

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. К. Семенченко

§ 1. Теория Дебая-Гюккеля как в своем первоначальном виде, так и при применении более точного приближения, данного Гронвеллем, Ля-мером и Сэндведом, неприменима к концентрированным водным растворам и к растворам в растворителях с малыми диэлектрическими постоянными. Для предельной формы теории это можно показать особенно легко. Основное выражение для потенциальной энергии иона и в этом случае имеет следующий вид:

$$u_i = -e^2 z_i^2 V \sqrt{\frac{4\pi e^2}{kT(D^3 V)}} \sum N_i z_i^2, \quad (1,1)$$

$\epsilon = 4,774 \cdot 10^{-10}$ э. с. е.; z_i — валентность иона; $k = 10^{-16}$; T — абсолютная температура; D — диэлектрическая постоянная; V — объем раствора; N_i — число ионов i -го вида. Диэлектрическая постоянная растворителя и объем раствора входят в это выражение в виде произведения $D^3 V$. Предельное выражение (1,1) применимо до тех пор, пока V не превышает некоторого определенного значения, при котором пренебрежение в разложении в ряд показательной функции, входящей в основное уравнение, членами порядка выше второго еще допустимо. Для водных растворов одновалентных электролитов, как известно, выражение (1,1) для u_i и вытекающие из него формулы применимы до $V = 350$ л./моль (при $z = 1$, $D = 81$). В этом случае $D^3 V = 1,86 \cdot 10^8$. Следовательно, мы имеем право применять предельное значение (1,1), пока $D^3 V \geq 1,86 \cdot 10^8$.

Отсюда легко найти минимальные значения для других растворителей, например для ацетона ($D_{20} = 21,3$). Тогда $D^3 = 9664$, $V = 19\,300$. Для хлоральбутила $D_{18} = 10$, $D^3 = 1000$; $V = 186\,000$. Таким образом видно, что к неводным растворам теория Дебая-Гюккеля применима только при чрезвычайно малых концентрациях. Интересно отметить, что так

как предельное значение коэффициента активности f_a тоже является функцией D^3V

$$f_a = -\frac{\varepsilon^2 z^2}{2} V \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D^3 V kT} \sum N_i z_i^2},$$

то отсюда вытекает следующий принцип термодинамического подобия: все растворы, для которых $D_1^3 V_1 = D_2^3 V_2 = \dots$ будут идентичны в отношении их термодинамических свойств *).

Все это показывает, что для объяснения громадного экспериментального материала, относящегося не к сильно разведенным растворам, мы должны выдвинуть какие-то иные представления, кроме тех, которые были положены в основу теории Дебая-Гюккеля. В этой статье мы разберем теории ассоциации ионов друг с другом и с недиссоциированными молекулами. Эти теории в сущности представляют собой возвращение к идеям классической теории электролитической диссоциации, детализованные на основании более современных представлений. Впрочем, нужно сказать, что эти более современные представления не выходят за пределы чисто электростатического толкования взаимодействий между ионами, и ионами и молекулами, и за пределы применения основных методов кинетической теории. Квантовая теория химических и молекулярных взаимодействий еще совершенно не использована, Теоретические выводы и уравнения, полученные на основании этих представлений, применяются почти исключительно для объяснения электропроводности концентрированных и неводных растворов; теория других явлений (напр. осмотических) не разработана, да и экспериментальный материал, относящийся к ним, гораздо беднее. Многие исследователи объясняют свойства неводных и концентрированных растворов почти исключительно химическими реакциями между компонентами раствора. Эти представления, как нам кажется, применимы только к тем случаям, когда мы имеем образование проводящего ток раствора из неэлектролитов.

Элементарная теория образования пар из ионов была развита автором в 1922—1923 гг.¹ и применена им к объяснению явлений аномальной электропроводности. В 1926 г. Бьеррум пришел к весьма близким представлениям и дал более точную теорию образования таких квази-молекул и равновесия между ними и ионами. Сам Бьеррум² применил свою теорию главным образом к объяснению отклонений от теории Дебая-Гюккеля, выражавшихся в появлении отрицательных и нулевых радиусов ионов. Впоследствии

*) Этот принцип подобия был эмпирически установлен Вальденом в 1905 г. для гораздо более концентрированных растворов, где его применимость связана, повидному, с другими основаниями (см. § 2).

Онзагер³, основываясь на представлениях Бьеррума, дал объяснение поведения слабых электролитов в сильных электрических полях, а Фуосс и Крауз⁴ перенесли его взгляды на случай образования комплексов из ионов и недиссоциированных молекул — диполей.

§ 2. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КВАЗИ-МОЛЕКУЛ И КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ:

Здесь мы изложим элементарную теорию образования квази-молекул из ионов, предложенную автором в 1922 г.¹. Мы будем рассуждать таким образом: пусть у нас имеется раствор, объем которого V , диэлектрическая постоянная растворителя D . Раствор содержит N молекул электролита (по аналитической концентрации). Потенциальная энергия взаимодействия двух ионов u_{12} равна

$$u_{12} = - \frac{e^2 z_1 z_2}{Dr} \quad (2,1)$$

(r — расстояние между центрами ионов).

Под влиянием сил взаимодействия ионы будут двигаться друг около друга по некоторым орбитам. Мы будем рассматривать только такие пары, для которых энергия взаимодействия значительно превышает энергию взаимодействия их с другими ионами. Если эти орбиты будут замкнутыми, то двигающиеся по ним ионы уже не смогут принять участия в переносе электричества. Условие для того, чтобы орбита была замкнутой, выражается следующим неравенством:

$$\frac{M(v_1 - v_2)^2}{2} \leq \frac{e^2 z_1 z_2}{Dr} \quad (2,2)$$

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

M обозначает здесь так называемую приведенную массу, m_1 и m_2 — массы ионов, v_1 и v_2 их скорости. Мы будем называть пары ионов, для которых выполняется условие (2,2), квази-молекулами. Квази-молекулу можно уже рассматривать как диполь; поэтому влияние образующих ее ионов на значение коэффициента активности и всех зависящих от него термодинамических величин уменьшается. Будет ли такое образование представлять собой молекулу в том, смысле, в каком это понятие применяется в химии, сказать трудно.

Чтобы решить поставленную задачу точно, мы должны найти число пар, обладающих заданной потенциальной и кинетической энергией, и отобрать пары, для которых значение кинетической энергии лежит ниже предела, указан-

ного неравенством (2,2). Такие пары будут представлять собой квази-молекулы. Ионы, образующие все остальные пары, можно рассматривать как свободные ионы. Однако строгое решение этого вопроса методами статистической механики приводит к интегралам, не выражаемым через элементарные функции. Кроме того, такое строгое решение является в сущности мнимо строгим, так как пользование макроскопической величиной диэлектрической постоянной вплоть до расстояний атомного порядка вряд ли может привести к точным результатам. Поэтому мы решили эту задачу приближенно, воспользовавшись значением средней кинетической энергии относительного движения, которое равно $\frac{3}{2}kT$ (см. Математические дополнения, стр. 710). Мы будем считать, что все ионы, для которых потенциальная энергия меньше или равна этой величине, образуют квази-молекулы; следовательно

$$M(v_1 - v_2)^2 = \frac{3kT}{2} \leq \frac{\epsilon^2 z_1 z_2}{Dr_0}. \quad (2,2)$$

Таким образом любой ион, попадающий в сферу радиуса

$$r_0 = \frac{2\epsilon^2 z_1 z_2}{3DkT},$$

описанную около другого иона, образует квази-молекулу. Объем такой сферы ω (области молизации) равен

$$\omega = \frac{4\pi}{3} r_0^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\epsilon^2 z_1 z_2}{3DkT} \right)^3 \approx \frac{32}{81} \left(\frac{\epsilon^2 z_1 z_2}{DkT} \right)^3. \quad (2,3)$$

Отношение числа свободных ионов n к числу квази-молекул $N - n$ приближенно равно отношению объема раствора без суммы областей молизации $V - n\omega$ к сумме областей молизации $n\omega$, т. е.

$$\frac{n}{N - n} = \frac{V - n\omega}{n\omega} \approx \frac{V}{n\omega}. \quad (2,4)$$

V больше $n\omega$ только в растворах небольших концентраций. Пусть, например, $V = 10 \text{ л} = 10\,000 \text{ см}^3$; тогда для одновалентного электролита в воде при 25°

$$\omega = \frac{32}{81} \left(\frac{(4,774)^2}{79 \cdot 1,37 \cdot 298} \right)^3 \left(\frac{10^{-20}}{10^{-16}} \right)^3 = 1,38 \cdot 10^{-22}.$$

Если число пар очень мало $n \sim 10^{23}$, и тогда $n\omega \sim 14$. Но в неводных растворах отношения становятся иными.

