К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ И ВЯЗКОСТЬЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Измайлов

В ряде работ по изучению электропроводности растворов электропроводность связывают с вязкостью растворов. В 1905 г. Л. В. Писаржевский [1] описал найденную им зависимость между электропроводностью раствора и вязкостью растворителя.

Позже П. Вальден [2], ссылаясь на работы ряда исследователей, обосновал справедливость правила

$$\lambda^0\eta = \text{const},$$

где λ^0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, η — вязкость растворителя.

В ряде случаев, особенно для разбавленных растворов, это соотношение, как известно, подтверждается опытом.

Однако, как указывает К. С. Евстропьев [3], это правило, обстоятельно изученное Вальденом, не является строгим — отступления от него весьма многочисленны. Автор работы [3] также указывает, что предложенная Джонсоном [4] зависимость электропроводности от вязкости:

$$\eta_\infty\lambda_\infty^n = \text{const},$$

где η_∞ — коэффициент внутреннего трения растворителя, λ_∞ — предельная эквивалентная электропроводность данного раствора, n — постоянная величина, а также установленные в работах В. Лазарева [5] и Н. Александрова [6] зависимости с конденсированными маслами и полистиролами в виде:

$$\lg\eta = m - n\lg\varkappa,$$

где $\varkappa$ — удельное сопротивление, n и m — постоянные, характерные для каждого вещества, являются более строгими. К. С. Евстропьев также указывает, что это уравнение является справедливым и для водных растворов некоторых электролитов.

А. Н. Саханов [7] ввел поправку на вязкость в формулу для электропроводности концентрированных растворов

$$\lambda v^n\frac{\eta_v}{\eta_\infty} = \text{const},$$

здесь η_v — вязкость раствора при разведении v, а η_∞ — вязкость раствора при бесконечном разведении, т. е. вязкость растворителя.

Джонс и Дол [8], О. Я. Самойлов [9, 10] указывают, что не следует отождествлять макроскопическую измеряемую вязкость с вязкостью растворителя вблизи ионов растворенного вещества, от которой в основном и зависит подвижность ионов.

В работах [11—14] также указывается на наличие простой связи между проводимостью и вязкостью жидкости при различных температурах. Глестон [14] считает, что зависимость между вязкостью и подвижностью ионов подтверждается влиянием давления на электропроводность электролитов.

Однако, как указывает ряд других авторов [15—17], имеются такие электролиты, где простая зависимость между электропроводностью и вязкостью при различных температурах не соблюдается.

Так, Д. А. Поспехов [15] указывает, что зависимость вязкость — состав в большинстве случаев не сопоставима с зависимостью электропроводность — состав.

М. Усанович [17] полагает, что в системах: азотная кислота — серная кислота и азотная кислота — вода зависимость электропроводности и вязкости от состава совершенно различны, и простой связи между ними нет.

На основании современных представлений о строении вещества все физико-химические свойства его зависят от строения и свойств его частиц, а также от величины и характера сил взаимодействия между ними.

Следовательно, и электропроводность, и вязкость будут определяться состоянием разных видов частиц, участвующих в этих процессах, и энергией связи между этими частицами. Величина электропроводности, повидимому, будет определяться в основном размерами заряженных частиц и энергией связи между ними, а также, как уже было показано в работе [18], механизмом проводимости. Величина вязкости будет

определяться энергией связи между теми частицами, из каких данная жидкость образована.

Для выяснения связи между электропроводностью и вязкостью в водных растворах, величины которых определяются состоянием разных видов частиц с разной энергией связи, может оказаться весьма полезным рассмотрение изменения вязкости и электропроводности с температурой. Зависимость вязкости от температуры хорошо известна [19] и вполне укладывается в экспоненциальную зависимость Аррениуса, которая также применима и к электропроводности [18]

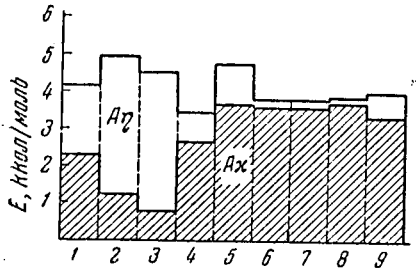


Рис. 1. Значение величин энергий активации вязкого потока и электропроводности, вычисленные из литературных данных для следующих электролитов: *1* — HCl — 1 *моль/л* [20]; *2* — H_2SO_4 — 1 *моль/л* [22, 23]; *3* — H_3PO_4 — 1,06 *моль/л* [24]; *4* — KOH — 3,57 *моль/л* [21,22]; *5* — NaOH — 3,76 *моль/л* [21,22]; *6* — KCl 1 *моль/л* [21, 22]; *7* — NaCl — 1 *моль/л* [20]; *8* — LiCl 1 *моль/л* [20]; *9* — KBr — 1 *моль/л* [20]

$$\lg \eta = B - \frac{E}{2{,}303RT}$$

и

$$\lg \varkappa = B - \frac{E}{2{,}303RT},$$

где B — константа, которую в сравнительно узком интервале можно считать не зависящей от температуры; E — энергия активации процесса; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Здесь вязкость и электропроводность определяются энергией активации частиц жидкости или энергией, необходимой для перемещения частицы жидкости от некоторого положения равновесия к соседнему.

