом, все предпринятые до сих пор попытки определения истинной степени диссоциации являются лишь приблизительно правильными. Мы обратимся сейчас к методу определения истинной степени диссоциации, который был разработан Онзагером, Нернстом и под конец Дэвисом и Вином.

§ 56 Приближенное определение истинной степени диссоциации из данных электропроводности по Онзагеру-Нернсту и Дэвису

Мы покажем, что истинная концентрация ионов у электролитов, склонных к ассоциации, может быть приблизительно вычислена с помощью закона действующих масс. На эту возможность указывали преимущественно Онзагер¹ и Нернст.²

Онзагер³ указал, в своей работе, что применение обобщенного закона действующих масс дает лучшие значения для истинной степени диссоциации. Эта идея Онзагера была затем развита Дэвисом.⁴ С работой последнего автора мы познакомимся немного дальше,⁵ сейчас же мы определим вместе с Онзагером значение той концентрации 1—1-электровалентного электролита в воде, при кото- ой понижение подвижности ионов вследствие рекомбинации их будет того же порядка, что и понижение подвижности вследствие электростатического взаимодействия ионов. Влияние неполной диссоциации мы подсчитаем, пользуясь классическим законом действующих

¹ Друккер указал на это еще до появления теории Дебая. См. цит. соч.

² См. соч. цит. на стр. 305, прим. 6.

³ См. соч. цит. на стр. 305, примеч. 7.

⁴ Подробнее см. C. W. Davies, The Conductivity of solutions 1930; Phil. Mag. 4, 234, (1927). Дальнейшую литературу см. в соч. цит. на стр. 333, примеч. 2.

⁵ См. стр. 357 и след.

масс Гульдберга и Вааге, т. е. мы сперва не будем учитывать влияния активностей.¹

Влияние ионных сил мы вычислим согласно предельному закону Онзагера (550). Обозначим истинную долю недиссоциированных молекул через $1 - \alpha^*$. В том случае, когда $1 - \alpha^*$ мало, мы можем закон действующих масс выразить в приближенной форме.^{2 3}

$$(668) \quad 1 - \alpha^* = \frac{\gamma^*}{K}$$

Это понижение степени диссоциации вызовет уменьшение подвижности на

$$(669) \quad \frac{l_{j\infty} \gamma^*}{K}$$

Согласно предельному закону Онзагера уменьшение подвижностей⁴ в результате межионных взаимодействий равно по (550)–(554) $\alpha_j V \gamma^*$. Оба упомянутых здесь влияния будут равны друг другу при эквивалентной концентрации

$$(670) \quad \gamma^* = \frac{K^2 \alpha_j^2}{l_{j\infty}^2}$$

Из сопоставленных величин $\frac{l_{j\infty} \gamma^*}{K}$ и $\alpha_j V \gamma^*$ видно, что в области очень разбавленных растворов преобладающую роль играют электрические силы, в то время как в концентрированных растворах перевешивает влияние уменьшения степени диссоциации электролита. Отношение первой величины ко второй

$$(671) \quad \frac{1}{K} \frac{l_{j\infty} \gamma^*}{\alpha_j V \gamma^*} = \frac{l_{j\infty}}{K \alpha_j} V \gamma^*$$

приближается к нулю с уменьшением концентрации. Величина α_j у $1 - 1$ электровалентных электролитов в воде согласно (550) и след. примерно того же порядка, что и $l_{j\infty}$; только для водородного иона и для гидроксильного иона α_j несколько меньше величины $l_{j\infty}$. Если, скажем, константа диссоциации $K = 0,01$, то согласно (671) влияние неполной диссоциации будет преобладать при всех концентрациях $\gamma^* > 0,0001$. При $K = 1$ действие электрических сил будет играть решающую роль во всей области концентраций $\gamma^* < 1$.

¹ Дэвис, как мы увидим скоро, учел коэффициент активности. См. стр. 357 и след.

² Ср. (613) стр. 319. *Прим. к перев.*

³ Мы опускаем для упрощения начертания в (668) индекс γ^* , который следовало бы приписать у K .

⁴ Мы не пользуемся здесь точным выражением для α_j , вытекающим из формул (550) — (554).

Сочетая между собой формулы (669) и (519), мы получим для зависимости электропроводности от концентрации γ^* параболическую функцию:

$$(672) \quad A = A_{\infty} - A \sqrt{\gamma^*} - \frac{A_{\infty}}{K} \gamma^*$$

Получаемая при этом параболическая кривая электропроводности имеет загиб книзу, из кривизны которого можно вычислить приближенное значение константы диссоциации. Эта формула имеет весьма приблизительный характер, так как при ее выводе не были приняты в расчет упомянутые выше факторы.¹ Ненадежность этой формулы обуславливается еще следующим обстоятельством. Изменение вязкости от концентрации может быть выражено также при помощи линейных членов от γ^* , которые могут быть вычислены. Однако, до сих пор неизвестно, следует ли на самом деле вводить в выражении (520) для A значение макроскопической вязкости раствора или же для иона является характерной особая микроскопическая вязкость.²

Если, таким образом, подвижности у разбавленных растворов будут понижаться быстрее, чем то следует по предельной формуле (550), то мы будем всегда относить это отклонение за счет ассоциации ионов. При этом следует, конечно, ожидать, что низкая диэлектрическая постоянная растворителя и более высокая электровалентность ионов будут благоприятствовать ассоциации ионов.

У иодноватой кислоты уменьшение диссоциации становится заметным уже у сильно разбавленных растворов. Мы можем в этом случае кривую электропроводности изобразить с помощью параболы, которая при $\gamma^* = 0$ пересекает с теоретическим наклоном ось ординат. На рис. 45 представлены наблюдаемые значения эквивалентных электропроводностей вплоть до $\gamma^* = 0,004$ вместе с предельной параболой

$$396,3 - 105,3 \sqrt{\gamma^*} + 2,2 \times 10^3 \gamma^*,$$

отвечающей константе диссоциации $K = 0,17$. Обозначенные треугольниками серии наблюдений выполнены с менее хорошей водой. При более высоких концентрациях мы не можем более удовлетвориться предельными формулами; мы должны здесь принять уже во внимание взаимодействие между ионными силами и электрофорезом, учесть далее влияние конечных ионных поперечников, активности и т. д.³

На рис. 96 воспроизведены кривые электропроводности для HCl и HJO_3 до концентрации $\gamma^* = 0,3$. Хорошее согласие с предельной формулой сохраняется лишь до $\gamma^* = 0,004$. Кривая электропроводности иодноватой кислоты обладает интересным свойством. Эта кривая имеет касательную перегиба и в интервале

$$\text{от } \gamma^* = 0,005 \text{ до } \gamma^* = 0,05$$

¹ Ср. стр. 351 и след.

² Подробнее о вязкости см. § 47. Литература по этому вопросу см. стр. 48, прим. I. У 1 — 1-электровалентных электролитов величина A является тождественной с α в формуле (520).

³ Ср. стр. 351 и след.

следует почти строго линейной зависимости от $\sqrt{\gamma^*}$. Если бы мы не знали значений A в области наиболее разбавленных растворов, то легко было бы в результате ошибочной экстраполяции на $\gamma^* = 0$ прийти к неверному значению $A_{\infty} = 400$ с ложным предельным наклоном подобно тому, как это мы видели у 2—2-электровалентных электролитов.¹ Нет сомнения, что изменение подвижности с концентрацией не может быть объяснено исключительно только межионными кулоновскими силами. Для того, чтобы осветить несколько этот вопрос целесообразно сравнить между собой подходящие электролиты. Для этой цели мы выберем следующие четыре соли: KCl , KNO_3 , $TiCl$ и $TiNO_3$. Согласно экстраполяции Дебая и Гюккеля предельные электропроводности водных растворов

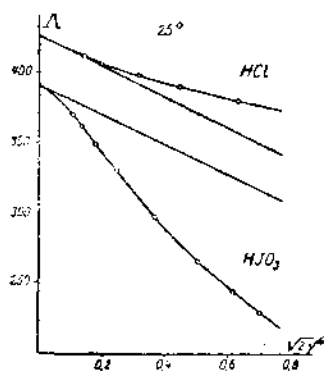


Рис. 96.

этих солей равны соответственно 129,9, 126,5, 131 и 127,6. Формулы (519) и (520) дают теоретические значения для предельных наклонов: 56,4, 55,8, 56,6 и 56. Эти последние, как видим, отклоняются друг от друга уже почти в пределах погрешностей опыта. Все числа переноса лежат вблизи 0,5. Отсюда можно заключить, что эффекты второго порядка, как взаимодействие ионных сил и электрофореза и т. д., являются приблизительно одинаковыми у рассматриваемых солей. Тем самым сопоставление этих солей позволяет нам выяснить влияние других, не кулоновских сил. На рис. 42 нанесены значения A относительно $\sqrt{\gamma^*}$ вплоть до $\gamma^* = 0,01$. При этом видны определенные индивидуальные отличия. В то время как кривая KCl загнута кверху, остальные три кривые лежат ниже предельной прямой. Кривая для KNO_3 имеет совсем незначительную кривизну, в то время как обе соли таллия на всем протяжении рассматриваемой области концентраций дают значительно загнанные книзу кривые. Изменения вязкости, наблюдаемые у этих растворов во всей области концентраций, меньше 0,05% и поэтому не идут в расчет. Также незначительны, вероятно, различия в размерах ионов. Мы должны, таким образом, объяснить наблюдаемые различия тесным сближением ионов. Это заключение является для KNO_3 несколько ненадежным вследствие незначительности наблюдаемого эффекта отклонения. Предполагая далее, что KCl диссоциирован вполне, мы сможем вычислить константы диссоциации ассоциированных ионов для трех других солей KNO_3 , $TiNO_3$ и $TiCl$. Онзагер пользуется при этом следующими значениями для A_{∞} : для KCl 129,9; для KNO_3 126,3; для $TiNO_3$ 127,5 и для $TiCl$ 131,1. Для KCl при $\gamma^* = 0,01$, $A = 120,43$, т. е. на 0,5 единицы больше, чем то следует² из предельной формулы $A_{\infty} - A\sqrt{2\gamma^*}$. Если бы другие соли

¹ См. стр. 240.² Так как мы приняли для истинной степени диссоциации обозначения α^* , то мы вводим здесь A для обозначения константы, входящей в предельный закон (521).

были также вполне диссоциированы, то согласно ранее изложенным соображениям следовало бы ожидать, что значения Λ при $\gamma^* = 0,01$ будут у них также на 0,5 единицы выше, чем это дает предельная формула. Получаемая разница при сравнении с наблюдаемыми значениями позволяет вычислить эффективные ионные концентрации и вместе с тем константы диссоциации.

В следующей таблице 53 даны результаты этих расчетов.¹

ТАБЛИЦА 53
по Онзагеру

Соль	KCl	KNO ₃	TiNO ₃	TiCl
Λ_{∞}	129,9	126,3	127,5	131,1
$\Lambda_{0,01} - \Lambda_{\infty} + A \sqrt{0,02}$	+ 0,5	- 0,2	- 1,2	- 2,1
Разница в $\Lambda_{0,01}$	0	- 0,7	- 1,7	- 2,6
Степень диссоциации α^*	1	0,994	0,987	0,980
Недиссоциировано	0	0,006	0,013	0,020
K_a	∞	1,4	0,59	0,40

Обратимся теперь к более точному методу² Дэвиса, который при рассмотрении упомянутых выше примеров приводит приблизительно к тем же результатам. Дэвис пользуется обобщенным законом действующих масс (133) с введением активностей. Он также ставит себе задачей определение истинной степени диссоциации α^* электролитов. Дэвис рассматривает первоначально 1—1-электровагентный электролит, диссоциирующий по схеме



Пусть при некоторой концентрации электролита γ мы будем иметь концентрации ионов B^+ и A^- , а также недиссоциированных молекул соответственно $\alpha^* \gamma$, $\alpha^* \gamma$ и $(1 - \alpha^*) \gamma$. Воспользуемся затем выражением для молярной электропроводности Λ :

$$(674) \quad \Lambda = \alpha^* (l_A + l_K)$$

Обозначая сумму подвижностей катиона и аниона через

$$(675) \quad \Lambda_x = l_A + l_K$$

¹ Для того, чтобы подсчитать $K_a = f^2 K$, Онзагер приравняет коэффициент активности f для всех трех солей 0,89 при $\gamma^* = 0,01$, что приблизительно согласуется с новейшими данными измерений. При этом, понятно, значения K_a являются также несколько неточными. Автор пришел в результате проверки вычислений Онзагера к немного отличным численным значениям, чем приведенные в таблице 53.

* Ср. в связи с этим также метод М. Вина в § 57.

мы получаем

$$(676) \quad \Lambda = \alpha^* \Lambda_x$$

Дэвис прилагает далее к Λ_x предельный закон Онзагера (519). Для водных растворов при 25° С мы имеем:

$$(677) \quad \Lambda_x = \Lambda_\infty - \sqrt{\alpha^* \gamma} (0,2271 \Lambda_\infty + 59,78)$$

Приблизительно до концентрации $\alpha^* \gamma = 0,002$ это уравнение (677) является верным и, следовательно, в пределах этой концентрации делаемые Дэвисом заключения оказываются безукоризненными. В согласии с (676) мы можем уравнение (677) переписать в виде:

$$(678) \quad \Lambda_x = \Lambda_\infty - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_x} \gamma \right)^{\frac{1}{2}} (0,2271 \Lambda_\infty + 59,78)$$

Это выражение позволяет путем последовательного приближения вычислить величину Λ_x . Для этого сначала в множитель $\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_x} \gamma \right)^{\frac{1}{2}}$ вводят $\Lambda = \Lambda_\infty$ и вычисляют приближенное значение Λ_x из уравнения (678). Затем вводят это приближенное значение Λ_x в правую часть равенства (678) и получают второе приближенное значение. Таким путем продолжают вычисление и быстро получают сравнительно точное значение для Λ_x , а отсюда с помощью (676) и истинную степень диссоциации α^* . Возьмем для примера водный раствор слабого электролита — муравьиной кислоты — при 18° С. Здесь $\Lambda_\infty = 364,5$. При молярной концентрации $\gamma = 0,03208$ наблюдается молярная электропроводность $\Lambda = 27,36$. По формуле (678) вычисляется отсюда $\Lambda_x = 361$ и вместе с тем истинная степень диссоциации $\alpha^* = 0,0764$. Применим теперь обобщенный закон действующих масс (133):

$$(679) \quad \frac{a_A a_B}{a_{AB}} = K_a$$

где a_A , a_B являются активностями ионов и a_{AB} — активностью недиссоциированных молекул. Вводя соответствующие коэффициенты активностей и обозначая концентрации ионов через γ_i и концентрацию недиссоциированных молекул через γ_u , мы получаем

$$(680) \quad \frac{\gamma_i^2}{\gamma_u} \cdot \frac{f_A f_B}{f_{AB}} = K_a$$

Мы только что показали, что при упомянутых выше условиях можно определить истинную степень диссоциации α^* , а следовательно нетрудно вычислить $\gamma_i = \alpha^* \gamma$. Следовательно, мы знаем также

$$(681) \quad \gamma_u = (1 - \alpha^*) \gamma = \gamma - \gamma_i$$

Раньше было показано, что из исследований Льюиса и его школы¹ следует, что f_A и f_B могут быть определены, например, из понижения точки замерзания; между тем активность недиссоциированной части электролита никогда не может быть определена без знания константы K_a . При больших разбавлениях можно принять, что

$$(682) \quad f_{AB} = 1, \text{ и тогда } a_{AB} = \gamma_u$$

Это допущение обосновывается успехом электростатической теории, которая объясняет изменение активностей сильных электролитов по Дебаю и Гюккелю исключительно межмолекулярными электрическими взаимодействиями. Нет поэтому никакого основания предполагать, что коэффициент активности нейтральных молекул существенно изменится в разбавленных растворах. Измерение активностей в растворах неэлектролитов показывают, что изменение у них активностей с концентрацией весьма незначительно. Так Льюис и Рэндалл² показали, что в водных растворах глицерина при изменении концентрации от $m = 0$ до $m = 0,1$ коэффициент активности меняется соответственно от 1,000 всего лишь до 1,006. Далее Рэндалл и Файлей³ показали на обширном материале, что коэффициенты активностей нейтральных молекул в растворах солей меняются лишь очень медленно, временами падают; обычно же с повышением концентрации соли несколько возрастают. Во всех случаях низких концентраций влиянием их можно пренебречь. Следует, однако, иметь в виду, что в случае наличия у электролита тенденции к полимеризации этот метод не дает вовсе постоянного значения для K_a . В этих исключительных случаях требуются еще дальнейшие исследования молекулярного поведения электролита.

Предполагая, таким образом, $f_{AB} = 1$, мы получаем из (680)

$$(683) \quad \frac{\gamma_i^2}{\gamma_u} f_A' f_B' = K_a$$

Согласно теории разбавленных растворов Дебая-Гюккеля логарифм коэффициента активности равен по (283'')

$$(684) \quad \log f_i = -A \sqrt{\gamma_i}$$

Из теории следует, что A при 18°C равно 0,5.

Наконец, из (683) получаем:

$$(685) \quad \log \frac{\gamma_i^2}{\gamma_u} = \log K_a + 2A \sqrt{\gamma_i}$$

Если мы, следовательно, нанесем значения $\log \frac{\gamma_i^2}{\gamma_u}$ относительно $\sqrt{\gamma_i}$, то мы должны получить прямую, которая при $\gamma_i = 0$ отсечет отрезок ординаты,

¹ См. стр. 86 и след.

² См. Lewis and Randall, *Thermodynamics*, стр. 288.

³ M. Randall and C. F. Failey, *Chem. Rev.* 4, 271 (1927).

численно равный $\log K_a$ и наклон которой будет отвечать значению A . Рис. 97 воспроизводит данные Дэвиса для муравьиной кислоты. При этом для A было получено значение $A = 0,383$. Значения истинных степеней диссоциации приведены в следующей таблице 54. Из последней видно, что в рассматриваемом случае K_a является действительно постоянной величиной. То обстоятельство, что вместо теоретического значения $A = 0,50$ было получено $A = 0,38$, является характерным для кислот. Так Рэндалл и Ванселов¹ получили для HCl из измерений понижения точки замерзания $A = 0,392$. Другие кислоты требуют для A значения между 0,38 и 0,39. Тем не менее, это место требует во всяком случае еще последующего разъяснения.²

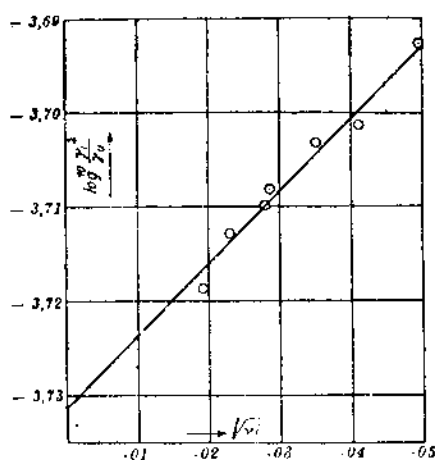


Рис. 97.

ТАБЛИЦА 54

Муравьиная кислота при 18° С. $A_\infty = 364,5$ по Дэвису³

γ	A	α^*	$\frac{\gamma^2}{\gamma_\infty} \times 10^4$	$K_a \times 10^4$
0,0208	27,36	0,0764	2,029	1,800
0,01595	37,93	0,1056	1,989	1,850
0,008809	50,07	0,1391	1,980	1,862
0,004161	70,21	0,1947	1,958	1,862
0,003855	72,51	0,2010	1,950	1,856
0,001923	97,92	0,2709	1,936	1,859
0,001052	124,9	0,3450	1,912	1,848

¹ M. Randall и A. P. Vanselow, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2435, (1924).² Ср. в связи с этим N. F. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 831 (1932); ср. также C. W. Davies, там же 54, 1698 (1932). Пользуясь новейшими измерениями электропроводности Дэвис получает для уксусной кислоты теоретически требуемое значение $A = 0,5$. D. A. Mc Innes и Shedlovsky (см. соч. цит. на стр. 53) вычислили по (485) для уксусной кислоты $A = 0,5$ и $K_a = 1,753 \cdot 10^{-5}$.³ C. W. Davies, Phil. Mag. 4, 244 (1927). Уже Биеррум аналогичным образом определил K_a у слабой пикриновой кислоты. Он пользовался одним законом корня кубического. [См. N. Bjerrum, Z. f. Elektrochem. 24, 321 (1918)]. Позднее, Mac Innes, не зная, повинокному, работы Биеррума, исследовал таким же образом другие слабые электролиты [см. Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2068 (1926)]. M. Randall и C. F. Failey [Chem. Rev. 4, 305 (1927)] определили при 25° С для монохлоруксусной кислоты $K_a = 13,9 \cdot 10^{-4}$ и для дихлоруксусной кислоты $K_a = 553 \cdot 10^{-4}$.

Согласно закону разведения Оствальда (74) константа диссоциации муравьиной кислоты возрастает от $1,879 \times 10^{-4}$ у разбавленных растворов до $1,955 \times 10^{-4}$ у концентрированных растворов. Классическая теория дает, таким образом, для таких слабых кислот как муравьиная кислота, достаточно постоянные значения константы K_a . Дэвис¹ произвел такие же вычисления еще для других кислот. Результаты этих вычислений показывают, что расхождение между K_a и K_a' имеет практическое значение лишь у сильно диссоциированных электролитов. Изменение электропроводности слабых электролитов лишь в незначительной степени обусловлено межмолекулярными электростатическими взаимодействиями.

Наоборот, такая кислота, как иодноватая, указывает на определенное межмолекулярное взаимодействие и изменение ионизационного равновесия, как это видно из небольшой таблицы 55.²

Дэвис произвел аналогичное исследование водных растворов 2—2-электровалентных солей, а также склонных к ассоциации солей типа солей таллия³ и показал, что значения K_a остаются приблизительно постоянными. Результаты исследования растворов солей в жидком аммиаке (Краус и Франклин), в ацетоне (Вальден, Улих и Бун) и в бензонитриле (Мартин) свидетельствуют о слабой диссоциации солей в этих растворителях.⁴

ТАБЛИЦА 55
Иодноватая кислота при 25° $\Lambda_{\infty} = 390,92$, $\Lambda = 0,38$
по Дэвису

γ	Λ	$\alpha^{\pm}$	$\frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\pm}}$	K_a	K_a'
0,001	384,43	0,9953	0,21	0,20	0,0058
0,0015	382,37	0,9927	0,20	0,18	0,006
0,002	380,48	0,990	0,20	0,18	0,071
0,01	360,18	—	—	—	0,113
0,1	278,73	—	—	—	0,180

Казалось бы, что метод вычисления Дэвиса может быть также использован для определения истинной степени диссоциации электролитов в неводных растворах, так как большинство электролитов в неводных растворах очень слабо диссоциированы. Однако при этом встречаются серьезные трудности. У этих растворов неизвестны точные значения Λ_{∞} , и уравнение Онзагера (519) может быть применено лишь в очень узкой области весьма разбавленных растворов.⁵ Закон разведения Ост-

A. A. Noyes and M. S. Sherrill [Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1861 (1926)] изучили подобным же образом кислоты умеренной силы. Так, например, они нашли для первой ступени диссоциации H_3PO_4 $K_a = 0,0083$ при 18° C.

¹ Подробнее см. C. W. Davies, The Conductivity of Solutions, New York: John Wiley and Sons, стр. 91 и след. (1930). О новых работах см. стр. 333 прим. 2.

² Значение K_a приблизительно согласуется с вычисленным Онзагером значением (см. стр. 357). Еще Rothmund и Drucker [Z. physik. Chem. 46, 849 (1903)] нашли для иодноватой кислоты константу равновесия $K = 0,18$.

³ H. S. E. Blayden и C. W. Davies. Journ. Chem. Soc. стр. 949 (1930); C. W. Davies, там же стр. 2410 (1930).

⁴ Цит. соч. стр. 248.

⁵ См. § 57.

вальда (74) оказывается применимым к неводным растворам очень слабых электролитов.¹

Дэвис² пытался кроме того вычислить сумму подвижностей и для концентрированных растворов и аналогично изложенному способу определить истинную степень диссоциации. Он пользовался при этом уравнением отличным от (677). По многим соображениям полученные этим путем значения являются ненадежными. Они отличаются также от значений, полученных Нернстом.

Каковы вероятные пределы возможности определения степени диссоциации, будет показано в § 58 с точки зрения оптических исследований растворов электролитов.

Мы ознакомимся предварительно еще только с методом определения истинной степени диссоциации М. Вина.

§ 57. Приближенное определение истинной степени диссоциации по М. Вину

А. Вводные замечания

Мы рассмотрим здесь кратко разработанные в самое последнее время М. Вином³ методы для определения истинной степени диссоциации. Первый метод является не чем иным, как методом Дэвиса, изложенным в предыдущем параграфе. В отличие, однако, от последнего Вин вычисляет истинную степень диссоциации непосредственно из уравнений (676) и (677). Другие методы основаны на общих теоретических соображениях Дебая и Фалькенгагена.⁴

Получаемые при этом выводы не могут быть, естественно, строго правильными, поскольку лежащие в основе их теоретические формулы выражают претельные законы, соблюдаемые лишь в очень разбавленных растворах. Несмотря, однако, на приближенный характер такого расчета, соображения Вина без сомнения являются со многих точек зрения интересными. Поэтому, мы ознакомимся с ними сейчас ближе.

В. Истинная степень диссоциации по Дэвису и Вину

Обратимся к уравнениям (676) и (677), введя в них эквивалентную электропроводность Λ' и эквивалентную концентрацию γ' .

Выражая истинную степень диссоциации через отношение

$$\alpha = \frac{\Lambda'}{\Lambda},$$

¹ H. Goldschmidt u. H. Aarflot. Z. physik. Chem. 117, 312 (1925); 119, 429 (1925); Goldschmidt u. Aas, там же 112, 423 (1924). Последующую литературу см. у Тайлора, цит. соч. стр. 43, примеч. 1.

² См. Davies, цит. соч. стр. 357 и след.

³ И объяснены еще неопубликованными соображениями любезному письменному сообщению г. Вина.

⁴ См. стр. 232 и след., стр. 378 и след.

мы можем уравнения (676) и (677) привести к виду

$$(686) \quad \frac{A^*}{A_{\infty}^*} = \alpha^* (1 - \beta \sqrt{\alpha^* \gamma^*})$$

Здесь численное значение β может быть определено при помощи (522). При выводе уравнения (686) предполагалось, что влияние концентрации на электропроводность обуславливается, во-первых, относительным уменьшением числа ионов и, во-вторых, уменьшением подвижности ионов в результате эффекта Дебая. Уравнение (686) даст относительно α^* уравнения третьей степени.

Вводя

$$x = \frac{1}{\sqrt{\alpha^*}},$$

мы можем переписать (686) в виде

$$x^3 - \frac{A^*}{A_{\infty}^*} x + \frac{A^*}{A_{\infty}^*} \sqrt{\gamma^*} \beta = 0$$

Это уравнение имеет нормальную форму

$$x^3 - px + q = 0$$

и при условии $4p^3 > 27q^2$ имеет следующее решение

$$(687) \quad \frac{1}{\sqrt{\alpha^*}} = x = 2 \sqrt{\frac{p}{3}} \sin(60 - \varphi) - \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{A^*}{A_{\infty}^*}} \sin(60 - \varphi)$$

где

$$\sin 3\varphi = \frac{3}{2} \frac{q}{p} \sqrt{\frac{3}{p}} = \frac{3\beta}{2} \sqrt{3\gamma^* \frac{A^*}{A_{\infty}^*}}$$

Таким образом истинная степень диссоциации может быть определена по формуле (687). Значение β вычисляется при этом по формуле (522) согласно теории Дебая-Онзагера.

Остановимся теперь на некоторых приложениях только что выведенных соотношений. Оставим сильные электролиты в стороне, так как степень диссоциации у них очень велика и близка к единице и величины $\frac{A^*}{A_{\infty}^*}$, нанесенные относительно $\sqrt{\gamma^*}$, ложатся поэтому вблизи предельной прямой Дебая-Онзагера.¹

Так, обе кривые в области умеренных концентраций согласуются у таких сильных электролитов, как, например, NaCl и CoCl₂, растворенных в воде. У MgSO₄ экспериментальная кривая $\frac{A^*}{A_{\infty}^*}$, нанесенная относительно $\sqrt{\gamma^*}$, имеет вначале несколько более крутой ход, чем вычисленная.

¹ См. стр. 237 и след.

Это связано, вероятнее всего, с ненадежностью определений при столь больших разбавлениях, которые требуются для 2 — 2-электроvalентных электролитов. Характерным для сильных электролитов является подъем кривых электропроводности выше

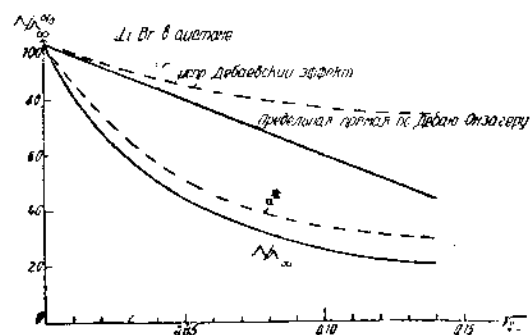


Рис. 98.

Имеется все же большая группа растворов в неводных растворителях, у которых оба рассмотренных эффекта конкурируют в сильной степени. В эту группу следует включить растворы в спиртах, в ацетоне и т. д. В качестве примера для подсчета истинной степени диссоциации мы выберем склонный к сильной ассоциации LiBr в ацетоне и CoCl_2 в этиловом спирте.

Рис. 98 воспроизводит результаты для LiBr. Самая нижняя кривая отвечает данным $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty^*}$, вычис-

ленным просто по Колраушу. Расположенная непосредственно над ней прерывная кривая изображает истинную степень диссоциации α^* . Прямая является предельной прямой Дебая-Онзагера в соответствии с формулой (519). Верхняя прерывная кривая отвечает вычисленной кривой Дебая (686) с поправкой на ассоциацию ионов. Выберем для примерного вычисления значений точку, отвечающую концентрации $\gamma^* = 0,01$.

Так как при этом $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty^*} = 0,257$, то $\alpha^* = 0,335$. Так как у ацетона $D_0 = 20,5$ и $\eta_0 = 0,00337$, то следовательно, согласно (522) $\beta = 4,1$. При этом следовало бы ожидать, что мы получим при контрольном подсчете

выше электропроводности выше предельной прямой Дебая-Онзагера в области более высоких концентраций.

Далее мы исключим из нашего рассмотрения случай водных растворов слабых кислот. Хотя у них и наблюдается сильная ассоциация ионов, но эффект Дебая не оказывает сколько-нибудь заметного влияния, ибо эти кислоты, в большинстве своем 1 — 1-электроvalентные, содержат водородный ион с весьма большой подвижностью.

ТАБЛИЦА 56

γ^*	$\left(\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty^*}\right)$ набл.	α^*	Предельная кривая Дебая-Онзагера	(Дебай Онзагера) испр.
0,01	0,640	0,670	0,938	0,948
0,02	0,460	0,515	0,873	0,907
0,03	0,365	0,426	0,811	0,870
0,04	0,308	0,369	0,750	0,835
0,05	0,270	0,332	0,688	0,805
0,075	0,221	0,299	0,530	0,735
0,10	0,187	0,290	0,375	0,663
0,12	0,166	0,275	0,250	0,610
0,14	0,150	0,262	0,130	0,556

$0,257 = 0,335 (1 - 0,1\beta \sqrt{0,335})$. Мы это действительно и получаем: правая часть равенства равна 0,256. В приводимой таблице 56 (стр. 364) воспроизведены данные для растворов CoCl_2 в этиловом спирте. Здесь $\beta = 6,25$.

В обоих рассмотренных нами примерах истинные степени диссоциации α^* лежат заметно выше, чем вытекающие по теории Аррениуса. Точно так же кривые дебаевского эффекта¹ лежат выше и указывают на меньший электростатический эффект, сравнительно с вычисляемым при игнорировании ассоциации ионов.

Теперь спрашивается, какова степень диссоциации, вычисляемая другим путем по Вину.

С. Определение Вином истинной степени диссоциации из эффекта Дебай-Фалькенгагена для диэлектрической постоянной

Приведенный только-что метод подсчета степени диссоциации является недостаточно надежным, в особенности в случае многовалентных ионов и сильной их ассоциации. Прежде всего значение A^* во многих случаях является неточным, а электрофоретический эффект в теории Дебая экспериментально еще мало исследован. Между тем, в упомянутых выше растворителях электрофоретический эффект по (519) и след. составляет большую часть всего эффекта Дебая. К тому же выражение его содержит в себе согласно (522) опять A^* , благодаря чему определение электрофоретического эффекта затруднительно. Поэтому весьма важно, что существуют еще другие методы определения концентрации ионов. По Дебаю и Фалькенгагену² изменение диэлектрической постоянной вследствие ионного взаимодействия следует закону корня квадратного из концентрации. В этом эффекте электрофорез не играет никакой роли и исчезает, следовательно, неточность, связанная с величиной A^* . С другой стороны влияние концентрации электролита на диэлектрическую постоянную весьма незначительно и измерение его сопряжено с огромными трудностями. Кроме того рассматриваемый эффект зависит от частоты, при чем этот временный эффект становится малым лишь при высоких концентрациях электролита и при сравнительно больших длинах волны.

В этом заключается большая трудность проведения точных измерений интересующего нас эффекта, ибо наблюдаемые при высоких концентрациях электролита высокие электропроводности мешают измерению диэлектрических постоянных, при чем трудности усугубляются увеличением длины волны. Тем не менее, в тех случаях, когда методы отказываются служить, мы можем иметь суждение об истинной степени диссоциации, основываясь на данных изменении диэлектрической постоянной.

Определим для примера степень диссоциации LiBr в ацетоне при двух концентрациях путем сравнения с KJ. Мы выбираем KJ для сравнения по-

¹ Дебаевский эффект определяется здесь, очевидно, выражением $1 - 0,1\beta \sqrt{0,335}$.

² См. стр. 282 и след.

Прим. к п. 2, стр. 385.

тому, что этот электролит почти полностью диссоциирован в ацетоне. Согласно (539') в растворе симметричного электролита при 18° С соблюдается следующее соотношение:

$$(688) \quad \frac{D_{\infty-0} - D_0}{D_0} = \frac{33,7 \cdot \frac{5}{2}}{D_0^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\gamma_i^*}$$

В частном же случае ацетона ($D_0 = 20,5$) мы имеем:

$$(689) \quad \gamma_i^* = 7,6 \left(\frac{D_{\infty-0} - D_0}{D_0} \right)^2$$

Измерение с помощью баретерного метода сравнения исследуемых растворов с растворами KJ в ацетоне при длине волны $\lambda = 10 \text{ м}$ дало при обеих концентрациях соответственно:

$$\gamma^* = 0,0069, \quad \lambda_0 = 2,8 \times 10^{-4}$$

$$\frac{D_{\infty} - D_0}{D_0} = 0,0163$$

$$\gamma^* = 0,06, \quad \lambda_0 = 9 \times 10^{-4}$$

$$\frac{D_{\infty} - D_0}{D_0} = 0,048$$

Учитывая теоретически вычисленный временной эффект мы получаем при концентрации $\gamma^* = 0,0069$ согласно (538):

$$\frac{D_{\infty-0} - D_0}{D_0} = 0,017$$

Отсюда согласно (689) следует:

$$\gamma_i^* = 0,0022, \text{ т. е. } \alpha^* = 0,33$$

и, соответственно, для второй концентрации $\gamma^* = 0,06$:

$$\gamma_i^* = 0,0176, \text{ т. е. } \alpha^* = 0,29$$

Обе точки удовлетворяют ходу зависимости, полученному с помощью метода В. Если мы учтем, насколько в настоящее время затруднительно точное определение эффекта диэлектрической постоянной, то придем к заключению, что полученные данные для степени диссоциации являются вполне удовлетворительными.

В случае раствора CoCl_2 получаются также правильные порядки величины для степеней диссоциации. Сопоставление же с теорией представляется ненадежным, так как экспериментальные значения для A^* и A_∞^* являются неточными.

Д. Степень диссоциации и эффект напряжения

Наличие диссоциации ионов в растворе можно установить также путем наблюдения эффекта напряжения, превышающего по размерам нормальную величину, вычисленную по теории Дебая-Онзагера-Блюментрита. Такой ненормальный эффект напряжения объясняется¹ возрастанием диссоциации под влиянием сильного электрического поля. Если ненормальный эффект напряжения заметно выше нормального, то мы можем отсюда с уверенностью заключить об ассоциации ионов. В тех случаях, когда диссоциация является приблизительно полной, в особенности при высоких концентрациях водных растворов, обнаружение явления ненормального эффекта напряжения не может быть достаточно надежным. Теория Дебая не может быть удовлетворительно приложена к этим растворам. Нельзя делать также заключений из общего хода кривой нормального эффекта напряжения, — ход этот принципиально не отличается от хода эффекта диссоциации под напряжением. Вследствие этого оба эффекта взаимно перекрываются и разделение их сопряжено с большими трудностями. Получение количественных данных степени диссоциации из наблюдений ненормального эффекта напряжения пока что еще невозможно.

Изложенные здесь соображения Вина побуждают к дальнейшим интересным исследованиям.

§ 58. Доказательство существования недиссоциированной части электролита в растворе с помощью оптических исследований

Изложенные нами в конце соображения относительно истинной степени диссоциации находятся в тесной связи с дальнейшими экспериментальными попытками обоснования достоверности новейших представлений о растворах сильных электролитов. Прежде всего возникает вопрос, нельзя ли при помощи оптических методов исследования растворов электролитов различить в последних диссоциированную и недиссоциированную составные части и, быть может, даже определить истинную степень диссоциации.

Мы ознакомимся сейчас с современным положением этих вопросов и обратимся для этого к отдельным методам оптического исследования: исследованию спектров поглощения рефрактометрическим измерением и исследованию с помощью Рамзи-эффекта. Если в настоящее время эти вопросы и не решены еще окончательно,² тем не менее краткое ознакомление с ними здесь желательно, поскольку они без сомнения побуждают к новым весьма ценным исследованиям.

¹ См. стр. 285 и след.

² См. критический труд по этому вопросу: M. B. Jacobs и C. V. Kings Journ. Phys. Chem. 34, 1913, 1303 (1930).