Например, в пиридине ($D_{20} = 12,5$)

$$\omega = \frac{32}{81} \left(\frac{(4,774)^2}{12,5 \cdot 1,37 \cdot 293} \right)^3 \left(\frac{10^{-20}}{10^{-16}} \right)^3 = 3,5 \cdot 10^{-20},$$

и там при $V=10$ л = 10 000 см³ поправка становится уже существенной, если n имеет тот же порядок, что и в воде, что, впрочем, мало вероятно, так как там число пар велико.

Если пренебречь n сравнительно с V , то мы получим обычный закон разведения Оствальда

$$\frac{n^2}{N-n} \frac{1}{V} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_N \cong \frac{1}{\omega}; c_N = \frac{\text{числу молекул}}{\text{объем в см}^3} \quad (2,5)$$

или

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = \frac{1}{\omega N} = K.$$

Для 1—1 электролитов в Н₂О при 25° мы получаем

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = \frac{1}{84} = 1,96 \cdot 10^{-2},$$

в пиридине при 25°

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = \frac{1}{N\omega} = \frac{1}{21200} = 4,72 \cdot 10^{-5}.$$

Если не пренебрегать $n\omega$, то для α получается

$$\frac{n}{N-n} = \frac{V}{n\omega} - 1$$

или

$$\frac{n^2}{N-n} = \frac{1}{\omega} - \frac{n}{V},$$

но

$$\frac{n}{N} = \alpha; n = \alpha N,$$

следовательно

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_N = \frac{1}{\omega} - \alpha c_N \text{ и } \alpha = \frac{1}{1 + c\omega}. \quad (2,6)$$

В том случае, когда мы имеем образование комплексных ионов из квази-молекул — диполей и ионов, эти элементарные рассуждения уже неприменимы. Потенциальная энергия в этом случае равна

$$\frac{\mu e z}{Dr^2} \cos \vartheta \quad (2,7)$$

(μ — момент диполя, r — расстояние между одним из концов диполя и ионов, ϑ — угол между осью диполя и r). Если

$$M(v_1 - v_2)^2 \leq \frac{\mu e z}{Dr^2} \cos \vartheta, \quad (2,8)$$

то может образоваться сложный ион. Из (2,8) мы можем получить значение r только как функции ϑ . Найти среднее значение ϑ элементарным путем труднее, так как ϑ будет непрерывно изменяться благодаря вращению диполей. По-

этому (2,8) уже выполняться не будет, и для образования пары ион должен подойти на расстояние, более близкое, чем

$$r = \sqrt{\frac{2\mu\epsilon z}{3DkT}}. \quad (2,8)$$

Аналогичное рассуждение можно приложить и к случаю образования сложных молекул из двух квази-молекул дипольного характера, где в выражение потенциальной энергии входят два угла, определяющие положение осей диполей относительно друг друга, благодаря чему вращение диполей играет еще большую роль. Мы будем считать, что равновесия такого типа зависят от диэлектрической постоянной растворителя так же, как и чисто ионные равновесия, что подтверждается экспериментальными данными Вальдена и вычислениями Фуосса и Крауза * (см. стр. 696). Заметим, что показатели при r в произведении Dr^n , входящем в выражение закона взаимодействия между ионами, ионами и диполями, и диполями и диполями, различны; поэтому и зависимость константы равновесия от D должна была бы изменяться. Поэтому при пользовании уравнениями

$$\frac{n_1 N_1}{n_2} = \rho_2 V D^3; \quad \frac{N_1^2}{N_2} = \rho_3 V D^3 \quad (2,9)$$

(n_2 — число комплексных ионов, образовавшихся из простых ионов и квази-молекул, а n_1 — число комплексных молекул, возникших от соединения двух квази-молекул) мы не должны забывать, что теоретически они не являются строго обоснованными **).

§ 3. Теория ассоциации ионов по Бьерруму

Бьеррум² исходит в своих рассуждениях из общих положений кинетической теории. Если мы имеем в единице объема n_i ионов i -го вида, то число ионов dn_i , потенциальная энергия которых u_i , равна

$$dn_i = n_i 4\pi e^{-\frac{u_i}{kT}} r^2 dr; \quad (3,1)$$

но

$$u_i = \frac{z_i z_j e^2}{Dr},$$

*) Но не их экспериментальными данными.

**) Если не учитывать зависимость потенциальной энергии взаимодействия диполя с ионом и диполя с диполем от угловых координат, то (2,9) примет вид

$$\frac{n_1 N_1}{n_2} = \rho_2 V D^{3/2}; \quad \frac{N_1^2}{N_2} = \rho_3 V D. \quad (2,9')$$

следовательно

$$dn_i = n_i 4\pi e^{-\frac{z_i z_j e^2}{DkTr}} r^2 dr. \quad (3,2)$$

Найдем минимальное значение dn_i в зависимости от r . Дифференцируя (3,2) и приравнявая нулю, получаем:

$$\frac{d}{dr} dn_i = 4\pi n_i \left(2r - \frac{z_i z_j e^2}{DkTr^2} r^2 \right) e^{-\frac{z_i z_j e^2}{DkTr}} dr = 0$$

или

$$q = r_{\min} = \frac{z_i z_j e^2}{2DkT}. \quad (3,3)$$

$r_{\min}$ обозначает здесь расстояние, при котором число пар является наименьшим ($z_i z_j < 0$). Работа разделения, т. е. потенциальная энергия двух ионов, находящихся на расстоянии q , равна

$$\frac{z_i z_j e^2}{Dq} = 2kT, \quad (3,4)$$

т. е. равна сумме средних кинетических энергий обоих ионов, если рассматривать плоское движение, для которого средняя энергия равна kT (две степени свободы).