Определенные графически величины энергии активации вязкости и электропроводности для различных растворов кислот, оснований и солей приведены на рис. 1—3.

Как видно на рис. 1, для растворов NaCl, KCl, LiCl величины энергий активации по электропроводности и вязкости почти совпадают. В этих растворах следует предположить, что величины электропроводности и вязкости обуславливаются одними и теми же частицами с одинаковыми силами взаимодействия между ними. Как показано на рис. 2, произведения величин вязкости на электропроводность остаются постоянными с изменением температуры. Для данных растворов правило Вальдена применимо. Для растворов кислот и оснований величины энергии активации вязкости и электропроводности сильно различаются. Это свидетельствует о том, что силы взаимодействия между частицами, а также сами частицы, участвующие в процессах вязкости и электропроводности, различные. Уменьшенные величины энергии активации электропроводности по сравнению с вязкостью объясняются тем [18], что в общем процессе электропровод-

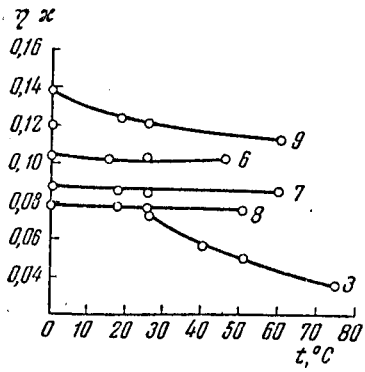


Рис. 2

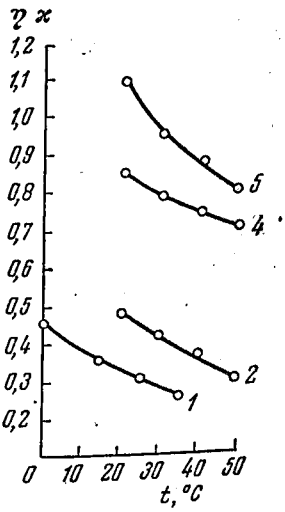


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость произведения $\eta\varkappa$ от температуры; *3*, *6*, *7*, *8*, *9* — составы электролитов (обозначения см. на рис. 1)

Рис. 3. Зависимость произведения $\eta\varkappa$ от температуры. *1*, *2*, *4*, *5* — составы электролитов (обозначения см. на рис. 1)

ности участвует наряду с обычным электролитическим механизмом (передвижение ионов гидроксония) прототропный механизм проводимости (за счет перемещения протонов). Как видно на рис. 2, 3, произведение вязкости на электропроводность сильно изменяется с изменением температуры. Это указывает на то, что строение ионов и их агрегатов сильно изменяется с температурой.

Для таких растворов правило Вальдена не соблюдается.

Для растворов KBr небольшое расхождение между энергией активации электропроводности и вязкости объясняется гидролизом соли, который увеличивается с повышением температуры. Поэтому и произведение $\eta\chi$ не остается постоянной величиной при изменении температуры.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность С. В. Горбачеву за ценные советы и участие в дискуссии по этому вопросу.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
17.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Писаржевский. ЖРХО, 37, 1134, 1905.
2. P. Walden. Das Zeitvermögen der Lösungen, 1, 113—150, 1924.
3. К. С. Евстропьев, Журн. физ. химии 6, 454, 1953.
4. Johnston. Journ. Amer. Chem. Soc., 31, 1010, 1909.
5. В. Лазарев. Журн. техн. физики, 2, 330, 1932.
6. Н. Александров. Журн. техн. физики, 3, 823, 1933.
7. А. Н. Саханов. ЖРХО, 47, 659, 1915.
8. Grinnel Jones, M. Doll. Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 2950, 1920.
9. О. Я. Самойлов, ДАН СССР, 77, № 4, 1951.
10. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 242, 1953.
11. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
12. G. Hevesu, Zs. Elektrochemie, 27, 21, 1921.
13. Е. Я. Горенбейн. Журн. физ. химии, 20, 881, 1946.
14. С. Глестон. Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
15. Д. А. Поспелов, Журн. физ. химии, 22, 59, 1948.
16. Т. Сумарокова, М. Усановнч. Журн. общ. химии, 17, 156, 1947.
17. Сборник, посвященный 35-летию научной деятельности Плотникова 1899—1934 гг., Киев, 1934.
18. А. В. Измайлов. Журн. физ. химии, 29, 1725, 1955.
19. J. Frenkel, Phys, 35, 664, 1926; E. N. da C. Andrade. Nature, 125, 309, 1930; A. G. Ward. Trans. Farad. Soc., 33, 88, 1936; М. П. Волоровнч, Сборник «Вязкость жидкостей и коллоидных растворов», Изд-во АН СССР, 1944, стр. 18.
20. Техническая энциклопедия. Справочник физических и химических технологических величин, т. 4 и 10, 1930.
21. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин. Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1949.