А. Спектры поглощения сильных электролитов (Бьеррум, Гальбан, Ж. Франк, Гантч, Эберт, Шейбе и Эйзенбранд, Гросс и Гольдштерн, Фромгерц и сотрудники)

Лакмус, фенолфталеин и др. индикаторы меняют при известных условиях свою окраску. Такие видимые на глаз оптические изменения позволяли, например, часто заключать о диссоциации молекул на свободные ионы при простом разбавлении раствора. В то время как при изменении концентрации слабых электролитов наблюдались обычно значительные оптические эффекты, у сильных электролитов, как показали Бьеррум¹ и Гантч,² наблюдались в области малых концентраций едва заметные изменения окраски и спектра поглощения. Исходя из этих данных, Бьеррум пришел к заключению, что сильные электролиты в разбавленных растворах почти полностью диссоциированы и, следовательно, наблюдаемые у них термодинамические и электрические явления обуславливаются межионными взаимодействиями. Мы имели возможность исчерпывающе познакомиться с исключительно плодотворным приложением этой идеи в предельной области разбавленных растворов, в особенности после исследований Дебая.³ Согласно Бьерруму коэффициент поглощения остается у сильных электролитов приблизительно постоянным при данной длине волны. Ф.-Гальбан и Эберт, а также Гросс и Гольдштерн⁴ занимались в последнее время оптическими определениями электролитической диссоциации разбавленных растворов. Их измерения были произведены при длине волны 436 μ . Они исследовали пикрат лития и пикриновую кислоту в этиловом спирте. При этом оказалось, что на всем протяжении исследованных концентраций пикрат-лития коэффициент поглощения был в соответствии с предложением Бьеррума близок к постоянному. Напротив у раствора пикриновой кислоты коэффициент поглощения сильно возрастает с увеличением концентрации. Так как коэффициент поглощения связан со степенью диссоциации, а последняя, в свою очередь, связана посредством обобщенного закона действующих масс (133) с коэффициентами активностей, то следовало ожидать, что возможно с помощью измерений коэффициентов поглощения определить степень диссоциации электролита.

Гросс и Гольдштерн применяли для коэффициентов активностей формулы, следующие из теории Дебая.

¹ N. Bjerrum, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 4, 1 (1906).

² A. Hantzsch и сотрудники в Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 39, 3053, 4153 (1906); 41, 1216, 4328 (1908) и следующие выпуски; также в Z. physik. Chem. 63, 367 (1908) и след.; Z. f. Elektrochem. 18, 470 (1912). Дискуссии там же стр. 490 и след.

³ См. главу 7 и след.

⁴ Ph. Gross и A. Goldstern Monatsh. f. Chem. 55, 316 (1930); Gross, Goldstern и P. Kuzmany, Z. f. Elektrochem. 36, 756 (1930) Эти исследователи употребляли закон квадрата порога корня (283') при вычислении логарифма коэффициента активности между тем как Ф.-Гальбан и Эберт привлекали теоретически обоснованный закон корня кубического. См. H. v. Halban и L. E. Ebert, Z. physik. Chem. 112, 359 (1924).

Г. ф. Гальбан и Эберт,¹ Г. Шейбе,² Гантц,³ Г. ф. Гальбан и Эйзенбранд⁴ показали, что оптические свойства у сильных электролитов в области повышенных концентраций зависят немного от концентраций. Эта зависимость оптических свойств от концентрации становится сравнительно значительной в области концентраций, лежащих выше 1 н., в которой, как мы знаем, термодинамические и электрические явления уже не могут быть описаны при помощи теории Дебая. Важным является вытекающий из исследований Гальбана критерий существования или отсутствия недиссоциированной части электролита в растворе. Он заключается в следующем. Предполагается, прежде всего, что как свободные ионы, так и недиссоциированные молекулы растворенного электролита имеют характеристические спектры поглощения, при чем кривые коэффициентов поглощения этих спектров пересекают друг друга при некоторой длине волны. Будем теперь все более разбавлять данный раствор. Так как с разбавлением раствора молекулы будут все более и более распадаться на ионы, то и спектр поглощения будет постепенно переходить от молекулярного спектра к ионному спектру. При этом спектр поглощения раствора относят всегда к одному молю растворенного электролита. В результате такого превращения спектра мы будем при всех длинах волн наблюдать непрерывное изменение коэффициентов поглощения. Только у тех длин волн, у которых оба предельных спектра пересекаются, будет отсутствовать какое бы то ни было изменение молярного коэффициента поглощения. Сделанные Гальбаном наблюдения приблизительно подтверждают такое поведение спектров, которое может, по видимому, служить обоснованием для предположения об определенных молекулярных превращениях в растворах. Имеющийся, однако, в настоящее время экспериментальный материал не является еще достаточно безукоризненным, чтобы говорить определенным образом в пользу существования в растворе недиссоциированных молекул.

Сравнительно недавно Г. Шейбе с сотрудниками⁵ и Фромгерц с сотрудниками⁶ исследовали поглощение света в растворах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. С точки зрения электростатической теории растворов электролитов является существенным следующий добытый этими исследователями результат. Ассоциацию галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах следует представлять себе по Бьерруму преимущественно в виде образования пар ионов перемежающегося характера, являющихся результатом группировки ионов под действием межионных сил. Обоснованием для такого представления могут служить экспериментальные данные, получен-

¹ H. v. Halban u. L. Ebert, Z. physik. Chem. **112**, 321 (1924); H. v. Halban, Z. physik. Chem. **120**, 268 (1926); Z. f. Elektrochem. **34**, 489 (1928).

² G. Scheibe, Z. f. Elektrochem. **34**, 497 (1928).

³ A. Hantzsch, Chem. Ber. **58**, 941 (1925); **59**, 1106 (1926).

⁴ H. v. Halban u. J. Eisenbrand, Z. physik. Chem. **132**, 401, 433 (1928).

⁵ Литературу см. прим. 2. Дальнейшую литературу см. у E. Lederle, Z. physik. Chem. (B) **10**, 121 (1930).

⁶ H. Frommherz u. W. Menshick, Z. physik. Chem. (B) **7**, 439 (1930); H. Diamond u. H. Frommherz, там же **9**, 289 (1930).

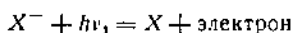
ные Франком, Кун и Роллефзоном¹ при исследовании поглощения света галогенидами щелочей в парообразном состоянии. Так, например, иодистые соли имеют две полосы поглощения при 324 $m\mu$ и 270 $m\mu$. Расстояние между обоими максимумами соответствует разности энергий между устойчивыми и неустойчивыми состояниями атома иода. В водных растворах при концентрациях ниже 1 н. наблюдаются также два ясных абсорбционных максимума при длинах волн 226 $m\mu$ и 194 $m\mu$. Разница энергий в последнем случае очень близка к наблюдаемой разности их у иода в парообразном состоянии. На основе этой аналогии Франк и Шейбе показали, что абсорбционные спектры ионов галогенов в водных растворах являются спектрами сродства их к электрону и что в упомянутом только что случае мы имеем дело со спектром сродства к электрону² иона иода, измененным благодаря сольватации. При этом весьма вероятно, что в предельном случае ионы под влиянием кулоновских сил ассоциируются без изменения электронных оболочек в видоизменяющиеся во времени группы, не отвечающие стехиометрическим отношениям. Ибо при непрерывном переходе от парообразного в растворимое состояние следовало бы в противном случае ожидать, что благодаря непрерывности перехода мы будем наблюдать между 324 $m\mu$ и 226 $m\mu$ полосы поглощения молекулярно подобных промежуточных продуктов, например, $NaIaq$. Таких промежуточных полос мы, однако, не наблюдаем.

Существуют естественно случаи, в которых полосы поглощения претерпевают более значительные видоизменения в результате более сильных взаимодействий, сопровождающихся изменением электронных термов.

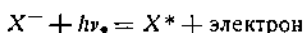
Наконец, при еще более сильном взаимодействии наступают молекулярные колебания, обуславливающие появление новых полос, от ультракрасных до ультрафиолетовых и линий спектра Рамана.³ Так например, Фромгерцу и Кун-Хоу-Ли⁴ удалось установить таковые у галогенидов свинца и таллия.

¹ J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, Z. Phys. 43, 155 (1927); см. также Franck, Z. physik. Chem. (A), Haber-Band, 22 (1928).

² З. Като (S. Kato) исследовал недавно другие интересные примеры. См. Sci. Papers of the Institute of Phys. and Chem. Research, Tokyo, 6 (1927); 12, 230 (1930); 15, 161 (1931). Интересно, что К. Буткову [Z. Phys. 62, 71 (1930)] удалось наблюдать предсказанный Франком и Шейбе фотоэффект



или



В этих уравнениях ν_1 и ν_2 являются числами колебаний обоих абсорбционных максимумов. X^- — обозначает ион галогена, X — соответствующий нейтральный атом и X^* — отвечает метастабильному состоянию атома галогена. Наблюдаемые границы фотоэффекта находятся в хорошем согласии с пределами абсорбционных полос ионов галогенов.

³ Подробнее см. стр. 377 и след.

⁴ Fromherz, Kun-Hou-Lih. В печати.

В. Рефрактометрические исследования (по Фаянсу, Ко- неру и Геффкену)

В пользу существования недиссоциированной части электролита в растворе говорят, повидимому, также исследования Фаянса совместно с Ковером и Геффкеном, ¹ Гейдвейллер ² не смог установить никакого изменения молекулярной рефракции у большинства исследованных им многочисленных электролитов. Под молекулярной рефракцией мы понимаем выражение Лорентц-Лоренца, отнесенное к одному молю

$$(690) \quad R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{G}{d} = \frac{4\pi}{3} N a_e$$

Здесь n — коэффициент преломления, G — молекулярный вес, d — плотность, N — число Авогадро, отнесенное к одному молю и a_e — поляризуемость молекул, являющаяся мерой деформации электронных оболочек в электрическом поле. Фаянс и его сотрудники нашли при высоких концентрациях слабую зависимость рефракции сильных электролитов от концентрации. Прежде чем перейти к изложению результатов этих исследований, мы ознакомим вкратце читателя с представлениями Фаянса о природе наблюдаемых изменений молекулярной рефракции. Остановимся для этого на данной Фаянсом и Иоосом ³ воспроизводимой на рис. 99 зависимости молекулярной рефракции R свободных газообразных ионов от их порядкового номера. Молекулярная рефракция R является мерой подвижности электронной надстройки иона, которая под влиянием электрического поля деформируется с изменением равновесного распределения электричества в ионе. Сравнивая значения молекулярной рефракции R у иода и фтора или хлора, мы увидим, что она тем больше, чем менее прочно связан внешний электрон, или, говоря образно, она возрастает с увеличением поперечника иона. Из рис. 99 следует, что в результате приближения ка-

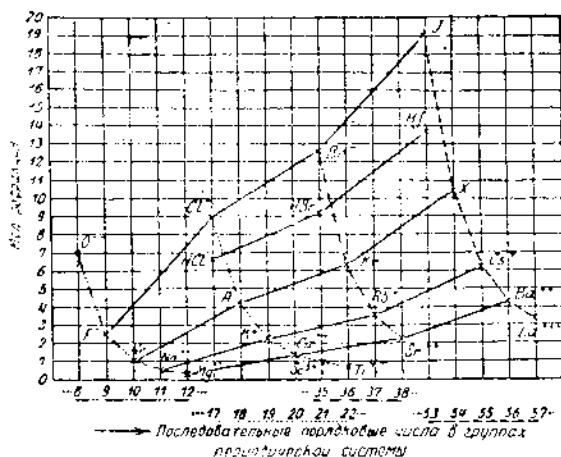


Рис. 99.

¹ Исчерпывающую литературу см. у К. Fajans, Z. f. Elektrochem. 34, 502 (1928). Ср. далее К. Fajans, P. Hölemann u. H. Köhner, Z. physik. Chem. B. 13, 333 (1931); К. Fajans, [Z. Shibata u. P. Hölemann, там же 347, 354 (1931)].

² A. Heydweiller, Physik. Z. 26, 526 (1925).

³ К. Fajans u. G. Joos, Z. f. Phys. 23, 1 (1924).

тиона электронная оболочка атомов Cl' , Br' и т. д. упрочняется. Действительно, с переходом от Cl' к HCl величина молекулярной рефракции уменьшается. Чем менее прочно связаны электроны у аниона, тем значительнее уменьшение рефракции. Так, например, уменьшение рефракции иона J' благодаря упрочнению под влиянием H' при переходе к HJ значительнее, чем соответствующее уменьшение при переходе от хлор-иона к хлористому водороду. Чем сильнее электрическое поле катиона, чем, следовательно, меньше его радиус и больше его электрический заряд, тем значительнее электрическое упрочнение аниона. Наоборот, электронная оболочка катиона при приближении аниона будет испытывать отталкивание

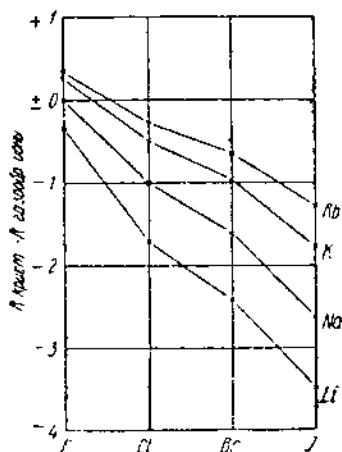


Рис. 100.

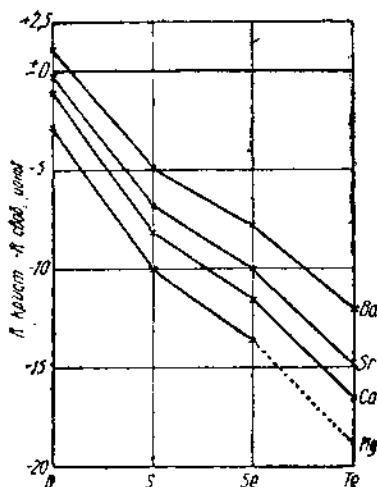


Рис. 101.

или разрыхление и мы будем наблюдать в этом случае уже повышение молекулярной рефракции. Эффект получается опять более значительный при более сильном поле аниона. В действительности оба эффекта взаимно накладываются, при чем отрицательный эффект большей частью преобладает над положительным. Таким образом при соединении ионов в молекулы или кристаллы наблюдается уменьшение рефракции в том случае, если упрочняющий эффект, эффект катиона перевешивает разрыхляющее действие аниона. В этом не трудно убедиться, взглянув на рис. 100. Последний воспроизводит данные общего изменения молекулярной рефракции при переходе газообразных ионов в твердое кристаллическое состояние. У больших анионов Br' , J' наступает при этом сильное снижение рефракции. Это упрочнение, естественно, тем сильнее, чем больше деформируем анион и чем меньше катион. У более крупных катионов, как, например, у Rb' , мы наблюдаем в присутствии малых анионов, например, при F' противоположный эффект разрыхления, в результате чего мы наблюдаем у KF и RbF положительный суммарный эффект. Такие же постепенные измене-

ния мы наблюдаем, как показывают рис. 101 и таблица 57, у соединений щелочноземельных металлов с элементами кислородной группы и у фторидов щелочноземельных металлов.

Познакомимся теперь с концентрационной зависимостью молекулярной рефракции водных растворов солей. Так, например, HClO_4 в очень разбавленных растворах является сплошь диссоциированной, при чем молекулярная рефракция такого раствора равна $R = 12,65$. Напротив чистая HClO_4 в жидком состоянии, иначе говоря, 100 процентный раствор этой кислоты в большей своей части недиссоциирован, между тем как молекулярная рефракция в этом случае $R = 13,25$. Возникает вопрос, как объяснить такое приращение молекулярной рефракции хлорной кислоты на $+0,6$ единицы при переходе от бесконечно разбавленного водного раствора к безводной кислоте. Водородный ион H^+ не имеет электронов и никакой рефракцией, поэтому, не обладает. Согласно изложенным выше соображениям следовало бы ожидать, что под влиянием водородного ядра произойдет упрочнение аниона и снизится вследствие этого рефракция. Следует, однако, принять во внимание, что незначительный по размерам водородный ион оказывает в водных растворах упрочняющее влияние на окружающие его молекулы воды и, следовательно, снижающе действует на рефракцию воды. Благодаря этому обстоятельству свободный гидратированный ион H^+ обладает отрицательной молекулярной рефракцией $-0,6$ (см. второй столбец приводимой ниже таблицы 58). Если затем образуются недиссоциированные молекулы с отдачей водородным ионом H^+ хотя бы

ТАБЛИЦА 57
Молекулярная рефракция для линии D

	MgF_2	CaF_2	SrF_2	BaF_2
$R_{\text{кристалл.}}$	4,84	6,39	—	10,08
$R_{\text{газ. пары}}$	5,28	6,33	7,24	9,24
Δ	-0,44	+0,06	—	+0,80

ТАБЛИЦА 58

Кислота	$R_{\text{р-ра}}^+$	R_X^-	$R_{\text{р-ра}}^+ + R_X^-$ вполне диссоц.	$\frac{\Delta R}{HR_{\text{недисс.}}} =$ $-(H_{\text{р-ра}}^+ + X^-) \infty$	$R_{\text{нх}}$ недиссоц.	$\frac{\Delta R}{NaX_{\text{нх.}}} =$ $-(Na^+ + X^-) \infty$
HJ	-0,6	19,24	18,64	-4,90	13,74	-0,225
HBr	-0,6	12,67	12,07	-2,93	9,14	-0,085
HCl	-0,6	9,07	8,47	-1,80	6,67	-0,053
$\text{HCl}_2\text{H}_2\text{O}_2$	-0,6	14,36	13,76	-0,74	13,02	-0,05
HNO_3	-0,6	11,01	10,41	-0,4	10,0	-0,027
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,6	7,42	6,82	-0,07	6,75	-0,0
HClO_4	-0,6	13,25	12,65	+0,6	13,20	+0,042

частично своей водной оболочки, то при этом будет наблюдаться приращение общей рефракции на 0,6 единиц. В зависимости от того, будет ли отрицательный эффект при дегидратации ядра H' или нет, мы будем на-

блюдать отрицательное или положительное изменение молярной рефракции раствора при увеличении концентрации. Приведенные в пятом столбце таблицы 58 численные значения отвечают изменению рефракции

$$\Delta R = HX_{\text{ведисс.}} - (H^+_{\text{раств.}} + X^-)_{\infty}$$

при переходе от бесконечно разбавленного раствора к чистому недиссоциированному электролиту. Как видим, эта разность ΔR отрицательна у большинства растворов кислот, в особенности при участии больших галоидных ионов. Напротив, у $HClO_4$ мы наблюдаем положительный эффект, так как ClO_4^- деформируем лишь незначительно и решающее значение в этом случае имеет обусловленный дегидратацией водородного иона положительный эффект рефракции.

В концентрированных растворах солей наблюдается также небольшое изменение молекулярной рефракции, как это видно из рис. 102. В последнем воспроизведены кривые, полученные Фаянсом, Ко,

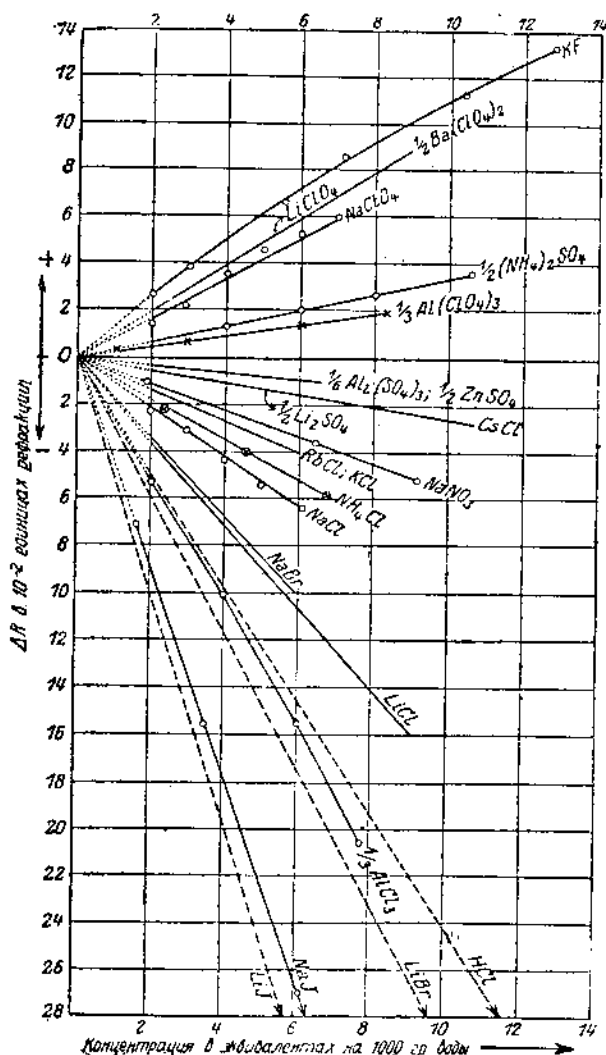


Рис. 102.

нером и Гаффеном ¹ молекулярных рефракций в зависимости от концентрации раствора. На опыте определялись коэффициенты преломления и плотности рас-

¹ K. Fajans, H. Kohnert u. W. Geffcken, Z. f. Elektrochem. 34, 1 (1928).

творов солей, начиная с 2 н. и выше. Из полученной таким образом молекулярной рефракции данного раствора вычитывалась молекулярная рефракция воды и разница, отвечавшая рефракции растворенной соли со включением гидратационного эффекта, наносилась на диаграмму (см. рис. 102) и экстраполировалась на бесконечное разбавление. Полученные значения, как оказывалось, складываются с точностью до второго десятичного знака аддитивно из отдельных значений для свободных растворенных ионов. Это с ясностью вытекает из следующей таблицы 59. В ней наряду с экстраполированными на бесконечное

ТАБЛИЦА 59

Молекулярная рефракция (линия D) при бесконечном разбавлении на граммэквивалент

	KCl	NH ₄ Cl	KNO ₃	NaNO ₃	Al(ClO ₄) ₃
$R_{\text{измер.}}$	11,31	13,37	13,23	11,21	12,43
$R_{\text{вычисл.}}$	11,31	13,35	13,25	11,21	12,40

разбавление измеренными рефракциями на граммэквивалент для линии D приведены значения, вычисленные аддитивно из отдельных раз на всегда установленных эквивалентных рефракций растворенных ионов. Данные согласуются между собой отлично. На рис. 102 нанесены изменения молекулярных рефракций растворенных солей относительно упомянутых только что значений их при переходе раствора от бесконечного разбавления до указанной на оси абсцисс концентрации. Нанесенные на оси ординат значения разностей отвечают сотым долям молекулярной рефракции. Подобно тому, как при соединении газообразных ионов с кристаллом KF мы наблюдали приращение, а в случае кристалла LiCl уменьшение рефракции, также и в растворе KF мы отмечаем повышение, а в растворе LiCl понижение молекулярной рефракции с повышением концентрации. Подобные же соотношения мы наблюдаем, например, у NaClO₄ и NaJ. Так, например, при переходе от бесконечного разбавления до насыщенного состояния у раствора KF наблюдается повышение молекулярной рефракции на 0,13 единиц, а у NaJ понижение на 0,3 единицы. Полезно сравнить эти эффекты в растворах солей с упомянутыми выше эффектами в растворах кислот. В качестве солей мы выбрали соли натрия и привели в 7 столбце таблицы 58 значения изменений рефракций растворов соответствующих натровых солей при переходе от бесконечного разбавления к 5 н. раствору. Из сопоставления численных значений в столбцах 5 и 7 непосредственно видно, что между ними существует параллелизм, при чем они согласуются как в постепенности изменения, так и в знаке. Фаянс делает отсюда заключение, что в растворах солей имеется частичная ассоциация до недиссоциированных молекул. Как мы уже показали раньше, на то же указывает сравнение наблюдаемых эффектов в растворах солей с эффектами при кристаллообразовании, что непосредственно видно из сравнения рис. 100 и

102. В результате второго сопоставления Фаянс приходит к заключению, что оптические эффекты в растворах следует отнести за счет существования между противоположно заряженными ионами непосредственного контакта, другими словами, за счет недиссоциированной части электролита. По его мнению концентрационный ход рефрактометрических изменений не мог бы достигнуть наблюдаемых согласно рис. 102 разниц, если бы ионы образовали пары, в которых эти ионы были бы разобщены между собой хотя бы одной молекулой воды. Можно поэтому возражать против объяснения наблюдаемых у рефракции изменений простыми кулоновскими межионными взаимодействиями. Нетрудно сделать по Фаянсу примерный подсчет и показать, что эффект межионного взаимодействия слишком мал, чтобы вызвать упомянутые изменения рефракции. Для этого вообразим себе 5 н. раствор NaI пространственно распределенным в первом приближении в виде решетки. Вычисленное в этом случае среднее расстояние между ионами равно $5,5 \text{ \AA}$. В твердом кристалле NaI среднее расстояние между ионами равно всего лишь $3,2 \text{ \AA}$ и меньше, следовательно, в 1,7 раз, чем в растворе. Из экспериментальных наблюдений следует, что рефракция аниона меняется обратно пропорционально четвертой степени расстояния между ионами. Отсюда при увеличении расстояния в 1,7 раза — изменение рефракции должно было бы стать в вакууме в 8,3 раза меньше, чем в кристалле. В этом случае эта величина должна быть равной, согласно рис. 100, $\frac{2,67}{8,3} = 0,32$. Это вычисленное значение должно быть еще уменьшено, так как действующие между ионами притягивающие силы ослабляются благодаря молекуле воды, чего нет в кристалле. Если мы остановимся на весьма преуменьшенном значении $f_0 = 5$ вместо 80, то окажется, что вычисленная величина понижения рефракции будет равна всего лишь, примерно, 0,06. Между тем наблюдаемое на опыте уменьшение значительно больше, оно равно — 0,27. Фаянс думает, поэтому, что в концентрированных растворах существует заметное количество недиссоциированного электролита, ионы которого не отделяются уже друг от друга молекулами воды. С этой точки зрения здесь больше ничего нельзя добавить.¹ Структура электролитических растворов является одной из самых интересных, но и самых трудных проблем будущего. Весьма вероятно, что созданный Дебаем метод исследования структуры газов и жидкостей при помощи рентгеновых лучей и электронных пучков продвинет этот вопрос.

Следующим оптическим методом исследования электролитических растворов является эффект Рамана, примененный с успехом несколькими исследователями в самое последнее время. Мы к нему сейчас и обратимся.

¹ Вытекающие пока из эффекта Рамана следствия являются в этом отношении отрицательными (см. С.). Имеющиеся, таким образом, в нашем распоряжении экспериментальные методы исследования не могут по настоящее время еще дать надежного решения вопроса, связаны ли ионы в растворе просто слабыми электростатическими силами или же они соединены между собой химическими силами. В случае слабых электролитов последнее более вероятно.

С. Эффект Рамана и структура электролитических растворов¹

В последнее время были сделаны попытки выяснить с помощью эффекта Рамана что либо о структуре электролитических растворов. Предсказанный теоретически несколько лет назад Смекалем, Крамерсом и Гейзенбергом² оптический эффект был позднее открыт экспериментально Раманом,³ (весной 1928 г) и почти одновременно Ландсбергом и Мандельштамом.⁴

Как известно, эффект Рамана заключается в следующем. Если пучок монохроматического света с частотой ν_0 падает на вещество, то рассеянный свет заключается в себе не только лучи с частотой ν_0 , но также лучи с преобразованной частотой ν_1 . Энергия линии возбуждающего света равна при этом $h\nu_0$, а энергия излученной линии Рамана $h\nu_1$. Таким образом раз-

$$(691) \quad h\nu_0 - h\nu_1 = h\nu$$

была поглощена молекулой при рассеянии света. Эта энергия $h\nu$ пошла на активирование колебаний атомов и групп атомов в молекулах, рассеивающих свет. Того же порядка значения энергии мы наблюдаем в ультракрасной части молекулярного спектра. Эти ультракрасные спектры уже издавна рассматриваются как внутримолекулярные колебания атомов и атомных групп. Отсюда вытекает возможность изучить явление электролитической диссоциации с помощью измерения интенсивностей линий Рамана. Здесь предполагается, конечно, что электролит дает также линии Рамана. Обозначим электролит через AB и пусть ион B дает линию Рамана. Положим далее, что в единице объема раствора при концентрации его γ содержится $(N_B)_\gamma$ свободных ионов B , а интенсивность линии Рамана равна $(J_B)_\gamma$. Отсюда следует, что

$$(692) \quad (N_B)_\gamma = \text{const } (J_B)_\gamma$$

Если мы обозначим соответствующие величины при бесконечном разбавлении через $(N_B)_\infty$ и $(J_B)_\infty$, то истинная степень диссоциации выразится через

$$(693) \quad \alpha^* = \frac{(N_B)_\gamma / \gamma}{(N_B)_\infty / \gamma_\infty} = \frac{(J_B)_\gamma / \gamma}{(J_B)_\infty / \gamma_\infty}$$

¹ Прекрасный обзор литературы по этому вопросу имеется у L. A. Woodward, Physik. Z. 32, 777 (1931).

² A. Smekal, Naturw. 11, 873 (1923); Z. f. Physik, 32, 241 (1925); H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Zs. f. Physik 31, 681 (1925).

³ C. V. Raman, Indian Journ. Phys. 2, 387 (1928). Позднейшую литературную сводку см. S. Bhagavantam, The Raman Effect, Calcutta University Press; см. также Cl. Schaefer u. F. Matossi, Fortschr. d. chem. Phys. u. phys. Chem., Berlin 1930 или недавно появившуюся работу F. Kohlrausch, Der Smekal-Ramaneffekt, Berlin 1931.

⁴ G. Landsberg u. L. Mandelstam, Z. f. Phys. 50, 769 (1928).

Измерения интенсивностей линий Рамана в растворах с различными концентрациями электролита дают возможность определить истинную степень диссоциации. При этом предполагается, однако, что соотношения наблюдаемых величин в растворе так просты, как это было нами допущено выше. Рао¹ и Вудворд² исследовали сравнительно недавно интенсивности линий Рамана водных растворов азотной кислоты. При этом линия с разностью

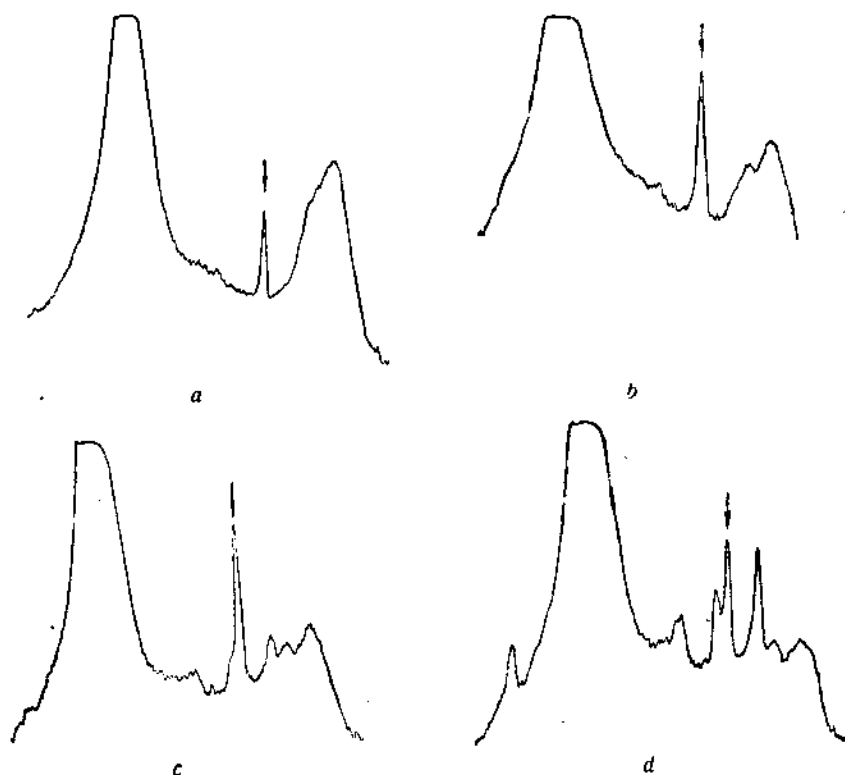


Рис. 103.

волнового числа 1047 см^{-1} имела при повышении концентрации следующий ход изменения (см. рис. 103). Исходя из концентрации 1,5 моль/литр и применяя одни и те же экспозиции, наблюдали вначале возрастание интенсивности линии, отвечающей нитрат-иону ($\downarrow$), затем переход интенсивности этой линии через максимум и, наконец, ненормальное падение интенсивности. Концентрации, отвечающие кривым интенсивности на рисунках 103 b, c, d, были соответственно: 5,2; 9,6; 14 моль/литр. Этот ход изменения отвечает без сомнения спадению степени диссоциации с увеличением концентрации раствора и

¹ J. R. Rao, Nature 124, 763 (1929); Proc. Roy. Soc. (A) 127, 279 (1930).

² L. A. Woodward, Physik. Z. 32, 212 (1931).

образованию недиссоциированных молекул кислоты. Другие не принадлежащие иону линии ($\Delta\nu = 961, 697$ и 643 см^{-1}) принадлежат молекуле HNO_3 . Карелли, Прингсгейм и Розен¹ дают также эти линии. Они нашли их в трех соединениях HNO_3 , NaNO_3 и NH_4NO_3 и приписывают их поэтому иону² NO_3^- . Бела и Фредриксон³ и Низи,⁴ а затем более точно Вудворд исследовали линии Рамана у растворов H_2SO_4 . Последнему удалось при этом установить две последовательных диссоциации молекулы H_2SO_4 . При очень высоких концентрациях появляется линия Рамана $\Delta\nu = 1046$, наблюдаемая также у растворов KHSO_4 ; ее следует приписать иону HSO_4^- . У 25 процентной по объему кислоты наблюдается линия $\Delta\nu = 987 \text{ см}^{-1}$, принадлежащая иону SO_4^{2-} и встречаемая у всех нормальных растворов сульфатов. Весьма существенным для последующего является отмечаемое рядом исследователей⁵ полное отсутствие эффекта Рамана у недиссоциированных молекул, особенно у простых электролитов. Это обстоятельство говорит в пользу того, что соли в концентрированных растворах являются, повидимому, вполне ионизированными, как это и предполагает новая теория. Имеющиеся другие исследования в области концентрированных растворов сильных электролитов, например, KCl , несмотря на вероятность существования в них недиссоциированной части электролита, не привели к обнаружению с помощью спектра Рамана недиссоциированных молекул. Это находилось бы во всяком случае в противоречии с выводами Нернста.

Представлялось, поэтому, особенно интересным исследование спектра Рамана у сравнительно слабого электролита. Вудворд⁶ произвел в последнее время в лаборатории Дебая подобное исследование растворов HgCl_2 и $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Последние, как известно, имеют незначительную степень диссоциации. Так как эти соли растворяются в воде незначительно, то линии Рамана получаются весьма слабыми. Вудворд исследовал сначала насыщенный раствор HgCl_2 , концентрация которого равнялась $\gamma = 0,2$ моль/литр. Возбуждающими линиями служили ртутные линии $4047 \text{ \AA}$ и $4358 \text{ \AA}$. Смещение волнового числа получилось равным $\Delta\nu = 320 \text{ см}^{-1}$. Таким обра-

¹ A. Carelli, P. Pringsheim u. B. Rosen, Z. f. Phys. 51, 511 (1928).

² Нельзя считать эти соображения, так же как и нижеследующие, достаточно убедительными. Более подробно см. K. Kohlrusch, Der Smekal-Raman Effekt 1931, стр. 253 и след. *Прим. к перев.*

³ R. M. Bell u. W. R. Fredrickson, Nature 125, 892 (1930).

⁴ H. Nisi, Jap. Journ. Phys. 5, 119 (1929).

⁵ Carelli, Pringsheim u. Rosen, цит. соч.; P. Pringsheim u. M. Yo Z. f. Phys. 58, 1 (1929); R. G. Dickinson a. R. T. Dillon, Proc. Nat. Amer. 15, 334 (1924); J. N. Mukherjee a. Sen-Gupta, Ind. Journ. Phys. 503 (1927/28); A. M. Taylor, General Discussion of the Farad. Soc. Sept. 1929, 830; R. M. Bell a. W. R. Fredrickson, Nature 125, 892 (1930); P. Daure, d. physique 12, 375 (1929); W. Gerlach, Naturw. 18, 182 (1930); Nature, 12, 19 (1930); Ann. d. Phys. 5, 193 (1930); Phys. Z. 31, 695 (1930); W. D. Harkins, Gans a. H. E. Bowers, Nature 125, 464 (1930); E. L. Kinsey, Phys. R. 35, 284 (1930); J. Kishi, Mem. Coll. Sci. Kyoto (A) 13, 163 (1930); M. Leontow'sch, Z. Phys. 54, 155 (1929); H. Nisi, Jap. Journ. Phys. 5, 119 (1929); C. Ramasamy, Ind. Journ. Phys. 5, 193 (1930).

⁶ L. A. Woodward, Phys. Z. 31, 792 (1930).

зом было с помощью эффекта Рамана установлено существование недиссоциированных молекул HgCl_2 . В самом деле, если бы соль была диссоциирована нацело, то мы бы не наблюдали никакого эффекта, так же как, например, у KCl . У раствора $\text{Hg}(\text{CN})_2$ соотношения сложнее, ибо сама группа CN дает уже эффект Рамана. Так, например, концентрированный раствор KCN ($\gamma = 7$ моль/литр) дал смещение волнового числа $\Delta\nu = 2081 \text{ см}^{-1}$, которое следует приписать ионизированной группе CN . У связанной группы CN Дадье и Кольрауш¹ нашли несколько большее $\Delta\nu$. Они получили разность волнового числа равной 2200 см^{-1} . Вудворд же нашел у раствора $0,35$ моль/литр $\text{Hg}(\text{CN})_2$ волновое число $\Delta\nu = 2195 \text{ см}^{-1}$, которое хорошо согласуется с данными Дадье и Кольрауша и говорит поэтому в пользу связанной группы CN . $\text{Hg}(\text{CN})_2$ находится в растворе, следовательно, преимущественно в недиссоциированной форме. Обещающие дать в дальнейшем весьма ценные сведения о структуре электролитических растворов исследования Вудворда производились с помощью очень светосильного спектрографа (1:1,5), специально для этой цели построенного. Сравнительным спектром служили линии медной дуги.