Бьеррум считает все ионы, находящиеся на расстоянии, меньше, чем q , ассоциированными, т. е. образующими квази-молекулы. Его предположение, как показывает формула (3,3), эквивалентно предположению о том, что средняя относительная кинетическая энергия двух ионов $M(v_1 - v_2)^2$ равна $2kT$. Бьеррум не останавливается на точном обосновании своего предположения, хотя такое обоснование весьма желательно, так как введение q обозначает собой разделение электролитов на два вида: сильные, которые никогда не дают в растворах ни молекул, ни квази-молекул, и слабые или средние, дающие подобные образования. Действительно, если вычислить q для H_2O при 18° , то оно равно

$$q = \frac{(4,774)^2 \cdot 10^{-20}}{2 \cdot 81,7 \cdot 1,67 \cdot 291 \cdot 10^{-16}} \cong 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см.} \quad (3,5)$$

Следовательно, все ионы, сумма радиусов которых больше $3,5 \cdot 10^{-8}$ см, никогда не дадут пар и поэтому будут при всех концентрациях диссоциированными нацело. Формула (3,3) показывает, что для данного электролита при постоянной температуре

$$q \cdot D = \frac{z_i z_j e^2}{2kT} = \text{const.} \quad (3,6)$$

для одновалентных электролитов при 18°

$$q \cdot D = 2,8 \cdot 10^{-6}. \quad (3,6')$$

Откуда для ацетона ($D = 21$), например, мы имеем

$$q = \frac{2,8}{21} \cdot 10^{-6} = 13,3 \cdot 10^{-8},$$

а для хлоральбутила ($D = 10$)

$$q \cdot D = 28 \cdot 10^{-8}.$$

Поэтому, если бы могли получить в хлоральбутиле раствор одновалентного электролита с концентрацией c , при которой среднее расстояние между ионами равно или меньше $28 \cdot 10^{-8}$, то там все ионы были бы ассоциированы попарно. Конечно, критерий, даваемый уравнением (3,3), не является строгим, так как макроскопическое значение D неприменимо на малых расстояниях. Найдем теперь выражение для закона разведения, пользуясь представлениями Бьеррума. Число пар, для которых r будет меньше q , определится следующим выражением:

$$4\pi n_i \int_a^q e^{-\frac{z_i z_j \epsilon^2}{DkTr}} r^2 dr, \quad (3,7)$$

где a — сумма радиусов ионов. Вводя

$$y = \frac{\epsilon^2}{DkTa}; \quad b = \frac{z_i z_j \epsilon^2}{DkTa},$$

мы получим

$$r = \frac{z_i z_j \epsilon^2}{DkT}; \quad dr = -\frac{z_i z_j \epsilon^2}{DkTy^2} dy; \quad q = \frac{z_i z_j \epsilon^2}{2DkT};$$

$$\text{при } r = a \quad y = b; \quad \text{при } r = q \quad y = 2,$$

$$1 - \alpha = 4\pi n_i \left(\frac{z_i z_j \epsilon^2}{DkT} \right)^3 \int_2^b e^{-y} y^{-4} dy. \quad (3,8)$$

Напишем закон разведения, введя в него поправки на активность

$$\frac{\alpha^2 f_a^2}{1 - \alpha} c = K. \quad (3,9)$$

При больших α и малых c мы можем положить

$$\alpha \cong 1, \quad f_a^2 \cong 1,$$

следовательно

$$1 - \alpha = 4\pi n_i \left(\frac{z_i z_j \epsilon^2}{DkT} \right)^3 Q(y) = \frac{c}{K}, \quad (3,10)$$

где

$$Q(y) = \int_2^b e^{-y} y^{-4} dy.$$

Подставляя (3,10) в (3,9), находим

$$\frac{\alpha^2 c f_i^2}{1 - \alpha} = \frac{c}{4\pi n_i \left(\frac{z_i z_j \epsilon^2}{DkT} \right)^3 Q(y)},$$

или, так как

$$n_i = \frac{cN}{1000},$$

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{1000 (DkT)^3}{(f_a)^2 4\pi N Q(y) (z_i z_j \epsilon^2)^3}. \quad (3,11)$$

Уравнение (3,11) отличается от (2,5) наличием множителя

$$\frac{8}{81 (f_a)^2 Q(y)}.$$

Значение Q зависит (через верхний предел b) от D ; поэтому формула Бьеррума показывает, что связь константы диссоциации с диэлектрической постоянной растворителя является более сложной, чем это получается при элементарном выводе, и, что гораздо важнее, показывает, что эта формула при малых D вообще теряет свой смысл, когда b становится меньше 2. Граница ее применения определяется уравнением

$$b = 2 = \frac{z_i z_j \epsilon^2}{a D k T}; \quad a D = \frac{z_i z_j \epsilon^2}{2 k T},$$

при $z_i z_j = 1$ $a D = 2,8 \cdot 10^{-6}$ [аналогично (3,6')].

Более определенное представление о сильных и слабых электролитах можно получить, если взять для r среднее расстояние между ионами, а для относительной кинетической энергии — ее среднее значение. Исходя из общих представлений кинетической теории, можно легко показать, что это среднее значение равно $\frac{3kT}{2}$. Поэтому можно считать

$$\frac{3kT}{2} \leq \frac{z_i z_j \epsilon^2}{D r};$$

данный электролит будет слабым, если

$$\bar{r} = \frac{2 z_i z_j \epsilon^2}{3 D k T} \leq a_i + a_j,$$

где a_i и a_j — радиусы аниона и катиона. Этот критерий дает для $\bar{r}$ в $1/3$ раз большие значения, чем бьеррумовский.

Сам Бьеррум приложил свою теорию к нахождению значений степени ассоциации $1 - \alpha$ для различных электролитов в водных и неводных растворах и к вычислению коэффициентов активности. Мы приводим некоторые из полученных им результатов в табл. 1, которая показывает, что

даже в водных растворах количество пар может быть весьма значительным.

ТАБЛИЦА 1

Степени ассоциации одновалентных ионов в воде при 18°

$q = 3,52$						
	$b = 2,5$	$b = 3$	$b = 4$	$b = 7$	$b = 10$	$b = 15$
Суммардиусов ионов $a = q/b$	2,82	2,35	1,76	1,01	0,70	0,47
0,0001 мол/л	0	0	0	0	0,001	0,027
0,0002 "	0	0	0	0	0,002	0,049
0,0005 "	0	0	0	0,002	0,006	0,106
0,001 "	0	0,001	0,001	0,001	0,011	0,177
0,002 "	0,002	0,002	0,003	0,007	0,021	0,274
0,005 "	0,002	0,004	0,007	0,016	0,048	0,418
0,01 "	0,005	0,008	0,012	0,030	0,083	0,529
0,02 "	0,008	0,013	0,022	0,053	0,137	0,632
0,05 "	0,017	0,028	0,046	0,105	0,240	0,741
0,1 "	0,029	0,048	0,072	0,163	0,336	0,804
0,2 "	0,048	0,079	0,121	0,240	0,437	0,854
0,5 "	0,090	0,140	0,204	0,360	0,568	0,901
1 "	0,138	0,206	0,286	0,457	0,651	0,928
2 "	0,204	0,289	0,383	0,554	0,725	0,946

§ 4. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ИОНОВ ФУОССА—КРАУЗА

Фуосс и Крауз⁴ сделали интересную попытку применить представление Бьеррума к вопросу об образовании сложных ионов из недиссоциированных квази-молекул, которые они рассматривали как диполи, и ионов. В этом случае, как мы уже говорили, существуют только два равновесия следующего типа:

$$\frac{n_1^2}{N_1} = K_1; \quad \frac{n_1 N_1}{n_2} = K_2, \quad (4,1)$$

где n_1 — число ионов, N_1 — число недиссоциированных молекул, n_2 — число сложных ионов. Энергия взаимодействия между ионом и молекулой-диполем равна

$$u = -\frac{e^2}{D} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2 + 2ar \cos \theta}} \right); \quad (4,2)$$

здесь a — расстояние между $+$ и $-$ ионами в молекуле, r — расстояние иона от иона противоположного знака в мо-

лекуле, ϑ — угол между r и осью диполя. При определенном r минимум u определяется выражением

$$u_0 = u_{\min} = -\frac{\epsilon^2}{D} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+a} \right) \cong -\frac{\epsilon^2 \mu}{Dr^2},$$

$$\frac{\partial u}{\partial \vartheta} = \frac{\epsilon^2}{D} \frac{2ar \sin \vartheta}{(r^2 + a^2 + 2ar \cos \vartheta)^{3/2}} = 0; \quad \vartheta_{\min} = 0. \quad (4,3)$$

