

О МАКСИМУМЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

М. Усанович

Лаборатория физической химии Среднеазиатского Государственного университета

Удельная электропроводность растворов растет с увеличением концентрации электролита, достигает, как правило, некоторого максимального значения и с дальнейшим увеличением концентрации падает.

Этот типичный ход зависимости удельной электропроводности от концентрации толкуется с классической точки зрения следующим образом: с увеличением концентрации падает степень диссоциации; таким образом мы имеем дело с двумя факторами (увеличение концентрации и вызываемое им уменьшение степени диссоциации), влияющими на электропроводность в противоположных направлениях; в зависимости от того, какой из этих двух факторов преобладает, мы имеем увеличение или падение удельной электропроводности. Это общепринятое объяснение максимума удельной электропроводности с первого взгляда кажется вполне правдоподобным; в действительности же оно не только не вытекает из классической теории электролитической диссоциации, но противоречит единственному количественному выражению этой теории — закону разведения Оствальда. Ошибка, содержащаяся в приведенном объяснении максимума, состоит в том, что авторы, разбирающие влияние двух указанных факторов на электропроводность, упускают из виду связь между этими двумя факторами; ведь степень диссоциации по классической теории зависит от концентрации электролита.

Примем, что зависимость степени диссоциации от концентрации дается законом разведения Оствальда, и подставим в него вместо молекулярной электропроводности ее выражение через удельную электропроводность ($\mu = \frac{\kappa}{C}$), а вместо разведения V подставим $\frac{1}{C}$, где C — концентрация.

Мы получим:

$$\frac{\kappa^2}{\mu_{\infty}(\mu_{\infty} C - \kappa)} = K.$$

Дифференцируя по C , получаем:

$$\frac{\partial \kappa}{\partial C} = \frac{K \mu_{\infty}^2}{2\kappa + K \mu_{\infty}}; \quad \frac{\partial^2 \kappa}{\partial C^2} = -\frac{2K \mu_{\infty}^2 \frac{\partial \kappa}{\partial C}}{(2\kappa + K \mu_{\infty})^2}.$$

Мы видим, что $\frac{\partial \kappa}{\partial C} > 0$ и $\frac{\partial^2 \kappa}{\partial C^2} < 0$, т. е. закон Оствальда требует чтобы удельная электропроводность непрерывно возрастала с увеличением концентрации, причем возрастание это идет с замедлением. Следовательно, тривиальное качественное объяснение максимума удельной электропроводности — неправильно.

Каково же действительное происхождение этого максимума, наблюдающегося, за редкими исключениями, о которых речь впереди, во всех случаях?

Когда электролитом является не один из компонентов данной системы, а образуемое ими соединение, максимум удельной электропроводности появляется

вследствие увеличения концентрации электролита по закону действующих масс^[1]. Этот случай, обычно рассматриваемый как аномальный^[2], с нашей точки зрения является, наоборот, общим^[3].

Иначе обстоит дело в тех сравнительно редких случаях, когда компоненты системы не образуют химических соединений, а электропроводность обусловлена тем, что один из компонентов сам является проводником (в индивидуальном жидком состоянии). В таких системах удельная электропроводность должна была бы непрерывно падать с уменьшением концентрации проводящего компонента. Как мы уже видим, учет классической степени диссоциации не меняет дела, отражаясь только на ходе изменения электропроводности, но не нарушая монотонности этого хода. Нетрудно показать, что из уравнений теории Дебая-Гюккеля вытекает то же самое.

Между тем максимум электропроводности наблюдается, как правило, и в системах этого типа. Наличие максимума удельной электропроводности в этих случаях объясняется влиянием изменения вязкости в зависимости от концентрации; если вязкость проводящего компонента значительно больше, чем вязкость второго компонента, и с разбавлением падает круче, чем „исправленная“ электропроводность, мы должны наблюдать, несмотря на уменьшение концентрации ионов, увеличение электропроводности, вызываемое уменьшением внутреннего трения.

Для того чтобы это показать количественно, необходимо задать вид функций, выражающих зависимость электропроводности и вязкости от концентрации.