§ 59. Теория специфического взаимодействия ионов Брэнстеда

Еще до появления теории электролитов Дебая Брэнстед разработал интересную феноменологическую теорию, уделявшую серьезное внимание межионным взаимодействиям. Здесь мы ближе познакомим читателя с теорией специфических взаимодействий ионов Брэнстеда.² С этой целью мы обратимся прежде всего к высказанным впервые Льюисом³ соображениям о независимости коэффициентов активностей ионов. Согласно этой мысли следовало бы ожидать, что, например, коэффициент активности KCl во всех смесях KCl и NaCl остается постоянной величиной при условии неизменности общей молярности раствора. Льюис и Рэндалл сами указали на то, что эта гипотеза является лишь первым приближением. Действительно, было, например, показано, что при одной и той

¹ A. Dadiou и K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. 138, 803 (1920); 138, 613 (1929); см. также обзорные статьи, Ber. Dtsch. Chem. 63, 251 (1930); A. Dadiou, Z. f. angew. Chem. 43, 800 (1930); A. Dadiou, и K. W. F. Kohlrausch, Journ. of the Optic. Soc. 21, 286 (1931). За это время появилось большое число сообщений, посвященных эффекту Рамана группы CN . Эта работа находится в согласии с наблюдениями Вудворда. См. N. N. Pal и P. N. Sengupta, Ind. Journ. Phys. 5, 13 (1930); A. Dadiou, Wien. Ber. 139, 629 (1930); P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. 5, 651 (1930); A. Petrikala и J. Hochberg, Z. physik. Chem. (B) 8, 440 (1930).

Ковалентно связанная группа CN имеет несколько повышенное значение (2195 см^{-1}) сравнительно с ионом CN^- (2081 см^{-1}). Только комплексные ионы имеют промежуточные значения, как это следует из работ Дадье и Селгута, а также Н. Брауне и Г. Engelbrecht. У HCl , HF , HNO_3 , CCl_3COOH , CHCl_3 , OOH , NaOH и KOH не было установлено никакой связи между электролитической диссоциацией и эффектом Рамана. Подобное см. в работе Woodward'a, Phys. Z. 32, 777 (1931).

² J. N. Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 877 (1922); 45, 2898 (1923).

³ См. стр. 97.

же концентрации коэффициент активности $f_{\text{NaCl}} > f_{\text{HCl}}$, между тем как в разбавленных растворах ниже примерно, 0,1-молярного $f_{\text{NaIO}_3} = f_{\text{KIO}_3}$ и $f_{\text{NaOH}} < f_{\text{кон}}$. Но не только экспериментальные наблюдения говорят против правильности гипотезы Льюиса и Рандалла в области концентрированных растворов, гипотеза эта противоречит также термодинамическим основным положениям, как это впервые показал Брэнстед. Брэнстед доказал это с помощью уравнения Гиббса-Дюгема (130'). Возьмем смесь состоящую из m молей NaCl и $m(1-x)$ молей KCl при общей постоянной молярности m согласно (95) и (130'). Уравнение Гиббса-Дюгема будет в этом случае ¹ иметь следующий вид:

$$(694) \quad mx d\bar{\Phi}_{\text{NaCl}} + m(1-x) d\bar{\Phi}_{\text{KCl}} + 55,51 d\bar{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.$$

Из определения молярного термодинамического потенциала $\bar{\Phi}$ следует ² :

$$(695) \quad \begin{cases} \bar{\Phi}_{\text{KCl}} = RT \ln (a_{\text{K}} a_{\text{Cl}}) = RT \ln (m \cdot m(1-x) f_{\text{KCl}}^2) \\ \bar{\Phi}_{\text{NaCl}} = RT \ln (a_{\text{Na}} a_{\text{Cl}}) = RT \ln (m \cdot mx f_{\text{NaCl}}^2) \\ 55,51 \bar{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}} = -2 RT mg. \end{cases}$$

Здесь g является осмотическим коэффициентом Бьеррума (см. (83)). Так как

$$d \ln (1-x) = -\frac{dx}{1-x}; \quad d \ln x = \frac{dx}{x}$$

то (694) может быть переписано в виде

$$(696) \quad x d \ln f_{\text{NaCl}} + (1-x) d \ln f_{\text{KCl}} = dg$$

или

$$(696') \quad x d \ln f_{\text{Na}} + (1-x) d \ln f_{\text{K}} + d \ln f_{\text{KCl}} = 2 dg.$$

Если, таким образом, f_{NaCl} и f_{KCl} остаются постоянными при некоторой определенной суммарной молярности, то должен оставаться также постоянным и осмотический коэффициент g , как это следует из уравнения (696). В случае постепенного изменения раствора NaCl (при малом содержании KCl) до раствора KCl (при малом содержании NaCl) при постоянстве суммарной молярности dg должен быть согласно (696) равен нулю и, следовательно, осмотический коэффициент должен оставаться неизменным. Другими словами, точка замерзания не должна претерпеть никаких изменений. Это заключение противоречит опыту и, следовательно, f_{NaCl} и f_{KCl} при одной и той же суммарной молярной концентрации не остаются постоянными. В

¹ Число 55,51 означает число молей H_2O в 1000 г воды.

² Третье равенство (695) мы получаем следующим образом. Помножим (177') на 55,51 RT . Принимая далее во внимание, что согласно (180) $\theta = gRTm$ и (95) $RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \bar{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$, мы получим равенство $55,51 \bar{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}} = -2 RT mg$. Так как в нашем случае $\nu = 2$, то мы получаем приведенное выше равенство.

* При этом согласно (135) $f_{\text{H}} f_{\text{Cl}}' = f_{\text{KCl}}^2$ и т. д. Прим. к перев.

равной степени эти заключения относятся ко всем одновалентным электролитам в растворах с одинаковой общей концентрацией. В хорошем согласии с опытными данными можно прийти к тем же результатам с помощью принципа специфического межмолекулярного взаимодействия Брэнстеда.

Брэнстед сделал вначале допущение, что $\ln f$ меняется линейно с отношением $\frac{NaCl}{1-x}$ при постоянной суммарной концентрации электролита. Он принял таким образом, что

$$(697) \quad d \ln f_{KCl} = -a dx = d \ln f_{NaCl}$$

Такая линейная зависимость была экспериментально установлена Гюнтельбергом¹ у 0,1-молярного раствора и Гарнедом² в концентрированных растворах. С помощью (697) легко вычислить разницу осмотических коэффициентов чистых растворов NaCl и KCl

$$(698) \quad g_{NaCl} - g_{KCl} = -a$$

Это выражение подтверждается на опыте и согласно произведенным Гюнтельбергом измерениям активностей 0,1-молярных смесей равняется

$$(698') \quad g_{NaCl} - g_{KCl} = 0,0097$$

Последнее находится в хорошем согласии с данными осмотических коэффициентов. Равенство (698) получается в результате подстановки (697) в (696), т. е. из $dg = -a dx$. Интегрирование между обоими чистыми растворами дает (698). Соответствующим образом из данных измерений Гюнтельберга изменения коэффициента активности HCl в смесях следует разность осмотических коэффициентов обоих чистых растворов

$$(699) \quad g_{KCl} - g_{HCl} = -0,0194$$

Очень точные осмотические измерения растворов KCl Адамса³ и растворов HCl Рэндалл-Ванселова⁴ приводят к прекрасно согласующемуся значению $-0,0195 \pm 0,0005$. Вернемся к равенству (697). Из него следует

$$(700) \quad \ln f_{KCl} = -ax + \text{const.}$$

В случае чистого раствора KCl мы имеем $x = 0$. Отсюда коэффициент активности KCl/f_{KCl} в смеси связан с коэффициентом активности чистого раствора KCl соотношением

$$(701) \quad \ln f_{KCl} - \ln f_{KCl}^0 = -ax$$

¹ E. Güntelberg, Z. physik. Chem. **123**, 199 (1926).

² Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 326 (1926).

³ L. H. Adams, Journ.-Amer. Chem. Soc. **37**, 841 (1915).

⁴ M. Randall u. A. P. Vanselow, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2418 (1924).

У чистого раствора NaCl $x = 1$. Следовательно, меняя несколько способов обозначения, мы получаем:

$$(702) \quad \ln f_{\text{KCl}(\text{NaCl})} - \ln f_{\text{KCl}(\text{KCl})} = -a = g_{\text{NaCl}} - g_{\text{KCl}}$$

В то же время, однако, упомянутая выше гипотеза о линейном изменении логарифма коэффициента активности и осмотического коэффициента при постоянной общей концентрации соблюдается далеко не всегда. Если бы эта гипотеза имела общее распространение, то отношение коэффициентов активностей трудно растворимой соли в двух солевых растворах не зависело бы от природы трудно растворимой соли. Уравнение (702) сохраняется независимо от того, имеют ли оба электролита общий ион, как например KCl и NaCl , или не имеют его, как KCl и NaNO_3 . В последнем случае гипотеза линейного изменения логарифма коэффициента активностей приводит аналогично вышеизложенному к равенству

$$(702') \quad \ln f_{\text{NaNO}_3(\text{KCl})} - \ln f_{\text{NaNO}_3(\text{NaNO}_3)} = g_{\text{KCl}} - g_{\text{NaNO}_3}$$

или

$$(702'') \quad \ln f_{\text{NaNO}_3(\text{LiCl})} - \ln f_{\text{NaNO}_3(\text{NaNO}_3)} = g_{\text{LiCl}} - g_{\text{NaNO}_3}$$

Отсюда получаем

$$(703) \quad \ln f_{\text{NaNO}_3(\text{KCl})} - \ln f_{\text{NaNO}_3(\text{LiCl})} = g_{\text{KCl}} - g_{\text{LiCl}}$$

Правая часть последнего равенства не зависит вовсе от природы NaNO_3 . Мы можем, следовательно, заменить NaNO_3 любой одностипной солью. Между тем не может быть даже речи о столь далеко идущей независимости. Невозможность такой независимости была показана самим Брэнстедом на исследованных им растворимостях солей. Так для KCl и NaCl измерения дали

$$\log f_{(\text{NaCl})} - \log f_{(\text{KCl})} = 0,0045$$

Отсюда следует

$$(704) \quad \frac{f_{(\text{NaCl})}}{f_{(\text{KCl})}} = 1,01$$

При этом, например, $f_{(\text{NaCl})}$ означает коэффициент активности труднорастворимой соли в 0,1-молярном растворе NaCl . Брэнстед нашел для оксалат-тетраамино-кобальто-хлорида то же отношение 1,01, несмотря на то, что природа иона кобальта совершенно отлична от природы иона натрия. Наоборот, для дихлор-тетраамино-кобальтидота он получил 1,033.

Теория специфического ионного взаимодействия непосредственно объясняет, почему отношение $\frac{f_{(\text{NaCl})}}{f_{(\text{KCl})}}$ у всех хлоридов и нитратов имеет одно и то же значение, но в случае двух растворов, из которых один содержит хлорид, а другой нитрат, это отношение имеет

различные значения. Теория Брёнстеда выясняет не только это явление, но и многие другие, связанные с коэффициентами активностей электролитов одного и того же типа. В основе теории Брёнстеда лежат два допущения:¹

1) Противоположно заряженные ионы влияют друг на друга различно, в зависимости от характера их комбинации. Напротив, одинаково заряженные ионы действуют друг на друга совершенно одинаково.

2) Каждому иону можно приписать характерное высаливающее действие на другие ионы, повышающее коэффициент активности последних.

Оба положения предполагают постоянство суммарной молярности электролитов в растворе и достаточную степень разведения последнего. Поскольку источником индивидуальных особенностей ионов являются электрические взаимодействия между ними, постольку имеется достаточно хорошее основание для 1-го допущения.

В самом деле, противоположно заряженные ионы могут сближаться между собой вплоть до самых малых относительных расстояний. Индивидуальные особенности электронных построений ионов играют здесь существенную роль.

Напротив, противоположно заряженные ионы вследствие относительной их удаленности в результате отталкивательного действующих электрических сил взаимодействуют между собой, как пара точечных зарядов.² Если мы теперь рассмотрим частный случай водородного иона, например, в 0,1 молярном растворе HCl, то согласно Брёнстеду коэффициент активности водородного иона будет равен

$$(705) \quad f_{\text{H}} = f_{\text{H}(\text{H})} f_{\text{H}(\text{Cl})} f_{(\text{H})} f_{(\text{Cl})}$$

В этом выражении $f_{\text{H}(\text{H})}$ относится к воздействию всех водородных ионов, $f_{\text{H}(\text{Cl})}$ отвечает воздействию хлорных ионов на водородный ион. Напротив $f_{(\text{H})}$ и $f_{(\text{Cl})}$ являются высаливающими коэффициентами ионов H^+ и, соответственно, иона Cl^- . Подобным же образом мы можем для хлорного иона написать аналогичное выражение

$$(706) \quad f_{\text{Cl}} = f_{\text{Cl}(\text{Cl})} f_{\text{Cl}(\text{H})} f_{(\text{H})} f_{(\text{Cl})}$$

Тем самым для квадрата коэффициента активности HCl мы получим следующее выражение

$$(707) \quad f_{\text{HCl}}^2 = f_{\text{H}} f_{\text{Cl}} = f_{\text{H}(\text{H})} f_{\text{H}(\text{Cl})} f_{\text{Cl}(\text{Cl})} f_{\text{Cl}(\text{H})} f_{(\text{H})}^2 f_{(\text{Cl})}^2$$

Все входящие в последнее выражение (707) коэффициенты являются функциями температуры и концентрации раствора. По Брёнстеду коэффициенты

¹ Гуггенгейм вывел недавно принцип Брёнстеда без того, чтобы пользоваться коэффициентом активности иона, который с физической точки зрения является излишним (см. стр. 75 прим. 1). Он исходит непосредственно из понятия свободной энергии. См. E. A. Guggenheim, Report of the 18. Scandinavian Naturalist Congress in Copenhagen, 26—31. August, 1929.

² В этом нетрудно убедиться при помощи формулы (197) и след.

вроде $f_{\text{Cl(II)}}$ зависят как от природы Cl' иона, так и от H' иона. Коэффициенты же типа $f_{\text{Cl(Cl)}}$ или $f_{\text{H(II)}}$ не зависят вовсе от природы ионов. Отсюда по Брёнстеду

$$(708) \quad f_{\text{H(II)}} = f_{\text{Cl(Cl)}}$$

Приложим теперь теорию Брёнстеда к коэффициенту активности какого-либо электролита, например, AgCl , который присутствует в незначительном количестве в растворах других электролитов, например, в 0,1 молярных растворах NaCl и KCl .

В случае раствора KCl мы будем иметь равенство

$$(709) \quad f_{\text{AgCl(KCl)}}^2 = f_{\text{Ag(KCl)}} f_{\text{Cl(KCl)}} = f_{\text{Ag(K)}} f_{\text{Ag(Cl)}} f_{\text{Cl(Cl)}} f_{\text{Cl(K)}} f_{\text{(K)}}^2 f_{\text{(Cl)}}^2$$

Действительно, вследствие незначительной концентрации серебряных ионов сравнительно с ионами калия, на серебряные ионы действуют практически лишь калиевые ионы, поскольку речь идет о влиянии положительных ионов. Поэтому, мы пишем $f_{\text{Ag(K)}}$ вместо $f_{\text{Ag(K+Ag)}}$. Точно также в (709) введены коэффициенты $f_{\text{Cl(K)}}$ и $f_{\text{(K)}}$.

Аналогичным образом получаем для раствора NaCl

$$(709') \quad f_{\text{AgCl(NaCl)}}^2 = f_{\text{Ag(NaCl)}} f_{\text{Cl(NaCl)}} = f_{\text{Ag(Na)}} f_{\text{Ag(Cl)}} f_{\text{Cl(Cl)}} f_{\text{Cl(Na)}} f_{\text{(Na)}}^2 f_{\text{(Cl)}}^2$$

Согласно принципу Брёнстеда мы имеем:

$$(710) \quad f_{\text{Ag(K)}} = f_{\text{Ag(Na)}} = f_{\text{Cl(Cl)}}$$

Логарифмируя уравнение (709) и (709') и вычитая второе из первого, получаем выражения

$$2 [\log f_{\text{AgCl(KCl)}} - \log f_{\text{AgCl(NaCl)}}] = \log f_{\text{Cl(K)}} - \log f_{\text{Cl(Na)}} + \\ + 2 [\log f_{\text{(K)}} - \log f_{\text{(Na)}}]$$

правая часть которого совершенно не зависит от природы серебряного иона. Таким образом мы получаем для любого хлорида, хотя бы, например, для комплексной аммиачной соли хлористого кобальта с совершенно иной природой, чем HCl , одно и то же отношение коэффициентов активностей

$$(711) \quad \frac{f_{\text{AgCl(KCl)}}}{f_{\text{AgCl(NaCl)}}} = \frac{f_{\text{HCl(KCl)}}}{f_{\text{HCl(NaCl)}}} = \frac{f_{\text{HCl(KCl)}}}{f_{\text{HCl(NaCl)}}} \text{ и т. д.}$$

Это соотношение, как мы видели, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. К такому же результату мы пришли выше с помощью гипотезы линейного изменения логарифма коэффициента активности.¹

¹ См. стр. 382. Все результаты, полученные с помощью гипотезы линейного изменения логарифма активности в смесях электролитов с общим ионом, могут быть выведены также из теории специфического взаимодействия. В этих смесях логарифмы коэффициентов активностей и осмотические коэффициенты меняются линейно согласно (701) и стр. 382. В гетероионных смесях логарифм коэффициента активности меняется по-прежнему линейно, но осмотический коэффициент g меняется параболически. Эти зависимости не трудно вывести из теории Брёнстеда. Легко также показать, что теория Гюккеля не в состоянии охватить последние соотношения, наблюдаемые в гетероионных смесях (см. Гюнтельберг, цит. соч.).

Приложим теперь теорию Брэнстеда к другому случаю и получим опять уравнение (702), выведенное нами выше с помощью гипотезы линейного изменения логарифма коэффициента активности. С этой целью мы обратимся к выведенному выше выражению (696'). Приложим к последнему принцип Брэнстеда

$$d \ln f_{Na} = d \ln f_K = d \ln f_X,$$

где X обозначает произвольный одновалентный катион. При этом (696') преобразуется в

$$d \ln f_X + d \ln f_{Cl} = 2 dg$$

Отсюда следует

$$\ln \frac{f_{XCl}(NaCl)}{f_{XCl}(KCl)} = g_{NaCl} - g_{KCl}$$

в согласии с (702).

Если мы обратимся теперь к коэффициентам активностей $AgCl$ в 0,1 молярных растворах KNO_3 и $NaNO_3$, то мы получим в этом случае нитратов совершенно такое же отношение коэффициентов активностей

$$\frac{f_{AgCl}(KNO_3)}{f_{AgCl}(NaNO_3)}$$

как и в случае хлоридов. Это соотношение, таким образом, является зависящим не от хлорионов труднорастворимой соли, а от природы нитратов ионов обоих растворов, как это показал Брэнстед на многих примерах. Из принципа Брэнстеда можно также вывести упомянутый на стр. 384 случай получения различных значений для отношения коэффициентов активностей в двух растворах, один из которых содержит хлорид, а другой нитрат. Целесообразно еще раз сформулировать принцип Брэнстеда следующим образом. Пусть A_1B и A_2B будут обозначать два раствора электролитов с общим анионом B при одной и той же эквивалентной концентрации. Обозначим далее через X^+ произвольный катион и через Y^- произвольный анион. Пусть X^+ и Y^- в незначительном количестве внесены в растворы A_1B и A_2B . Тогда отношение коэффициентов активностей иона X^+ в растворах A_1B и A_2B будет зависеть лишь от природы катионов A_1 и A_2 , между тем как отношение коэффициентов активностей аниона Y^- в двух одинаково концентрированных растворах A_1B и A_2B будет еще зависеть от природы аниона Y^- . Мы будем иметь таким образом

$$(712) \quad \begin{cases} \frac{f_X(A_1B)}{f_X(A_2B)} = \text{функция } A_1 \text{ и } A_2 \\ \frac{f_Y(A_1B)}{f_Y(A_2B)} = \text{функция } Y, A_1 \text{ и } A_2 \end{cases}$$

Подобным же образом выводятся соотношения для случая двух растворов электролитов с общим катионом:

$$(713) \quad \begin{cases} \frac{f_X(AB_1)}{f_X(AB_2)} = \text{функция } B_1, B_2, X \\ \frac{f_Y(AB_1)}{f_Y(AB_2)} = \text{функция } B_1, B_2 \end{cases}$$

Из этих законов непосредственно следует выражение (711), если припомнить определение коэффициентов активностей (290).

Ламер и Кук¹ так же, как и Ламер и Гольдманн² проверяли принцип Брэнстеда путем измерения растворимостей трудно растворимых (3—1) и (3—3) электровалентных солей в 0,1 н. растворах (1—1), (1,—2), (2—1), (2—2), (3—1)-электровалентных солей. При этом было показано, что принцип Брэнстеда может быть распространен также на более высоко электровалентные добавляемые соли при условии постоянства отношения ионных сил этих солей, при перемене общего иона и при условии неизменности эквивалентных концентраций их. Принцип Брэнстеда сохраняет свое значение и в тех случаях, в которых предельный закон Дебая отказывается служить.³ Согласно новейшим исследованиям Фридмана и Ламера⁴ принцип Брэнстеда перестает повидимому удовлетворительно соблюдаться в случае участия склонного в сильной степени к комплексообразованию электролита в роде CdCl_2 .

Глава двенадцатая

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕОРИИ ДЕБАЯ

§ 60. Теория Фаулера⁵

Фаулер с помощью строгих законов статистической механики определил условия, при которых сделанный Деблем и Гюккелем вывод является строго обоснованным. Для ознакомления с существующими в электролитических растворах соотношениями представим себе раствор, состоящий из N_α — частиц рода α , N_β частиц β и т. д., распределенных в объеме V . Пусть координатами N_α частичек будут $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)r$, где r отвечает числам $1 \dots N_\alpha$. Обозначим полную потенциальную энергию системы через U . Она будет функцией конфигураций всех частиц в фазовом пространстве. Эта энергия будет независима от импульсов всех частиц; мы мо-

¹ V. K. La Mer a. R. Gr. Cook, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2622 (1929).

² V. K. La Mer a. F. H. Goldman, там же **51**, 2632 (1929).

³ См. стр. 163 след.

⁴ H. B. Friedman a. V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 103 (1931).

⁵ R. H. Fowler, Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**, 881 (1925); Trans. Farad. Soc. **23**, 434 (1927). Подробнее см. также в монографии R. H. Fowler'a, Statistical Mechanics, Cambridge 1929. Перевод на немецкий яз. O. Halpern u. H. Smereker, Leipzig 1931.

жем не обращать внимания на кинетическую часть энергии системы. Для многих проблем статистической механики является существенным в этом случае фазовый интеграл или функция распределения потенциальной энергии, которая определяет распределение совокупности частиц в фазовом пространстве. Согласно основным положениям статистической механики такой фазовый интеграл определяется выражением

$$(714) \quad B(T) = \int_{(V)} \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \prod_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} (dx_{\alpha} dy_{\alpha} dz_{\alpha}) \dots \prod_{\beta=1}^{N_{\beta}} (dx_{\beta} dy_{\beta} dz_{\beta}) \dots$$

При этом интегрирование распространяется по всему пространству конфигураций. В рассматриваемом случае каждая отдельная частица может быть распределена по всему объему V . Обозначая далее сокращенно

$$(715) \quad \prod_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} (dx_{\alpha} dy_{\alpha} dz_{\alpha}) \dots \prod_{\beta=1}^{N_{\beta}} (dx_{\beta} dy_{\beta} dz_{\beta}) \dots = \prod_{\kappa} (d\omega_{\kappa})^{N_{\kappa}}$$

мы сможем переписать (714) в следующем упрощенном виде

$$(716) \quad B(T) = \int_{(V)} \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \prod_{\kappa} (d\omega_{\kappa})^{N_{\kappa}}$$

Далее, мы знаем из статистики, что свободная энергия ¹ раствора F связана с фазовым интегралом следующим соотношением

$$(717) \quad F = -kT \ln B(T)$$

Весьма простым примером может служить идеально разбавленный раствор. В этом случае потенциальная энергия равна нулю и

$$\int dx_1 dy_1 dz_1 = V$$

Таким образом, свободная энергия идеально разбавленного раствора выразится через

$$F = -kT \ln V^{N_1 + N_2 + \dots} = -(N_1 + N_2 + \dots) kT \ln V$$

и осмотическое давление согласно (15) будет равно

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{(N_1 + N_2 + \dots) kT}{V}$$

Если потенциальная энергия не равна нулю, то вычисление (716) становится затруднительным. Нам нет необходимости приводить здесь различные значения интегралов состояния для многочисленных проблем статистики. Так, например, с помощью этого интеграла можно вычислить уравнения

¹ Весьма простой вывод (717) см. в монографии П. Дебая. Полярные молекулы, цит. соч., стр. 7.

состояния газов; для этого требуется только знать силы, действующие между молекулами. Так как эти силы чрезвычайно быстро падают с расстоянием, то имеется возможность разложить интеграл (716) в ряд, относительно быстро сходящийся. Значительно затруднительнее обстоит дело с электролитическими растворами. Здесь силы, исходящие от ионов, распространяются значительно дальше в пространство. В области разбавленных растворов между ионами действуют силы, подчиняющиеся закону Кулона. Тут уже невозможно разложение интеграла (716) в ряд и для интегрирования (716) требуется особый метод, разработанный Крамерсом. Этот метод приводит в случае достаточно разбавленных растворов как раз к дифференциальному уравнению Дебая.¹ Здесь нас будут интересовать условия, при которых дифференциальное уравнение Дебая имеет законную силу со статистической точки зрения. Вероятность того, что какая-либо выбранная система (α) будет находиться в элементе объема δV определяется отношением

$$(718) \quad \frac{\delta B(T)}{B(T)}$$

где

$$(719) \quad \delta B(T) = \int_{\delta V} d\omega_{\alpha} \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi'_{\alpha}(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}$$

Здесь опущено интегрирование одного $d\omega_{\alpha}$ по объему V . На это указывает штрих у значка произведения Π_{α} . Если действующие на большом расстоянии силы или внешние поля отсутствуют, то U зависит только от относительных координат всех частиц, за исключением принадлежащих частице α . В этом случае часть выражения

$$(720) \quad \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi'_{\alpha}(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}} = C$$

становится константой, независимой от координат выбранной нами частицы α . Мы имеем тогда

$$\delta B(T) = C \delta V$$

и, следовательно,

$$B(T) = CV$$

Вместе с тем частота пребывания частицы α в элементе объема δV становится равной

$$(721) \quad \frac{\delta B}{B} = \frac{\delta V}{V}$$

Так как мы имеем всего N_{α} таких систем, то среднее число их $\bar{a}_{\alpha}$ в объеме δV будет равно

$$(722) \quad \bar{a}_{\alpha} = N_{\alpha} \frac{\delta V}{V}$$

¹ См. стр. 397 и след.

Иначе дело обстоит, если в рассматриваемой системе участвуют кулоновские силы с большим радиусом действия. Здесь уравнение (720) уже не может быть приложено ко всей системе и сохраняет свое значение еще только в пределах элементарного объема, в котором мы можем пренебречь изменением поля кулоновских сил. В этом случае мы должны ввести функцию w , определяемую уравнением

$$(723) \quad C e^{-\frac{w}{kT}} = \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \mathbf{H}'_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}$$

Здесь C является константой, которую подбирают таким образом, чтобы w могла принимать любые значения в какой-либо определенной точке.¹ Дифференцируя теперь (723) по x , мы получим

$$(724) \quad C e^{-\frac{w}{kT}} \frac{\partial w}{\partial x} = \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \frac{\partial U}{\partial x} \mathbf{H}'_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}$$

или

$$(725) \quad \frac{\partial w}{\partial x} \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \mathbf{H}'_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}} = \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \frac{\partial U}{\partial x} \mathbf{H}'_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}$$

Аналогичные уравнения получаем в результате дифференцирования (723) по y и по z . При этом $-\frac{\partial U}{\partial x}$ является компонентом силы, действующей на частицу α в элементе объема δV параллельно оси x .

Мы можем путем введения среднего значения $\frac{\partial U}{\partial x}$ переписать уравнение (725) в виде²

$$(726) \quad \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\overline{\partial U}}{\partial x}$$

¹ В этом случае средняя концентрация $\bar{n}_{\alpha}$ частиц α в элементе объема δV_i выразится через среднюю концентрацию $\bar{n}_{\alpha}$ частиц α в элементе объема δV согласно соотношению:

$$\bar{n}_i = \bar{n}_{\alpha} e^{-\frac{(w_i - w_0)}{kT}}$$

² w должно, таким образом, удовлетворять условию, согласно которому частная производная этой величины для заданной частицы α должна быть равна среднему значению частной производной от U . w является средней потенциальной энергией, между тем как U обозначает общую потенциальную энергию. Если разложить U соответственно (739) и при этом U_i будет удовлетворять уравнению $\Pi u_{\alpha} + s_{\alpha} \Delta U_i = \mu$, где μ является усредненной концентрацией системы в δV , то повторное дифференцирование (726) приводит к аналогичному (746) уравнению

$$\Delta w - \mu \bar{n}_{\alpha} = \frac{1}{kT} \sum \left[\left(\frac{\partial U_i}{\partial x} \right)^2 - \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \right]$$

В правой части этого уравнения стоит среднее квадратичное колебание результирующей силы, действующей на систему в δV , деленное на $-kT$. $\bar{n}_{\alpha}$ обозначает

Мы можем также подсчитать среднее значение $\bar{a}_{\alpha\beta}$ одновременного пребывания пар (α, β) в заданных объемах δV_α и δV_β . Вычисление приводит при этом к выражению

$$(727) \quad \bar{a}_{\alpha\beta} = \frac{N_\alpha N_\beta}{B(T)} \int_{\delta V_\alpha} \int_{\delta V_\beta} d\omega_\alpha d\omega_\beta \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_\alpha (d\omega_\alpha)^{N_\alpha}$$

При отсутствии внешних полей и кулоновских сил интеграл (727) зависит только от относительных координат δV_α и δV_β . Если δV_α и δV_β имеют молекулярные размеры, то (727) преобразуется в

$$(728) \quad \bar{a}_{\alpha\beta} = \frac{N_\alpha N_\beta \delta V_\alpha \delta V_\beta}{B(T)} C e^{-\frac{U_{\alpha\beta}}{kT}}$$

$U_{\alpha\beta}$ обозначает здесь среднюю потенциальную энергию β в поле частицы α . Эта величина будет зависеть от среднего положения других молекул и будет в то же время функцией температуры T . Приближенно мы будем иметь

$$(729) \quad B(T) = \int_{(V)} \int_{(V)} C e^{-\frac{U_{\alpha\beta}}{kT}} d\omega_\alpha d\omega_\beta = CV^2$$

Это значит, что ¹

$$(730) \quad \bar{a}_{\alpha\beta} = N_\alpha N_\beta e^{-\frac{U_{\alpha\beta}}{kT}} \frac{\delta V_\alpha \delta V_\beta}{V^2}$$

Таким образом среднее число частиц β , находящихся в заданном объеме δV_β относительно какой-либо частицы α , будет приближенно равно

$$N_\beta e^{-\frac{U_{\alpha\beta}}{kT}} \frac{\delta V_\beta}{V}$$

Дифференцируя далее уравнения (727) и (728) по x_β мы получим

$$(731) \quad C e^{-\frac{U_{\alpha\beta}}{kT}} \frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \int \dots \int_{(V)} \frac{\partial U}{\partial x_\beta} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_\alpha (d\omega_\alpha)^{N_\alpha}$$

среднее значение величины ∇ у всех таких конфигураций, у которых частица α находится в точке покоя. ∇ является наоборот, средним значением конфигураций для всех положений как частицы α , так и всех остальных частиц. В общем случае $\nabla_\alpha \neq \nabla$. Тем не менее в теории Дебая при достаточном разбавлении раствора $\nabla = \nabla_\alpha$ (подробнее см. в названной работе Фаулера).

¹ Величина $\bar{a}_{\alpha\beta}$ является не чем иным, как прежде нами уже вычисленным выражением $\frac{t_{IP}^{00}}{\tau}$ (380).

или

$$(731') \quad -\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}} = \int \dots \int_{(V)} \frac{\partial U}{\partial x_\beta} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}''(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}$$

Два аналогичных уравнения мы получаем при дифференцировании по y_β и z_β . Так как U является полной потенциальной энергией раствора ионов, то $-\frac{\partial U}{\partial x_\beta}$ выражает компоненты действующей на частицу β силы в направлении x . Вводя обозначение для среднего значения $\frac{\partial U}{\partial x_\beta}$, мы находим для

частной производной $U_{\alpha\beta}$ по x_β

$$(732) \quad -\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \frac{\partial \bar{U}}{\partial x_\beta}$$

Если мы теперь (731) еще раз продифференцируем по x_β и оба аналогичных уравнения сложим, то мы получим

$$(733) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \Delta_\beta U_{\alpha\beta} - \frac{1}{kT} \sum \left(\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \right)^2 \right\} \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}''(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}} = \\ & = \int \dots \int_{(V)} \left\{ \Delta_\beta U - \frac{1}{kT} \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_\beta} \right)^2 \right\} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}''(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}} \end{aligned} \right.$$

Мы теперь допустим, что U может быть выведено, исходя исключительно из электростатических сил. Это допущение необходимо для приложения к теории растворов сильных электролитов. При таком допущении U будет удовлетворять уравнению Пуассона

$$(734) \quad \Delta_\beta U = -\frac{4\pi\Pi z_\beta e}{D}$$

Π обозначает здесь пространственную плотность зарядов и $z_\beta e$ является здесь зарядом β -иона. Деля (733) на

$$\int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}''(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}$$

то получим

$$(735) \quad \frac{\Delta_\beta U_{\alpha\beta} - \frac{1}{kT} \sum \left(\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \right)^2}{\int \dots \int_{(V)} \left\{ \Delta_\beta U - \frac{1}{kT} \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_\beta} \right)^2 \right\} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}''(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}} = \frac{\int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}''(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}}{\int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \Pi_{\alpha}''(d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}}$$

или

$$(736) \quad \Delta_\beta U_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{D} z_\beta e \frac{\int \dots \int \Pi e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}}{\int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}} = \frac{1}{kT} \left[\sum \left(\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \right)^2 - \left(\frac{\partial U}{\partial x_\beta} \right)^2 \right]$$

Введем еще среднее значение плотности зарядов¹ для всех конфигураций:

$$(737) \quad \bar{\Pi}_{\alpha} = \frac{\int \dots \int \Pi e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}}{\int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}}$$

при чем α предполагается закрепленной в определенной точке. Мы получим основное уравнение Фаулера,

$$(738) \quad \Delta_\beta U_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{D} \bar{\Pi}_{\alpha} z_\beta e = \frac{1}{kT} \left[\sum \left(\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \right)^2 - \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_\beta} \right)^2 \right]$$

Это уравнение (738) мы приложим теперь к раствору сильного электролита. При исследовании раствора мы должны прежде всего вспомнить, что электрические силы обуславливают лишь небольшую часть энергии U , и иметь в виду, что в нашу задачу не входит рассмотрение и вычисление выражения $B(T)$ с полным учетом межмолекулярных сил. Конечно, в точной теории концентрированных растворов их необходимо также принять во внимание. Между тем, у разбавленных растворов нас интересует только поправочный член B , определяющий равновесное распределение электролита в растворе, обусловленное электростатическими силами. Разложим энергию на

$$(739) \quad U = U_k + U_i$$

¹ Строго говоря, мы должны были бы пользоваться $\bar{\Pi}_{\alpha\beta}$ вместо $\bar{\Pi}_{\alpha}$, если под $\bar{\Pi}_{\alpha}(x)$ понимать:

$$\bar{\Pi}_{\alpha}(x) = \frac{\int \dots \int \Pi(x) e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}}{\int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \Pi''_{\alpha} (d\omega_{\alpha})^{N_{\alpha}}}$$

Однако, различие это является несущественным в области разбавленных растворов.

Значки k и l указывают на то, что слагаемые энергии обуславливаются силами, действующими на коротком и, соответственно, далеком расстоянии. Таким образом из (739) следует

$$(740) \quad \frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \frac{\partial U_k}{\partial x_\beta} + \frac{\partial U_l}{\partial x_\beta}$$

При достаточно больших расстояниях между α и β , чтобы силы с малым радиусом действия потеряли свое значение сравнительно с силами, действующими на большие расстояния, мы можем ожидать, что

$$(741) \quad \int \dots \int_{(V)} \frac{\partial U_k}{\partial x_\beta} e^{-\frac{U}{kT}} \mathbf{H}_*'' (d\omega_*)^{N_*} = 0$$

т. е.

$$(742) \quad \frac{\partial U_k}{\partial x_\beta} = 0$$

Если представить себе молекулы воды в виде диполя с моментом μ (что является, конечно, весьма грубым приближением), то получим

$$\frac{\partial U_k}{\partial x_\mu} = \frac{2\mu\kappa}{r^3}$$

Порядок величины действующей со стороны иона электростатической силы равен

$$\frac{e^2}{Dr^2}$$

Так что отношение обеих сил равно

$$\frac{er}{2\mu}; \text{ т. е. } 4,8 \times 10^8 r$$

Так как r всегда больше, чем $4,8 \cdot 10^{-8}$ см, то мы можем, вероятно, пренебречь этим отношением.

Эти заключения являются, понятно, лишь весьма грубым приближением. Мы примем, что (742) выполняется. Тогда мы найдем с достаточной степенью точности

$$(743) \quad \frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \int \dots \int_{(V)} e^{-\frac{U}{kT}} \mathbf{H}_*'' (d\omega_*)^{N_*} = \int \dots \int_{(V)} \frac{\partial U_l}{\partial x_\beta} e^{-\frac{U}{kT}} (d\omega_*)^{N_*}$$

Уравнение (743) выполняется лишь при условии достаточного взаимного удаления α и β на расстояние выше известного предельного значения. Если α и β подойдут слишком близко, то рассмотренные нами отношения становятся значительно сложнее. Однако, такой случай мы будем наблюдать лишь в концентрированных растворах.