Вероятность P нахождения иона в элементе объема dv_2 на расстоянии r от иона противоположного знака диполя равна

$$P = n_1 e^{-\frac{u}{kT}} dv_1 dv_2 = n e^{-\frac{u}{kT}} dv_1 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi; \quad (4,4)$$

умножая и деля это выражение на $e^{-\frac{u_0}{kT}}$, мы получим

$$P = n_1 e^{-\frac{u_0}{kT} + \frac{u_0 - u}{kT}} r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (4,5)$$

$$u_0 - u = \frac{\epsilon^2}{D} \left(\frac{1}{r+a} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2 + 2ar \cos \vartheta}} \right).$$

Найдем минимум функции $e^{-\frac{u_0}{kT}} r^2$

$$\frac{d}{dr} \left(e^{-\frac{u_0}{kT}} r^2 \right) = e^{-\frac{u_0}{kT}} \left[2r - \frac{\epsilon^2}{DkT} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+a)^2} \right) r^2 \right] = 0$$

или

$$\frac{1}{r} = \frac{2DkT}{\epsilon^2} + \frac{r}{(r+a)^2}. \quad (4,6)$$

Фуосс и Крауз считают, что все ионы, находящиеся на расстояниях, больших корня этого уравнения R , образуют с молекулами-диполями комплексы. Проводя вычисления, аналогичные Бьеррумовским, они получают выражение константы ассоциации, имеющее следующий вид:

$$\frac{1}{P_2} = K = \frac{N}{1000} \int_a^R e^{-\frac{u_0}{kT}} r^2 dr \int_0^\pi e^{-\frac{u_0 - u}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi, \quad (4,7)$$

или, вводя переменную

$$x = \frac{r}{a}; \quad X = \frac{R}{a}; \quad q = \frac{\epsilon^2}{2DkT},$$

$$\frac{1}{P_2 D^3} = K = \frac{2\pi N \mu^3}{1000 \epsilon^2} \int_1^X e^{\frac{b}{x(x+1)}} x^2 J(b, x) dx = \frac{2\pi N a^3}{1000} I(b), \quad (4,7')$$

$$J(b, x) = \int_{-1}^{+1} e^{\frac{b}{x+1}} \left(1 - \frac{x+1}{\sqrt{x^2+1+2xz}}\right) dz. \quad (4,8)$$

Для проверки Фуосс и Крауз вычислили K для образования сложных ионов нитрата тетра-изоамиламмония в смесях воды и диоксана. Как мы увидим, константа этого равновесия может быть определена из положения минимума электропроводности. Она равна по (5,7)

$$K = \left(\frac{\Lambda_{01}}{\Lambda_{02}}\right). \quad (6,7)$$

Λ_{01} и Λ_{02} — предельные значения молярных электропроводностей простых и сложных ионов.

Пользуясь величиной $a = 9 \cdot 10^{-8}$, Фуосс и Крауз получили для константы K значения, данные в табл. 2, хорошо совпадающие с экспериментальными значениями и, во всяком случае, правильно передающие изменение константы диссоциации с D . Подобно тому, как теория Бьеррума позволяет нам провести границу между сильными и слабыми в данном растворителе электролитами, так и теория Фуосса-Крауза позволяет сказать, где должно кончиться образование комплексных ионов. Это связано с тем, что Da входит во все формулы только в виде произведения

$$b = \frac{2q}{a} = \frac{\epsilon^2}{Da kT}. \quad (4,9)$$

ТАБЛИЦА 2

Экспериментальные и теоретические значения константы полимеризации по (4,7) и (6,7) для раствора нитрата тетра-изоамиламмония в смесях воды и диоксана

% H ₂ O	D	$-\lg c_{\min}$	$\lg K_{\text{эксп}}$	$\lg K_{\text{теорет}}$
0,60	2,38	4,10	4,68	4,34
1,24	2,56	3,60	4,12	4,03
2,35	2,90	3,15	3,50	3,56
4,01	3,48	2,60	3,00	3,02
6,37	4,42	2,30	2,5	2,50
9,50	5,84	2,05	2,0	2,06
14,95	8,5	1,60		1,56

Поэтому, если при некотором b , $I(b) \rightarrow 0$, то мы можем найти максимальное значение D . Для $a = 9 \cdot 10^{-8}$ значение b , соответствующее $I(b) \rightarrow 0$, равно $8/3$, откуда $D = 23,2$. Следовательно, в растворителях с $D \geq 23,2$ сложные ионы не образуются, и электропроводность не должна иметь

минимума (конечно, при $\alpha = 9 \cdot 10^{-8}$, т.е. для нитрата тетраизоамиламмония и геометрически подобных ему солей). Теория Фуосса и Крауза была применена Гурьяновой к объяснению аномальной электропроводности некоторых солей в жидком NH_3 и дала приемлемые значения для размеров молекул.

Гросс и Гальперн⁵ предложили несколько иной метод нахождения константы диссоциации, основанный на непосредственном вычислении потенциальной свободной энергии раствора. Полученный ими результат отличается от результата Фуосса; для степени диссоциации они дают

$$\ln \alpha^2 c \cong A + Bc; \quad A = \ln K = \ln \frac{f_{\pm}^2}{c}. \quad (4,10)$$

c_+ — концентрация ионов, c — молекул-диполой,

$$B = \frac{\pi a^3 M k T c^2}{1000 c^2 |1 - \frac{1}{2}(2\sigma + 2)|}; \quad \sigma = \frac{\mu^2}{D k T a^2}.$$

a — сумма радиусов иона и молекулы, остальные обозначения имеют прежние значения. Однако Фуосс⁶ показал, что формулы Гросса и Гальперна плохо согласуются с экспериментальными данными.

§ 5. Явления аномальной электропроводности

В растворителях с малыми диэлектрическими постоянными, в очень концентрированных растворах, а также в водных растворах высокомолекулярных веществ изменение молярной электропроводности с разведением (в этом случае разведением пользоваться удобнее, чем концентрацией) имеет совершенно иной ход, чем обычно. В наиболее общем случае кривая молярная электропроводность — разведение (рис. 1) имеет следующий ход: в области малых разведений (т. е. очень больших концентраций) молярная электропроводность растет, затем проходит через максимум, резко падает до минимума и в дальнейшем медленно возрастает. Электропроводность, имеющая такой ход, получила название аномальной электропроводности. Впервые уменьшение молярной электропроводности с разведением наблюдалось И. А. Каблуковым⁷ при изучении электропроводности HCl в изоамиловом спирте.

Целый ряд исследований⁸⁻¹⁶, появившихся после работы Каблукова, показал, что явления аномальной электропроводности наблюдаются весьма часто. Полная кривая аномальной электропроводности, соответствующая рис. 1, встречается сравнительно редко, чаще наблюдается только одна из ее частей, например спадающая (рис. 2). Положение минимума в нескольких растворах одного и того же электро-

лита в различных растворителях подчиняется правилу Валь-
да:

$$V_{\min} D^3 = \text{const}, \quad (5,1)$$

где D — диэлектрическая постоянная растворителя, $V_{\min}$ — разведение, при котором наблюдается минимум.

Первая теория этих явлений была предложена Стиле, Мак Интошем и Арчибальдом в 1905 г.¹⁷. Эти авторы

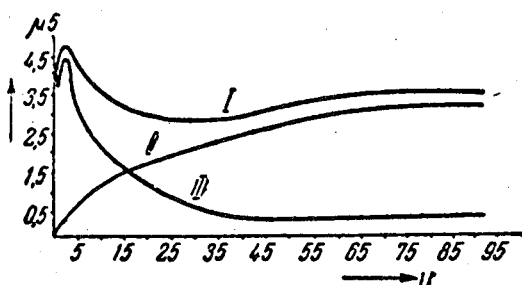


Рис. 1.