Положим, что зависимость исправленной на вязкость электропроводности от состава выражается уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 x^n,$$

где σ — исправленная электропроводность, σ_0 — собственная (исправленная) электропроводность компонента-электролита, x — его концентрация в молевых дробях и n — целое число, зависящее от природы электролита^[1].

Для зависимости вязкости от состава примем уравнение типа, предложенного Аррениусом^[4],

$$\eta = \eta_1 x \eta_2^{1-x},$$

где η — вязкость раствора, содержащего x компонента-электролита (в молярных дробях), η_1 — вязкость этого компонента, η_2 — вязкость второго компонента.

Тогда удельная электропроводность запишется следующим образом:

$$\kappa = \frac{\sigma}{\eta} = \frac{\sigma_0 x^n}{\eta_1 x \eta_2^{1-x}}.$$

Дифференцируя по x и приравнявая производную нулю, получаем условие максимума:

$$n - x(\ln \eta_1 - \ln \eta_2) = 0; \quad x_{\max} = \frac{n}{\ln \eta_1 - \ln \eta_2}.$$

Так как x меняется от 0 до 1, то максимум появится на диаграмме удельной электропроводности при дополнительном условии:

$$\frac{n}{\ln \eta_1 - \ln \eta_2} < 1, \text{ откуда } \frac{\eta_1}{\eta_2} > e^n.$$

Мы видим, что наличие или отсутствие максимума зависит от величины n и от отношения вязкостей компонентов; для данного электролита n — постоянная величина, и максимум, следовательно, будет появляться на диаграмме в зависимости от величины вязкости второго компонента. Так как жидкости, хорошо проводящие в индивидуальном состоянии, обыкновенно обладают сравнительно высокой вязкостью, мы наблюдаем, как общее правило, максимум удельной электропроводности и у систем, компоненты которых не соединяются. Однако нам^[3] совместно с В. Е. Тартаковской удалось найти в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CCl}_3\text{COOH}$

пример диаграммы удельной электропроводности, монотонно падающей от одного компонента (H_2SO_4) к другому. Из изложенного вытекает, что условия получения таких диаграмм весьма ограничены.* Приведенные нами расчеты правильны в той степени, в какой отвечают действительности уравнение Аррениуса для вязкости и наше — для электропроводности. Но принципиальная (качественная) сторона наших рассуждений сохраняет свою силу при любом виде функций, выражающих концентрационную зависимость вязкости и электропроводности.

Изложенные рассуждения приводят к выводу, вполне подтверждающемуся данными опыта: при исправлении удельной электропроводности на вязкость максимум электропроводности сохраняется в тех случаях, когда компоненты образуют соединение, проводящее ток, и исчезает, когда компоненты данной системы не образуют определенных химических соединений.

Таким образом наличие или отсутствие максимума на диаграммах исправленной электропроводности дает нам критерий для качественного суждения об образовании соединения между компонентами системы.

Выводы

1. Показано, что общепринятое объяснение максимума удельной электропроводности как результата наложения двух противоположно направленных факторов (концентрации электролита и степени его диссоциации) не отвечает действительности.

2. В системах, проводимость которых обусловлена образованием соединения между компонентами, максимум электропроводности связан с максимальной концентрацией электролита, определяемой законом действующих масс.

3. В системах без соединений, электропроводность которых зависит от собственной электропроводности одного из компонентов, максимум появляется в зависимости от отношения вязкостей компонентов.

4. Дано аналитическое выражение, определяющее условие появления максимума удельной электропроводности в системах второго типа.

5. На диаграммах исправленной удельной электропроводности максимум сохраняется лишь в системах, в которых образуется проводящее ток соединение между компонентами системы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Усанович. Ж. физ. хим., 7, 871 (1936). — [2] П. Вальден. Труды Юбилейного Менделеевского съезда, 1, 498. — [3] М. Усанович. Ж. физ. хим., 6, 928 (1935); Acta Physicochimica, 2, 289 (1935); ДАН, 1, 518 (1935). — [4] Sv. Arrhenius. Z. phys. Ch., 1, 285 (1887).

Поступило в Редакцию
27 ноября 1939 г.

* Полученная нами с В. Е. Тартаковской диаграмма представляет первый и пока единственный опубликованный пример этого интересного типа диаграмм удельной электропроводности.