Наше уравнение (743) преобразовывается при этом в следующее выражение

$$(744) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \Delta_{\beta} U_{a\beta} - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial U_{a\beta}}{\partial x_{\beta}} \right)^2 \right\} \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \mathbf{H}'' (d\omega_{\kappa})^{N_{\kappa}} = \\ & = \int \dots \int \left\{ \Delta_{\beta} U_l - \frac{1}{kT} \sum \frac{\partial U_l}{\partial x_{\beta}} \left(\frac{\partial U_{\kappa}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial U_l}{\partial x_{\beta}} \right) \right\} e^{-\frac{U}{kT}} \mathbf{H}' (d\omega_{\kappa})^{N_{\kappa}} \end{aligned} \right.$$

Так как в разбавленных растворах отношение между силами с большим и малым радиусами действия сравнительно велико, то можно ожидать, что следующим разумным допущением будет

$$(745) \quad \frac{\partial \bar{U}_l}{\partial x_{\beta}} - \frac{\partial U_{\kappa}}{\partial x_{\beta}} = 0$$

или привлекая (734), получим¹

$$(746) \quad \Delta U_{a\beta} + \frac{4\pi\bar{P}z_{\beta}e}{D_0} = \frac{1}{kT} \left[\sum \left(\frac{\partial U_{a\beta}}{\partial x_{\beta}} \right)^2 - \sum \left(\frac{\partial U_l}{\partial x_{\beta}} \right)^2 \right]$$

При этом предполагается, что среда в среднем имеет диэлектрическую постоянную, которая равна макроскопической диэлектрической постоянной D_0 чистого растворителя. Мы должны теперь выяснить, можно ли пренебречь колебательным термом в (746) и, если можно, то при каких условиях. В этом случае уравнение (746) преобразовывается в

$$(747) \quad \Delta U_{a\beta} + \frac{4\pi\bar{P}z_{\beta}e}{D_0} = 0$$

т. е. в дифференциальное уравнение Дебая-Гюккеля (219). Согласно (215) $\bar{P}$ выражается через

$$(748) \quad \bar{P} = e \sum_{\gamma} \frac{z_{\gamma} N_{\gamma}}{V} e^{-\frac{U_{a\gamma}}{kT}}$$

Отсюда мы находим для $U_{a\beta}$ уравнение

$$(749) \quad \Delta_{\beta} U_{a\beta} = -\frac{4\pi ez_{\beta}}{D_0} \sum_{\gamma} \frac{z_{\gamma} N_{\gamma}}{V} e^{-\frac{U_{a\gamma}}{kT}}$$

Вспользуемся теперь электростатическим потенциалом Ψ_a около иона a . Тогда

$$(750) \quad U_{a\beta} = cz_{\beta} \Psi_a$$

¹ Это уравнение может быть непосредственно выведено из выражения в примечании 1 на стр. 393. Мы пользуемся далее D_0 вместо D . Ср. стр. 306 прим. 5.

Согласно (206) потенциал Ψ_a должен удовлетворять уравнению

$$(751) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi_a}{\partial r} \right) = - \frac{4 \pi \epsilon}{D_0} \sum \frac{z_\gamma N_\gamma}{V} e^{-\frac{z_\gamma \epsilon \Psi_a}{kT}}$$

и при достаточном разбавлении раствора равен

$$(752) \quad \Psi_a = \frac{z_a \epsilon}{D_0} \frac{1}{r} e^{-\kappa r}$$

где

$$(753) \quad \kappa^2 = \frac{4 \pi \epsilon^2}{D_0 kT} \sum \frac{z_\gamma^2 N_\gamma}{V}$$

Этот средний потенциал в центре α -иона имеет значение

$$-\kappa \frac{z_a \epsilon}{D_0}$$

Выясним теперь, имеем ли мы возможность пренебрегать в (746) колебательным термом.

Согласно (750) и (752)

$$(754) \quad U_{a\beta} = \frac{z_a z_\beta}{D_0} \frac{\epsilon^2}{r} e^{-\kappa r}$$

$\frac{z_a z_\beta \epsilon^2}{D_0 r}$ не колеблется, ибо оно отвечает полю самого иона α . Отсюда колеблющаяся разность равна

$$U'_{a\beta} = \frac{z_a z_\beta}{D_0} \frac{\epsilon^2}{r} \left(e^{-\kappa r} - 1 \right)$$

Нам остается исследовать относительные порядки величины

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial U'_{a\beta}}{\partial r} \right)^2$$

и $AU'_{a\beta}$. Для порядка величины этого отношения мы находим выражение

$$\frac{z_a z_\beta \epsilon^2}{2 D_0 kT} \left[\frac{1 - (1 + \kappa r) e^{-\kappa r}}{\kappa r} \right]$$

т. е. мы можем пренебречь колебательным термом при условии

$$(755) \quad \frac{z_a z_\beta \epsilon^2 \kappa}{2 D_0 kT} \ll 1$$

Так как κ с уменьшением концентрации падает согласно (228), то у достаточно разбавленных растворов это условие (755) безусловно выполняется.

Очень интересно, что Дебай, не прибегая к помощи строгой статистики, положил во главу угла своей теории то же самое условие (755).¹

С совершенно иной точки зрения рассматривалась статистика электролитических растворов Крамерсом. Мы обратимся сейчас к краткому ознакомлению с исследованиями Крамерса.

§ 61. Теория Крамерса

Крамерс² исходит из суммы (716), определяющей состояние и делает попытку строгого интегрирования этого уравнения. Обычный метод разложения $e^{-\frac{U}{kT}}$ в ряд $1 - \frac{U}{kT} + \dots$ не приводит к такому ряду, в котором можно было бы ограничиться первым членом. В том случае, когда радиусы ионов очень малы, термы этих рядов становятся очень большими, хотя простое исследование показывает, что статистическая сумма (716) при достаточно малых концентрациях сходится, при чем получаемая в результате функция не зависит от радиусов.³ Если радиусы ионов в точности равны нулю, то интеграл (716) расходится. Крамерс разрешает эту трудность следующими двумя путями:

1) Мы можем, во-первых, принять, что радиусы ионов конечны. Формально разрешаются все конфигурации N -ионов, если мы прибавим к выражению энергии

$$(756) \quad U = \frac{1}{D_0} \sum \sum \frac{e_k e_l}{r_{kl}}$$

некоторую функцию, которая становится бесконечной при сближении двух ионов с зарядами e_k и e_l на расстояние меньшее, чем $a_k + a_l$.

2) Во-вторых, Крамерс пользуется менее физическим приемом, видоизменяя выражение для энергии (756) таким образом, чтобы выражающие средние значения интегралы для всех конфигураций не расходились и в то же время энергия (756) оставалась бы однородной функцией степени — 1.

Мы не будем здесь излагать сложных вычислений Крамерса, а перейдем непосредственно к полученным им результатам. Крамерсом было показано, что состояние статистического распределения существует независимо от радиуса ионов, является устойчивым и реализуется не выше известной максимальной концентрации. Последняя в случае 1—1-электролитного электролита равна 0,03 моль/литр. Крамерс находит вместо выражения Дебая (247) для изменения свободной энергии раствора благодаря межмолекулярным взаимодействиям (247)

$$- \sum \frac{N_i z_i^2 e^2}{3 D_0} \kappa$$

¹ См. стр. 131. В дополнение к исследованию Фоулера было бы чрезвычайно важно, например, для теории диффузионных потенциалов провести точное изучение колебаний.

² См. соч. цитир. на стр. 314 примеч. 5 этой монографии.

³ См. N. Bjerrum, Copenhagen. Acad. Mat. fys. Medd. 7, 9.

следующее выражение для z — z -электровалентного электролита

$$(757) \quad \frac{1}{2} NkT \log \operatorname{nat} \omega(x)$$

В это выражение входят находившиеся в тесной связи с характеристической длиной $\frac{1}{\kappa}$ величины

$$(758) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \left(\frac{\kappa^2}{4\pi} \right)^3 n; \\ \omega = e^t (1 + 3t)^{-1}; \quad \frac{4\pi}{9} x = t^2 (1 + 3t)^{-3} \end{array} \right.$$

Для осмотического коэффициента g получаются

$$(759) \quad g = 1 - \frac{t}{2}$$

и для коэффициента активности иона рода i следует

$$(760) \quad f_i = \frac{1}{\sqrt{1 + 3t}}$$

В предельном случае разбавленных растворов, как мы сейчас покажем, все эти выражения преобразовываются в предельные законы Дебая. Эти формулы имеют значение только ниже некоторой максимальной концентрации, которая у 1—1-электровалентных электролитов примерно равна 0,03 моль/литр и у 2—2 электровалентных электролитов отвечает 0,0075 моль/литр. Только ниже этих концентраций в случае очень малых радиусов ионов мы можем говорить об атмосфере свободных ионов.

Мы рассмотрим теперь с помощью рис. 104 ход осмотического коэффициента g у 1—1-электровалентных электролитов сначала согласно предельному закону Дебая (262) и затем по строгой формуле Крамерса (759). Если вспомнить экспериментальный ход зависимости осмотического коэффициента от $\sqrt{\gamma}$, то легко увидеть, что строгий закон Крамерса вовсе не соответствует индивидуальному поведению осмотических коэффициентов.¹ Этот результат теории Крамерса имеет интересную формальную аналогию с результатом, получаемым у модели ферромагнетизма Гейзенберга.² Критическая точка, при которой $a^3 n = \frac{27}{\pi}$, имеет большую аналогию с точкой Кюри у гейзенберговской модели. Выше точки Кюри имеется сравнительно простая формула для зависимости магнитного момента от магнитного напряжения, и константа Кюри находится в сравнительно простой зависимости от обменного интеграла (Austauschintegral). Ниже точки Кюри все соотношения становятся очень сложными. Здесь статистическая сумма почти не поддается вовсе вычислению и имеется самопроизвольное намагничивание. Точно также ведут себя электролитические растворы. Здесь при-

¹ См. стр. 145 и след.

² W. Heisenberg, Z. f. Physik, 49, 619 (1928).

ближенный метод Крамерса не в состоянии вычислить интеграл состояния выше критической концентрации. Это происходит потому, во-первых, что произвольное пространственное распределение ионов означает добавочное усложнение сравнительно с моделью магнитного кристалла и, во-вторых, потому, что интеграл состояния не даст никакого разумного решения до тех пор, пока мы не вводим конечных значений для радиусов, что, в свою очередь, означало бы огромное математическое усложнение. Можно думать, что при таком пересчете с конечными значениями радиусов результаты Крамерса значительно видоизменяются при концентрациях, лежащих лишь немного ниже критической. При концентрациях порядка $\frac{1}{2} \gamma_{\text{крит.}}$ и ниже

они остаются, однако, верными, несмотря на то, что в них вносится небольшая пропорциональная концентрация и поправка, зависящая от радиусов ионов, которая, конечно, является той же самой, что и вычисленная Дебаем. Вычисление выше критической концентрации следует, во всяком случае, вести в направлении псевдоассоциации ионов. Быть может, разумную теорию можно получить путем увязки представления Бьеррума с теорией Крамерса. В этой связи будущему исследованию открывается ряд привлекательных, хотя и математически трудных проблем.

Статистический метод Крамерса безусловно является более точным, чем метод Гронвалля, Ламера и Зандведа, хотя последний и имеет больше приложений с эмпирической точки зрения. К сожалению теория Крамерса до сих пор не распространена на случай конечных значений радиусов. Ожидаемые в этом случае приближения должны дать указания, в каких пределах являются верными приближенные решения Гронвалля, Ламера и Зандведа. При знании правильного закона для сил, действующих между ионами, и путем привлечения законов статистической механики принципиально было бы возможно построить теорию концентрированных растворов. Вместе с этим автоматически отпали бы также упомянутые выше затруднения, связанные со сходимостью. Создание такой теории должно быть одной из самых интересных задач будущего исследования. В этом случае, вероятно, нашли бы также свое решение такие проблемы, как, например, диффузионные потенциалы.

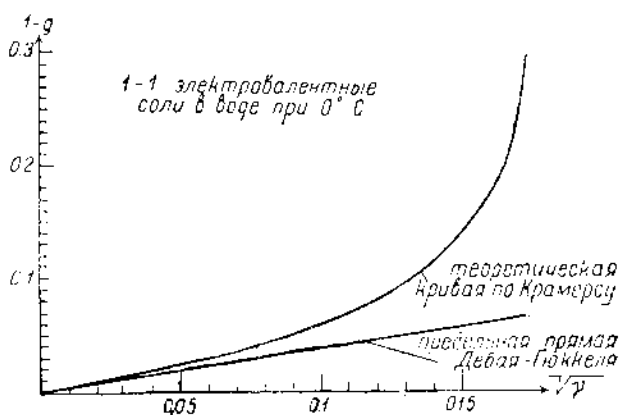


Рис. 104.

А. Г. Самойлович

ТЕОРИЯ ПОДВИЖНОСТЕЙ ИОНОВ В ДИПОЛЬНЫХ ЖИДКОСТЯХ

В 1930 г. М. Борн развил теорию движения ионов в дипольных жидкостях, в которой он, в противоположность тому, что впоследствии было сделано Дебаем и Фалькенгагеном, пренебрег совершенно взаимодействием между ионами, но учел влияние релаксационных эффектов в самой жидкости на движение ионов. В самое последнее время К. Сягте (иссылку см. в статье о диффузии) в связи с исследованиями по теории диффузии восполнил этот недостаток теории Борна, учтя, что при диффузии ион перемещается не самостоятельно, а вместе с окружающей его ионной атмосферой. Эти исследования представляют интерес с двух точек зрения. Во-первых, с чисто теоретической точки зрения является существенным выяснить, какого рода явления могут иметь место при электростатическом взаимодействии ионов с растворителем. Во-вторых, они представляют также большой интерес и с методической точки зрения поскольку здесь конкретная физическая проблема допускает точное математическое исследование.

В виду того, что (по крайней мере насколько это известно автору) на русском языке исследование Борна еще ни разу не излагалось, мы здесь остановимся несколько подробнее на нем.

1. Физическая картина движения ионов в дипольной жидкости

Рассмотрим сперва физические представления, лежащие в основе теории Борна. Ион, находящийся в растворе, взаимодействует с дипольными молекулами растворителя, при чем взаимодействие между непосредственно прилегающими к иону молекулами и более удаленными, качественно отличается друг от друга. Непосредственно прилегающие молекулы прочно связаны с ионом, при чем силы, связывающие их, могут быть как чисто электростатические, так и химические — это явление как известно называется гидратацией и мы примем, что гидратирующие молекулы растворителя образуют неформированную сферическую оболочку вокруг иона, которая при движении последнего вместе с ним перемещается, как целое. Следовательно ионы мы будем трактовать как твердые сферы, под радиусом которых можно понимать средний радиус гидратированного иона. Действие иона на удаленные молекулы сводится, во-первых, к ориентации диполей по направлению поля и, во-вторых, вследствие неоднородности поля ионов, к притяжению молекул к ионам, т. е. к равномерному сжатию растворителя, что является для нас несущественным, так как на движение иона оно никак не влияет (если пренебречь изменением вязкости при сжатии). Мы будем, конечно,

предполагать, что дипольная жидкость имеет простую структуру, т. е. что в ней нет полимерных молекул и т. д., так что свойства жидкости от присутствия ионов не меняются.

Рассмотрим теперь, что происходит при движении иона. Когда ион переместится на некоторый отрезок, диполи должны повернуться, чтобы опять стать по направлению поля. Однако, они не могут вследствие наличия внутреннего трения сделать это мгновенно — имеется конечное время релаксации для установления нужной ориентации молекул. Поэтому появляется тормозящая сила, благодаря которой эффективная подвижность ионов уменьшается. Таким образом, при движении иона в жидкости, кроме обычной стоксовой силы трения имеется дополнительная сила трения, релаксационного характера. Вычисление ее и является нашей задачей.

Предположим теперь, что мы перешли к такой области концентрации, где является справедливым дебаевское приближение для взаимодействия ионов. Тогда можно представить себе, что ион движется вместе со своей атмосферой (в случае отсутствия внешнего электрического поля). Как увидим дальше, этот эффект скажется в том, что подвижность ионов будет зависеть от концентрации (во втором, по сравнению с борновским, приближением), при чем он будет действовать в обратном смысле, т. е. в сторону увеличения подвижности, так как поле ионной атмосферы убывает значительно быстрее поля изолированного иона. Как уже было указано, эту поправку ввел К. Ситте.

2. Схема и метод расчета

Прежде чем перейти к решению задачи составим себе общую схему расчета.

1. Функция распределения. Благодаря тепловому движению диполи будут иметь направление, преимущественно совпадающее с направлением поля в данном месте, но будут иметься также диполи всех возможных направлений. В каждом элементе объема жидкости в данный момент времени будет существовать определенное распределение диполей по направлениям. Это распределение дается для данного элемента объема жидкости функцией распределения $F(\vec{l}, t)$, которая зависит от вектора $\vec{l}$, определяющего направление диполя, и времени t . Функцию распределения необходимо найти в первую очередь, так как она необходима для вычисления средних значений различных физических величин, характеризующих поведение жидкости.

2. Вектор поляризации и момент вращения. Именно, с помощью функции распределения мы можем вычислить среднюю поляризацию единицы объема жидкости, в данном месте, и момент вращения. Обозначим через $\vec{l}$ вектор, имеющий направление диполя, а через m величину дипольного момента. Тогда вектор дипольного момента молекулы изобразится формулой

$$(I) \quad \vec{\mu} = m\vec{l}_1 = m\vec{l}$$

так как $\vec{l}_1$ есть единичный вектор в направлении диполя.

Чтобы найти вектор поляризации $\vec{P}$, нужно $\vec{\mu}$ умножить на $F(\vec{l}_1, t)$, которая дает число диполей в единице объема в данном месте, имеющих направление $\vec{l}_1$, и просуммировать по всем направлениям.

Следовательно,

$$(II) \quad \vec{P} = \oint \vec{\mu} F(\vec{l}_1 t) l^2 d\Omega = m \oint \frac{\vec{l}}{l} F(\vec{l}_1 t) l^2 d\Omega$$

где $d\Omega$ есть элемент телесного угла, а кружок обозначает интегрирование по сфере.

Так как момент вращения, действующий на отдельную молекулу, равен ¹

$$[\vec{\mu} \vec{K}]$$

где $[\]$ — символ векторного произведения, ² а $\vec{K}$ — электрическое поле, то аналогичным образом для момента вращения, действующего на единицу объема жидкости в данном месте, получим

$$(III) \quad \vec{L} = \oint [\vec{\mu} \vec{K}] F(\vec{l}_1 t) l^2 d\Omega$$

3. Сила, действующая на единицу объема жидкости. Сила, которую испытывает диэлектрик в электрическом поле, зависит от градиента последнего (следовательно при однородном поле она равна нулю). Как известно ³

$$(IV) \quad \vec{F} = (\vec{P} \nabla) \vec{K}$$

где $\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}$ — символический вектор, оператор градиента, а $(\vec{P} \nabla) = P_x \frac{\partial}{\partial x} + P_y \frac{\partial}{\partial y} + P_z \frac{\partial}{\partial z}$ — скалярное произведение вектора поляризации на оператор градиента.

4. Гидродинамическая задача. При движении ионов жидкость будет находиться под влиянием переменных сил $\vec{F}$ и момента вращения $\vec{L}$. Для того, чтобы вычислить сопротивление, испытываемое ионом при равномерном прямолинейном движении, необходимо определить распределение скоростей в жидкости. Для этого нужно решить уравнения движения жидкости, которые в нашем случае имеют следующий вид:

$$(Va) \quad \nabla p - \eta \nabla^2 \vec{v} = \vec{F} + \frac{1}{2} \text{rot } \vec{L}$$

¹ Н. Е. Тамм. Теория электричества и магнетизма. ГИИ, 1932, стр. 106, форм. (21,6).

² Мы будем придерживаться обозначений, принятых в книге Я. Н. Шнурей и на "Векторное исчисление". МНЗ 1925. Эта книга является одной из лучших книг по векторному анализу в мировой литературе. В дальнейшем мы всегда будем ссылаться на эту книгу.

³ Тамм, стр. 96, форм. (21,5).

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

$$(Vб) \quad \operatorname{div} \vec{v} = 0$$

где p есть давление, а $\vec{v}$ — скорость жидкости в данном месте. Ур-ние (Vб) выражает условие несжимаемости жидкости. Что же касается ур-ния (Va), то обычно, в учебниках гидродинамики оно приводится без последнего члена, который обусловлен наличием момента вращения. За неимением места мы не можем здесь привести вывода этого уравнения. Его можно найти в статье Борна.¹

Решение этих уравнений должно удовлетворять предельным условиям. Во-первых, мы предположим, что ион стоит на месте, а жидкость движется относительно иона. Тогда, если мы обозначим через U скорость равномерного движения иона, а через $\vec{z}$ единичный вектор, определяющий направление движения, мы должны иметь на бесконечности

$$(VI) \quad \vec{v} = -U\vec{z} \quad \text{при } r = 0$$

Кроме того, как обычно это делают при решении таких гидродинамических задач, предположим, что жидкость прилипает к иону у его поверхности, так что

$$\vec{v} = 0 \quad \text{при } r = a$$

где a есть радиус иона. Уравнение (V) вместе с предельными условиями (VI) однозначно определяют распределение скоростей.

5. Сила трения и подвижность. Когда известно распределение скоростей, мы можем вычислить силу трения, действующую на ион при равномерном движении. Эта сила будет состоять из трех частей: 1) из электростатического притяжения к различным элементам объема, 2) из непосредственной силы трения вследствие прилипания жидкости к иону и наличия внутреннего трения и 3) силы, обусловленной неравномерным гидростатическим давлением. Что касается первой силы, то совершенно очевидно, что элемент объема $d\tau$ притягивает ион на основании (IV) с силой $\vec{F}d\tau$. Следовательно полная сила представится интегралом

$$\int \vec{F}d\tau$$

распространенным по всему объему жидкости, не занятому ионом. Что же касается силы трения, то как известно силу трения на единицу поверхности можно представить формулой

$$2\eta(\vec{n}\nabla)\vec{v}$$

где $\vec{n}$ единичный вектор нормали к поверхности, а η коэффициент вязкости. (Эта формула является обобщением известной элементарной формулы, со-

¹ M. Born, Z. f. Phys. 1, 221 (1920).

гласно которой сила трения между двумя слоями жидкости, движущимися параллельно оси x со скоростью $\vec{v}$, равна $2\eta \frac{\partial \vec{v}}{\partial z}$. Однако, в том случае, когда жидкость обладает еще угловой скоростью $\vec{g}$, отсюда нужно вычесть член $2\eta [\vec{g} \vec{n}]$.¹

Следовательно, полная сила трения изобразится интегралом

$$2\eta \oint \{(\vec{n} \nabla) \vec{v} - [\vec{g} \vec{n}]\} dS$$

распространенным по поверхности иона. Заметим, что угловая скорость в нашем случае будет определяться формулой

$$(VII) \quad \vec{g} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \vec{v} + \frac{1}{4\eta} \vec{L}$$

Кроме этого следует, конечно, учесть гидростатическое давление, которое, будучи неравномерным, дает дополнительную силу $\oint \vec{n} p dS$

Итак, для полной силы торможения будем иметь

$$(VIII) \quad \vec{Q} = \int \vec{F} d\tau + 2\eta \oint \{(\vec{n} \Delta) \vec{v} - [\vec{g} \vec{n}]\} dS + \oint \vec{n} p dS$$

Из соображений симметрии совершенно ясно, что эта сила будет направлена по $\vec{\delta}$. Полагая, согласно определению подвижности

$$\frac{U}{B} = -(\vec{Q} \vec{\delta})$$

где B — подвижность, найдем

$$(IX) \quad B = - \frac{U}{(\vec{Q} \vec{\delta})}$$

3. Функция распределения

Чтобы определить функцию распределения диполей по направлениям, мы представим себе сферу радиуса l , центр которой находится в исследуемом элементе объема. Тогда распределение диполей будет определяться распределением точек на этой сфере, при чем функция $F(\vec{l}, t)$ будет давать плотность точек на сфере в соответствующем телесном угле. В таком случае функция $F(\vec{l}, t)$ будет определяться обычным дифференциальным уравнением

$$(I) \quad \frac{\partial F}{\partial t} = + \frac{kT}{e} \Delta^2 F - \operatorname{div} F \vec{v}$$

в правой части которого первый член определяет поток, обусловленный внешней силой (это есть, собственно, не что иное, как уравнение диффу-

¹ Относящиеся к этому пункту рассуждения можно найти в книге Я. И. Френкеля „Векторное исчисление“, стр. 92.

зии, подробный вывод которого приведен в статье о диффузии). Скорость движения частиц по сфере $\vec{v}$ можно определить из условия, что при стационарном состоянии сумма приложенного к молекуле момента вращения и момента силы трения должна быть равна нулю

$$(2) \quad e [\vec{v} \vec{l}] + \frac{m}{I} [\vec{l} \dot{\vec{K}}] = 0$$

Умножая это выражение векторно на $\vec{l}$ и замечая, что скорость всегда перпендикулярна к $\vec{l}$, так что скалярное произведение

$$(\vec{v} \vec{l}) = 0$$

получим согласно основным теоремам векторной алгебры:

$$(3) \quad \vec{v} = \frac{m}{eI} \left\{ \vec{K} - \vec{l} \frac{(\vec{K} \vec{l})}{I^2} \right\}$$

Если бы внешнее поле было бы равным нулю, мы имели бы равномерное распределение, т. е. $F = l$. Полагая

$$(4) \quad F = C + F_1$$

и подставляя это в (1), получим, считая что $F_1 \ll C$,

$$(5) \quad e \frac{\partial F_1}{\partial t} - kT \nabla^2 F_1 = -eC \operatorname{div} \vec{v}$$

Дивергенцию скорости легко вычислить из (3) ¹

$$(6) \quad \operatorname{div} \vec{v} = \frac{m}{e} \left\{ \frac{(\dot{\vec{K}} \vec{l})}{I^3} - \frac{3(\vec{K} \vec{l})}{I^3} + \frac{(\vec{K} \vec{l})}{I^3} + \frac{3(\vec{K} \vec{l})}{I^3} \right\} = -\frac{2m}{e} \frac{(\vec{K} \vec{l})}{I^3}$$

Окончательно имеем:

$$(7) \quad e \frac{\partial F_1}{\partial t} - kT \nabla^2 F_1 = 2mC \frac{(\dot{\vec{K}} \vec{l})}{I^3}$$

Теперь нам нужно ближе выяснить характер изменения электрического поля во времени, для чего обратимся к рис. 1. Пусть в начальный момент времени ион находится в точке A и мы исследуем распределение в точке $\vec{r}$. Поле направлено всегда по радиусу-вектору. Когда ион переместится в соседнюю точку B , поле изменится по величине и направлению. Однако изменением поля по величине можно пренебречь, так как оно не влияет на угловое распределение диполей, тогда мы получим, что в точке $\vec{r}$ электрическое поле вращается вокруг оси, перпендикулярной к плоскости, содержащей $\vec{l}$ и $\vec{r}$. Направление этой оси определим единичным вектором $\vec{O}$.

¹ Шпильрейн. Сводка формул, формулы (90), (98) и (127).

Разложим теперь электрическое поле на две составляющих: параллельно $\vec{O}$ и перпендикулярно $\vec{O}$. Тогда $\vec{K}_0$ будет постоянной, а $\vec{K}_s$ будет вращаться в плоскости $(\vec{r}, \vec{\delta})$. Соответственно этому разобьем F_1 на два слагаемых,

$$(8) \quad F_1 = F_{10} + F_{1s}$$

из которых первое не зависит от времени. Поэтому уравнение (7) распадается на два независимых уравнения

$$(9a) \quad e \frac{\partial F_{10}}{\partial t} - kT \nabla^2 F_{10} = 2mC \frac{(\vec{K}_0 \vec{l})}{l^3}$$

и

$$(9b) \quad e \frac{\partial F_{1s}}{\partial t} - kT \nabla^2 F_{1s} = 2mC \frac{(\vec{K}_s \vec{l})}{l^3}$$

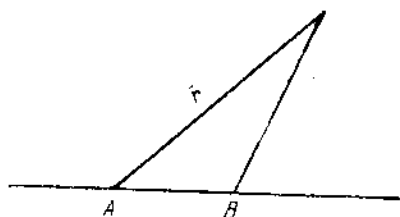


Рис. 1.



Рис. 2.

Вектор $\vec{K}_s$ нам удобнее представить в несколько ином виде. В плоскости $(\vec{r}, \vec{\delta})$ выберем два неподвижных взаимноперпендикулярных вектора $\vec{K}_x$ и $\vec{K}_y$, абсолютная величина которых равна длине вектора $\vec{K}_s$. Тогда можно написать (см. рис. 2), что

$$(10) \quad \vec{K}_s = \vec{K}_x \cos \omega t + \vec{K}_y \sin \omega t$$

где ω угловая скорость вращения вектора.

Легко видеть, что это выражение является вещественной частью выражения

$$(\vec{K}_x + i\vec{K}_y) e^{-i\omega t} = \vec{K}_s^* e^{-i\omega t}$$

где $\vec{K}_s^*$ есть уже постоянный комплексный вектор (бивектор Гиббса). Подразумевая всегда под этим выражением его вещественную часть, мы можем написать

$$(11) \quad \vec{K}_s = \vec{K}_s^* e^{-i\omega t}$$

и уравнение (9b) примет форму

$$(9b) \quad e \frac{\partial F_{1s}}{\partial t} - kT \nabla^2 F_{1s} = 2mC \frac{(\vec{K}_s^* \vec{l})}{l^3} e^{-i\omega t}$$

в которой время входит только в экспоненте.

Решение этих уравнений не представляет затруднений. Так как

$$\nabla^2 f = \operatorname{div} \operatorname{grad} f$$

из вида уравнения (9а) видно, что можно положить

$$F_{10} = A \frac{(\vec{K}_0 \cdot \vec{T})}{l}$$

где A — неопределенная постоянная. Подставляя это выражение в (9а), получим

$$A = \frac{mC}{kT}$$

откуда для F_{10} окончательно имеем

$$(12a) \quad F_{10} = \frac{mC}{kT} \frac{(\vec{K}_0 \cdot \vec{T})}{l}$$

Аналогично полагая

$$F_{1s} = B \frac{(\vec{K}_s \cdot \vec{i})}{l} e^{-i\omega t}$$

из (9в) получим

$$B = \frac{2mC}{2kT - i\omega\eta}$$

Вводя

$$\operatorname{tg} \sigma = \frac{\omega\eta}{2kT}$$

для B окончательно будем иметь

$$B = \frac{mC \cos \sigma}{kT (\cos \sigma - i \sin \sigma)} = \frac{mC}{kT} e^{i\sigma} \cos \sigma$$

Вторая составная часть функции распределения F_{1s} окажется равной

$$(126) \quad F_{1s} = \frac{mC}{kT} \cos \sigma \frac{(\vec{K}_s \cdot \vec{T})}{l} e^{-i(\omega t - \sigma)}$$

Легко видеть, что комплексный вектор $\vec{K}_s^* e^{-i(\omega t - \sigma)}$ изображает вектор, вращающийся с той же угловой скоростью, что и $\vec{K}_s$, но повернутый относительно него на угол σ (см. рис. 2). Обозначая действительную часть этого вектора через $\vec{K}_s'$, можем написать:

$$(12в) \quad F_{1s} = \frac{mC}{kT} \cos \sigma \frac{(\vec{K}_s' \cdot \vec{T})}{l}$$

Таким образом, функция распределения отстает по фазе от поля. Этим и обусловлен дополнительный эффект торможения. Как видно из выражения для $\operatorname{tg} \sigma$ наличие разности фаз обусловлено внутренним трением.

Для полной функции распределения получим выражение

$$(13) \quad F = C + \frac{mC}{kT} \frac{(\vec{K}_0 \cdot \vec{l})}{l} + \frac{mC}{kT} \cos \delta \frac{(\vec{K}_s \cdot \vec{l})}{l}$$

Постоянная C определяется из условия, что полное число молекул в единице объема равно N :

$$\oint F l^2 d\Omega = N$$

Так как средние значения косинусов равны нулю, интегралы последних двух членов исчезают и мы получаем

$$C = \frac{N}{4\pi l^2}$$

Следовательно

$$(14) \quad F = \frac{N}{4\pi l^2} \left\{ 1 + \frac{m}{kT} \frac{(\vec{K}_0 \cdot \vec{l})}{l} + \frac{m}{kT} \frac{(\vec{K}_s \cdot \vec{l})}{l} \right\}$$

4. Вектор поляризации и момент вращения

Подставляя (14) в (11) получим

$$\vec{P} = \frac{mN}{4\pi} \oint \frac{\vec{l}}{l} \left\{ 1 + \frac{m}{kT} \frac{(\vec{K}_0 \cdot \vec{l})}{l} + \frac{m}{kT} \frac{(\vec{K}_s \cdot \vec{l})}{l} \right\} d\Omega$$

Интеграл от первого члена даст нуль. Интегралы от второго и третьего членов одного типа. Так как такие интегралы еще будут встречаться у нас, мы вычислим их в общем виде.

Напишем

$$(15) \quad \vec{I} = \oint \frac{\vec{a} \cdot \vec{l}}{l} \cdot \vec{l} \cdot d\Omega$$

Из соображений симметрии ясно, что вектор $\vec{I}$ будет направлен параллельно $\vec{a}$. Мы получим поэтому абсолютное значение интеграла, если умножим его скалярно на единичный вектор $\vec{a}_1$, при чем, так как этот вектор постоянный, в правой части мы можем подвести его под знак интеграла. Следовательно, будем иметь

$$(\vec{I} \cdot \vec{a}_1) = \oint (\vec{a} \cdot \vec{l}) (\vec{a}_1 \cdot \vec{l}) = |\vec{a}| \oint \cos^2 \theta d\Omega = \frac{4\pi}{3} |\vec{a}|$$

Отсюда

$$(15a) \quad \vec{I} = \frac{4}{3} \pi \vec{a}$$

Применяя это к нашим интегралам, получим следующее выражение для $\vec{P}$

$$(16) \quad \vec{P} = \frac{Nm^2}{3kT} \vec{K}_0 + \frac{Nm^2 \cos \delta}{3kT} \vec{K}_s$$

Вектор $\vec{K}'_s$ (длина которого равна длине вектора $\vec{K}_s$) можно разложить на составляющие параллельную и перпендикулярную к последнему. При этом заметим, что, как в этом можно убедиться оценкой величин, $\delta \ll 1$. Тогда можно положить

$$\cos \delta = 1, \quad \operatorname{tg} \delta = \sin \delta = \delta$$

Поэтому (см. рис. 2)

$$\vec{K}'_s = \vec{K}_s - \delta |\vec{K}_s| \vec{\nu}$$

где $\vec{\nu}$ — единичный вектор, лежащий в плоскости $(\vec{\tau}_3)$ перпендикулярно к $\vec{K}_s$. Вставляя это выражение в (16), получим

$$(17) \quad \dot{P} = \frac{Nm^2}{3kT} \vec{K} - \frac{Nm^2\delta}{3kT} |\vec{K}_s| \vec{\nu}$$

Используем теперь следующие соотношения:

$$\delta = \frac{\omega \varrho}{2kT}$$

(δ — малая величина),

$$\varrho = 8\pi\eta a^3$$

— закон Стокса для вращающегося шара¹ и

$$\frac{4}{3} \pi a^3 N = 1,$$

предполагая, так же как и в предыдущем соотношении, что радиус иона, примерно, равен радиусу молекул растворителя.

Тогда, обозначая через $\dot{P}_v$ нормальную составляющую вектора поляризации, можно представить ее в виде:

$$(18a) \quad P_v = - \frac{\omega \eta m^2}{(kT)^2} |\vec{K}| \vec{\nu}$$

Предположим теперь, что вращается не поле, а жидкость, и введем вектор угловой скорости $\vec{g} = \omega \vec{v}$. Заметим кроме того, что $\vec{\nu} = [\vec{v} \vec{s}]$, где $\vec{s}$ — единичный вектор, лежащий в направлении $\vec{K}_s$. Тогда

$$(18b) \quad \dot{P}_v = - \eta \frac{m^2}{(kT)^2} [\vec{g} \vec{K}]$$

так как векторное произведение не изменится, если к $\vec{K}_s$ прибавить вектор, параллельный $\vec{v}$.

Для момента вращения находим непосредственно из (III)

$$(19) \quad \dot{L} = m \left[\left(\oint \vec{r} F e^2 / \Omega \right) \vec{K} \right] = [\dot{P}_v \vec{K}]$$

¹ Lamb. Lehrbuch der Hydrodynamic, Teubner, Leipzig, стр. 666.

так как при интегрировании по нашей сфере $\vec{K}$ остается постоянным и мы можем вынести его за знак интеграла и так как радиальная часть вектора поляризации исчезает при векторном умножении на $\vec{K}$.

5. Объемная сила

Мы можем теперь вычислить гидродинамическую силу, действующую на единицу объема жидкости, согласно (IV). При этом заметим, что электрическое поле имеет у нас сферическую симметрию

$$(20) \quad \vec{K} = f(r) \vec{r}$$

В таком случае в формулу (IV) можно подставить только нормальную составляющую вектора поляризации, так как от радиальной получится только сила равномерного сжатия, которая для нас никакого значения не имеет. Следовательно,

$$(21) \quad \vec{F} = (\vec{P}_r \nabla) \vec{K} = \frac{m^2}{(kT)^2} f(r) ([\vec{g} \vec{r}] \nabla) f(r) \vec{r}$$

При действии дифференциального оператора $([\vec{g} \vec{r}] \nabla)$ на произведение $f(r) \vec{r}$, нужно, как обычно, действовать последовательно на оба сомножителя. Так как оператор можно представить в виде $\vec{g} [\vec{r} \nabla]$, то результат его действия на функцию $f(r)$

$$\vec{g} [\vec{r} \nabla] f(r) = [\vec{g} \vec{r}] \vec{\nabla} f(r) = \frac{\partial f}{\partial r} [\vec{g} \vec{r}] \vec{r} = 0$$

Поэтому мы имеем

$$(22) \quad \vec{F} = \eta \frac{m^2}{(kT)^2} f(\vec{g} \vec{K})$$

6. Новые выражения для объемной силы и момента вращения

Прежде чем перейти к решению гидродинамической задачи, несколько преобразуем выражения для $\vec{F}$ и $\vec{L}$. Напишем в виде $\eta \frac{m^2}{(kT)^2} f^2 [\vec{g} \vec{r}] \vec{r}$ и применив выражение (VII) для $\vec{g} = \theta + \frac{1}{4\pi} \vec{L}$, где $\theta = \frac{1}{2} \tan \alpha$, мы получим

$$(23) \quad \vec{L} = \frac{m^2}{(kT)^2} f^2 [\theta \vec{r}] \vec{r}$$

если отбросить члены, которые содержат степень f выше второй.

Совершенно аналогично получаем

$$(24) \quad \vec{F} = \eta \frac{m^2}{(kT)^2} f^2 \{\theta \vec{r}\}$$

¹ Так как $(\vec{a} \nabla) \vec{r} = \vec{a}$.