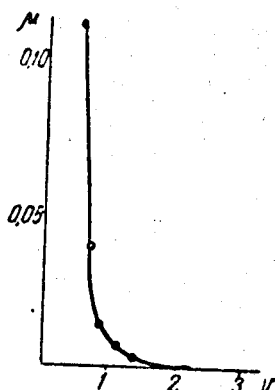
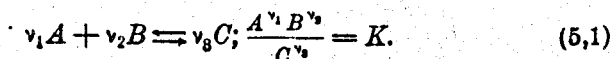


Рис. 2.

пытались свести явления аномальной электропроводности к ассоциации молекул растворенного вещества и к электролитической диссоциации образовавшихся ассоциированных молекул. В 1913 г. эта теория была развита далее Сахановым¹², который дал выражение для первой производной от электропроводности по разведению. В 1923 г. эти взгляды были разработаны далее автором на основании представлений, изложенных на стр. 689—692¹.

Фуосс и Крауз в 1923 г. приложили идеи Бьеррума к простейшему случаю аномальной электропроводности. Чисто химическую точку зрения защищали А. Г. Плотников и его сотрудники. К ней в последнее время возвращается М. П. Усанович¹⁸, в ряде работ объясняя все явления в растворах с аномальной электропроводностью химическими взаимодействиями. Мы начнем изложение общих теорий аномальной электропроводности, к которым мы относим теории Стиле, Мак Интоша и Арчибальда и Саханова.

Стиле, Мак-Интош и Арчибальд предполагали, что образование комплексного соединения, способного к электролитической диссоциации (первичные молекулы не диссоциируют электролитически), подчиняется обычному закону действия масс



Если α — степень электролитической диссоциации комплекса C , то удельная электропроводность раствора λ равна

$$\lambda = K\alpha C^{\nu}. \quad (5,2)$$

При малых концентрациях

$$\lambda = \frac{K\alpha}{V^{\nu}} \quad \text{или} \quad \lambda V^{\nu} = K\alpha. \quad (5,3)$$

Эта функция и должна в случае аномальной электропроводности играть роль, аналогичную молярной электропроводности.

Саханов¹² рассматривает уже два равновесия: равновесие между простыми и комплексными молекулами и равновесие между ионами, образовавшимися из комплексной молекулы и недиссоциированными комплексными молекулами, т. е.

$$C_m \rightleftharpoons mC; \quad C_m \rightleftharpoons A + K. \quad (5,4)$$

Если x — степень полимеризации, т. е. отношение числа полимеризованных молекул к полному числу простых молекул, α — степень электролитической диссоциации полимеров, то концентрации s простых молекул, c_k — комплексных и c_i — обычных ионов будут равны

$$s = \frac{1-x}{v}; \quad c_k = x \frac{1-\alpha}{mv} \cong \frac{x}{mv}; \quad c_i = \frac{\alpha x}{mv}, \quad \alpha \leq 1. \quad (5,5)$$

Тогда по (2,4) и (2,5)

$$\frac{m(1-x)^m}{v^{m-1}} = K_1; \quad \frac{\alpha^2 x}{mv} = K_2 \quad (5,6)$$

и

$$\frac{dx}{dv} = \frac{K_1(m-1)v^{m-2}}{K_1 v^{m-1} + m^2(1-x)^{m-1}};$$

$$\frac{d\alpha}{dv} = \frac{K_1 K_2 m v^{m-1} + K_2 m^3 (1-x)^{m-1} + K_1 x \alpha^2}{2\alpha x [K_1 v^{m-1} + m^2(1-x)^{m-1}]}$$

Молярная электропроводность Λ будет пропорциональна концентрации ионов, т. е.

$$\Lambda = \frac{\alpha x}{m} M. \quad (5,7)$$

где M — константа.

$$\frac{d\Lambda}{dv} = \frac{M}{m} \left(\alpha \frac{dx}{dv} + x \frac{d\alpha}{dv} \right) =$$

$$= \frac{M}{m} \frac{K_1 K_2 m v^{m-1} + K_2 m^3 (1-x)^{m-1} - v^{m-2} K_1 \alpha^2 x (m-1)}{2m\alpha [K_1 v^{m-1} + m^2(1-x)^{m-1}]} =$$

$$= \frac{M}{m} \frac{2mx + 2 - 2x - m}{mx + 1 - x} \quad (5,8)$$

при

$$2(m-1)\lambda + 2 - m > 0,$$

т. е. при

$$x > \frac{m-2}{2(m-1)}; \quad \frac{d\Lambda}{dv} > 0;$$

при

$$x = \frac{m-2}{1(m-1)}; \quad \frac{d\Lambda}{dv} = 0$$

и при

$$x < \frac{m-2}{2(m-1)}; \quad \frac{d\Lambda}{dv} < 0.$$

Эти уравнения определяют весь ход молярной электропроводности. Так как всегда $x > 0$, то уменьшение электропроводности возможно лишь при $m \geq 3$ ($x < \frac{1}{4}$ и т. д.) по крайней мере в том случае, когда оба равновесия подчиняются закону действия масс в его классической форме.

Саханов ввел также представление о „скрытой аномалии“ электропроводности, когда в известных границах $\frac{d\Lambda}{dv} = 0$, или при $\frac{d\Lambda}{dv} > 0$, $\frac{d^2\Lambda}{dv^2} > 0$. Саханов нашел скрытую аномалию пиридиновых и хинолиновых растворов.

Весьма близкие взгляды были развиты (повидимому, независимо) С. В. Горбачевым¹⁹, который рассматривал процессы образования комплексов как некоторый вид адсорбции. В своей работе он рассмотрел не только адсорбцию ионов недиссоциированными молекулами электролита, но также и молекулами неэлектролита, введенными в раствор. Он показал, что присутствие неэлектролита, способного адсорбировать ионы данного вещества, повышает диссоциацию, а поэтому, и электропроводность, и подтвердил свои выводы на данных по электропроводности растворов LiCl в присутствии сахарозы.

А. И. Рабинович¹⁶ обратил внимание на то, что аномальные кривые электропроводности становятся нормальными, если их откладывать не как функцию концентрации электролита, а как функцию концентрации растворителя. Однако вряд ли на основании этого можно сделать заключение, естественное с формальной точки зрения, что роль электролита в максимально концентрированных растворах играет

растворитель. А. И. Рабинович нашел систему AgNO_3 , TiNO_3 , смешивающуюся с H_2O во всех отношениях. Введение малых количеств воды могло вызывать повышение электропроводности уже только за счет ослабления поля кристаллической решетки и связанного с этим увеличения подвижности ионов.

§ 6. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ АНОМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Мы можем применить выведенные нами ранее (см. стр. 701) уравнения к истолкованию явлений аномальной электропроводности, рассматривая ассоциацию ионов друг с другом и с молекулами, а также и ассоциацию молекул как результат чисто электростатических взаимодействий.

Разберем различные возможные случаи. Простейшим из всех возможных является случай, в котором комплексные ионы образуются благодаря соединению обычных ионов с квази-молекулами. Тогда мы имеем два равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{n_1^2}{N - n_1} &= \frac{V}{\omega_1} = \rho_1 V D^3; \\ \frac{n_1(N - n_1)}{n_2} &= \frac{V}{\omega_2} = \rho_2 V D^3. \end{aligned} \quad (6,1)$$

Для молярной электропроводности находим

$$\Lambda = \Lambda_{01} n_1 + \Lambda_{02} n_2, \quad (6,2)$$

где Λ_{01} и Λ_{02} — значения предельной электропроводности обычных и комплексных ионов.

Если $N \gg n$, то $n_1^2 \cong \rho_1 V D^3 N$;

$$n_2 \cong \frac{n_1 N}{\rho_2 V D^3} = \frac{N}{\rho_2 V D^3} \sqrt{\rho_1 V D^3 N} = \frac{V \rho_1}{\rho_2 D^{3/2}} \sqrt{\frac{N^3}{V}}; \quad (6,3)$$

следовательно

$$\Lambda = \Lambda_{01} \sqrt{\rho_1 D^3} \sqrt{\frac{V}{N}} + \Lambda_{02} \frac{V \rho_1}{\rho_2 D^{3/2}} \sqrt{\frac{N}{V}} \quad (6,2)$$

(так как Λ_0 относится к N ионам) или, полагая

$$A = \frac{\Lambda_{01} \sqrt{\rho_1}}{\sqrt{N}}; \quad B = \frac{\Lambda_{02} \sqrt{\rho_1 N}}{\rho_2};$$

$$A' = \Lambda_{01} \sqrt{\rho_1}; \quad B' = \Lambda_{02} \frac{\sqrt{\rho_1}}{\rho_2}, \quad (6,4)$$

$$\Lambda = A D^{3/2} V^{1/2} + B D^{-3/2} V^{-1/2} = A' D^{3/2} c^{-1/2} + B' D^{-3/2} c^{+1/2}, \quad (6,5)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial c} = -\frac{A'D^{3/2}}{2} c^{-3/2} + \frac{B'}{2} D^{-3/2} c^{-1/2} = 0, \quad (6,6)$$

$$c_{\min} = \frac{\Lambda_{01} D^3}{\Lambda_{02}} \rho_2; \quad \rho_2 = \frac{c_{\min}}{D^3} \frac{\Lambda_{02}}{\Lambda_{01}}$$

Где

$$\frac{\Lambda_{01}}{\Lambda_{02}} \rho_2 = c_{\min} D^{-3}; \quad V_{\min} D^3 = \text{const.} \quad (6,6)$$

Мы получаем правило Вальдена а также и возможность определить значение константы ρ_2 по экспериментальным дан-

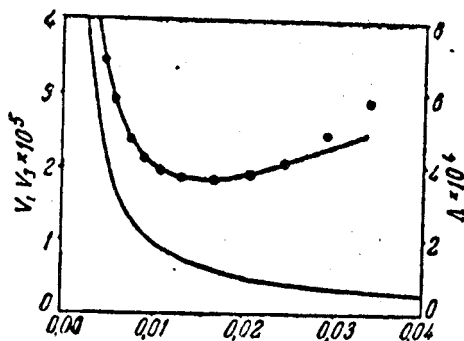


Рис. 3.

ным. Мы уже видели, что Фуосс и Крауз дали теоретическое уравнение (4,7') для вычисления $K = \frac{1}{\rho_2}$. Результаты, по-

лученные Фуоссом и Краузе, как показывает табл. 2, довольно хорошо совпадают со значениями константы K , определенными по их же экспериментальным дан-

ным. Но правило Вальдена $\frac{c_{\min}}{D} = \text{const}$ не со-

блюдается, так же как и соотношение $\frac{D^3}{\rho_2} = \text{const}$, что показывают следующие числа, полученные по данным Фуосса и Краузе:

$D = 2,38$	2,9	4,42	8,5
$\lg V_{\min} D^3 = 5,22$	4,53	4,25	3,49
$\lg K_{\min} D^3 = 5,46$	4,94	4,45	4,34

Уравнение (6,5), выведенное Фуоссом и Краузе, оправдывается довольно хорошо (рис. 3); отклонения встречаются только за минимумом, где допущение $N_1 \gg n_1$, очевидно, уже неприменимо. Заметим, что мы можем найти и значение константы ρ_1 ; оно равно

$$\rho_1 = \frac{(c\Lambda)^2_{\min}}{4\Lambda_{01}^2 D^3}. \quad (6,8)$$

Вторым возможным случаем является образование парных молекул, диссоциирующих электролитически, из неэлектролитических молекул. Эти пары молекулы могут

возникать или из растворенного вещества или из молекул растворенного вещества и растворителя. Как мы видели (стр. 701), эти случаи были разобраны Сахановым. Перейдем поэтому к рассмотрению более сложных случаев, когда имеются три равновесия.

Эти три равновесия могут быть такими:

$$\frac{n_1^2}{N_1} = \rho_1 VD^3; \quad \frac{N_1^2}{N_2} = \rho_2 VD^3; \quad \frac{n_2^2}{N_2} = \rho_3 VD^3 \quad (6,9)$$

и, кроме того,

$$N = n_1 + N_2 + 2(N_2 + n_2). \quad (6,10)$$

Предположим, что $N_1 \gg n_1$ и $N_2 \gg n_2$; тогда мы можем, полагая $N_1 + n_1 = x$ и $N_2 + n_2 = y$, написать:

$$x + 2y = N; \quad \frac{x^2}{y} \cong \rho_2 VD^3 = \frac{2x^2}{N-x};$$

$$x = \frac{\rho_2 VD^3}{4} \left\{ \sqrt{1 + \frac{8N}{\rho_2 V}} - 1 \right\},$$

а так как

$$n_1^2 = \rho_1 VD^3 N_1 = \rho_1 VD^3 (x - n_1),$$

то

$$n_1 = \frac{\rho_1 VD^3}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho_1 VD^3}} - 1 \right)} - 1 \right\}; \quad (6,11)$$

$$n_2^2 = \rho_3 VD^3 N_2 = \rho_3 VD^3 \left[\frac{N-x}{2} - n_2 \right];$$

$$n_2 = \frac{\rho_3 VD^3}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{2N}{\rho_3 VD^3} - \frac{\rho_2}{2\rho_3} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho_2 VD^3}} - 1 \right)} - 1 \right\}.$$

Деля все на $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ для перехода к граммам, мы получаем для молярной электропроводности следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \Lambda_{01} n_1 + \Lambda_{02} n_2 = \\ &= \frac{VD^3}{2N} \left\{ \Lambda_{01} \rho_1 \left[\sqrt{1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho_1 VD^3}} - 1 \right)} - 1 \right] + \right. \\ &+ \left. \rho_3 \Lambda_{02} \left[\sqrt{1 + \frac{2N}{\rho_3 VD^3} - \frac{\rho_2}{2\rho_3} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho_2 VD^3}} - 1 \right)} - 1 \right] \right\} \quad (6,12) \end{aligned}$$

Эта формула дает правильный ход кривой $\Lambda = \Lambda(v)$ в наиболее общем случае, когда у нас имеются и максимум и минимум. Кривая, вычисленная по уравнению (6,11), изображена на рис. 1 (кривая I). Кривые II и III изображают электропроводности, происходящие за счет простых (II) и комплексных (III) ионов. Несмотря на свой приближенный характер, уравнение (6,11) дает в некоторых случаях, как показывает табл. 3, довольно удовлетворитель-

ТАБЛИЦА 3

Молярная электропроводность растворов AgNO_3 , вычисленная по формуле (5,17)

Хинолин $D = 8,9$			Вода $D = 81,7$		
V	вычисл.	экспер.	V	вычисл.	экспер.
2,40	4,01	4,33	0,1182	78,15	80,88
3,48	3,91	3,89	0,2061	69,02	71,44
4,78	3,54	3,61	0,3587	73,08	72,24
7,17	3,26	3,17	0,7128	82,07	79,11
13,57	2,86	2,90	—	—	—
35,73	2,85	2,81	—	—	—
92,65	3,78	3,08	—	—	—