7. Интегрирование уравнений движения

Теперь мы можем перейти к интегрированию уравнений движения. При этом нам придется здесь ограничиться наметкой хода решения и приведением готовых результатов, отсылая за подробными вычислениями к статье автора. Для интегрирования уравнений движения, следуя Борну, мы применим метод теории возмущений.

Положим

$$(25) \quad \vec{v} = \vec{v}_0 + \vec{v}_1, \quad p = p_0 + p_1$$

где $\vec{v}_1 \ll \vec{v}_0$ и $p_1 \ll p_0$, при чем $\vec{v}_0$ и p_0 удовлетворяют уравнениям (V) без свободного члена в (Va)

$$(26a) \quad \nabla p_0 - \eta \nabla^2 \vec{v}_0 = 0$$

$$(26b) \quad \operatorname{div} \vec{v}_0 = 0$$

с предельными условиями

$$(27a) \quad \vec{v}_0 = -A\vec{b} \text{ при } r = \infty$$

$$(27b) \quad \vec{v}_0 = 0 \text{ при } r = a,$$

где A — пока неопределенная постоянная. В выражении для $\vec{F}$ и $\vec{L}$ вместо ϑ подставим $\frac{1}{2} \operatorname{rot} \vec{v}_0$. Обозначая в этом случае объемную силу и момент вращения через $\vec{F}^0$ и $\vec{L}^0$ соответственно, мы получим, согласно (V), (VI) и (27b) уравнений, для p_1 и $\vec{v}_1$

$$(28a) \quad \nabla p_1 - \eta \nabla^2 \vec{v}_1 = \vec{F}^0 + \frac{1}{2} \operatorname{rot} \vec{L}$$

$$(28b) \quad \operatorname{div} \vec{v}_1 = 0$$

с предельными условиями

$$(29a) \quad \vec{v}_0 + \vec{v}_1 = -U\vec{b} \text{ при } r = \infty$$

$$(29b) \quad \vec{v}_1 = 0 \text{ при } r = a$$

Уравнения (26) и (27) определяют движение незаряженного шара в вязкой жидкости. Эта задача разрешена Стоксом и ее решение гласит¹

$$(29) \quad \begin{cases} \vec{v}_0 = -\nabla \varphi + \frac{3}{2} Aa \frac{1}{r} \vec{b}; \\ \varphi = A \left(1 + \frac{3}{4} a \frac{1}{r} - \frac{a^3}{4} \frac{1}{r^3} \right) (\vec{r} \vec{b}) \end{cases}$$

$$(30) \quad p_0 = \frac{3}{r} \eta Aa \frac{(\vec{r} \vec{b})}{r^2}$$

¹ М. Планк. Введение в механику деформируемых тел. ГИЗ 1929 стр. 199 — 205. Его формулы мы переписали в векторных обозначениях.

Вычисляя вихрь этой скорости и вставляя в (23) и (24) получим

$$(31) \quad \vec{L}^c = \frac{3}{4} \eta \frac{m^2}{(kT)^2} Aa \frac{f^2}{r} [\vec{r} \vec{\delta}]$$

$$(32) \quad \vec{F}^c = \frac{3}{4} \eta \frac{m^2}{(kT)^2} Aa \frac{f^2}{r^3} [\vec{r} [\vec{r} \vec{\delta}]] = \frac{3}{4} \eta \frac{m^2}{kT} Aa \cdot \frac{f^2}{r^3} (\vec{r}(\vec{r} \vec{\delta}) - \vec{\delta} r^2)$$

Заметим, что из вида функции $\vec{L}^c$ непосредственно вытекает, что

$$(33) \quad \operatorname{div} \vec{L}^c = 0$$

Взяв теперь вихрь от обеих частей уравнения (Va) и замечая, что

$$\operatorname{rot} \nabla f = 0$$

получим

$$-\eta \operatorname{rot} \nabla^2 \mathbf{v}_1 = \operatorname{rot} \vec{F}^c + \frac{1}{2} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{L}^c$$

Так как оператор Лапласа ∇^2 и оператор вихря rot переместительны и так как

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{a} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{a} - \nabla^2 \vec{a}$$

в силу (33) мы будем иметь

$$(34) \quad -\eta \nabla^2 \operatorname{rot} \mathbf{v}_1 = \operatorname{rot} \vec{F}^c - \frac{1}{2} \nabla^2 \vec{L}^c$$

Разложим теперь скорость $\mathbf{v}_1$ на два слагаемые

$$(35) \quad \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}''_1$$

и подчиним $\mathbf{v}''_1$ условию

$$(36) \quad \operatorname{rot} \mathbf{v}''_1 = \frac{1}{2\eta} \vec{L}^c$$

Подставляя это в (34) получим

$$-\eta \nabla^2 \operatorname{rot} \mathbf{v}'_1 = \operatorname{rot} \vec{F}^c$$

или освобождаясь от вихрей получим

$$(37) \quad \nabla^2 \mathbf{v}'_1 = -\frac{1}{\eta} \vec{F}^c + \nabla \varphi_1$$

где φ_1 пока неопределенная функция.

Ур-ния (37), (36) и (28б) позволяют определить три функции $\mathbf{v}'_1$, $\mathbf{v}''_1$, φ_1

Чтобы найти ρ_1 образуем дивергенц равенства (28а). Замечая опять, что для двух произвольных векторов $\vec{a}$ и $\vec{L}$ имеют место соотношения,

$$\operatorname{div} \nabla^2 \vec{a} = \nabla^2 \operatorname{div} \vec{a}, \quad \operatorname{div} \operatorname{rot} \vec{L} = 0$$

получим для определения p_1 уравнение

$$(38) \quad \nabla^2 p_1 = \operatorname{div} \vec{F}^0$$

Мы получили теперь все необходимые уравнения для неизвестных функций в наиболее простом виде. Для решения их необходимо знать явный вид функции f .

8. Внутреннее электрическое поле

Мы здесь должны напомнить физический смысл вектора $\vec{K}$. Это есть не среднее электрическое поле внутри раствора, а среднее поле, которое является внешним по отношению к тому диполью, действие на который мы рассматриваем.¹ Другими словами, $\vec{K}$ есть среднее электрическое поле, за вычетом собственного поля диполя, находящегося в данной точке. Как известно

$$(39) \quad \vec{K} = \vec{\mathcal{E}} + 4\pi s \vec{P},$$

где всегда $0 < s < 1$. Численное значение коэффициента s зависит от строения диэлектрика. Лоренц вычислил, что в случае тел с кубической симметрией или в случае хаотического расположения диполей $s = \frac{1}{3}$. Для нас несущественно фиксировать определенное значение s . Принимая во внимание известное из электростатики соотношение

$$K\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}} + 4\pi\vec{P}$$

где K — диэлектрическая постоянная, получаем

$$(40) \quad \vec{K} = (K + Ks - s)\vec{\mathcal{E}}$$

Электрическое поле $\vec{\mathcal{E}}$ вычисляется легко из потенциала (583). Мы будем иметь окончательно

$$(41) \quad \vec{\mathcal{E}} = \frac{e(1 + \kappa r)}{K(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r^3} \vec{r}$$

Разлагая по степеням κ и отбрасывая степени выше второй

$$f = \frac{e}{K} \left(\frac{1 + \kappa^2 a^2}{r^3} - \frac{\kappa^2}{2r} \right)$$

или, так как в выражениях для F^2 и $\vec{L}^2$ входит f^2 , возводя это выражение в квадрат и отбрасывая степени выше второй, получим

$$(42) \quad f^2 = \frac{e^2}{K^2} \left(\frac{1 + \kappa^2 a^2}{r^3} - \frac{\kappa^2}{2r} \right)$$

Следовательно,

$$(43) \quad \vec{\mathcal{E}} = \frac{e}{K} \left(\frac{1 + \kappa^2 a^2}{r^3} - \frac{\kappa^2}{2r} \right) \vec{r}$$

¹ Там же, стр. 131, п. 32.

В этом отношении наш результат отличается от полученного Ситте. Естественно ожидать, и вычисления это подтверждают, что так как в (43) входит только κ^2 , т. е. концентрация входит линейно, то и подвижность будет линейной функцией концентрации. Ситте же аппроксимировал иначе; он просто отбросил экспоненциальный член, благодаря чему у него вошло κ и, следовательно, подвижность изменялась линейно с корнем квадратным из концентрации. Такая аппроксимация является более грубой, чем наша, ибо при этом откидываются члены такого порядка величины, какой в другом месте мы учитываем. Вводя обозначения

$$\alpha = \frac{me(K + Ks - s)}{KkT}; \quad \frac{3}{4} \alpha^2 Aa = \mu$$

(31) и (32) можно переписать в виде

$$(44) \quad \vec{L}^0 = M \left(\frac{1 + \kappa^2 a^2}{r^2} - \frac{\kappa^2}{r^5} \right) [\vec{r} \vec{\delta}]$$

$$(45) \quad \vec{F}^0 = M \left(\frac{1 + \kappa^2 a^2}{r^3} - \frac{\kappa^2}{r^6} \right) (\vec{r} \vec{\delta}) - M \left(\frac{1 + \kappa^2 a^2}{r^2} - \frac{\kappa^2}{r^5} \right)$$

После того, как эта статья была слана в набор, автору удалось решить точные уравнения гидродинамики, т. е. с выражением (41) для внутреннего электрического поля вместо приближенного выражения (43). Соответственно этому выражению (44) и (45) для $\vec{L}^0$ и $\vec{F}^0$ заменяются точными выражениями

$$\vec{L}^0 = M \left(\frac{1}{r^4} + \frac{2x}{r^3} + \frac{x^2}{2r} \right) e^{-2x(r-a)} [\vec{r} \vec{\delta}]$$

$$\vec{F}^0 = M \left(\frac{1}{r^6} + \frac{2x}{r^5} + \frac{x^2}{r^4} \right) e^{-2x(r-a)} (\vec{r} \vec{\delta}) \vec{r} - M \left(\frac{1}{r^4} + \frac{2x}{r^3} + \frac{x^2}{2r} \right) e^{-2x(r-a)} \vec{\delta}$$

Уравнения интегрируются совершенно элементарным образом с помощью специальных функций, тесно связанных с так называемой интегральной показательной функцией. Отсылая за подробностями к оригинальной статье,¹ ограничусь здесь приведением окончательного результата. Вместо формулы (50) здесь получается

$$\frac{B - B_0}{B_0} = 0,1 + \delta r (r + 0,1 \lg r)$$

Роль линейно зависящего от концентрации члена в формуле (50) здесь играет член $0,5 r \lg r$. При одном и том же значении концентрации этот член всегда меньше первого, как и должно быть, ибо в рассматриваемом теперь случае силы убывают значительно быстрее кулоновских.

9. Результат интегрирования уравнений движения

Как мы уже упомянули выше, мы опустим здесь промежуточные вычисления и приведем готовый результат интегрирования уравнений движения. Метод получения его уже указан в п. 7. Если принять во внимание последние выражения для $\vec{L}^0$ и $\vec{F}^0$, а также соотношения

$$\nabla^2 \frac{1}{r^n} = \frac{n(n-1)}{r^{n+2}}$$

¹ Журн. эксперим. и теор. физики. Т. 4, вып. 9. 1934. 886.

$$\nabla^2 \frac{(\vec{r}\vec{\delta})}{r^n} = n(n-3) \frac{(\vec{r}\vec{\delta})}{r^{n+2}}$$

$$\nabla^2 (\vec{r}\vec{\delta}) \frac{\vec{r}}{r^n} = n(n-5) \frac{(\vec{r}\vec{\delta})\vec{r}}{r^{n+2}} + \frac{2}{r^n} \vec{\delta}$$

то легко сообразить, что скорость будет выражаться формулой следующего типа

$$(46) \quad \mathbf{v} = \Phi_1(r) (\vec{r}\vec{\delta})\vec{r} + \Phi_2(r) \vec{\delta}^{-1}$$

при чем $\Phi_1 = 0$ при $r = \infty$, $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$ при $r = a$ и $\Phi_2 = -U$ при $r = \infty$.

Для давления мы получаем

$$(47) \quad P = \Phi_3(r) (\vec{r}\vec{\delta})$$

Скорость и давление мы должны теперь разложить на две составные части, из которых первая соответствует чисто стоксовому случаю для незаряженного шара, движущегося со скоростью U , а вторая учитывает эффект заряда. Первую часть мы можем оставить без внимания, а для второй, которую мы обозначим через $\mathbf{v}_B$ и P_B , вычисление дает следующие выражения

$$\mathbf{v}_B = U D f_1(r) (\vec{r}\vec{\delta})\vec{r} - U D f_3(r) \vec{\delta}$$

$$D = \frac{M}{A}; \quad A = U [1 + D f_1(a)]$$

$$f_1(a) = \frac{4(1 + \kappa^2 a^2)}{105 a^5} - \frac{2\kappa^2}{45 a^3}; \quad f_2 = \left(\frac{3}{4} \frac{a}{r^3} - \frac{3}{4} \frac{a}{r^5} \right) f_1(a) +$$

$$+ \frac{1 + \kappa^2 a^2}{7 r^7} + \frac{\kappa^2 \log r}{10 r^5} - \frac{C}{r^5}$$

$$f_3(r) = \left(1 - \frac{\kappa^2}{4} \frac{a}{r} - \frac{a^3}{4 r^3} \right) f_1(a) + 3 \frac{1 + \kappa^2 a^2}{35} \left(\frac{1}{r^5} - \frac{1}{a^5} \right) +$$

$$+ \frac{\kappa^2}{3} \left(\frac{\frac{4}{3} + \log r}{r^3} - \frac{\frac{4}{3} \log a}{a^3} \right) - \frac{C}{3} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{1}{a^3} \right)$$

$$P_B = U D f_1(r) (\vec{r}\vec{\delta})$$

$$f_4(r) = \frac{1 + \kappa^2 a^2}{28 r^7} - \frac{\kappa^2}{10 r^5} + \frac{3}{2} \frac{a f_1(a)}{r^3}$$

¹ У Борна и Ситте в выражении для $\mathbf{v}$ отсутствовала составляющая направление по радиусу без которой нельзя удовлетворить условию несжимаемости.

10. Сила трения и подвижность

Теперь нам остается подставить найденные выражения в формулы (VIII) и (IX) и мы получим сразу выражения для силы трения и подвижности. Так как мы будем подставлять только v_B и P_B , то мы должны приписать еще стоков член, который, как известно, равен:

$$(48) \quad Q_{st} = -6\pi\eta aU$$

При вычислениях следует иметь в виду следующие соотношения, справедливые для сферы

$$\begin{aligned}\vec{n} &= \vec{r} \\ \vec{n} \nabla &= \frac{\partial}{\partial r} \\ ds &= 2\pi a^2 \sin \Theta d\Theta\end{aligned}$$

При интегрировании по поверхности сферы встречаются, как легко видеть, только два интеграла

$$\oint dS = 4\pi a^2; \quad \int \cos^2 \Theta ds = \frac{4}{3} \pi a^2 \quad (\text{см. 15a})$$

Поэтому все сводится к элементарным, но весьма громоздким алгебраическим выкладкам. Результат вычислений гласит

$$(49) \quad \vec{Q}_B = -6\pi\eta aU \left\{ 1 + a^2 \left(\frac{0,6}{a^4} - \kappa^2 \frac{0,75 + 10 \lg a}{a^3} \right) \right\}$$

Мы видим, действительно, что благодаря наличию заряда эффективная сила трения возрастает, тогда как ионная атмосфера уменьшает этот эффект (так как последний член отрицателен).

На основании формулы (IX) мы получим для подвижности (пренебрегая членами со степенями a выше второй)

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a} \left\{ 1 - a^2 \left(\frac{0,6}{a^4} - \kappa^2 \frac{0,75 + 10 \lg a}{a^3} \right) \right\}$$

Для оценки величин положим $a = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $kT = 5 \cdot 10^{-14}$. Для гидратированного иона можно положить $a = 10^{-7}$, а коэффициент s в самом невыгодном случае равен нулю. Тогда $a^2 = 500 \cdot 10^{-15}$ и переходя к практическим единицам концентраций γ (моль/литр)

$$(50) \quad \frac{B - B_0}{B_0} = -0,15 + 15\gamma$$

Конечно, эта формула справедлива только в области малых концентраций.

11. Истинный и кажущийся радиусы ионов

Формулу (49) можно написать в виде обычной формулы Стокса

$$(\vec{Q}_0) = -6\pi\eta a^*U$$

введя „кажущийся“ радиус

$$(51) \quad a^* = a \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{a_0}{a} \right)^4 \right]$$

где

$$(52) \quad a_0 = \sqrt[4]{0,6a^2} = \sqrt[4]{0,6 \frac{m^2 e^2}{K^2 (kT)^2} \frac{K + Ks - s^2}{K^2 (kT)^2}}$$

есть „характеристический“ радиус (мы ограничиваемся теперь случаем бесконечно разбавленных растворов, когда можно положить $\gamma = \Theta$). Дифференцируя (51) по a и приравнявая к нулю производную, $\frac{da^*}{da}$ получим

$$\frac{da^*}{da} = 1 - \left(\frac{a_0}{a} \right)^4$$

Отсюда ясен физический смысл характеристического радиуса: это минимальное значение кажущегося радиуса. Характеристический радиус является функцией растворителя и температуры. Полагая

$$\frac{a}{a_0} = x; \quad \frac{a^*}{a_0} = y$$

уравнение (51) можно переписать в форме

$$(53) \quad y = x \left(1 + \frac{1}{3x^4} \right)$$

Это уравнение не содержит больше никаких физических постоянных; графически эта кривая изображена на рис. 3. Из этого графика легко определить истинный радиус a , когда известен кажущийся a^* . При этом необходимо решить, на какой ветви кривой надо взять точку. Как известно, в случае ионов щелочных металлов кажущиеся радиусы имеют обратную последовательность, чем истинные. У самого меньшего из них, у иона Li, кажущийся радиус наибольший. Поэтому в этом случае точки надо брать на левой ветви кривой.

Мы здесь не будем входить в рассмотрение количественных результатов, вытекающих из этих соотношений, так как теория имеет слишком приближенный характер, чтобы придавать им какое-нибудь значение.

12. Критические замечания

Мы считаем здесь необходимым подчеркнуть основные недостатки теории Борна, чтобы выяснить область ее применения. Эти недостатки указаны самим Борном и сводятся к следующему. 1) Хотя ионы и молекулы

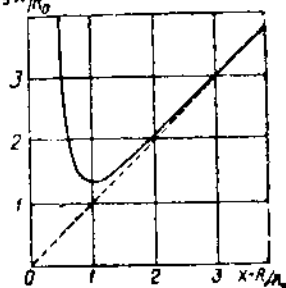


Рис. 3.

растворителя имеют, примерно, одинаковые размеры, мы трактуем растворитель, как сплошную среду, описывая его движение уравнением гидродинамики. 2) Ионы мы также трактуем как макроскопические объекты, поскольку мы применяем к ним формулу Стокса. В частности, отсюда вытекает, что теория тем точнее, чем α больше α_0 , т. е. как раз $\alpha > 1$, тогда как оказывается необходимым выбрать именно левую ветвь кривой. Однако, несмотря на эти недостатки, изложенная теория сохраняет физический смысл, поскольку она правильно передает характер явлений. Более точная теория должна базироваться на кинетической теории жидкости, которой, как известно, пока еще не существует.

Наконец, мы считаем необходимым указать на еще один эффект, который нужно принять во внимание. Когда ион передвигается вместе со своей атмосферой, последняя частично увлекает за собой растворитель. Этот эффект, аналогичный электрофорезу, будет однако в этом случае, как легко убедиться, способствовать увеличению подвижности. К этому вопросу мы еще вернемся при изложении работ Онзагера по теории необратимых процессов.

II

К ТЕОРИИ ДИФфуЗИИ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Недавно школа Р. Фюрта в Праге опубликовала серию работ, посвященных исследованию диффузии в жидкостях.¹ В этой серии имеются исследования диффузии в растворах и смесях электронейтральных веществ, а также и в растворах сильных электролитов, которые представляют для нас большой интерес, так как в них, по видимому, впервые теоретически с привлечением современного аппарата теории растворов и экспериментально с помощью вновь разработанной прецизионной методики изучается механизм диффузии. Как указывает Фюрт во ввальной статье, поводом к постановке этих исследований послужили следующие обстоятельства. Прежде всего все существующие до сих пор методы предполагали справедливость закона Фикка, который гласит

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \nabla^2 c$$

и который основан на двух предположениях: 1) плотность диффузионного потока пропорциональна падению концентрации

$$(2) \quad \vec{G} = -D_0 \text{grad } c$$

и 2) коэффициент диффузии D_0 есть постоянная величина для данного растворенного вещества и данного растворителя, независимая от концентрации. В то время как эти предположения оправдываются хорошо для электро-

¹ R. Fürt, Z. f. Phys. 79, 275 (1932). R. Zuber, ebenda 280.
R. Zuber ebenda 291, R. Zuber u. K. Sitte, ebenda 306.
R. Sitte, ebenda, 320.

нейтральных растворов, в случае растворов ионных, особенно при сколь угодно заметных концентрациях, имеются значительные отклонения: коэффициент диффузии оказывается зависящим от концентрации электролита. Это обстоятельство связано по видимому с тем, что при выводе уравнения (1) не учитываются взаимодействия ионов между собой, приводящие к образованию ионных облаков, а также к ассоциации ионов, а кроме этого не учтено взаимодействие с растворителем, вызывающее гидратацию ионов, ориентирующее действие ионов на дипольные молекулы и т. д. Но так как, с другой стороны, результаты полученные старыми методами, как уже указывалось выше, предполагают справедливость закона Фика, они не могут быть использованы для проверки новых теоретических представлений. Таким образом, оказывается необходимым получить новый экспериментальный материал, при чем требования, которые необходимо предъявить к новой методике, заключаются в следующем. Прежде всего она должна дать возможность установиться из опытов форму закона диффузии и главным образом зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Затем, так как для каждого исследуемого вещества необходимо большое число измерений, она должна давать возможность производить за сравнительно короткое время большое число измерений, несмотря на медленность процесса диффузии. Этим требованиям удовлетворяет разработанный Фюртом сперва для исследования диффузии окрашенных веществ, а затем переработанный Чусером для растворов электролитов микроскопический метод, позволяющий производить измерения за короткие промежутки времени, тогда как макроскопические методы требуют часто для одного измерения дней или даже недель. Мы остановимся сперва кратко на принципах методики измерений, после чего перейдем к изложению основ теории и результатов сравнения ее с опытом.

1. Экспериментальная методика

Принцип методики можно понять из рис. 4. К боковому катету призмы B прикреплена плоскопараллельная камера A , в которой изучается диффузия. Посредством шибера камера разделена на две половины и перед началом опыта нижняя половина наполняется исследуемым раствором, а верхняя чистым растворителем. Призма установлена на вращающемся гониометрическом столике. Узкая грань диффузионной камеры сделана матовой и рассматривается через микроскоп O . Пучок лучей, идущий из ртутной лампы, фокусируется в форме параллельного пучка на катет под углом полного внутреннего отражения (на границе между стеклом и раствором). Поэтому в поле зрения микроскопа нижняя часть камеры (в микроскопе — верхняя) будет темной, а верхняя освещенной. Если теперь выдвинуть шибр, то жидкости будут диффундировать друг в друга и поле зрения микроскопа примет вид, изображенный на рис. 5. Первоначально положение линии S совпадало с O , который находится на уровне шибера. Впоследствии она переместится вниз (если рассматривать в микроскоп, то вверх), а граница между освещенной и темной областями будет иметь форму кривой линии. На уровне линии S концентрация имеет первоначальное значение. Следя за

перемещением линии S со временем, можно определить величину коэффициента диффузии при данной концентрации.

За подробностями устройства установки и способа определения коэффициента диффузии из полученных таким образом экспериментальных данных мы отошлем читателя к цитированным выше оригинальным работам (см., главным образом, работы II, III и IV).

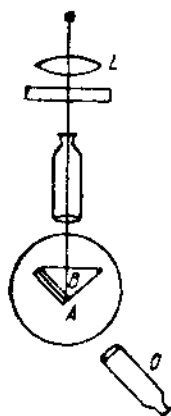


Рис. 4.

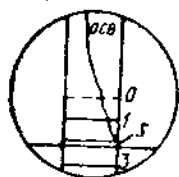


Рис. 5.

2. Дифференциальное уравнение диффузии электролитов

В самом общем виде уравнение диффузии может быть написано в форме

$$(3) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{G}$$

где c концентрация, а $\vec{G}$ плотность диффузионного потока и является, в сущности, законом сохранения числа частиц. В том случае, когда на ионы действуют только осмотические силы, и следовательно, плотность потока выражается формулой (2), а коэффициент диффузии постоянный, уравнение переходит в уравнение Фикка (1). В общем случае, когда коэффициент диффузии зависит от концентрации (которая в свою очередь является функцией координат), а плотность диффузионного тока остается пропорциональной падению концентрации, мы получим общую формулу уравнения диффузии

$$(4) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} D \operatorname{grad} c$$

которое известно под именем уравнения Больцмана. Мы увидим, что в случае диффузии электролитов нужно пользоваться именно этой формой уравнения диффузии.

Предположим сперва, что мы имеем чрезвычайно разбавленный раствор, так что мы можем считать коэффициент диффузии независимым от концентрации и пользоваться уравнением Фикка. Тогда, согласно теориям Нернста и Планка, коэффициент диффузии может быть получен следующим образом. Обозначим через B^- и B^+ соответственно подвижности аниона и катиона. Так как подвижности ионов вообще различны, то ионы должны были бы двигаться с различной скоростью. Но этого не может быть, ибо если мы представим себе в растворе какую-нибудь плоскость, проведенную перпендикулярно к направлению движения ионов в данном месте, то в результате различных скоростей анионов и катионов через такую плоскость проходил бы электрический ток отличный от нуля, что противоречит второму принципу термодинамики. Поэтому ионы движутся таким образом, что внутри раствора появляется электрическое поле, которое замедляет быстрые ионы и ускоряет медленные, заставляя их двигаться с одинаковой скоростью, так что мы имеем соотношение

$$(5) \quad G^+ = G^-$$

Так как теперь кроме осмотических сил имеется еще и электрическое поле, то вместо формулы (2) для плотности диффузионного тока мы будем иметь выражение

$$(6) \quad \begin{cases} (a) & G^- = -D^- \text{grad } c^- - c^- e B^- E_d \\ & \text{для анионов} \\ (б) & G^+ = -D^+ \text{grad } c^+ + c^+ e B^+ E_d \\ & \text{для катионов} \end{cases}$$

Воспользуемся теперь известным соотношением Эйнштейна

$$(7) \quad D = kTB$$

и подставим выражения (6) в (5). Тогда, так как $c^+ = c^- = c$, где c есть концентрация соли, мы получим

$$ceE_d = kT \frac{B^+ - B^-}{B^+ + B^-} \text{grad } c$$

Откуда общий поток будет равен

$$(8) \quad G = G^+ + G^- = -2kT \frac{B^+ B^-}{B^+ + B^-} \text{grad } c$$

и, следовательно, коэффициент диффузии

$$(9) \quad D_0 = 2kT \frac{B^+ B^-}{B^+ + B^-}$$

не зависит от концентрации, так как, как это мы выяснили в статье о подвижности ионов, их подвижность при больших разведениях не зависит от концентрации.

Если теперь кроме диффузионного электрического поля у нас имеются еще какие-нибудь внутренние электрические силы, действующие на ионы, то мы должны написать соответствующий дополнительный член в уравнении (1), который будет учитывать поток, обусловленный дополнительным электрическим полем. Если обозначим это поле через $-\text{grad } \varphi$, то на основании (3) можно написать

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \nabla^2 c + \text{div}_i^2 A c e \text{grad } \varphi$$

где A есть константа, зависящая от подвижностей ионов. В интересующем нас случае, потенциал φ зависит от координат только через концентрации, как это мы увидим в следующем параграфе. Следовательно можно написать

$$\text{grad } \varphi = \frac{d\varphi}{dc} \text{grad } c$$

откуда

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \text{grad } c)$$

где

$$D = D_0 + A c e \frac{d\varphi}{dc} \quad D_0 = 2kT \frac{B^+ B^-}{B^+ + B^-}$$

Таким образом, мы действительно видим, что в случае диффузии электролитов можно пользоваться уравнением Больцмана (4).

3. Вычисление коэффициента диффузии в дебаевской области концентрации¹

Если теперь перейти в область несколько больших концентраций, в которой справедлива теория Дебая-Гюккеля, то является необходимым учесть взаимодействие между ионами, приводящее к образованию ионного облака. Так как при диффузии скорости всех ионов одинаковы, можно представлять себе, что ион перемещается вместе со своей атмосферой, оставаясь все время в центре ее. Обозначая потенциалы атмосферы в центре через φ^+ и φ^- соответственно для аниона и катиона, и замечая что

$$(10) \quad \varphi^+ = -\varphi^- = -\frac{ex}{k(1 + ax)} = \varphi$$

и предполагая радиусы ионов одинаковыми [см. ф. (584), гл. II, п. 51; так как измерения сделаны только для галоидных солей щелочных металлов, мы ограничимся здесь случаем одновалентных электролитов], можно написать

$$(11) \quad \begin{cases} G^- = -kTB^- \text{grad } c - ceB^- E_d - ceB^- \frac{d\varphi}{dc} \text{grad } c \\ \text{для анионов} \\ G^+ = -kTB^+ \text{grad } c + ceB^+ E_d - ceB^+ \frac{d\varphi}{dc} \text{grad } c \\ \text{для катионов} \end{cases}$$

Подставляя эти выражения в (3) и исключая E_d , получим

$$ceE_d = kT \frac{B^+ - B^-}{B^+ + B^-} \text{grad } c + ce \frac{B^+ - B^-}{B^+ + B^-} \frac{d\varphi}{dc} \text{grad } c$$

откуда полный поток оказывается равным

$$(12) \quad G = -D_0 \left(1 + \frac{ce}{kT} \frac{d\varphi}{dc} \right) \text{grad } c$$

¹ В дальнейшем мы будем следовать в изложении последней из серии цитированных выше работ — работе К. Ситте. Однако, наш результат будет отличаться от полученного им, так как в последнем имеется ошибка. Именно, как легко видеть из формулы (44) на стр. 331 работы Ситте для плотностей токов G^+ и G^- не удовлетворяется наше условие (5).

а, следовательно, коэффициент диффузии

$$(13) \quad D = D_0 \left(1 + \frac{e^2}{kT} \frac{d\varphi}{dc} \right)$$

Вставляя из (10) выражения для φ , отбрасывая $a\kappa$ в знаменателе и переходя к практическим единицам концентрации, последнее выражение можно переписать в виде

$$(14) \quad D(\gamma) = D_0 (1 - c' \sqrt{\gamma}); \quad c' = \frac{e^2}{2kTK} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{KkT \cdot 1000}}^{-1}$$

Таким образом, мы видим, что в дебаевской области изменение коэффициента диффузии пропорционально корню квадратному из концентрации.

4. Учет ассоциации ионов

Чтобы перейти в область несколько больших концентраций, Ситте учитывает ассоциацию ионов в смысле Бьеррума (см. гл. II п. 52). Обозначая через D_0 коэффициент диффузии для ассоциированных ионов, через α степени ассоциации, которая, как функция концентрации, вычисляется по формулам (608) или (614) п. 52, можно для полного диффузионного тока написать

$$(15) \quad G = -D \operatorname{grad} (1 - \alpha) c - D_a \operatorname{grad} \alpha c$$

Откуда для коэффициента диффузии получается выражение:

$$(16) \quad D^* = D + (D_a - D) \left(\alpha + c \frac{d\alpha}{dc} \right)$$

Коэффициент диффузии D_a можно получить на основании следующих соображений. Формула Эйнштейна (7), если подставить в нее выражение Стокса для подвижности, примет вид

$$(17) \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$

В случае движения иона под a следует понимать „кажущийся“ радиус a^* (см. статью о подвижности ионов). Будем теперь пару ассоциированных ионов также трактовать как сферу, но электрически нейтральную. Тогда под a следует понимать истинный радиус этой сферы, который Ситте при-

¹ У Ситте постоянная.

$$c' = kT \frac{B^+ B^-}{D_0^2 2K} e^2 \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{KkT \cdot 1000}}$$

равнивает к истинному радиусу ионов.¹ Тогда мы будем иметь на основании (17)

$$(18) \quad D_a = D_0 \frac{a^*}{a}$$

при чем под D_0 можно понимать нернстовский коэффициент диффузии (9). Отношение $\frac{a^*}{a}$ можно вычислить из приведенной в статье о подвижности ионов кривой Борна (53).

Зная a как функцию концентрации, можно вычислить теперь коэффициент диффузии (16). Ситте поступает обратным образом: из определенных экспериментально значений для D^* он вычисляет степень ассоциации a по формуле

$$(19) \quad a = \frac{1}{c} \int_0^c g(c) dc$$

где

$$g(c) = \frac{D^* - D}{D_a - D}$$

которая непосредственно вытекает из (16) и сравнивает с результатами, полученными другими методами. Это сравнение мы приведем в следующем параграфе.

5. Сравнение с опытом

Что касается проверки предельного закона (14), то как видно из рис. 6, на котором приведены кривые для LiCl, LiBr, KCl, NaJ и KJ, он оправдывается достаточно хорошо. Правда, коэффициент c' в эксперименте не остается постоянным, как того требует теоретическая формула, а меняется от электролита. Однако, теоретическое значение $c' = 1,17$,² так что отклонения могут быть объяснены ошибками опыта. Особенно хорошее совпадение получается для KCl, KJ, NaJ, несколько худшее для LiCl и LiBr. Между прочим, следует заметить, что в работе Ситте теоретическое значение коэффициента c' зависит от состава электролита, как это видно из формулы, приведенной в примечании на стр. 6, и ему удалось добиться еще лучшего согласия даже в случае последних двух солей. Однако, и он признает такое совпадение случайностью.

Что же касается вычисления степени ассоциации, то при вычислении ее по формуле (19) он определял D_a из (18), при чем радиусы для ионов он вычислял из известных коэффициентов диффузии при бесконечном разведе-

¹ Автор этой статьи считает, что правильнее было бы a приравнять истинному диаметру ионов, так что вместо (18) следовало бы писать $D_a = D_0 \frac{a^*}{2a}$. Однако, в дальнейшем приводятся результаты вычислений Ситте, так как из-за недостатка времени мы не могли пересчитать все пересчеты, требующие применения методов графического интегрирования.

² Если положить $K = 80$, $kT = 4 \cdot 10^{-14}$.

дении, пользуясь формулой Эйнштейна-Стокса (17). Для примера приводим вычисленные им значения α в функции концентрации для различных солей.

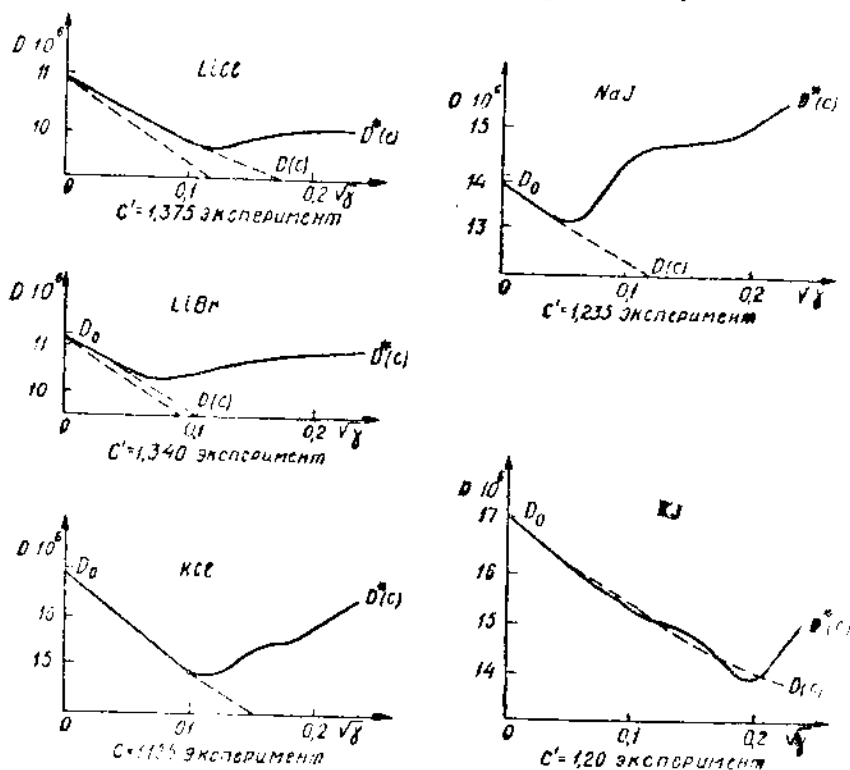


Рис. 6.

ТАБЛИЦА 1

γ (моль, лит. ⁻¹)	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
LiCl	0,0008	0,0169	0,0325	0,0473	0,0565	0,0635
LiBr	0,0131	0,0352	0,0489	0,0652	0,0772	0,0931
NaCl	0,0231	0,0524	0,0741	0,0961	0,1110	0,1710
NaBr	0,0230	0,0590	0,1020	0,1545	0,1949	0,2455
NaJ	0,0382	0,0861	0,1329			
KCl	0,0259	0,0688	0,0824	0,0951	0,1266	0,1642
KBr	0,0766	0,1482	0,2116	0,2892		
KJ	0,0027	0,1601	0,0565			

Однако, в примечании на стр. 424, мы указывали уже, что вычисленные им значения внушают сомнения. В этом можно также убедиться, рассмат-

ривая вычисленные им значения D_a (см. табл. 2), которые слишком велики. Дело в том, что как это можно видеть из ф. (50) статьи о подвижности ионов, в противоположность мнению Ситте,¹ эффект заряда может дать

ТАБЛИЦА 2

Вещество	$D_0 \cdot 10^6$	a^*	a	$D_a \cdot 10^6$
LiCl	11,2	1,88	0,491	42,9
LiBr	11,2	1,88	0,491	42,9
NaCl	13,7	1,55	0,569	37,2
NaBr	13,8	1,535	0,572	37,1
NaJ	13,8	1,535	0,572	37,1
KCl	16,9	1,255	0,639	33,3
KBr	17,1	1,24	0,652	32,5
KJ	17,1	1,24	0,652	32,5

только небольшую поправку к коэффициенту диффузии, так что изменение его в основном связано с изменением радиуса движущейся частицы. Поэтому для ионов, размеры которых примерно одинаковы, коэффициент диффузии должен при ассоциации, примерно, удвоиться, у ионов же, один из которых имеет значительно большие размеры — незначительно увеличиться. Между тем мы видим, что у него для ассоциированных ионов LiCl коэффициент

диффузии, примерно, учетверился, а для KCl почти удвоился. Поэтому мы считаем возможным опустить рассуждения Ситте, основанные на полученных им численных значениях степени ассоциации a .