ное согласие с опытом в сравнительно широком интервале разведения. Для расчетов уравнения (6,12) удобнее взять в приближенной форме, разлагая подкоренные выражения в ряд

$$\begin{aligned} \Lambda \cong \Lambda_{01} \left\{ 1 - \frac{2N}{\rho_2 D^3 V} \left(1 + \frac{\rho_2}{2\rho_1} \right) + \frac{4}{(\rho_2 D^3)^2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(1 + \frac{\rho_2}{2\rho_1} \right)^2 - \right. \\ \left. - \frac{8}{(\rho_2 D^3)^3} \left(\frac{N}{V} \right)^3 \left(1 + \frac{\rho_2}{2\rho_1} \right)^3 \right\} + \\ + \frac{\Lambda_{02}}{\rho_2 D^3} \frac{N}{V} \left\{ 1 - \frac{4N}{\rho_2 D^3 V} + \frac{4N^2}{(\rho_2 D^3)^2 V^2} \left(5 - \frac{\rho_2}{4\rho_3} \right) \right\} \quad (6,12') \end{aligned}$$

Это уравнение показывает, что Λ является функцией VD^3 , и для равных VD^3 все $\Delta\eta$ (η — коэффициент вязкости) должны были бы быть равными. Однако строгого соблюдения этого соотношения ожидать нельзя, так как константы равновесий между диполями и диполями и между диполь-ионами и ионами и диполями не пропорциональны D^3 по причинам, о которых мы говорили в § 2. Дифференцирование уравнения (6,12) должно дать правило Вальдена и для минимума и для максимума, так как $\Lambda = \Lambda(VD^3)$.

Перейдем теперь ко второму возможному случаю, когда можно предположить, что образование полимерных молекул происходит благодаря соединению ионов с квази-молекулами и с возникшими таким образом сложными ионами. Тогда мы будем иметь, так же как и в первом случае, три равновесия, определяемые следующими уравнениями:

$$\frac{n_1^2}{N_1} = \rho_1 VD^3 = \rho'; \quad \frac{n_1 N_1}{n_2} = \rho_2 VD^3 = \rho_2'; \quad (6, 13)$$

$$\frac{n_2 n_1}{N_2} = \rho_3 VD^3 = \rho_3'$$

при условии

$$N = n_1 + N_1 + 2(N_2 + n_2).$$

Перемножая второе и третье уравнения и деля на первое, мы получим

$$\frac{N_1^2}{N_2} = \frac{\rho_2' \rho_3'}{\rho_1'} = \rho' = \rho VD^3;$$

$$\rho = \frac{\rho_2 \rho_3}{\rho_1}.$$

Предполагая опять, что

$$\frac{N_1^2}{N_2} \cong \frac{(N_1 + n_1)^2}{N_2 + n_2} = \rho',$$

и вводя

$$x = N_1 + n_1; \quad y = N_2 + n_2 = \frac{N - x}{2},$$

мы получим систему

$$n_1^2 = \rho_1 N_1; \quad x^2 = \rho \frac{N - x}{2}; \quad n_2 n_1 = \rho_3 N_2, \quad (6, 13')$$

откуда

$$n_1^3 = \rho_1 (x - n_1); \quad n_2 = \rho_3 \frac{\frac{N - x}{2} - n_2}{n_1}, \quad (6, 14)$$

$$x = \frac{\rho}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right);$$

$$n_1 = \frac{\rho_1}{2} \left(\sqrt{1 - \frac{\rho}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)} - 1 \right),$$

$$n_2 = \rho_3 \frac{N-x}{2(n_1-\rho_3)} =$$

$$= \rho_3 \frac{N - \frac{\rho}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)}{2 \left[\frac{\rho_1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\rho}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)} - 1 \right) + \rho_3 \right]}.$$

Подставляя значение n в уравнение для молярной электропроводности, получаем

$$\Lambda = \Lambda_{01} \frac{n_1}{N} + \Lambda_{02} \frac{n_2}{N} =$$

$$= \frac{\Lambda_{01} \rho_1}{2N} \left\{ \sqrt{1 + \frac{\rho}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)} - 1 \right\} +$$

$$+ \frac{\Lambda_{02} \rho_3}{2N} \cdot \frac{N - \frac{\rho}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)}{\frac{\rho_1}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{\rho}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)} - 1 \right] + \rho_3}. \quad (6,15)$$

Приближенное значение первого члена мы уже знаем по уравнению (6,12). Приближенное значение второго члена равно

$$\frac{N - \frac{\rho}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)}{\frac{\rho_1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\rho}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)} - 1 \right) + \rho_3} \cong$$

$$\cong \frac{\frac{2N^2}{\rho} \left(1 - \frac{4N}{\rho} + \frac{20N^2}{\rho^2} \right)}{\rho_3 \left\{ 1 + \frac{N}{\rho_3} \left[1 + \frac{2N}{\rho} \left(1 + \frac{\rho}{2\rho_1} \right) + \frac{4N^2}{\rho^2} \left(1 + \frac{\rho}{2\rho_1} \right)^2 \right] \right\}} =$$

$$= \frac{2N^2}{\rho \rho_3} \left\{ 1 - N \left(\frac{1}{\rho_3} + \frac{4}{\rho} \right) + \frac{2N^2}{\rho \rho_3} \left(3 + \frac{10\rho_3}{\rho_2} \right) \right\}.$$

Следовательно, имея в виду, что

$$\rho = \frac{\rho_2 \rho_3}{\rho_1} = \frac{\rho_2' \rho_3'}{\rho_1'} VD^3,$$

ТО

$$\begin{aligned} \Lambda = \Lambda_{01} \left\{ 1 - \frac{N}{V} \frac{2}{\rho_2 D^3} \left(1 + \frac{\rho_2}{2\rho_1} \right) + \right. \\ \left. + \left(1 + \frac{\rho}{2\rho_1} \right)^2 \left(\frac{2}{\rho_2 D^3} \right)^2 \left(\frac{N}{V} \right)^2 - \left(\frac{2}{\rho_2 D^3} \right)^3 \left(1 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\rho_2}{2\rho_1} \right)^3 \left(\frac{N}{V} \right)^3 \right\} + \frac{\Lambda_{02}}{\rho_2 D^3} \frac{N}{V} \left\{ 1 - \frac{N}{V} \frac{1}{D^3} \left(\frac{1}{\rho_3} + \frac{4}{\rho} \right) + \right. \\ \left. + \frac{2}{D^3} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(\frac{10}{\rho} + \frac{2}{\rho_3^2} + \frac{1}{\rho_3} - \frac{2}{\rho_1} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (6,16)$$

Сравнивая формулы (6,12) и (6,16), мы видим, что они дают для Δ одну и ту же зависимость от $\frac{N}{V}$ или c , но зависимость от значения констант неодинакова.

Таким образом мы видим, что электростатические представления и в этом случае способны объяснить наблюдаемые явления качественно, а в некоторых случаях и количественно. Заметим, что во все основные уравнения (2,4) и (2,9) должны быть введены еще поправки на активность, но мы не ввели их, чтобы не усложнять и без того громоздких формул.

Можно, воспользовавшись основными формулами, определяющими равновесия, вывести уравнение для осмотического давления и связанных с ним величин. Например, для случая трех равновесий мы будем иметь

$$P = KT(2n_1 + N_1 + 2n_2 + N_2) = KT(N + n_1 - N_2),$$

так как

$$N = n_1 + N_1 + 2(n_2 + N_2);$$

но

$$N_2 = \rho_2 V D^3 N_1^2,$$

$$N_1 = \frac{n_1^2}{\rho_1 V D^3};$$

следовательно,

$$N_2 = \frac{\rho_2 V D^3}{\rho_1^2 V^2 D^6} = \frac{\rho_2 n_1^4}{\rho_1^2 V D^3},$$

$$P = kT \left(1 + \frac{n_1}{N} - \frac{\rho_2}{\rho_1^2 D^3 V N} n_1^4 \right). \quad (6,17)$$

Подставляя в уравнение (6,17) известное нам по (6,12) приближенное уравнение для n , мы можем найти P .