В заключение укажем, что сам Ситте не пытается интерпретировать дальнейший ход кривой. Мы хотим здесь напомнить, что аналогичный ход имеет теплоемкость электролитных растворов и там удалось показать, что это может быть объяснено изменением состояния полимеризации воды с концентрацией.²

III

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Наши сведения о механизме процессов, имеющих место при прохождении тока через границу металл-раствор еще сравнительно скудны. Это объясняется не только побочными обстоятельствами, как то: вторичными химическими реакциями при электролизе и т. п., которые сильно затемняют основную картину явления, но так же и тем, что до самого последнего времени мы не имели конкретных физических представлений об элементарном акте разряда иона у поверхности электрода, и старые теории каждый раз для объяснения явлений (перенапряжение, электролитическая упругость растворения) требовали допущения *ad hoc* произвольных гипотез. В 1931—32 г. Гэрни³ дал физическую картину процесса разряда ионов у металлической поверхности, которая подводит конкретный базис под теорию электродных

¹ См. стр. 338, цит. раб.

² A. G. Samoylovich, Sow. Phys. 4, 703 (1933).

³ R. Gurney. Proc. Roy. Soc. A. 134, 137 (1931); A. 136, 378 (1932).

процессов и позволяет с единой точки зрения рассмотреть известное многообразие явлений. Правда, вследствие трудностей, связанных, с одной стороны, с нашим неполным знанием структуры поверхностного слоя металла, с другой стороны с невозможностью математической обработки встречающихся здесь статистических проблем, теория Герни допускает только вывод общего характера закономерностей, но не дает точных формул. Поэтому, вообще говоря, эта теория не допускает точной количественной проверки и существуют некоторые факты, ниже мы их будем подробно обсуждать, которые, если и не противоречат ей, то во всяком случае объясняются с такой же натяжкой, как и в прежних теориях. Они могли бы быть решающими для теории, если бы она допускала точную количественную проверку. Однако несмотря на этот серьезный недостаток, теория Герни, благодаря естественности и конкретности положенной в основу физической картины, заслуживает внимательного критического обсуждения. Не является невероятным, что дальнейшая разработка этой теории позволит указать такой *experiments stusis*, который позволил бы, не прибегая к строгой количественной проверке, установить, в какой мере теория Герни соответствует действительности.

Процессы разрядов ионов можно разделить на два принципиально различных класса. К первому относятся такие процессы, при которых разряд обусловлен переходом электрона с металла на ион (в случае катиона) или с иона на металл (в случае аниона). Примером такого процесса может служить разряд водородных ионов на платине при электролизе серной кислоты. Ко второму классу относятся такие процессы, при которых ион переходит из раствора в металл. Примером такого процесса может служить выделение меди на медной пластинке при электролизе медного купороса. В дальнейшем мы займемся изучением, главным образом, процессов первого рода.

1. Прохождение электрона через барьер потенциальной энергии

Теория Герни основана на привлечении методов квантовой механики для изучения поведения электронов при условиях электролиза. Для нас играет роль особое поведение электрона в этих условиях, которое может быть понято только с точки зрения квантовой механики и которое мы сперва разберем само по себе, а потом применим к объяснению процессов разрядки ионов.

Предположим что потенциальная энергия электрона в пространстве имеет форму изображенную на рис. 7. Это значит, что в промежутке от $-\infty$

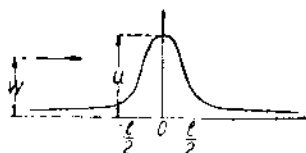


Рис. 7.

до $-\frac{l}{2}$ на электрон не действуют никакие силы, в промежутке от $-\frac{l}{2}$ до 0 — сила отталкивания, от 0 до $+\frac{l}{2}$ сила притяжения, и от $\frac{l}{2}$ до $+\infty$ электрон может двигаться опять свободно. Предположим далее, что электрон вначале движется слева направо, как указано стрелкой и что его кинетическая энергия $W < U$, где U — максимум потенциальной энергии; тогда, согласно классической механике электрон не мог бы, перейти через барьер потенциальной энергии, так как его энергии не хватило бы влезть

на вершущку барьера. Другими словами, под влиянием отталкивательных сил, движение электрона в интервале $(-\frac{1}{2}, 0)$ было бы замедлено, и так как $W < 0$ он потерял бы всю свою скорость до того, как дошел бы до 0 и, следовательно, начал бы двигаться обратно. Можно сказать, что произошло бы отражение электрона от барьера потенциальной энергии.

Однако, квантовая механика дает другой ответ на этот вопрос. Именно квантовая механика утверждает, что существует определенная конечная вероятность того, что электрон сможет перескочить барьер и продолжать за ним двигаться с прежней энергией.

Мы уже здесь заметили, что переход возможен только в том случае, если полная энергия системы (в данном случае кинетическая энергия электрона), после перехода остается неизменной.

Наглядно можно представить себе механизм этого эффекта, если вспомнить, что движение электронов аналогично распространению световых волн.¹ Тогда переход электрона через барьер можно рассматривать как аналог дифракции оптических волн от какого-нибудь препятствия. Как известно, если на пути светового пучка поставить какое-нибудь маленькое препятствие, например, маленький круглый экран, то несмотря на то, что он является непрозрачным для световых лучей, все же в непосредственной близости за экраном будет определенное освещение, и это является непосредственным следствием волновой природы света. Аналогичное, но не тождественное, имеет место при переходе электрона через барьер потенциальной энергии.

По существу, однако, дело заключается в следующем. Гейзенберг показал,² что принципиально невозможно определить одновременно совершенно точно скорость и координату частицы; неточности при одновременном определении скорости и координаты связаны соотношением:

$$(1) \quad \Delta x \Delta v = \frac{h}{m}$$

Поэтому, когда мы говорим, что электрон движется с определенной энергией, что в случае отсутствия внешних сил равносильно: с определенной скоростью, то мы совершенно не можем локализовать частицу в пространстве, так как при этом $\Delta V = 0$, а $\Delta x = \infty$. Но, согласно основным теоремам квантовой механики, можно вычислить вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства. Отсюда следует, что при стационарном состоянии электрона, т. е. когда при его движении сохраняется его энергия, электрон может находиться вообще говоря по любую сторону от корба. Напомним теперь, что согласно определению вероятность найти электрон в элементе объема dx выражается формулой

$$|\psi|^2 dx$$

¹ См., напр. Марк и Вирль, Дифракция электронов, ГТИИ 1933.

² Гейзенберг. Физические основы квантовой механики, ГТИИ 1932.

где ψ — волновая функция, определяемая из уравнения Шредингера. Решение уравнения Шредингера для случая потенциальной энергии, имеющей форму рис. 7, приводит к следующим результатам:

$$(2) \quad \begin{aligned} \psi_1 &= A_1 e^{-i \frac{2\pi m x}{h}} + A_2 e^{+i \frac{2\pi m x}{h}} && \text{влево от горба} \\ \psi_2 &= B e^{+i \frac{2\pi m x}{h}} && \text{вправо от горба} \end{aligned}$$

Первый член функции ψ_1 изображает волну, движущуюся по направлению к барьеру; второй — в обратном направлении. Таким образом, дело обстоит так как если бы в этой области мы имели падающую и отраженную волну, а вправо от горба — прошедшую, т. е. падающий электрон как бы частично отражается, частично проходит через горб. Вероятность такого перехода или коэффициент прозрачности барьера, согласно приведенному выше выражению, естественно теперь определить следующей формулой

$$(3) \quad D = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2}$$

Величина коэффициента прозрачности барьера (при данной энергии падающего электрона) зависит от его формы, высоты и толщины. В литературе имеется много работ, посвященных вычислению коэффициентов прозрачности барьеров разнообразных форм, главным образом для барьеров из прямоугольных отрезков, так как в этом случае можно практически выполнить вычисления. Однако, как мы увидим в дальнейшем, у нас не будет оснований предпочитать какую-нибудь определенную форму барьера, и мы не будем здесь анализировать различные данные относительно коэффициентов прозрачности, тем более, что в существенном они все имеют общий характер, выражаемый уравнением

$$(4) \quad D = A e^{-\frac{2\pi}{h} \sqrt{2m} \sqrt{U - W}}$$

где l — средняя толщина барьера, m — масса частицы. Коэффициент A также зависит от W , но по сравнению со скоростью изменения экспоненциального фактора его можно считать постоянным. Если мы подставим сюда численные значения входящих величин, положив для $U - W$ 5 эВ (это значение оправдывается впоследствии) и заметим, что коэффициент прозрачности имеет заметную величину, когда показатель степени меньше 1, мы найдем, что l имеет порядок величины нескольких ангстремов. Этот результат имеет существенное значение для теории Герни.

2. Электронная структура металлов

Мы должны теперь обратиться к рассмотрению электронной структуры металлов, при чем сперва нам будет достаточно остановиться на теории Зоммерфельда. Согласно этой теории электроны внутри металла являются

совершенно свободными и рассматриваются как газ. Так как для извлечения электрона из металла нужно затратить работу, можно заключить, что потенциальная энергия внутри металла меньше, т. е. имеется скачок потенциальной энергии. Однако для теории Зоммерфельда характерны не эти предположения, которые в точности совпадают с классической электронной теорией металлов Лоренца-Друде, а характерно применение к электронному

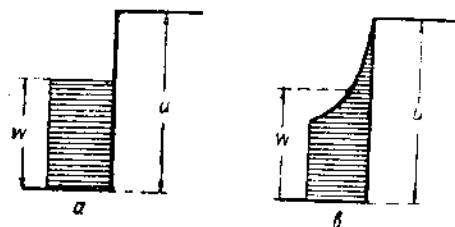


Рис. 8.

газу статистики Ферми-Дирака (в то время как Лоренц к электронам внутри металла применял статистику Максвелля-Больцмана), согласно которой в каждой фазовой ячейке величины h^3 не может находиться больше двух электронов. Отсюда вытекает, что при абсолютном нуле электроны не соберутся все на самом нижнем уголке энергии, а будут занимать в фазовом пространстве ко-

нечный объем, так что будут существовать электроны всех скоростей, вплоть до некоторой максимальной, зависящей от числа электронов в единице объема.¹ Это изображено на рис. 8а, который нужно понимать следующим образом: вертикальная линия изображает границу между метал-

лом (налево) и вакуумом (направо). Энергию покоящегося электрона вне металла примем за нуль. Тогда скачок потенциальной энергии U с обратным знаком будет как раз потенциальной энергией электрона внутри металла. По вертикальной линии отложены уровни полной энергии электронов внутри металла, влево откладываются плотности электронов в фазовом пространстве, соответствующем данному уровню энергии, вправо — геометрическое расстояние от поверхности металла. Если обозначим через W_0 максимальную энергию электрона, то разность

$$(5) \quad \varphi = U - W_0$$

называется работой вырывания электронов. При температуре, отличной от абсолютного нуля, будут иметься электроны с энергией, превышающей W_0 , и распределение энергии между этими электронами будет подчиняться закону Максвелля-Больцмана. Их будет, вообще говоря, очень мало и они образуют „хвост“ распределения Ферми, изображенный на рис. 8б. Если мы теперь

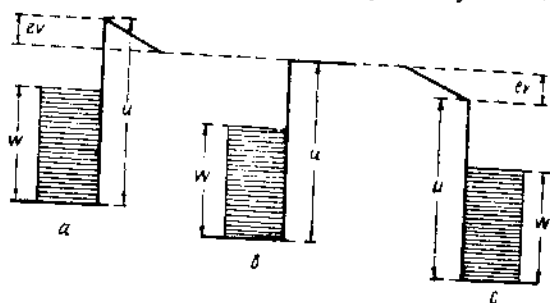


Рис. 9.

¹ Подробнее см. К. Дарроу, Статистическая физика и ее применение к электронной теории металлов, ГТИ, 1933.

будем поляризовать металл, то распределение изменится как показано на рис. 9. Заметим, что при сильной катодной поляризации может образоваться настолько узкий потенциальный барьер, что электроны смогут вырываться из металла. Этим объясняется вырывание электронов постоянным электрическим полем (эффект Шоттки).

Рассмотрим теперь два металла с разными φ_1 и φ_2 (рис. 10а). При соприкосновении электроны из металла А будут переходить через потенци-

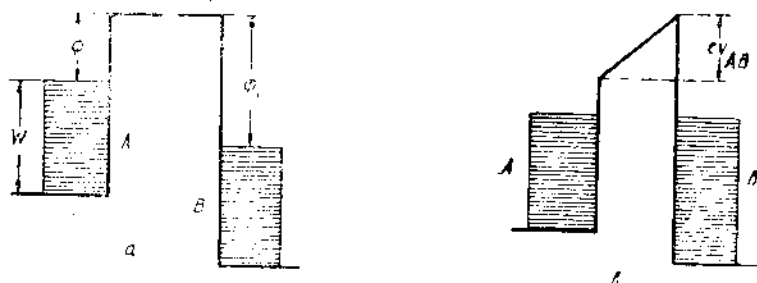


Рис. 10.

альный барьер в металл В до тех пор, пока максимальные уровни не сравняются (10b). При этом, однако, между металлами появится разность потенциалов, которая называется контактной разностью потенциалов. Легко сообразить, что контактная разность потенциалов определится формулой

$$V_{AB} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{e}$$

где e заряд электрона.

3. Разряд газовых ионов

Мы можем теперь перейти к рассмотрению механизма разряда ионов, при чем сперва для простоты будем рассматривать ионы не в растворе, а в газе. Кроме того, так как электронов в хвосте распределения Ферми чрезвычайно мало, мы пока будем принимать распределение внутри металла, соответствующее абсолютному нулю температуры (рис. 8а). При приближении иона к металлу, кулоново поле создает барьер, через который электрон может перейти. Однако, так как после перехода электрон может находиться только на определенном энергетическом уровне, то переход совершится только тогда, когда в металле будет иметься электрон с такой же энергией. На рис. 11а показаны условия, при которых может разрядиться катион. Наоборот, анион может разрядиться, если соответствующий уровень энергии в металле свободен (рис. 11b). Если обозначить абсолютное значение потенциала ионизации катиона через J_+ , а абсолютную величину сродства к электрону у аниона через J_- , то условия возможности разрядки можно написать в следующей форме

$$(6) \quad J_+ > \Phi; \quad J_- < \Phi$$

Вот этот механизм разряда ионов посредством перехода через барьер и является основой теории Герни. Отсюда сразу можно сделать два качественных вывода.

1) Ионы могут разряжаться до их материального соприкосновения с металлом. Это, действительно наблюдалось на опыте Комптоном и Ван-Вари.¹

2) Если ион не удовлетворяет условию (6), то он отразится от металла при ударе, оставаясь не разряженным. Или, наоборот, если на металл падают нейтральные атомы, то они могут после удара отразиться заряженными, если их потенциал ионизации удовлетворяет условию (6). Это явление наблюдалось Лангмюром и Кингдоном в случае нейтральных атомов щелочных металлов.²

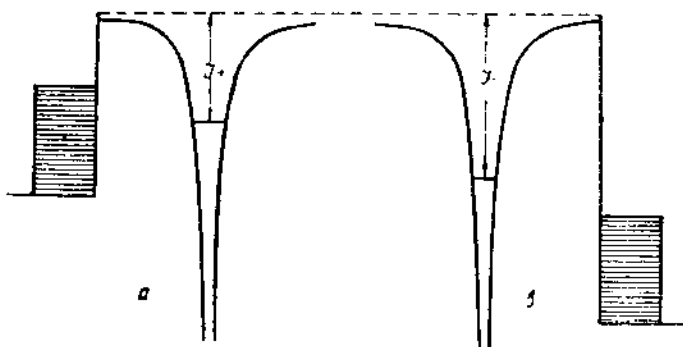


Рис. 11.

Однако, условия (6) являются не совсем точными. Дело в том, что при каждом элементарном акте разряда иона должен выполняться закон сохранения энергии для системы металл — ион. Между тем условие (6) не учитывает того факта, что до разряда имеется отрицательная потенциальная энергия иона по отношению к металлу, обусловленная силами электрического изображения,² которая исчезает после разряда иона. Точно так же образовавшиеся после разряда нейтральные атомы могут адсорбироваться на металле, что связано с появлением их отрицательной потенциальной энергии по отношению к металлу. Пусть W будет кинетической энергией электрона внутри металла, а A абсолютная величина потенциала адсорбции (энергия адсорбции отрицательна, так как при адсорбции выделяется тепло). Если ион разряжается на расстоянии δ от поверхности металла, то потенциальная энергия, обусловленная силой электрического изображения, равна

$$-\frac{e^2}{4\delta}$$

¹ Compton a. Van-Vooris. Phys. Rev. 30, 318 (1927).

² Langmuir a. Kingdon. Proc. Roy. Soc. A. 107, 73 (1925).

³ См., напр., Fowler, Statistical Mechanics. Cambridge University Press, 1929 (стр. 283—286).

Поэтому условие равенства энергии системы до и после перехода электрона в случае катиона запишется в форме

$$-U + W - \frac{e^2}{4\delta} = -J, \quad -A$$

откуда

$$(7a) \quad J_+ + A - \frac{e^2}{4\delta} = U - W > \Phi$$

Аналогичным образом для аниона будем иметь:

$$(7b) \quad J_- - A - \frac{e^2}{4\delta} = U - W < \Phi$$

(так как в этом случае $W > W_0$).

Мы видим, таким образом, что адсорбция способствует разряду ионов, тогда как притяжение иона к металлу затрудняет разряд. Таким образом, может случиться так, что хотя ион и не удовлетворяет условию (6), он все-таки сможет разрядиться, если соответствующие нейтральные атомы могут адсорбироваться на поверхности металла и потенциал адсорбции достаточно высок. Заметим, между прочим, что если адсорбированное вещество находится не в атомном, а в молекулярном состоянии, то под A можно понимать энергию адсорбции плюс энергию химической связи между атомами в молекуле. Из формул (7) вытекает кроме того еще следующий на первый взгляд парадоксальный факт: может случиться, что он не сможет разрядиться вблизи металла, но сможет это сделать находясь несколько дальше от него (однако, практически все же на расстоянии нескольких ангстремов), так как сила изображения, препятствующая разряду, при этом уменьшится.

Заметим, в заключение, что влияние этих факторов на разряд ионов в своей оригинальной статье Герни не учитывал.

4. Разряд ионов в растворе

Чтобы перейти теперь к механизму разряда ионов в растворе необходимо учесть еще два фактора. Первым из них и самым важным является гидратация ионов. При гидратации выделяется тепло, следовательно, потенциальная энергия иона по отношению к воде отрицательна. Мы увидим дальше, что поэтому гидратация, так же как и электрическое изображение, затрудняет разряд ионов. Это обстоятельство играет большую роль для теории перенапряжения. Действие гидратации усиливается еще образованием дебаевской ионной атмосферы — и это является вторым фактором, который нужно учитывать при разряде ионов в растворе, хотя он имеет и меньшее значение.

Однако, прежде чем приступить к изучению разряда ионов у металла, рассмотрим какие соотношения должны существовать между величинами, характеризующими сами ионы в растворе непосредственно. Обозначим через H_+ и H_- — абсолютные величины энергии гидратации соответственно катиона и аниона, через D_+ и D_- их потенциальные энергии по отношению к ионным

атмосферам. χ пусть будет энергия химической связи нейтральной молекулы. Очевидно последняя будет диссоциировать на ионы только в том случае, если это состояние будет энергетически более выгодным. Как нетрудно видеть, условие этого может быть записано в следующей форме

$$(8) \quad -J_- - H_- - D_- - H_+ - D_+ < -J_+ - \chi$$

или

$$J_+ - H_+ - D_+ + \chi < J_- + H_- + D_-$$

Вводя обозначения

$$E_+ = J_+ - H_+ - D_+; \quad E_- = J_- + H_- + D_-$$

можно утверждать, что необходимым условием электролитической диссоциации является

$$(9) \quad E_+ < E_-$$

Величины E_+ и E_- Герни называет „потенциалами нейтрализации“, мы же их, по предложению проф. С. А. Шукарева, будем называть „электролитическими термами“. Соотношение (9) помогает разбираться во многих явлениях.

Опустим теперь в раствор незаряженный металл. Нетрудно убедиться, что ситуация будет теперь та же, что и на рис. 11, если вместо J_+ и J_- подставить E_+ и E_- . Следовательно, условия (6) здесь заменятся условиями

$$(10) \quad E_+ > \Phi; \quad E_- < \Phi$$

Отсюда сейчас же вытекает, что анион и катион не могут (без наложения внешней электродвижущей силы, конечно) разряжаться на одном и том же металле, ибо это требовало бы одновременного выполнения неравенств

$$|E_+ > \Phi; \quad E_- < \Phi,$$

т. е.

$$E_+ > E_-$$

что противоречит (9).

В связи с этим следует заметить, что понятие электролитического термина вообще говоря не имеет строго определенного смысла, когда говорят о разряде иона на металле, так как здесь, так же как и в случае разряда газовых ионов, тот уровень энергии, с которого должен перейти электрон, определяется не только положением самого электролитического термина, но также и взаимодействием иона с металлом до перехода и нейтрального атома после перехода. Однако, в дальнейшем мы для простоты будем этими взаимодействиями пренебрегать и тогда очень удобно пользоваться электролитическими терминами.

Рассмотрим теперь, что будет происходить, если у металла может разряжаться один из ионов, скажем анион. Тогда электроны будут переходить с иона на металл до тех пор, пока максимальный уровень в металле не поднимется до электролитического терма (рис. 12). При этом металл зарядится отрицательно и будет притягивать положительные ионы, так что образуется двойной слой, скачок потенциала внутри которого равен

$$\frac{\Phi - E_-}{e}$$

На первый взгляд могло бы показаться, что если бы мы имели два разных металла с таким Φ_1 и Φ_2 , что выполняются неравенства $E_+ > \Phi_1$; $E_- < \Phi_2$ (рис. 7), то соединив электроды между собой, мы получили бы во внешней цепи электрический ток. Так как в этом случае при прохо-

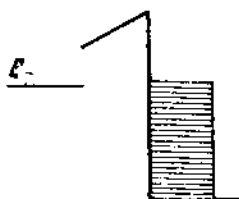


Рис. 12.

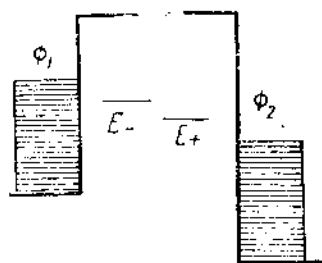


Рис. 13.

ждении тока состав электролита оставался бы неизменным, то ток мог бы продолжаться бесконечно долго. Тогда вся теория противоречила бы закону сохранения энергии. Однако, легко убедиться, что такого случая не может быть. В самом деле, для того, чтобы ток мог бы идти, необходимо чтобы сумма всех работ, произведенных электроном при переходе с аниона на катион через металл, была бы положительна. При переходе электрона с аниона в металл II выигрывается работа $\Phi_2 - E_-$, при переходе из металла II в металл I затрачивается работа $\Phi_2 - \Phi_1$, при переходе из металла I на катион вновь выигрывается работа $E_+ - \Phi_1$. Следовательно, чтобы шел ток нужно, чтобы было

$$\Phi_2 - E_- - (\Phi_2 - \Phi_1) + E_+ - \Phi_1 > 0$$

т. е.

$$E_+ > E_-$$

что является невозможным.

Рассмотрим теперь, каким образом может происходить электролиз. Если мы сообщим катоду отрицательный потенциал, а аноду положительный, то в первом случае все распределение несколько поднимется, во втором — опустится (рис. 14а и б), и таким образом создадутся условия, благоприятные для разрядки ионов, и будет происходить электролиз. Так

как внутри раствора объемных зарядов нет, а у электродов имеется преимущественное скопление ионов того или другого знака, то из уравнения Пуассона

$$(11) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\rho$$

вытекает, что ход потенциала будет иметь вид, изображенный на рис. 15 (заметим, что здесь изображен электрический потенциал, а не потенциальная энергия электрона). Таким образом, падение потенциала практически

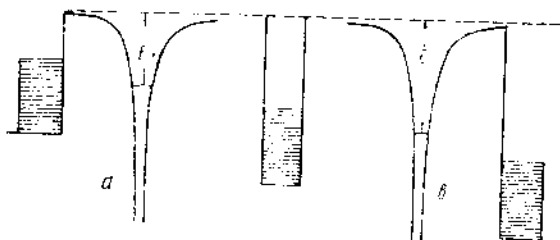


Рис. 14.

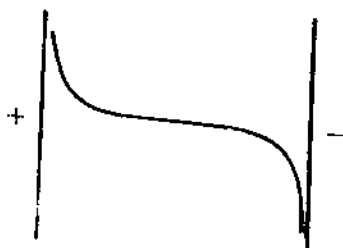


Рис. 15.

происходит вблизи самих электродов. Можно, следуя Герни, оценить порядок величины толщины этого слоя, исходя из следующих соображений. Так как около каждого из электродов имеется преимущественное скопление ионов того или другого знака, то эти слои можно рассматривать как плоские конденсаторы. Обозначая через N избыток ионов какого-нибудь одного знака над другим, можно написать

$$Ne = CV,$$

где

$$C = \frac{1}{4\pi d}$$

емкость конденсатора. Полагая $V = 1$ вольт $l = 2 \cdot 10^{-8}$ см, получим $N = 3 \cdot 10^{13}$, а так как на 1 см^2 поверхности может поместиться, примерно, 10^{15} ионов, мы видим, что падение потенциала может происходить на расстоянии порядка толщины молекулярного слоя.

Рис. 16.

Чтобы закончить обзор явлений, происходящих при разрядке ионов в растворе, мы должны еще указать, каким образом с точки зрения теории Герни объясняется явление перенапряжения. Последнее как известно, состоит в том, что в некоторых случаях (например, в случае выделения водорода на платине, который в дальнейшем для конкретности мы будем иметь в виду), заметный ток возникает только при наложении потенциала, превышающего некоторую критическую величину. При потенциалах ниже этой величины наблюдаются только очень малые токи. Рис. 16 непосредственно объясняет, в чем коренится причина задержки. Хотя ионизационный потенциал водорода значительно больше работы вырывания электрона

из платины, вследствие большой энергии гидратации, электролитический терм водородного иона оказывается столь малым, что он попадает в область, где имеются только электроны „хвоста“, распределения Ферми. Так как последних очень мало, то проходящий ток также будет весьма малым. Для того, чтобы пошел заметный ток, нужно извне приложить такую разность потенциалов, чтобы распределение Ферми поднялось до высоты электролитического терма водородного иона. Аналогичным образом объясняется перенапряжение анионов. Столь непосредственное объяснение явления перенапряжения составляет большую заслугу теории Герни. Ниже мы рассмотрим факты, которые пока не объясняются ею.

5. Вывод соотношения Тафеля-Бодуэна

Займемся теперь выводом соотношения между плотностью тока и приложенной разностью потенциалов как раз в той области, где ток имеет малую величину. Нужно прежде всего напомнить, что в этой области играют роль электроны, находящиеся в хвосте распределения Ферми и так как там их очень мало, то они подчиняются статистике Больцмана. Кроме того следует заметить, что благодаря различным возможным конфигурациям гидратирующих молекул и различным состояниям колебания и вращений, одинаковые ионы могут обладать различными электролитическими термами, которые лежат несколько глубже основного терма. Максимальное число ионов будет обладать основным термом, число остальных будет убывать по закону Больцмана. Таким образом, дело будет обстоять так, как изображено на рис. 17 (для простоты мы ограничиваемся рассмотрением процессов у катода. Однако, совершенно аналогично дело обстоит у анода).

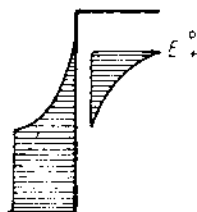


Рис. 17.

Число электронов, обладающих некоторой определенной энергией, дается формулой

$$(12a) \quad n = \text{const} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2 - eV - U}{kT}}$$

Легко видеть, что

$$\frac{1}{2}mv^2 - eV - U = -E_+$$

где E_+ есть электролитический терм как раз того иона, на который может перейти электрон. Следует, однако, иметь ввиду, что ионы разряжаются вблизи электрода, где падение потенциала еще не закончено. Вследствие этого электролитические термы будут смещены вверх на величину aeV , где $0 < a < 1$. Поэтому формула (12a) примет вид

$$(12b) \quad n = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_+ + aeV}{kT}}$$

Число же ионов, обладающих термом E_+ , определится выражением

$$(13) \quad N_+ = \text{const } e^{\frac{E_+^0 - E_+}{kT}}$$

где E_+^0 наибольший электролитический терм.

Здесь нужно отметить, что одна из трудностей построения точной количественной теории в этом направлении заключается в том, что постоянный фактор, входящий в формулу (13), тесно связанный с так называемым статистическим весом состояния, не может быть точно вычислен. Отсюда следует, что и в дальнейших вычислениях можно опускать факторы, которые так же как и предыдущий стоят перед экспоненциалом.

Плотность тока, вызванного переходами электронов с определенных уровней, выразится формулой

$$(14) \quad j = N_+ nD = \text{const. } e^{\frac{E_+ + aeV}{kT} - \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m} \sqrt{U + eV + W}} \cdot 1$$

где D вероятность перехода электрона через барьер. Так как нам неизвестен истинный ход скачка потенциала у поверхности металла — до сих пор мы предполагали внезапный скачок, что, конечно, сомнительно, — можно для D воспользоваться формулой (4) (допуская, что все ионы разряжаются на некотором среднем расстоянии). Для того, чтобы получить полную плотность тока, нужно проинтегрировать по всем возможным термам. Однако, так как это интегрирование дает только несущественный фактор при экспоненциале, мы не будем производить этого интегрирования. Кроме того, заметим, что потенциал V входит в показатель степени (в выражении для D) через квадратный корень. Поэтому этот член будет медленно меняться по сравнению с членом, зависящим от V , и мы будем считать его постоянным. Логарифмируя тогда (14) и обозначая через B члены практически или совсем не зависящие от V , мы получим

$$(15) \quad \log j = \frac{aeV}{kT} + B$$

С другой стороны Тафелем ¹ экспериментально была выведена формула

$$(16) \quad \log j = \frac{eV}{2kT} + B$$

которая потом была подробно исследована и подтверждена Воуденом. ² Эта формула совпадает с нашей, если положить

$$(17) \quad a = \frac{1}{2}$$

¹ Tafel, Z. Phys. Chem. 50, 64 (1905).

² Bowden, Proc. Roy. Soc. (A) 125, 446 (1929); 126, 107 (1929).

что согласуется с теорией, но отнюдь из нее не вытекает. Нужно сказать, что такая же формула получается из всякой теории, предлагающей лишь медленность разряда ионов, независимо от того, каким механизмом это вызвано. Преимущество теории Герни заключается лишь в конкретизации этого механизма. Однако, выяснить природу этой $\frac{1}{2}$ ей также не удалось.

Заметим еще, что приведенные выше рассуждения несколько отличаются от оригинальных рассуждений Герни. Ему удается ввести в формулу (16) коэффициент α путем довольно искусственных построений. За приведенный вывод является ответственным автор этой статьи.

6. Критические замечания

Мы должны теперь остановиться с одной стороны на некоторых возражениях, которые выдвигают различные авторы против теории Герни, с другой стороны, мы рассмотрим некоторые новые факты, которым последняя дает непосредственное толкование, а также в связи с этим укажем вопросы, которые теперь встают перед дальнейшим развитием теории.

Прежде всего приведем возражения, сделанные Фольмером в 1932 г. на конференции по поверхностным явлениям в Москве.¹ Фольмер указывает, во-первых, на то обстоятельство, что согласно теории Герни механизм разряда одинаков для различных ионов, следовательно, для всех ионов должны получаться кривые зависимости плотности тока от потенциала типа (15), которые хорошо известны в случае водорода, тогда как на самом деле для многих металлических и галогенных ионов наблюдаются другие характеристики, в частности, часто прямолинейные. Фольмер объясняет это тем, что причина перенапряжения лежит не в задержке разряда ионов, а в трудности осаждения этих ионов на поверхность металла. Он приводит ряд экспериментальных фактов, которые показывают, что в начале ионам трудно выделяться, но как только на каком-нибудь активном месте это выделение начнется, дальше процесс продолжается беспрепятственно и наблюдается рост соответствующей кристаллической поверхности. По этому поводу мы хотели бы сделать следующее замечание. Конечно, перенапряжение определяется наиболее медленным из всех имеющих здесь место процессов. Поэтому, если наиболее медленным является процесс осаждения ионов, то он и будет определять перенапряжение. Но это, как нам кажется, не подрывает теории Герни, когда определяющим является процесс разрядки ионов.

Далее Фольмер указывает, что перенапряжение (водорода) могло бы объясняться переходом протона через барьер потенциальной энергии. Барьер здесь имеется, так как для дегидратации протона требуется энергия активации, а при адсорбции выделяется тепло. Поляни видит подтверждение этого взгляда в том факте, что перенапряжение дейтона (изотопа водорода с массой 2) больше, чем у обыкновенного водорода, что хорошо согласуется с приведенной точкой зрения, так как согласно формуле (4) коэффициент прозрачности барьера убывает при увеличении массы. Нам лично

¹ Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, 4, 348 (1933).

кажется все же такое объяснение неправильным, именно благодаря тому, что коэффициент прозрачности имеет конечную величину только для электронов, масса которых очень мала. Для таких же тяжелых частиц как протоны или дейтоны, коэффициент прозрачности практически равен нулю, и эффект прохождения через барьер здесь не играет никакой роли. В настоящий момент физико химические свойства дейтона еще мало исследованы. Возможно, что различие перенапряжений дейтона и обыкновенного водорода объясняется различием энергии гидратации и других факторов,

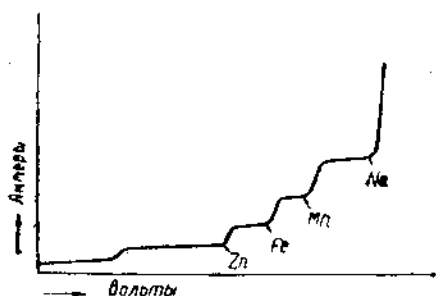


Рис. 18.

влияющих на величину перенапряжения согласно теории Герни. Основным недостатком последней является то обстоятельство, что в ней играют роль величины, которые не могут быть вычислены. С другой стороны некоторые новые работы по изучению разряда ионов в растворах получают с точки зрения теории Герни непосредственное толкование. Мы имеем в виду опыты Гееровского,¹ которые показали, что если мы имеем раствор, содержащий смесь ионов различных металлов, то каждый раз, как начинает выделяться новый металл, кривая плотность тока-потенциал показывает скачок вверх для плотности тока (рис. 18). С излагаемой точки зрения, это объясняется просто тем, что различные ионы имеют различные электролитические термы, так что для того, чтобы ион начал участвовать в электрическом токе, должна быть достигнута определенная для каждого иона разность потенциалов. Таким образом, всякий раз, когда электролитический терм иона сравняется с верхним уровнем электронов, в металле будет наблюдаться скачок плотности тока.

В заключение мы считаем необходимым указать еще на следующее обстоятельство. До сих пор мы предполагали, что работа вырывания электрона объясняется существованием скачка потенциальной энергии на поверхности металла. Недавно Тамм и Блохинцев² показали, что она может быть объяснена другими соображениями. Можно предположить, что скачок потенциала равен как раз максимальной энергии электрона в металле (рис. 19). На первый взгляд тогда кажется, что работа вырывания была бы равна нулю, но на самом деле следует учитывать силу электрического изображения электрона, которая притягивает электрон обратно к металлу. Расчет показывает, что работа против силы изображения, примерно, совпадает с работой вырывания электрона. Эти соображения сильно меняют всю картину дела.

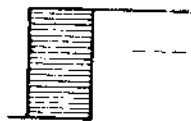


Рис. 19.

¹ См. реферат работы Гееровского у Kemula, Z. f. Elektroch. 729 (1933).

² Тамм и Blochinzev, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, 2, 170 (1933).

Прежде всего, как бы высоко не лежал электролитический терм иона, всегда существует электрон с соответствующей энергией. Далее, вероятность перехода электрона на ион уже не будет иметь вида (4) и будет по всей вероятности значительно больше. Возможно, что она будет настолько большой, что практически при разряде иона не будет никакой задержки и тогда теория Герни станет под большое сомнение. Однако, до сих пор эти вопросы не исследованы и остаются открытыми,

7. Теория обратимых элементов

Теперь мы должны вкратце остановиться на теории обратимых элементов, развитой Герни в его второй статье. Герни показывает, что если рассматривать процесс выделения меди из раствора медного купороса или, наоборот, растворение металла в растворе его соли, то предполагая для процессов перехода иона тот же механизм, что и для электронов — прохождение через потенциальный барьер, — мы получим обыкновенную нернстовскую формулу для потенциала, а в приложении к этой статье Фаулер показал, что этот потенциал удовлетворяет уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Центральным пунктом этой работы Герни является рассуждение, показывающее, что теплота реакции при растворении или осаждении металла в основном определяется контактной разностью потенциалов соответствующих металлов. Так, например, это имеет место при реакции $\text{CuSO}_4 \text{aq.} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \text{aq.} + \text{Cu}$. Этот парадоксальный на первый взгляд факт объясняется тем обстоятельством, что если мы будем, например, осаждать медь из раствора медного купороса на цинковую пластинку, то, так как раствор является хорошим проводником, основной скачок потенциала будет определяться именно границей медь/цинк.

Расчет Герни, приводящий его к формуле Нернста, носит совершенно элементарный характер, и из-за недостатка места мы его здесь приводить не будем.

Мы считаем необходимым, однако, отметить следующее обстоятельство. Тот факт, что, исходя из предположения о переходе иона из металла в раствор или обратно через барьер потенциальной энергии, Герни получил правильную формулу для равновесного потенциала — еще не говорит в пользу этого механизма, ибо правильные формулы для равновесных состояний получаются при допущении любых механизмов, если только они не противоречат термодинамике. В данном случае этого как раз нет. Но представления о том или ином механизме процесса играют существенную роль для кинетики процесса, и именно представления Герни для кинетики растворения металлов кажутся не совсем верными, ибо, как уже указывалось выше, вероятность прохождения через барьер для тяжелой частицы практически равна нулю. Известно, что делались попытки построить на аналогичном принципе кинетику мономолекулярных химических реакций и эти попытки не привели к положительным результатам.