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ (к стр. 690)

ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ДВУХ МОЛЕКУЛ.

Вероятность того, что у нас имеются две молекулы, имеющие определенные кинетические энергии, равна

$$A_1 e^{-\frac{m_1}{2kT}(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) - \frac{m_2}{2kT}(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2)} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2.$$

Преобразуем выражение в показателе таким образом, чтобы оно распалось на кинетическую энергию, движение центра тяжести и относительную кинетическую энергию. Скорость движения центра тяжести определится уравнениями

$$U = \frac{m_1 \dot{x}_1 + m_2 \dot{x}_2}{m_1 + m_2}; \quad V_0 = \frac{m_1 \dot{y}_1 + m_2 \dot{y}_2}{m_1 + m_2}; \quad W = \frac{m_1 \dot{z}_1 + m_2 \dot{z}_2}{m_1 + m_2},$$

а относительная скорость

$$\xi = \dot{x}_2 - \dot{x}_1; \quad \eta = \dot{y}_2 - \dot{y}_1; \quad \zeta = \dot{z}_2 - \dot{z}_1; \\ V^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2.$$

Тогда

$$\frac{m_1}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{m_2}{2}(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) = \\ = \frac{m_1 + m_2}{2}(U^2 + V_0^2 + W^2) + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2; \\ dx_1 dy_1 \dots dz_2 = dU dV dW d\xi d\eta d\zeta$$

Следовательно, число молекул с относительной скоростью V пропорционально

$$A_1 e^{-\frac{m_1 + m_2}{2kT}(U^2 + V^2 + W^2) - \frac{\mu}{2kT} V^2} \cdot dU \dots d\zeta,$$

где

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Введем сферические координаты:

$$\xi = V \cos \theta \cos \varphi; \quad \eta = V \sin \theta \sin \varphi; \quad \zeta = V \cos \theta,$$

тогда:

$$A_1 e^{-\frac{m_1 + m_2}{2kT}(U^2 + V^2 + W^2) - \frac{\mu}{2kT} V^2}; \\ dU dV dW \cdot V^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Среднее значение относительной кинетической энергии будет:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\mu} V^2}{2} &= \frac{A_1 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{m_1+m_2}{2kT}(U^2+V^2+W^2)} dW_1 \int_0^\infty e^{-\frac{\mu}{2kT} V^2} \mu V^4 dV}{2A_1 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{m_1+m_2}{2kT}(U^2+V^2+W^2)} dW_1 \int_0^\infty e^{-\frac{\mu}{2kT} V^2} V^2 dV} = \\ &= \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}} \mu V^4 dV}{2 \int_0^\infty e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}} V^2 dV} = \frac{\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{5/2} \int_0^\infty e^{-x^2} x^4 dx}{2 \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx} = \\ &= \frac{2kT}{2^2} \frac{V \pi^{1/2} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 2}{V \pi^{1/2} \cdot 2} = \frac{3}{2} kT. \end{aligned}$$

К стр. 703, § 6. Приближенные формулы (6,11) и (6,16) выводятся следующим образом: замечая, что

$$\sqrt{1+x} \cong 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} - \frac{5x^4}{128} + \dots,$$

мы находим

$$\begin{aligned} \sqrt{1+a} \sqrt{1+x} - 1 &\cong \sqrt{1+a} \left(1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} - \frac{5x^4}{128} - 1\right) = \\ &= \frac{ax}{4} \left[1 - \frac{x}{4} \left(1 + \frac{a}{2}\right) + \frac{x^2}{16} \left(1 + \frac{a}{2}\right)^2 - \frac{x^3}{64} \left(1 + \frac{3a}{2} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{3a^2}{2} + \frac{5a^3}{8}\right)\right] \cong \frac{ax}{4} \left[1 - \frac{x}{4} \left(1 + \frac{a}{2}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{x^2}{16} \left(1 + \frac{a}{2}\right)^2 - \frac{x^3}{64} \left(1 + \frac{a}{2}\right)^3\right], \quad (\text{II}, 1) \end{aligned}$$

так как при малых a

$$1 + \frac{3a}{2} + \frac{3a^2}{4} + \frac{a^3}{8} \cong 1 + \frac{3a}{2} + \frac{3a^2}{4} + \frac{5a^3}{8}.$$

Для вывода (6,16) мы сначала находим по (II, 1)

$$\begin{aligned} N - \frac{\rho}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right) &\cong N - \frac{\rho}{4} \left(\frac{4N}{\rho} - \frac{8N^2}{\rho^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{32N^3}{\rho^3} - \frac{5 \cdot 32N^4}{\rho^4} \right) = \frac{2N^2}{\rho} \left(1 - \frac{4N}{\rho} + \frac{20N^2}{\rho^2} \right); \end{aligned}$$

затем — приближенное значение знаменателя

$$\frac{\rho_1}{2\rho_3} \left[\sqrt{1 + \frac{\rho}{\rho_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N}{\rho}} - 1 \right)} - 1 \right] + 1 \cong \\ \cong 1 + \frac{N}{\rho_3} \left[1 - \frac{2N}{\rho} \left(1 + \frac{\rho}{2\rho_1} \right) \right];$$

разлагаем в ряд

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2,$$

тогда

$$\frac{2N^2}{\rho\rho_3} \cdot \frac{1 - \frac{4N}{\rho} + \frac{20N^2}{\rho^2}}{1 + \frac{N}{\rho^3} - \frac{2N^2}{\rho\rho_3} \left(1 + \frac{\rho}{2\rho_1} \right)} \cong \\ \cong \frac{2N^2}{\rho\rho_3} \left[\left(1 - N \left(\frac{1}{\rho_3} + \frac{4}{\rho} \right) \right) + \frac{2N^2}{\rho\rho_3} \left(\frac{10}{\rho} + \frac{1}{\rho^3} + \frac{2}{\rho_3^2} - \frac{2}{\rho_1} \right) \right].$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ssementschenko, Zs. f. phys. Chem., **112**, 123, 1924, ЖРФХО, часть физическая, **56**, 541, 1925. — 2. N. Bjerrum, Det. Danske Vidensk. Selsk., Mat. fys. Med., **7**, 9, 3, 1926. — 3. L. Onsager, Journ. of Chem. Phys., **2**, 599, 1934. — 4. R. Fuoss and Kraus, Journ. Am. Chem. Soc., **55**, 2387, 1933. — R. Fuoss, Zs. f. Elektrochem., **39**, 513, 1933. — 5. Gross and Halpern, Journ. of Chem. Phys., **2**, 184, 1934. — 6. R. Fuoss, Journ. of Chem. Phys., **2**, 386, 1934. — 7. И. А. Каблук, ЖРФХО, **23**, 391, 1891. — 8. Lincoln, Journ. phys. Chem., **3**, 469, 1899. — 9. Kalenberg, Journ. Phys. Chem., **7**, 254, 1903; **11**, 537, 1907. — 10. Плотников, Исследование по электрохимии неводных растворов, Киев 1908. — 11. Hopfgartner, Sitzber. d. Akad. in Wien, **120**, 1021, 1911; **122**, 603, 1913. — 12. Саханов, Исследования по электропроводности неводных растворов, Москва 1913. — 13. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса 1916. — 14. Вальден, Известия Академии наук, **922**, 987, 1913. — 15. Mc. Bain и Taylor, Zs. f. phys. Chem., **76**, 179, 1911. — 16. A. Rabinovitsch, Zt. f. phys. Chem., **338**, 417, 434, 1921. — 17. Steele, Mc. Intosh and Archibald, Zs. f. phys. Chem., **55**, 129, 1906. — 18. М. М. Усанович Acta physicochim. URSS, **III**, 703, 1935. — 19. С. В. Горбачев, Труды химико-фармацевтического ин-та, вып. 12, стр. 6, 1925.