IV

К ТЕОРИИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В случае применения теории Дебая-Гюккеля-Фалькенгагена к изучению необратимых процессов в растворах смесей электролитов наталкиваются на чисто математические, но весьма серьезные трудности, связанные с интегрированием системы дифференциальных уравнений. Благодаря этому невозможно в общем виде теоретически исследовать в смесях необратимые процессы. Как известно (см. гл. 9, п. 46) Бенневиц, Вагнер и Кюхлер приближенно решили уравнения для случая смеси трех сортов ионов, допуская, что один из сортов имеется в малом количестве по сравнению с другими. При этом они ограничились рассмотрением стационарных процессов. В самое последнее время Фалькенгаген и Фишер¹ при тех же предположениях решили задачу для нестационарного случая. Результаты их исследования мы приведем ниже. Сейчас заметим только, что допущение малого количества одного из сортов ионов позволяет приближенно проинтегрировать систему уравнений.

Однако, несколько раньше Фалькенгагена и Фишера, Онзагер и Фюосс² опубликовали работу, в которой они показали, что, применяя символику матричного исчисления, оказывается возможным проинтегрировать систему уравнений для раствора смеси электролитов в общем случае. К сожалению у нас нет возможности излагать здесь сколько-нибудь подробно это чрезвычайно обстоятельное исследование, занимающее в оригинале, при довольно сжатом изложении, около 100 страниц. Поэтому мы должны будем ограничиться лишь общей краткой характеристикой метода Онзагера и приведением важнейших результатов. Весьма рекомендуем читателю основательно проштудировать в оригинале эту работу, так как несомненно она даст повод к новым исследованиям.

1. Общая характеристика метода

Онзагер и Фюосс, аналогично обычному методу, составляют уравнения непрерывности и уравнения Пуассона, которые связывают между собой функции распределения и потенциалы. При этом с самого начала принимается, что имеется смесь ионов S различных сортов. После ряда преобразований уравнения для потенциалов φ_j принимают следующий вид

$$(1) \quad \sum_{ji}^S \Delta(\Delta\delta_{ji} - a_{ji}) \varphi_i = t_j f(r); \quad j = 1, 2, \dots, S$$

¹ Falkenhagen u. Fischer, Phys. Z. 34, 589, 786 (1933).

² Onsager a. Fuoss, Journ. Phys. Chem. 36, 2689 (1932).

где a_{ji} и t_j — постоянные коэффициенты, $f(r)$ — известная функция, Δ — оператор Лапласа, а δ_{ji} — символ Кронекера, определяемый условиями

$$(2) \quad \begin{cases} \delta_{ji} = 0 & \text{при } j \neq i \\ \delta_{ji} = 1 & \text{при } j = i \end{cases}$$

Если ввести теперь пространство S измерений, то t_j можно рассматривать как j -ую компоненту вектора $\bar{t}$, а a_{ji} — как элементы матрицы A или тензорного оператора $\bar{A}$.¹ Обозначая через $\bar{x}$ переменный вектор с компонентами φ_i , вышеприведенная система уравнений может быть записана в форме одного уравнения

$$(3) \quad \Delta(A - \bar{A})\bar{x} = \bar{t} \cdot f(r)$$

Можно показать, что все характеристические числа матрицы A положительны. Тогда, как это известно из теории матриц, всегда существует такая матрица B , что $B^2 = A$, при чем характеристические числа этой матрицы равны корням квадратным из характеристических чисел матрицы A . Пусть β будет любое из характеристических чисел матрицы B и пусть функция $\chi(r, \beta)$ удовлетворяет уравнению

$$(4) \quad \Delta(\Delta - \beta^2)\chi(r, \beta) = f(r)$$

Отсюда следует, что если мы будем рассматривать теперь функцию χ как функцию матрицы B , $\chi(r, B)$, то она будет удовлетворять уравнению

$$(5) \quad \Delta(\Delta - B^2) \cdot \chi(r, B) = \bar{1} \cdot f(r)$$

где $\bar{1}$ есть единичная матрица, т. е. матрица, элементами которой являются символы Кронекера.

Следовательно, действие оператора $\Delta(\Delta - B^2) \cdot \chi(r, B)$ на вектор $\bar{t}$ равносильно умножению $\bar{t}$ на скалярную функцию $f(r)$. Поэтому решение уравнения (3) можно написать в виде

$$(6) \quad \bar{x} = \chi(r, B)\bar{t}$$

Вспомнивая теперь, что компоненты вектора $\bar{x}$ являются нашими потенциалами, получаем для последних выражение

$$(7) \quad \varphi_i = \sum \chi(r, B)_{ij} t_j$$

Таким образом благодаря остроумному применению алгебры линейных преобразований, Онзагеру и Фюоссу удалось свести интегрирование системы дифференциальных уравнений к интегрированию одного уравнения и к выполнению некоторых линейных преобразований, при чем эта задача практи-

¹ О матричном исчислении см. В. И. Смирнов. Курс высшей математики. т. III, ГТТИ 1933 г.

чески выполняема при любом соотношении между концентрациями разных сортов ионов.

Не имея возможности приводить здесь расчеты, мы остановимся вкратце на полученных результатах.

2. Вязкость растворов электролитов

Эти общие методы Онзагера и Фюосса применили прежде всего к вычислению дополнительной вязкости раствора, обусловленной междоионными силами. При этом положенная ими в основу физическая картина несколько отличается от картины данной Фалькенгагеном. Именно, в то время как последний принимал, что весь перенос силы от одного элемента объема к другому обусловлен градиентом скорости ионов, отличным от градиента скорости растворителя, Онзагер и Фюосс показали, что перенос силы пропорционален дивергенции градиента скорости. Поэтому, когда имеется постоянный градиент скорости внутри раствора, то весь эффект обуславливается пограничным слоем. Несмотря на такое различие, в простейшем случае бинарного электролита получается результат, совпадающий с результатом Фалькенгагена. Для общего случая, когда в растворе имеется смесь разных сортов ионов, они получили следующую формулу для дополнительного коэффициента вязкости

$$(8) \quad \eta^* = 0,362 \left(\frac{F}{D\bar{r}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_i n_i r_i - 4\bar{r} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \bar{s}^{(n)} \right)$$

Обозначения имеют следующий смысл. F есть полная ионная сила, определяемая равенством

$$F = \sum m_i z_i^2$$

где m_i концентрация в моль/литр, z_i валентность, A_i эквивалентная электропроводность, выраженная в обыкновенных единицах, μ_i относительная ионная сила, определяемая равенством

$$\mu_i = \frac{F_i}{F} = \frac{n_i e_i^2}{\sum_i n_i e_i^2}$$

c_n некоторые определенные численные коэффициенты. Вектор $\bar{r}$ имеет компоненты

$$r_j = 1 - \frac{e_j}{\bar{e}} = 1 - \frac{\frac{z_j}{\bar{z}}}{\bar{A}}$$

где $\bar{e}$ средний коэффициент трения ионов

$$\bar{e} = \frac{(\sum_i n_i e_i^2 e_i)}{(\sum_i n_i e_i^2)}$$

Пропорциональная ему величина определяется аналогичным образом

$$\frac{\bar{z}}{\bar{A}} = \frac{\sum n_i e_i^2 z_i}{\sum n_i e_i^2}$$

Вектор $\bar{s}$ имеет компоненты

$$s_j = \mu_j \frac{\left(\frac{z_j}{A_j}\right) - \left(\frac{\bar{z}}{\bar{A}}\right)^2}{\left(\frac{\bar{z}}{\bar{A}}\right)}$$

Вектора $\bar{s}^{(n)}$ определяются рекурсионной формулой

$$\bar{s}^{(0)} = \bar{s}; \quad \bar{s}^{(n)} = (2\bar{H}' - \bar{1}) \bar{s}^{(n-1)}$$

в которой матрица $\bar{H}'$ имеет элементы

$$h_{ji}' = \left(\delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\omega_i}{\omega_i + \omega_j} + \mu_j \frac{\omega_j}{\omega_i + \omega_j} \right); \quad \eta^{*10} = \frac{1}{\varrho_j}$$

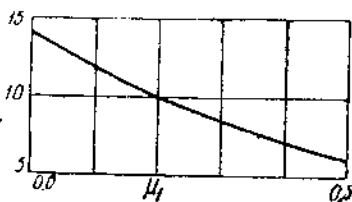


Рис. 20.

Основным в формуле (8) является первый член в скобках, пропорциональный среднему коэффициенту трения $\bar{\varrho}$, за исключением тех случаев, когда коэффициенты трения ϱ_i отдельных ионов относительно сильно отличаются друг от друга, — тогда играет роль также и второй член. Случай раствора бинарного электролита с двумя сильно отличающимися подвижностями ионами изучен Фалькенгагеном; Онзагер и Фюосс приводят кривую η^* в функции μ_2 для смеси раствора HCl и KCl, где μ_2 есть отношение концентрации ионов H^+ к полной ионной концентрации $H^+ + K^+ + Cl^-$ (рис. 20). Общая концентрация раствора все время остается постоянной и равной 0,2 н. Для сравнения приведем коэффициент вязкости чистого растворителя $\eta^0 = 8950 \cdot 10^{-6}$. Как видно из кривой, вязкость смеси меньше вязкости чистого раствора KCl, что объясняется большей подвижностью иона H^+ .

3. Электропроводность

Онзагер и Фюосс провели также расчеты электропроводности в смесях электролитов. Результаты их вычислений выражаются столь же сложной формулой как и (8), и мы поэтому общей формулы приводить не будем. Основным их выводом, так же как и в приближенной теории Бенневица, Вагнера и Кюхлера, является отклонение от аддитивности. Однако их большой заслугой является вывод общих формул, по которым можно рассчитывать электропроводность любой смеси. Для сравнения с опытом приводятся

кривые зависимости подвижности ионов от концентрации ионов H^+ в растворе смеси HCl и KCl . Рис. 21 показывает уменьшение подвижности водородного иона, рис. 22 увеличение подвижности K^+ иона. Кружочками

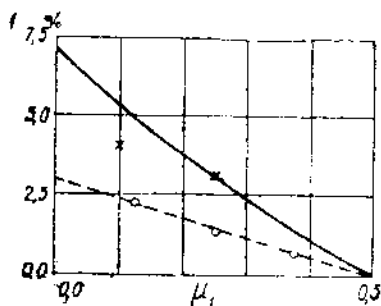


Рис. 21.

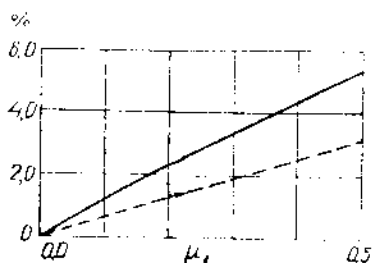


Рис. 22.

обозначены экспериментальные данные Лонгсуорза,¹ крестиками — Бенневица.² Как видно из этих рисунков имеется хорошее качественное согласие теории с экспериментом. Рис. 23

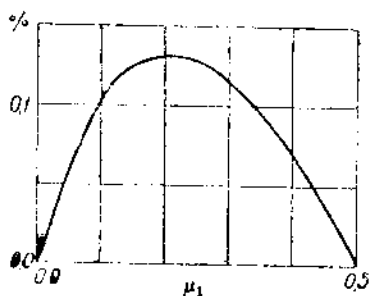


Рис. 23.

изображает зависимость подвижности Cl^- иона от концентрации ионов. Однако эффект максимума настолько мал, (шкала рис. 23 увеличена в 50 раз по сравнению с рис. 21 и 22), что лежит в пределах ошибок измерения. В качестве второго примера приводится таблица 1, в которой сопоставлены отклонения от аддитивности для электропроводности HCl и KCl , теоретические и экспериментальные. Последние взяты из измерений Брея и Хунта.³

конц. HCl	конц. KCl	$\Delta K \cdot 10^8$ набл.	$\Delta k \cdot 10^8$ выч.
100	100	0,94	1,56
50	100	0,50	0,95
20	100	0,26	0,45
10	100	0,15	0,24
5	100	0,08	0,12
2	100	0,04	0,05
50	20	0,17	0,248
20	20	0,103	0,139
10	20	0,061	0,085
4	20	0,034	0,040
2	20	0,021	0,021
1	20	0,011	0,011

¹ Longsworth, J. Am. Chem. Soc., 52, 1897 (1930).

² Bennewitz, Wagner a. Kuchler, loc. cit.

³ Bray a. Hunt, J. Am. Chem. Soc., 33, 781 (1911).

конц. HCl	конц. KCl	$\Delta K \cdot 10^3$ избл.	$\Delta k \cdot 10^3$ выч.
12,5	5	0,028	0,0311
5	5	0,020	0,0174
2,5	5	0,010	0,0106
1	5	0,005	0,0050

Как видим из таблицы, при малых концентрациях согласие хорошее.

4. Диффузия

Онзагер и Фюосс исследуют также диффузию электролитов, при чем они рассматривают вопрос с несколько более общей точки зрения, чем это было сделано у нас в статье о диффузии электролитов. Благодаря этому они могут пользоваться полуэмпирическими формулами Гюккеля для коэффициентов активности и исследовать зависимость коэффициента диффузии в несколько более широкой области концентраций. Таким путем они получили теоретические кривые, имеющие вид кривых, изображенных на рис. 3 статьи „Теория диффузии электролитов“, хотя численные значения сильно отличаются от экспериментальных данных. Причину расхождения они видят в отсутствии учета гидратации, деполимеризации и т. д. Нам однако представляется гораздо более интересной другая сторона вопроса — именно учет влияния электрофоретических сил на диффузию, на необходимость которого мы уже указывали в статье „Теория подвижностей ионов“. Произведенный Онзагером и Фюоссом расчет показывает, что благодаря электрофоретическим силам коэффициент диффузии уменьшается на величину

$$(9) \quad D' = -kT \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right)^2 \frac{\kappa}{12\pi\eta}$$

(если ограничиться случаем очень малых концентраций). Из этой формулы видно, что в том случае, когда подвижности ионов равны, эффект равен нулю. Физически это они интерпретируют следующим образом. При отсутствии взаимодействия между ионами каждый из них двигался бы так, как если бы других не было. Но в действительности вокруг, например, аниона существует атмосфера, в которой имеется избышек катионов. Если бы подвижности анионов и катионов были бы одинаковы, то никакого эффекта не было бы от того, что ионы одного знака окружают преимущественно ионы другого знака. Но если один из ионов обладает большей подвижностью, то другой ион будет двигаться в потоке жидкости обратного направления, вследствие чего его эффективная подвижность несколько уменьшается. Хотя эффективная подвижность первого иона несколько возрастает вследствие того, что он увлекается окружающей жидкостью, полной компенсации все же нет, так что имеется результирующий эффект (9).

Оценивая порядок величин, можно показать, что этот эффект играет роль небольшой поправки к эффекту (14) статьи „Теория диффузии электролитов“.

Онзагер и Фюосс вывели также формулы для коэффициента диффузии смеси электролитов, но анализа этих общих формул и сравнения с опытом они не приводят. Заметим еще, что ими получены выражения для „диссипативной функции“, которая играет для необратимых процессов ту же роль, какую играют характеристические функции в термодинамике обратимых процессов. С помощью диссипативной функции им удастся вывести ряд важных теорем, касающихся общих свойств процессов в смесях.

5. Нестационарные процессы

Как уже было указано выше Фалькенгаген и Фишер исследовали нестационарные процессы в смесях, пользуясь обычными уравнениями для нестационарных процессов (см. гл. 9, п. 35).

Они изучали дисперсию электропроводности и диэлектрической постоянной в смесях, содержащих три или четыре различных сорта ионов, причем концентрация последних, как уже указывалось, была мала по сравнению с концентрацией основного электролита.

Результаты их исследования, формулированные в их последней статье,¹ в основном заключаются в следующем:

1. Чем больше коэффициенты трения ионов e_1 , e_2 основного электролита (1, 2) по сравнению с коэффициентом трения e_3 прибавленного иона (3), тем больше релаксационная

тормозящая сила, действующая на этот ион (3).

2. Релаксационные силы, действующие на ион (3), смотря по соотношению между коэффициентами трения и зарядами, могут быть либо тормозящими, либо ускоряющими. А именно, если, например, мы имеем основной электролит с ионами, обладающими одинаковыми коэффициентами трения, но заряды которых относятся как 2 к 1, то релаксационная сила, действующая на ион (3), будет тормозящей или ускоряющей, смотря по тому, будет ли $\left| \frac{e_1}{e_2} \right|$ больше или меньше чем $\left| \frac{e_1}{e_3} \right|$.

Для примера на рис. 24 приведено процентное изменение электропроводности молекулы $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в чистом растворе и в смеси с KCl. Кривая I изображает изменение электропроводности молекулы $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в чистом растворе при частоте ω по отношению к электропроводности при низкой частоте. Кривая II тоже самое, но в растворе, содержащем KCl. Пунктирная кривая—экспериментальные данные Спахта² для случая смеси. Как видно из чертежа, теоретически и экспериментально имеется смещение максимума электропроводности, так что можно говорить о качественном

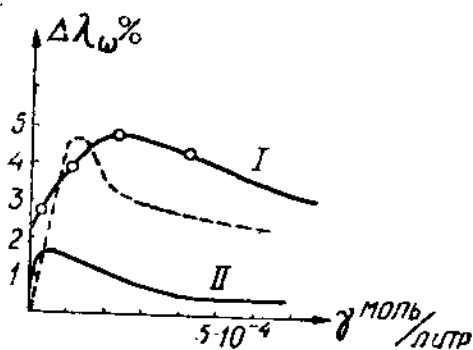


Рис. 24.

¹ Falkenhagen u. Fischer, loc. cit.

² M. E. Spaght, Phys. Z. 33, 3514 (1932).

согласии опыта и теории. Нужно отметить, что по вопросу об изменениях электропроводности в смесях нет еще достаточно надежных экспериментальных данных. Смещение максимума электропроводности в смеси наглядно показывает, что дисперсия в смеси протекает не так, как в чистом растворе.

V

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ВОДЫ И ИОННЫХ РАСТВОРОВ

Нам неоднократно уже приходилось указывать, что для построения более точной теории растворов вообще, а ионных растворов в особенности, необходимо учитывать взаимодействие растворенного вещества с растворителем. В случае ионных растворов, благодаря наличию электрического заряда у растворенных частиц, силы взаимодействия между последними и частицами растворителя особенно велики и при малых концентрациях, значительно превышают междионные силы. В частности для водных растворов электролитов эти силы играют чрезвычайно большую роль, вследствие наличия дипольного момента у молекулы воды. Можно быть совершенно уверенным в том, что многие аномалии ионных растворов обусловлены тем, что взаимодействие между ионами и молекулами растворителя существенно меняют структуру последнего вблизи иона. Между тем в современных теориях растворов этот фактор совершенно игнорируется. В теории школы Дебая, растворитель учитывается лишь введением диэлектрической постоянной и, в случае кинетических процессов, вязкостью. В изложенной выше теории подвижностей Борна учитываются также полярные свойства растворителя. Но опять-таки растворитель учитывается лишь феноменологическим образом, и это наиболее существенный недостаток современных теорий растворов. Для правильного учета взаимодействия ионов с растворителем необходимо знать структуру последнего. В этом отношении у нас имеются громадные пробелы. Можно сказать, что мы знаем структуру газов и имеем для них кинетическую теорию. В основном мы знаем строение твердых тел и имеем для них статистическую теорию, хотя кинетические явления в твердых телах значительно слабее рассмотрены с теоретической стороны. Ничего аналогичного мы не можем сказать о жидкостях. Молекулярное строение жидкостей нам в сущности еще и сейчас неизвестно, хотя первые шаги в этом направлении уже сделаны и первые результаты получены. Если рассматривать газ и твердое тело как предельные случаи агрегатного состояния тел, то спрашивается, на какой из них больше похоже по своим физическим свойствам промежуточное состояние—жидкое. До сих пор полагали, что по своим физическим свойствам жидкости ближе к газам. Однако, применение рентгенографического анализа к разрешению этого вопроса показало, что вообще говоря это не так, и что большинство жидкостей имеют определенно выраженную кристаллическую структуру, столь характерную для твердых тел, так что нельзя не только дать общего ответа для всех жидкостей, но нельзя его дать и для одной жидкости, так как в зависимости от условий (например, от температуры) она может быть

ближе или к твердому телу или к газу. Таким образом молекулярную теорию жидкости нужно строить каждый раз на реальных физических объектах и нет ничего удивительного в том, что жидкая вода попала в ряд исследованных жидкостей на одно из первых мест.

Совершенно недавно появилось чрезвычайно обстоятельное исследование Берналя и Фаулера,¹ которые экспериментально—методом рентгенографического анализа и теоретически—главным образом методами обычной электростатической теории строения вещества, при исследовании вопроса об аномальных подвижностях водородного и гидроксильного ионов—методами квантовой механики, изучили строение жидкой воды и ионных растворов. Хотя многие их расчеты имеют весьма провизорный характер, они все же приводят много убедительных фактов, подчас совершенно неожиданных, с которыми нельзя не считаться. В виду исключительной важности вопроса о структуре жидкости для теории растворов мы дадим ниже краткое резюме полученных наиболее существенных для нас результатов.

1. Структура жидкой воды

Основным результатом рентгенографического анализа жидкой воды является установление определенных типов кристаллических структур, которыми обладает вода при различных температурах. А именно:

I) при $0^\circ < t^\circ < 4^\circ$	структура подобная льду или тридимиту
II) " $4^\circ < t^\circ < 200^\circ$	" " кварцу
III) " $200^\circ < t^\circ < \dots$	" " аммиону.

Для первых двух типов кристаллических структур характерно координационное число 4, т. е. около каждой молекулы воды имеется четыре соседа. Вода III, аммониевого типа, соответствует наиболее тесной упаковке (close packing), т. е. около каждой молекулы воды имеется максимально возможное с геометрической точки зрения число соседей. Переход I—II—III правильно передает в частности зависимость плотности воды от температуры, так как кварцевая структура соответствует большей плотности, чем тридимитная. Переход в дальнейшем к „наиболее тесной упаковке“ не противоречит уменьшению плотности, так как, несмотря на увеличение числа соседей около каждой молекулы, среднее расстояние между молекулами, вследствие теплового движения, возрастает. Кроме того он соответствует увеличению ротационного и трансляционного движения. Нужно заметить, что в случае тридимитной и кварцевой воды имеется не только регулярное расположение молекул, но и правильная ориентация. Дело в том, что из спектроскопических данных вытекает, что молекула воды имеет структуру „треугольника“, в вершинах которого находятся ион кислорода и протоны. Тогда в воде II молекулы ориентированы так, как показано на рис. 25, а в воде III такой ориентации нет, молекулы произвольно повернуты по отношению друг к другу. Переход от одного типа воды

¹ J. Bernal and R. Fowler. Journal of Chemical Physics 1, 515 (1933).

к другому является не резким, а непрерывным, при этом, однако, не следует думать, что при данной температуре имеется смесь различных кристаллов. Жидкая вода всегда однородна, но она в большей или меньшей степени соответствует тому или другому типу. Для более детального знакомства с анализом структуры воды отсылаем к оригинальной статье Бернала и Фаулера.

Следует в заключение этого параграфа заметить, что часто пытались объяснить аномалии воды, допуская существование в ней полимерных молекул.

Эта же теория, хотя по внешности и напоминает такие „химические“ теории, по существу совершенно отлична от них, так как существенным в ней является определенная геометрическая конфигурация обыкновенных молекул, а не введение новых (полимерных) молекул с отличными свойствами.

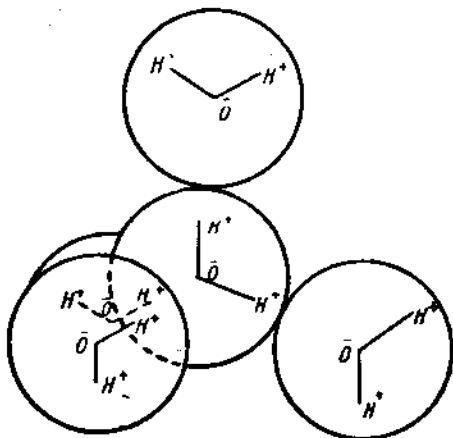


Рис. 25.

2. Диэлектрическая постоянная

В случае льда и воды диэлектрическая постоянная в довольно широком интервале часто является большой, практически от частоты независимой величиной и только при некоторой критической частоте, связанной с температурой, резко падает. При этом сравнение кривых для льда и воды показывает, что они имеют совершенно одинаковый ход и отличаются друг от друга только той критической частотой, при которой происходит падение диэлектрической постоянной. Этот факт укладывается в рамки изложенной теории строения воды, если применить для вычисления диэлектрической постоянной дипольную теорию Дебая. Мы попытаемся оценить, сколько молекул должны в воде вращаться для того, чтобы диэлектрическая постоянная имела наблюдаемое на опыте значение. Как известно, поляризация определяется выражением

$$P = N \mu \cdot L \left(\frac{\mu \left\{ E + \frac{4}{3} \pi P \right\}}{kT} \right)$$

где E —электрическое поле, N —число молекул в единице объема, μ —дипольный момент молекулы, а

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

функция Ланжевена.¹ При малых x

$$L(x) = \frac{x}{3}$$

Определяя диэлектрическую постоянную D , как

$$D = 1 + 4\pi \frac{P}{E}$$

мы получим

$$D = 1 + \frac{3T_c}{T - T_c}$$

где

$$T_c = -\frac{4\pi N \cdot \mu^2}{9k}$$

носит название температуры Кюри. Как известно, при температурах ниже T_c должна наблюдаться спонтанная поляризация, аналогичная спонтанному намагничиванию ферромагнетиков. Подставляя в выражение для T_c

$$N = \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{18}, \mu = 1,87 \cdot 10^{-18}, \text{ получим } T_c = 1200^\circ \text{ K},$$

Этого не может быть, так как иначе мы должны были бы наблюдать при обычных температурах спонтанную поляризацию, чего на самом деле нет. Поэтому мы будем определять T из экспериментальных значений для D , а из T_c число молекул, способных вращаться под действием электрического поля. Ниже мы приводим таблицу для f , где f есть отношение числа молекул, способных к вращению, к общему числу молекул в единице объема.

Вода		Лед	
$T^\circ \text{ K}$	f	$T^\circ \text{ K}$	f
273	0,220	270	0,216
293	0,235	250	0,200
325	0,260	225	0,178
350	0,280	200	0,154
—	—	175	0,118

Главным затруднением теории, по мнению Берналя и Фаулера, является то обстоятельство, что величина f сравнительно постоянна, тогда как диэлектрическая постоянная сильно меняется в том же интервале температур. Берналь и Фаулер предлагают обойти это затруднение допустив, что имеются агрегаты полярных кристаллов, которые под влиянием электрического поля меняют свою ориентацию. Особенно такое представление допустимо для жидкой воды, в которой кристаллы могут легко перестраиваться.

3. Ионные растворы

Переходя к ионным растворам, Берналь и Фаулер замечают, что все применявшиеся до сих пор методы определения степени гидратации ионов не отвечают необходимым требованиям, и предлагают определять ее из изме-

¹ См. на пр. Л. Дебай. Полярные молекулы, ГИТИ, 1931, стр. 38. Обычно формулу Дебая применяют к разреженным газам и пренебрегают членом пропорциональным P по сравнению с 1. Этого нельзя сделать при тех плотностях, какие мы имеем в жидкостях.

нения плотности раствора по отношению к плотности растворителя. Определяя минимум энергии при разных числах гидратируемых молекул, можно показать, что для всех одновалентных ионов минимум достигается, когда

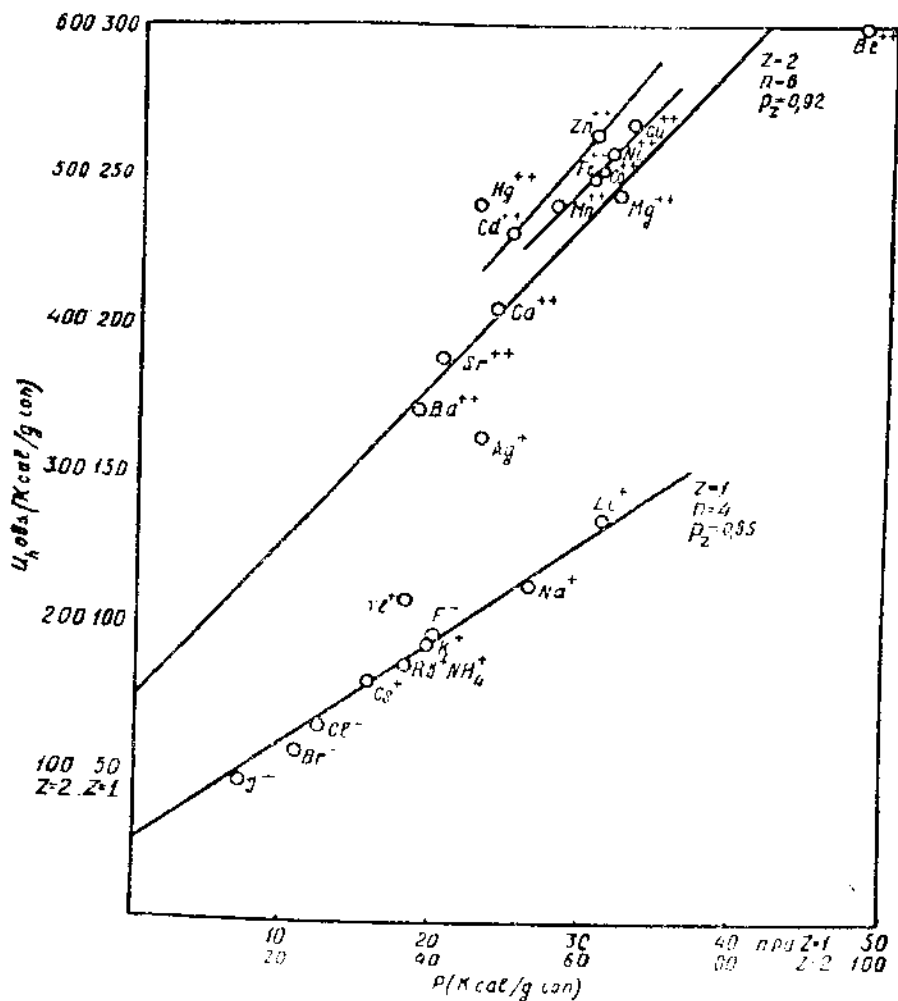


Рис. 26.

это число равно 4, для двухвалентных за исключением Ba^{++} и Sr^{++} — 6, для Ba^{++} и Sr^{++} — 8. Это число называется координационным числом и оно совпадает с числом молекул воды, приходящихся на ион в кристаллогидратах. Однако, это не есть еще число гидратирующих молекул, так как для того, чтобы ион был гидратирован, необходимо, чтобы молекуле было

энергетически выгоднее повернуться из своего нормального положения к иону. Для больших ионов, как, например, Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- , это не имеет места и они не гидратированы.

Что касается энергии гидратации, то как видно из рис. 26, она очень хорошо изображается формулой

$$U = a + b \cdot P(r),$$

где P — потенциальная энергия молекулы воды по отношению к иону, а a и b — константы, зависящие от заряда. Энергия гидратации по порядку величины совпадает с потенциалом ионизации. Физически это означает, что ролью среды является возмещение иону потерянного электрона.

4. Влияние растворенных ионов на структуру воды

Что касается влияния ионов на структуру самой воды, то из разнообразных наблюдений (спектры Рамана, рассеяние рентгеновых лучей, спектры поглощения, вязкость) имеются указания на то, что малые ионы стремятся укрепить решетку, создать в ней большую регулярность, тогда как большие — наоборот, разрыхляют ее и увеличивают элементы нерегулярности.

Берналь и Фаулер вводят понятие о „структурной температуре“ некоторой функции радиусов ионов и их зарядов. Это понятие очень удобно для описания многих явлений и возможность его введения обусловлена тем, что опыт показывает, что на самом деле многие свойства растворов вполне тождественны со свойствами чистой воды, отвечающей однако другой температуре. Так, например, обычно у ионных растворов наблюдается понижение температуры максимума плотности. Это отвечает повышению структурной температуры. Однако этот эффект меньше для тех хлористых соединений, в состав которых входят такие маленькие ионы, как, например, H^+ , Li^+ , Mg^{++} . С изложенной точки зрения это становится совершенно понятным. Рост структурной температуры обусловлен ионом Cl^- . Катионы же либо не меняют структурной температуры, либо понижают ее, при чем чем меньше катион, тем сильнее нейтрализует он эффект, вызванный хлором. Любопытно заметить, что может быть к этому сводится антагонистическое действие ионов Ca^{++} и K^+ , применяемое в медицинской практике, — так первый из них повышает структурную температуру, а второй — понижает ее.

5. Подвижность ионов H^+ и OH^-

Изложенные представления Берналь и Фаулер применяют для объяснения anomalно больших подвижностей ионов H^+ и OH^- . При этом оказывается возможным показать, почему протон обладает ненормально большой подвижностью в воде и обладает нормальной подвижностью в других случаях, и что другие ионы в воде должны иметь обычный механизм движения. Объяснение anomalных подвижностей в воде протона и гидроксильного иона основано на допущении особого механизма их движения.

Именно в воде протон всегда образует гидроксониевый ион OH_3^+ . При соприкосновении молекул воды этот протон может перейти на соседнюю молекулу. Возможно также, что перейдет не этот протон, а другой того же гидроксониевого иона, если он окажется ближе к вакантному месту в соседней молекуле. Возможность такого перехода заставляет предполагать, что потенциальный барьер, через который при этом протону надо пройти, либо чрезвычайно мал, либо совсем сведен к нулю. В случае отсутствия внешнего электрического поля, в силу симметрии такие переходы случаются одинаково часто во всех направлениях, так что никакого результирующего тока не будет. При наложении поля будут созданы преимущественные условия для переходов в направлении поля. Примерный расчет показывает, что принятый механизм может объяснить наблюдаемый порядок величины подвижности протона.

Совершенно аналогичное имеет место и в случае гидроксильного иона OH^- , но так как протоны в молекуле воды связаны прочнее, чем в гидроксониевом ионе, то для них потенциальный барьер несколько ниже, а эффективная подвижность гидроксильного иона OH^- поэтому меньше подвижности протона.

Подвижность дейтона в воде не имеет аномальной величины. Это Берналь и Фаулер объясняют тем, что масса дейтона в два раза больше массы обыкновенного протона, вследствие чего коэффициент прозрачности барьера для него мал.

В заключение следует заметить, что подобный механизм движения протона предлагал давно Гротгус, а недавно вновь рассматривал этот вопрос Гюккель. Берналь и Фаулер продвинулись по сравнению с ними в том отношении, что им удалось произвести оценку порядка величин подвижностей и в этом смысле добиться согласия с опытом.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Аббег 167
 Авогадро 77
 Адамс 59, 147, 313, 382
 Аппльбей 298, 299, 303
 Аррениус 4, 6, 19, 20, 42—45, 48, 49, 53, 54, 58, 59, 63, 98, 109, 119, 124, 125, 127, 146, 169, 177, 189, 203, 247, 286, 296, 297, 298, 305, 349, 365
 Бакстер 148, 164
 Балке 82
 Бауэр 284, 286
 Бейтс 81
 Белл 379
 Бенцевинц 288, 295, 442, 445, 446
 Берналь 450—452, 454, 455
 Бернштейн 92
 Берцелиус 19
 Блохинцев 440
 Блюментрит 282, 284, 367
 Больцман 126, 127, 131, 139, 202, 210, 315, 351, 353, 420, 422, 430, 437
 Борн 4, 24, 26, 123, 400, 403, 411, 415, 417, 449
 Боуден 437
 Бредиг 99
 Брей 446
 Брендель 109, 267, 268, 271
 Брэнстед 7, 20, 21, 64, 82, 80, 95—98, 159, 164, 169, 170, 177, 189, 305, 380—387
 Бутков, К. 370
 Буш 248, 361
 Бьеррум 6, 58, 73, 88, 118—120, 145, 169, 195, 245, 305, 313—323, 327, 334, 335, 347, 360, 368, 369, 381, 399, 423
 Вааге 34, 38, 49, 68, 354
 Вагнер (С) 288, 295, 442, 445
 Вагнер 297
 Вальден 23, 99, 105—108, 243, 246—248, 320, 361
 Ван Вэри 432
 Ван дер Ваальс 125
 Ван Лаар 4, 6, 118, 120, 236
 Ванселов 147, 360, 382
 Вант Гофф 19, 34, 38, 40, 41, 43—45, 50, 58, 59, 91, 124, 139, 144, 175, 192
 Вейман 340
 Вильямс (Г) 299
 Вильямс 164, 184, 264
 Вин 109—113, 115—117, 224, 226, 235, 267, 278, 280—288, 326, 330, 336, 353, 357, 362, 365, 367
 Вирль 428
 Вольфенден 302, 303
 Вудворд 378—380
 Габер 23, 24
 ф. Гальбан 368, 369
 Гальперн 195, 320, 334
 Ганзел 164
 Ганч 119, 368, 369
 Гаркинс 59, 147
 Гарнер 94, 382
 Гарригтон 176, 177
 Гартлей 106, 164, 244, 245, 266, 314
 Геронский 440
 Гейдвейлер 99, 371
 Гейзенберг 377, 398, 428
 Гейрот 191
 Гельмгольц 17, 30, 31, 192, 193, 195, 203, 334, 441
 Герни 4, 7, 427, 429, 432, 433, 434, 436, 439, 440, 441
 Гертнер 109, 271
 Гертн 120, 121
 Гетман 91
 Геффкен 371, 374
 Гиббс 30, 31, 33, 66, 71, 72, 150, 153, 192, 193, 195, 334, 381, 406, 441
 Гимант 115
 Гитторф 18, 293
 Говорка 147
 Голл 59, 147
 Гольборн 101
 Гольдман 387
 Гольдшмидт 105
 Гольдштерн 368
 Гош 120—124, 129, 138, 311

- Грейфф 323, 331, 332
 Гролман 82
 Гронваль 125, 164, 165, 305, 313, 314, 320—323, 326, 328, 330, 331, 333, 337—339, 342, 344, 353, 399
 Гросс 187, 195, 320, 334, 368
 Гротгус 455
 Грюнейзен 297—299, 303
 Гуггенгейм 384
 Гульдберг 34, 38, 49, 68, 354
 Гюккель 27, 64, 125, 127, 148, 159, 163, 165, 166, 170, 190, 191, 194, 203, 209, 212, 221, 224, 237, 240, 244, 249, 288, 305, 306, 311—315, 317, 318, 320—323, 326, 327, 330, 333—335, 337, 340, 342, 345, 348, 350, 356, 359, 385, 387, 395, 422, 442, 447, 455
 Гюнтельберг 382, 385
 Додье 380
 Даниэльс 73
 Дарроу, К. 430
 Дебай 3—7, 24, 27—29, 32, 64, 85, 96, 104, 107, 109, 113, 116, 121, 124—127, 129, 134, 139, 142, 148, 153, 155, 159, 163, 165, 166, 170, 175, 177, 188, 190, 191, 194, 195, 201, 203, 207, 209, 212, 218, 221, 224, 235, 237, 240, 244, 250, 264, 267, 271, 274, 277, 278, 280, 281, 285, 286, 288, 305, 306, 308, 311—315, 317, 318, 320—325, 328, 330—335, 337, 338, 340, 342, 345, 347, 348, 350, 353, 356, 359, 362—365, 367—369, 379, 380, 387—389, 391, 395, 397—400, 422, 442, 449, 451, 452
 Дейбнер 109, 224, 275—278
 Дикой 302, 303
 Джонс (Г) 99, 298, 299, 302—304
 Джонс (К) 105
 Дирак 430
 Доле 298, 299, 303, 304
 Друде 200, 201, 237, 336, 430
 Друккер 118, 350, 353
 Дэвис 99, 305, 330, 333, 353, 354, 357, 360—362
 Дюгем 72, 381
 Дютуа 105
 Закк 109, 224, 267, 268, 271, 273, 275, 276, 336
 Зандвед 125, 164, 165, 313, 314, 320—323, 326, 328, 329—331, 333, 337, 338, 342, 344, 353, 399
 Зевард 164
 Зоммерфельд 429, 430
 Иос 282, 284, 371
 Кайзер 119
 Карелли 379
 Каррара 105
 Като 370
 Кендалл 52
 Кинг 162, 324
 Кингдон 432
 Киришман 81
 Коккель 200, 201
 Кольрауш (К) 380
 Кольрауш (Ф) 19, 55, 99, 101, 103—105, 107, 121, 225, 236, 237, 289, 351, 364
 Комитон 432
 Кон 191
 Конер 371, 374
 Коплей 244
 Крамерс 7, 29, 125, 314, 321, 333, 377, 389, 397—399
 Краус 52, 99, 105, 248, 361
 Кук 387
 Кун 370
 Кун-Хоу-Ли 370
 Куртман 248
 Кьеллин 118
 Кюхлер 288, 295, 442, 445
 Ламер 89, 125, 149, 159, 162, 164, 165, 305, 313, 314, 320—324, 326, 328, 330, 331, 333, 335, 337, 339, 342, 344, 353, 387, 399
 Ламмерт 248
 Ланге 3, 25, 195—198, 200, 337, 344
 Лангмюир 432
 Ландольт 92
 Ландсберг 377
 Лаун 246, 247
 Либенов 118
 Лингарт 83, 84, 86, 88, 89
 Ловелас 82
 Лонгсуорз 446
 Лоренц 371
 Лоренц (Л) 371, 413, 430
 Лоренц (Р) 99
 Льюис 5, 6, 58, 63—65, 67—69, 74, 77, 80, 82, 83, 86—89, 91—96, 98, 133, 155, 191, 192, 312, 313, 359, 380, 381
 Мазон 162
 Мак Оудей 177
 Максвелл 127, 202, 233, 430
 Малыш 109—111, 267, 278, 280, 281, 327
 Мандельштам 377
 Маргулес 72
 Марк 428
 Маркин 320
 Мартин 248, 361
 Мейкснер 337, 344
 Менкин 191

- Мертон 298
 Месснер 196—198
 Мильер 6, 28, 120, 121, 124—127, 139, 314
 Миттельштедт 109, 267, 268
 Мищенко, К. П. 25
 Морган 248
 Мюллер (Г) 305, 313, 320—322
 Мюллер (Р) 105
 Мюллер, Р. Л. 320
 Мюррай-Раст 244

 Нерст 23, 52—54, 56, 61—63, 73, 74, 106, 188, 195—198, 267, 286, 305, 319, 344—350, 353, 379, 420, 441
 Низе 278
 Низи 379
 Нодэ 346, 347
 Нойс 56, 57, 63, 84, 95, 99, 164
 Нонгбель 84, 164, 314

 Оаклей 248
 Оака 184
 Озин 283
 Окерлеф 326, 327
 Онзагер 125, 203, 204, 221, 224, 228, 232, 235—237, 242—250, 274, 283, 285, 288, 294, 305, 349—351, 353, 354, 357, 358, 361, 363, 364, 367, 418, 442—445, 447, 448
 Ортман 195—198, 345, 346
 Оствальд 49—53, 59, 98, 99, 102, 202, 299, 361

 Паль 380
 Паркер 52, 240, 241
 Паркс 328
 Партингтон 124
 Планк 6, 31, 34, 35, 411, 420
 Плотников, И. 106
 Поляни 439
 Прингсгейм 379
 Пуазейль 296

 Райкес 266
 Раман 29, 367, 376—380
 Рацдалл 64, 74, 80, 82, 85, 91—93, 95, 96, 133, 147, 191, 312, 313, 359, 360, 380—382
 Рао 378
 Рауль 42—44
 Редлих 92
 Рейхер 297
 Ренгольм 288
 Риветт 175
 Риккгофф 109, 224
 Ричардс 73, 195
 Родебуш 147
 Розен 379
 Розенфельд 92
 Рокотьян, В. Е. 106
 Рот 92, 118, 119
 Роу 195
 Рудорф 119

 Самойлович, А. Г. 4, 400
 Сарджент 94
 Саханов 106
 Семенов, Н. Н. 210
 Сенгупта 380
 Сизе 82
 Ситте 400, 401, 414, 415, 422, 423, 426
 Скатчард 82, 164, 305, 314, 330, 339, 345
 Смекаль 377
 Смирнов, В. И. 443
 Спахт 448
 Спор 169
 Стокс 222, 225, 233, 271, 283, 411, 418, 423—425
 Сутерленд 118, 120, 297, 304

 Тамм, И. Е. 402, 413, 440
 Тамман 167, 175
 Тафель 437, 438
 Теффт 330
 Толман 83
 Томсон 23, 106
 Тэйлор 34, 40

 Уайт 82
 Улих 243, 246—248, 361
 Унмак 244
 Уошборн 299

 Файлей 359
 Фильк 99
 Фалькенгаген 3—5, 109, 116, 125, 134, 142, 207, 218, 224, 235, 264, 267, 271, 274, 277, 278, 280, 281, 299, 362, 365, 400, 442, 444, 448
 Фарадей 6, 17, 73
 Фаулер 7, 29, 127, 314, 315, 387, 391, 397, 441, 450—452, 454, 455
 Фаянс 23, 24, 26, 27, 317, 371, 374—376
 Фергюсон 83
 Форми 128, 430, 431, 437
 Фикк 210, 419, 420
 Филипп 248
 Финкельштейн 304
 Фишер 442, 448
 Фольмер 439
 Фразер 82, 106, 244
 Франк 368, 370
 Франклин 105, 248, 361
 Фредриксон 379
 Френкель, Я. И. 404

Фривольд 148, 149, 248
 Фридман 387
 Фромгерц 368—370
 Фюсс 4, 442—445, 447, 448
 Фюрт 418, 419

Хунт 446

Цан 109, 224, 267, 272, 275, 276

Чубер 419

Шваб 7
 Шеел 92
 Шейбе 368—370
 Шерер 311
 Шиле 285—288
 Шнейдер 298

Шоттки 431
 Шпильрейн, Я. Н. 402, 405
 Шпрунг 296
 Шредингер 429
 Шрейнер 148, 149
 Шумб 164

Щукарев, С. А. 320, 434

Эберт 368, 369
 Эггерт 210
 Эйзенбрад 368, 369
 Эйлер 184
 Эйштейн 202, 423, 425
 Эйхенвальд, А. 128, 208
 Эллис 83, 84
 Эндер 149
 Юнг 85

Aarflot, H. 242, 362
 Aas, F. 242
 Abbot, Ch. G. 56
 Abegg, R. 38, 167
 Abel, E. 90, 185
 Adams, L. H. 59, 89, 146, 382
 Åkerlöf, G. 92, 94, 170, 185, 327
 v. Angerer, E. 26
 Applebey, N. P. 299
 van Arkel, A. E. 26
 Arrhenius, Sv. 19, 46, 101, 169, 295
 Auerbach, F. 53, 118

Baars, E. 22, 53, 99, 125
 Bahlke, W. H. 82
 Banks, W. H. 333
 Bates, S. J. 81
 Bauer, F. 284
 Baxter, W. P. 148, 164
 Beard, R. F. 170
 Beattie, J. A. 18
 Bedford, T. G. 89, 146
 Bekier, E. 109
 Bell, R. M. 379
 Bell, R. P. 170
 Berhal, J. 450
 Bennewitz, K. 288, 446
 Bhagavantam, S. 377
 Birkenstock, W. 119
 Birr, E. J. 27, 125, 248
 Bissett, C. C. 108
 Bjerrum, N. 26, 58, 73, 88, 119, 125,
 145, 169, 195, 305, 314, 322, 334,
 368, 397
 Blayden, H. E. 333, 361
 Blochinzhev 440
 Blumentritt, M. 282
 de Boer, J. H. 26

Bollinger, G. M. 99
 Bonino, G. B. 227
 Born, M. 24, 26, 403
 Börnstein, R. 26, 52, 55, 86, 99
 Bossanyi, I. 170
 Bowden 438
 Bowers, H. E. 379
 Bramann, G. M. 170
 Braune, H. 380
 Bray, W. C. 62, 95, 170, 446
 Brayley, S. A. 119
 Breckenridge, G. F. 94
 Bredig, G. 51, 177
 Brendel, B. 267, 271
 Bridgman, J. 185
 Brighton, T. B. 18
 Eriscoc, H. T. 242
 Brodsky, A. E. 124
 Brönsted, J. N. 21, 64, 82, 95, 159, 164,
 169, 185, 189, 305, 380
 Bruckner, V. 170
 Brumbaugh, N. J. 94
 Bruner, L. 109
 Buckley, P. S. 85
 Buffington, R. M. 26
 Buraway, A. 21
 Busch, G. 248, 249

Carelli, A. 379
 Carmody, W. R. 92
 Carter, J. St. 185
 Chandlee, G. C. 327
 Chapin, E. S. 57
 Chapman, D. L. 124
 Clausius, R. 17, 19
 Cohn, E. J. 191
 Coleman, F. C. 119
 Compton 432

- Conant, J. B. 21, 170
 Cook, R. Gr. 387
 Copley, E. D. 245
 Courant, R. 324
 Courtman, H. R. 248
 Cowperthwaite, J. A. 18, 48, 153, 328, 335
 Creighton, H. J. 99
 Dadiou, A. 380
 Daniels, F. 73
 Danner, Ph. S. 85
 Daure, P. 379
 Davidson, A. W. 21
 Davies, C. W. 45, 99, 305, 333, 353, 360, 361, 362
 Davies, W. G. 336
 Debye, P. 107, 124, 134, 136, 139, 171, 177, 204, 209, 224, 232, 250, 257, 261, 281, 282, 305, 306
 Delbanco, A. 170
 Deubner, A. 224, 275, 277
 Diamond, H. 369
 Dickinson, R. G. 379
 Dillon, R. T. 379
 Dimond, D. W. 185
 Dole, M. 18, 48, 299, 300
 Douglas, S. M. 327
 Downes, H. C. 21
 Drucker, K. 18, 23, 48, 56, 82, 99, 118, 237, 361
 Drude, P. 200
 Düsedau 18
 Dutoit, P.
 Duus, H. C. 21, 170
 Ebert, L. 53, 99, 118, 368, 369
 Einstein, A. 202
 Eisenbrand, J. 369
 Eisenschitz, R. 28
 Ellis, J. H. 83
 Ender, F. 149
 Endo, Kwantaro 185
 Engelbrecht, G. 380
 Eucken, A. 43
 Euler 184
 Failey, Cr. F. 155, 177, 185, 359, 360
 Fajans, K. 23, 24, 371, 347
 Fales, H. A. 170
 Falk, K. G. 48
 Falkenhagen, H. 28, 124, 134, 204, 208, 222, 223, 224, 232, 250, 257, 261, 282, 283, 286, 299, 300, 302, 442, 448
 Faraday, M. 17
 Felsing, W. A. 94
 Ferguson, A. L. 83
 Fernelius, W. C. 109
 Fick, A. 210
 Finkelstein, B. N. 304
 Fischer 442, 448
 Fleysher, M. H. 85, 165
 Flügel, F. 90
 Förster, F. 99, 125
 Fortsch, A. R. 86
 Fosbinder, R. J. 92
 Fowler, R. H. 35, 387, 432, 450
 Franck, J. 370
 Franklin, E. C. 109, 248,
 Frazer, J. C. W. 82
 Frazer, J. E. 106, 244
 Fredenhagen, K. 26, 106
 Fredrickson, W. R. 379
 Freed, S. 18
 French, C. C. 170
 Friedman, H. B. 387
 Frivold, O. E. 148, 149, 248
 Fromherz, H. 369, 370
 Fucks, W. 110
 Fuoss 442
 Fürth, R. 418
 Gans, D. M. 379
 Gärtner, H. 271
 Gatty, O. 77, 99, 241, 334
 Geffcken, W. 152, 374
 Geiger, H. 29, 53, 99
 George, H. J. 124
 Gerlach, W. 379
 Getman, F. H. 92
 Ghosh, Ch. 121
 Gibbs, J. W. 66
 Glasstone, S. 185
 Gloy, H. 249
 Goldman, Fr. H. 162, 387
 Goldschmidt, H. G. 51, 242, 362
 Goldstern, A. 368
 Graetz, L. 99
 Greiff, L. J. 321, 331, 332
 Griessbach, R. 56
 Grimm, H. G. 23
 Grollmann, A. 82
 Gronwall, T. H. 129, 305, 321, 323, 325, 331
 Gross, Ph. 139, 178, 185, 188, 195, 320, 324, 368
 v. Grotthaus, Th. 17, 19
 Grove, C. 170, 327
 Grube, G. 99
 Grüneisen, E. 297
 Gucker, F. T. 153, 195
 Guggenheim, E. A. 21, 97, 384
 Guldberg, C. M. 38
 Güntelberg, E. 94, 327, 382,
 Gurewitsch, W. G. 170
 Gurney R. 4, 426
 Gyemant, A. 53, 115

- Haber, F. 24
 Hadow, H. J. 248
 v Halban, H. 368, 369
 Halford, J. O. 92, 115
 Hall, L. P. 195
 Hall, N. F. 21, 360
 Hall, R. E. 59, 89, 146
 Halpern, O. 35, 139, 195, 320, 334, 387
 Hammerschmid, H. 26
 Hammet, L. P. 21
 Hansen, L. A. 164
 Hantzsch, A. 21, 119, 368, 369
 Hardy, R. K. 185
 Harkins, W. D. 59, 62, 89, 95, 146, 379
 Harms, F. 29, 208, 223, 283
 Harned, H. S. 80, 82, 83, 85, 90, 92, 93, 94, 97, 165, 327, 382
 Harrington, E. A. 176
 Harris, J. M. 94
 Hartley H. B. 85, 99, 106, 164, 241, 244, 245, 248, 266, 314
 Hausrath, H. 89
 Heisenberg, W. 377, 398
 Heitler, W. 28
 v. Helmholtz, H. 17
 Henderson, Th. 109
 Hepburn, J. R. I. 82
 Hertz, P. 120
 Herz, W. 185
 Herzfeld, K. F. 35, 118
 Heydweiller, A. 371
 Heyroth, F. F. 191
 Hilbert, D. 324
 Hildebrand, J. H. 56
 Hill, A. E. 62
 Hirst, E. L. 109
 Hittorf, W. 17, 18
 Hochberg, J. 380
 Hodgson, W. R. P. 185
 van't Hoff 44
 Holborn, L. 52, 99, 101
 Hölemann, P. 371
 Hovorka, F. 147
 Hüchel, E. 70, 73, 76, 124, 209, 224, 305, 306, 310, 327
 Hudleston, L. J. 45
 Hunt H. 242, 445
 Hutchison, A. W. 327
 Iser, M. 185
 Jahn, H. 90, 99, 151
 James, G. M. 94
 Jaques, A. 58
 Jeffery, G. H. 242
 Jellinek, K. 18, 19, 43, 56, 74, 80, 82
 Jette, E. 170
 Joachim, H. 106
 Johnson, W. C. 109
 Johnston, J. J. 327
 Jones, E. C. 185
 Jones, Gr. 18, 48, 99, 299, 300, 302
 Jones, H. C. 51, 99
 Joos, G. 125, 282
 Josephs, R. C. 99
 Joy, W. E. 302
 Kadicowá, H. 124
 Kahlenberg, L. 106
 Kallmann, H. 124
 Kammer, E. 170
 Karplus, H. 58
 Kasper, Ch. 18
 Kato, S. 370
 Kayser, H. 119
 Kendall, J. 52, 124
 Kilpatrick, M. J. 170
 Kilpatrick, M. L. 170
 King, C. V. 162, 170, 189
 King, F. E. 48
 Kingdon 432
 Kinsey, E. L. 379
 Kirkwood, J. G. 22
 Kirschman, H. D. 81
 Kishi, I. 379
 v. Kiss, A. 170
 Kjellin, F. A. 120
 Klemensiewicz, L. 124
 Knobel, M. 92
 Kockel, L. 200
 Kohlrausch, F. 18, 19, 99, 101, 103
 Kohlrausch, K. W. F. 377, 379, 380
 Köhner, H. 371, 374
 Kramers, H. A. 314, 377
 Kraus, Ch. A. 45, 52, 56, 99, 108, 109, 124, 165, 240, 248
 Kreman, R. 82
 Krishnamurti, P. 380
 Kubasowa, W. 185
 Küchter, K. 288, 446
 Kuhn, H. 370
 Kun-Hou-Lih 370
 Kuzmany, P. 368
 Lamb 409
 La Mer, V. K. 21, 89, 90, 125, 129, 149, 159, 162, 165, 170, 305, 323, 325, 328, 331, 335, 387
 Lammert, O. M. 248
 Landolt, E. 26, 52, 55, 86, 92, 99
 Landsberg, G. 377
 Lange, B. 240
 Lange, E. 25, 26, 125, 192, 196, 200, 337, 342
 Langford, C. T. 94, 327
 Langmuir 432
 Larsson, E. 26, 57, 185

- Latimer, W. M. 26
 Lattey, R. T. 336
 v. Laue, M. 18
 Laun, F. 246
 Le Blanc, M. 99
 v. Lengyel, B. 90
 Leontowitsch, M. 379
 Lewis, G. N. 29, 64, 65, 73, 86, 89, 92,
 94—96, 359
 Liebenow, C. 120
 Linderström-Lang, K. 185
 Linhart, G. A. 83, 84, 86, 89, 94
 Livingston, R. S. 86, 170
 Lodge, O. 18
 London, F. 28
 Longworth 445
 Lorentz, H. A. 371
 Lorenz, L. 371
 Lorenz, R. 121
 Lovelace, B. F. 82
 Loven, J. M. 57
 Lowry, T. M. 21, 107
 Lucasse, W. W. 85, 92, 327
 Lundén H. 22
 Luther, R. 99

 Macbeth, A. K. 109
 Mair, B. J. 195
 Malmström, R. 120
 Malsch, J. 110, 111, 271, 280
 Maltby, M. E. 103
 Mandelstam, L. 377
 Margenau, H. 28
 Martin, A. R. 248
 Mason, Ch. F. 162
 Masson, D. O. 152
 Matossi, F. 377
 McAulay, J. 171, 177
 McBain, J. W. 18, 119
 McFarlane, A. 77, 99, 241
 McInnes, D. A. 18, 48, 360
 Meisser, O. 110
 Meixner, J. 337
 Menkin, M. F. 191
 Menschick, W. 369
 Messner, G. 196
 Meyers, E. L. 162
 Michaelis L. 22, 53
 Miller, J. G. 170
 Miller, W. L. 18
 Milner, S. R. 121, 124, 314
 Miscenko K. P. 25
 Mittelstädt, O. 267
 Morgan, J. L. R. 248
 Muchin, G. E. 170
 Mukherjee, J. N. 379
 Müller, A. 26
 Müller, H. 305, 320
 Müller, J. 29

 Müller, R. 82, 105
 Müller, R. L. 320
 Murakami, S. 92
 Murphay, G. M. 170
 Murray-Rust, D. M. 99, 241, 244, 248

 Naudé, S. M. 305
 Necse, O. 278
 Nernst, W. 22, 23, 24, 43, 54, 56, 124,
 151, 196, 295, 305, 344
 Neumann, E. 159
 Neusser, E. 185
 Newman, F. H. 99
 Nisi, H. 379
 Nonhebel, G. 84, 85, 164, 314
 Noyes, A. A. 48, 56, 57, 62, 84, 95, 99,
 125, 164, 295, 361

 Oakley, H. B. 248
 v. Oettingen, A. J. 17
 Onsager, L. 97, 124, 204, 224, 232, 305,
 349, 350, 442
 Orthmann, W. 125, 153, 196, 305, 327
 Osaka, Y. 184
 Oseen, C. W. 283
 Ostwald, W. 17, 18, 38, 50, 51, 66, 82, 99
 Owen, B. B. 94

 Paine, H. M. 95
 Pal, N. N. 380
 Palmer, R. C. 106
 Parker, H. C. 52, 240
 Parks, W. G. 90, 328
 Partington, J. R. 18, 48, 99, 108, 124
 Pearce, J. N. 86
 Pearce, W. T. 95
 Pedersen, K. 21, 170
 Peterson, B. H. 162
 Petrikain, A. 380
 Pfeleiderer, G. 99
 Philip, J. C. 248
 Pick, H. 45
 Planck, M. 29, 34, 46, 51
 Podolanski, G. 28
 Poiseuille, J. L. M. 296
 Popoff, S. 159
 Pouillet, M. 29
 Pound, J. 185
 Prandtl, L. 208
 Pringsheim, P. 379
 Prsheborowski, I. 106

 Rabinowitsch, E. 26
 Raikes, H. R. 266
 Raman, C. V. 377
 Ramaswamy, C. 379
 Randall, M. 29, 64, 65, 73, 80, 85, 86,
 89, 90, 92, 94, 96, 115, 147, 152, 155,
 177, 185, 327, 359, 360, 382

- Rao, I. R. 378
 Read, Ch. L. 170
 Redlich, O. 29, 64, 65, 90, 151, 350
 Renholm, J. E. 288
 Reyher, R. 297
 Rice, Fr. O. 169, 170
 Richards, T. W. 73, 195
 Rieckhoff, H. 117, 224, 272
 Riethof, G. 118
 Righellato, E. C. 333
 Rivett, A. C. D. 175
 Roberts, E. J. 94
 Roberts, W. A. 89
 Robinson, A. L. 337
 Robinson R. A. 94
 Rodebush, W. H. 147
 Rollefson, G. 370
 Roller, P. S. 170
 Roloff, M. 17
 Rosen, B. 379
 Rosenfeld P. 151
 Rossini, F. D. 152
 Ross-Kane, N. L. 85, 248
 Roth, W. A. 55, 86, 99, 119
 Rothmund, V. 56, 177
 Rowe, A. W. 195
 Rudorf, G. 119
 Rümelin, G. 196
 Rushton, W. 170
 van Rysselberge, P. J. 18, 128

 Sachanov, A. 106
 Sack, H. 224, 267, 271, 336
 Salcher, R. 51
 Samoylowich, A. G. 426
 Sand, H. J. 124
 Sandved, K. 129, 170, 305, 321, 323, 325
 Sargent, L. W. 94
 Scatchard, G. 22, 26, 82, 84, 85, 90, 92, 164, 170, 171, 176, 305, 314, 326, 330, 334, 345
 Schäfer, Cl. 377
 Schäfer, O. C. 106
 Schärer, O. 311
 Scheel, K. 29, 53, 55, 86, 99
 Scheibe, G. 369
 Schiele, J. 115, 253, 286
 Schiller, L. 208
 Schingnitz, R. 22, 105, 118
 Schlesinger, N. 185
 Schlundt, H. 106
 Schminke, K. H. 153
 Schneider, K. 298
 Schneider, R. F. 119
 Schoch, E. P. 94
 Schottky, W. 29, 327
 Schreiner, E. 148, 149
 Schumb, W. C. 164
 Schupp, O. E. 94, 327

 Schwab, G. M. 7, 21, 169
 Schwartz, D. 57
 Schwarz, K. 185
 Scott, G. N. 90, 147
 Sease, V. B. 82
 Sen-Gupta, P. N. 379
 Serkov, S. W. 119
 Seward R. P. 164
 Shedlovsky, T. 18, 53, 3(0)
 Sherrill, M. S. 361
 Shibata, Z. 371
 Simmons, J. P. 62
 Sitte 418
 Slater, J. C. 26
 Smekal, A. 377
 Smereker, H. 35, 387
 Smith, E. R. 18
 Smith, G. F. 21, 170
 Spaght, M. E. 448
 Spohr, F. 169
 Sponer, H. 26
 Sprung, A. 296
 Squance, W. A. 18
 Staehler, A. 99
 Stanner, E. 185
 v. Steinwehr, H. 196
 Stieglitz, J. 63
 Storch, H. 86
 Streck, H. 342
 Sturgis, R. D. 94
 Sullivan, J. J. 170
 Sutherland, W. 120, 297
 Swindells, F. E. 92, 94

 Tafel, 438,
 Talley, S. K. 302
 Tamm 440
 Tammann, G. 167
 Taylor, A. M. 379
 Taylor, H. S. 18, 19, 22, 24, 43, 45, 56, 80, 82, 97, 105, 108, 125, 169
 Taylor, M. 119
 Taylor, N. W. 170
 Taylor, P. B. 83, 97
 Teeter, C. E. 170
 Tefft, R. T. 330
 Thiel, A. 22
 Thilo, E. 26
 Thomson, J. J. 23
 Timoffeew, W. F. 170
 Tolman, R. C. 83
 Turner, L. B. 108

 Ulich, H. 27, 29, 106, 125, 243, 246, 248, 249
 Unmark, A. 244

 Vanselow, A. P. 89, 90, 147, 360, 382
 van Veldhuizen, H. 125

- Vernon, E. L. 235, 300
 Vogel, A. I. 242
 Volqvartz, K. 189
 van Vooris 432
- Waage, P. 38
 Wagner, C. 29, 288, 446
 Wagner, J. 297
 Walden, P. 18, 21, 23, 45, 56, 82, 99, 105, 106, 108, 109, 119, 243, 246, 248, 249, 250, 320
 Washburn, E. W. 299
 Webb, T. J. 26
 Weber, H. 18
 Werner, T. H. 21
 Wheeler, T. S. 139
 White, A. M. 82, 147
 White, G. F. 51
 Wien, M. 109, 110, 111, 115, 125, 224, 235, 253, 267, 278, 286
 Wien, W. 29, 208, 222, 283
- Wightman, E. P. 51
 Williams, G. Y. 299
 Williams, J. W. 164, 184, 224, 257
 Williamson 17
 Winninghoff, W. J. 62, 95
 Wolfenden, J. H. 85, 302
 Woodward, L. A. 377, 378, 379, 380
 Woolcock, J. W. 85
 Wright, C. P. 85, 241, 248
 Wyman, J. 200, 340
 Wynne-Jones, W. F. K. 21, 170
 Yost, M. 279
 Young, L. E. 85, 90, 92
 Zahn, H. 224, 250, 272
 Zirkler, J. 344, 348
 v. Zombory, L. 170
 Zisman, W. A. 244
 Zuber R. 418
 Zwicky, F. 153

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активности коэффициент, определение 64
 — — рациональный и практический 76
 — — сводка экспериментально найденных закономерностей для к. а. в разбавленных водных растворах 96
 — — связь между к. а. растворителя и растворенного компонента 71
 — — связь с осмотическим давлением, понижением точки замерзания и т. п. растворов сильных электролитов 69
 Активность и осмотическое давление в разбавленных смесях электролитов и неэлектролитов 171
 — и теории концентрированных растворов 310, 313, 319—333
 — и теория Дебая 150
 — определение 63
 — экспериментальные методы определения для сильных электролитов 80
 — эмпирическая теория Льюиса 65
 Амфотерные электролиты 21
 Аномалии сильных электролитов в термодинамике 58
 — электропроводности у сильных электролитов 98
 Аррениуса теория см. Диссоциация
 Ассоциация ионов см. Ионов теория ассоциации
- Больцмана константа k , численное значение 41
- Борна, Габер, Фаянса круговой процесс см. Круговой процесс
- Вант Гоффа уравнения 38
 — фактор i 44
 Вина эффект см. Эффект напряжения поля
 Внутреннее трение см. Вязкость
 Высаливающий и всаливающий эффекты 171, 177
 Вязкости количественный предельный закон для сильных электролитов и его экспериментальное обоснование 299
 Вязкость сильных электролитов по новой теории 296
- Газовая константа R , численное значение 41
- Гальванические элементы см. Электродвижущая сила
- Гельмгольца-Гиббса уравнение 192, 334
 — свободная энергия см. Свободная энергия
- Гетерогенное равновесие см. Растворимость
- Гиббса термодинамический потенциал см. Термодинамический потенциал
 — уравнение 71, 192, 334, 381
- Гидратация 326
 — ионов, ее термохимия 26
 — свободных газообразных ионов, теплота ее 24
 — электрическая ее теория 326
- Гульдберга - Вааге закон см. Закон действующих масс

- Дебая-Миллера теория сильных электролитов, основы 124
 — — — приложения гл. 8—10
- Дебая-Фалькенгагена теория см. Дисперсия
- Дисперсия диэлектрической постоянной сильных электролитов: теория 224, 262; экспериментальное обоснование 278
 — электропроводности сильных электролитов: теория 224, 250, 266; экспериментальное обоснование 267
- Диссоциации константа см. также Сродства константа
 — степень, вычисление на основании данных осмотических явлений 45
 — — — определение 21
 — — — определение по данным электропроводности согласно Аррениусу и Планку 46
 — — — приближенное определение по Нернсту 344; по Онзаггеру, Нернсту и Дэвису 353; по М. Вину 362
 — — — сравнение данных, вычисленных из осмотических измерений с вычислениями по электропроводности 47
 — ступенчатая 19
 — электролитическая, теория Аррениуса 45
- Диффузионный потенциал 83
- Диэлектрическая постоянная и правило Нернста-Томсона 23, 106
- Диэлектрической постоянной дисперсия, зависимость ее от частоты см. Дисперсия
- Дюгема-Моргюлеса уравнение см. Гиббса уравнение
- Зависимость электропроводности от частоты см. Дисперсия
- Закон действующих масс 38, 69
- Закон разбавления Оствальда см. Оствальда закон разбавления
- Идеально разбавленные растворы 23, 29
- Иона радиус, значение в теории концентрированных растворов 306—344
- Ионная концентрация 62
 — крепость по Льюису и Рандаллу 96
 — — и электростатическая теория 133, 145, 155
 — теория электролитов см. Диссоциация, теория Аррениуса
- Ионное облако (атмосфера), определение 126
 — — — толщина 133
 — — — время релаксации 135, 217, 251
- Ионное произведение см. Растворимость произведение
- Ионов взаимодействие, теория Брэнстеда 380
 — — деформация по Фаянсу и Иоосу 371
 — — подвижность см. Ионов эквивалентная электропроводность
- Ионов средняя активность 75
 — теория ассоциации Бьеррума, Ламера и др. 313
 — эквивалентная электропроводность 55, гл. 9
- Ионы, определение 17
- Комплексные ионы 18, 45, 57, 118, 296, 320
- Константы см. соответствующие определения
- Концентрационный элемент 82
- Концентрированные растворы 304
- Коэффициент активности, см. Активности коэффициент
- Круговой процесс по Борну, Габеру, Фаянсу 24
- Крепость ионная, см. Ионная крепость.
- Максимальная работа см. Работа
- Молекулярная рефракция 371
- Молярная доля 36
- Молярная электропроводность см. Электропроводность
- Молярность 42
- Нернста-Томсона правило, см. Диэлектрическая постоянная
- Нестационарные процессы в разбавленных растворах сильных электролитов, основные общие уравнения 204, 211, 213, 214, 217, 224, 288, 299
- Онзаггера теория электропроводности 235
- Оптическое исследование растворов электролитов 367
- Осмотический коэффициент см. Осмотическое давление
- Осмотическое давление и активность в разбавленных смесях 171
 — — — идеально разбавленных растворов 39
 — — — и коэффициент активности растворителя 70
 — — — и теория Аррениуса 45
 — — — и теория Дебая 139
 — — — и теория концентрированных растворов 309, 330, 332, 398
 — — — электролитов растворов 43
- Оствальда закон разбавления 49

- Парциальный объем растворенной соли в водных растворах 151
 Повышение точки кипения идеально разбавленных растворов 42
 — — — сильных электролитов и коэффициент активности растворителя 71
 — — — и теория Дебая см. Осмотическое давление
 — — — по теории Аррениуса 45
 — — — растворов электролитов 44
 Подвижность ионов см. Ионов эквивалентная электропроводность
 Полезная максимальная работа см. Работа
 Поляризуемость ионов см. Молекулярная рефракция
 Понижение точки замерзания и активности электролитов 86
 Понижение точки замерзания идеально разбавленных растворов 41
 — — — и коэффициент активности растворителя 69
 — — — и теория Дебая см. Осмотическое давление электролитов 44
 Потенциал асимметрический колеблющегося иона 229
 — средний электрический в месте нахождения центрального иона 137
 — средний электрический вокруг иона в разбавленном растворе электролита 126
 — термодинамический 30
 Предельный закон (для сильных электролитов) вязкости 302
 — — диэлектрической постоянной 264
 — — коэффициента активности 153
 — — осмотического коэффициента 145
 — — теплоты разбавления 193
 — — электропроводности 236, 251
 Произведение растворимости см. Растворимости произведение
 Псевдоэлектролиты 21
 Работа максимальная термодинамического процесса 33, электрическая при разряджении и заряджении ионов 143, 308, 334
 Равновесие см. Закон действующих масс
 — гетерогенное см. Растворимость
 — условия его 29
 Рамана эффект и структура электролитических растворов 377
 Растворимости константа 157
 — произведение 55
 Растворимость 55
 — аномальное влияние сильных электролитов 61
 Растворимость, влияние сполна диссоциированных электролитов по теории Дебая 156
 — влияние солей по теории Нернста 53
 Релаксация ионного облака см. Ионное облако
 Рефрактометрические исследования 371
 Свободная энергия, определение 31
 — — ионного раствора 150, 307, 314, 324, 397
 Скорость реакции 21, 169, 170
 Солей нейтральных действие 189
 Спектры поглощения сильных электролитов 368
 Средства константа слабых электролитов 50
 Степень диссоциации см. Диссоциация
 Таблица важнейших обозначений 14—16
 Теория активности Льюиса 64
 — аномалий сильных электролитов 118
 — Аррениуса см. Диссоциация
 — Дебая-Мильнера см. Дебая-Мильнера теория
 — Дебая-Фалькенгагена см. Дебая-Фалькенгагена теория
 — идеально разбавленных растворов 34
 — концентрированных растворов 305
 — весьма разбавленных растворов сильных электролитов (теория Дебая-Мильнера) 124
 — электролитов Фаулера и Крамерса 387
 Теория электролитической диссоциации Аррениуса 45
 — электропроводности Онзагера см. Онзагера теория
 Теплота разбавления концентрированных растворов 333
 — — весьма разбавленных растворов сильных электролитов 192—201
 Термодинамика сильных электролитов по Льюису 63
 — — — по теории Дебая-Гюккеля 137
 Термодинамический потенциал идеально разбавленных растворов 37, 150
 — — растворов сильных электролитов 151
 Удельная электропроводность, см. Электропроводность
 Упругости пара понижение у идеально разбавленных растворов 43
 — — — у сильных электролитов и связь с коэффициентом активности растворителя 69
 Упругость пара растворителя и активность 81

- Фарадей-эквивалент 17
 Фарадея закон 17
- Эквивалентная электропроводность см.
 Электропроводность
 — — ионов см. Ионы
- Электродвижущая сила обратимых гальванических цепей и активность 73, 82
- Электролитическая диссоциация см. Диссоциация
- Электролиты амфотерные 21
 — идеально разбавленные 23
 — концентрированные 23, гл. 11
 — простые 19
 — сильные 21
 — слабые 21
 — см. Псевдоэлектролиты
 — умеренно разбавленные 23, гл. 7—10
- Электропроводность, аномалии ее у сильных электролитов 98
 — дисперсия ее см. Дисперсия
 — коэффициент ее 46
- Электропроводность, влияние напряжения поля см. Эффект напряжения поля
 — растворов смесей электролитов 288
 — при слабых стационарных электрических полях 98, 235
 — удельная 46
 — молярная 46
 — эквивалентная 55
- Электростатическая теория весьма разбавленных растворов сильных электролитов см. Дебая-Мильнера теория.
 — — концентрированных растворов см. гл. 11
- Электрофоретическая сила, действие на ион 221
- Энергия бесконечно разбавленных растворов солей 23
 — электрическая раствора ионов 138, 307
- Эффект напряжения поля, теория 28
 — — — экспериментальные данные 109
 — Рамана см. Рамана эффект



Редактор В. А. Уиновская

Техред Б. П. Смирно

Сдано в набор 7 июля 1935 г. Подписано к печати 5 января 1936 г. Бум. листов 14^{3/4}.
Форм. бум. 62×94. Авт. л. 39. Тип. зн. в 1 б. л. 101500. Ленгортит № 28238. Тираж 4000.
Заказ 2599.

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР «Красный Печатник». Ленинград. Международная пр. 76а.

Г. Фалькенгаген

Электролиты

Опт — Химтеорет — Ленинград — 1936

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
40	снизу 3-я	зараз	через
50	снизу 10-я	$\frac{d(1-d)}{d\gamma}$	$\frac{d(1-g)}{d\gamma}$
158	сверху 10—11-я	отвечающее осадку соли в растворе при добавлении посто- роннего электро- лита	отвечающего насыщаю- щей соли в раствори- теле при добавлении постороннего электро- лита,
334	сверху 19-я	противоположно	одинаково