ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Б. Н. Финкельштейн, Ленинград.

Теория разбавленных растворов, созданная Ван'т Гоффом (van't Hoff), Аррениусом (Arrhenius) и Планком (Planck), потерпела неожиданное фиаско при объяснении „аномального" поведения так называемых сильных электролитов, т. е. таких солей, крепких оснований и кислот, которые, с точки зрения этой теории, характеризуются большой величиной степени электролитической диссоциации. После того, как все многочисленные попытки справиться с возникшими затруднениями, не посягая на основы старых представлений, оказались безуспешными [1]), рядом со стройным зданием старой теории, по праву заслужившей наименование „классической", стал обрисовываться остов новой концепции, известной в настоящее время под названием „электрической теории растворов".

Пионером в этой области является австралийский физик У. Сёзерланд (W. Sutherland) [2]), который еще в 1907 г. высказал ряд соображений, составляющих основы современной электрической теории растворов. Выставив гипотезу полной диссоциации электролитов [3]), Сёзерланд предполагал (и в этом заключалась оригинальная сторона его взглядов), что в растворах нацело диссоциированных электролитов главная роль принадлежит электрическим силам, с которыми ионы растворенного вещества действуют друг на друга и на молекулы растворителя. Тем самым он предвосхитил позднейшие идеи Бьеррума (Bjerrum), Кьеллина (Kjellin), П. Гертца (P. Hertz), Мильнера (Milner), Гоша (I. Ch. Ghosh) и Дебая (Debye).

Работы Кьеллина, П. Гертца и Гоша представляют в настоящее время один только исторический интерес, вследствие чего мы не будем на них останавливаться. Относительно теории Гоша заме-

---

[1]) Литература (до 1920 г.) приведена у R. Lorenz'a: „Raumerfüllung u. Ionenbeweglichkeit" (Lpz., 1922), стр. 107.

[2]) Phil. Mag. (6), *14*, 1, 1907.

[3]) Он не делал в этом отношении различия между сильными и слабыми электролитами.

тим, что она имела совершенно незаслуженный ею успех, объяснить который можно только тем обстоятельством, что, не пользуясь сложным математическим аппаратом и исходя из простой (но неправильной) физической гипотезы, эта теория чисто случайно позволила при определенных обстоятельствах получить удовлетворительное согласие с опытом.

Нильс Бьеррум (1909), основываясь на результатах исследований оптических свойств растворов, ограничил гипотезу Сёзерланда утверждением, что только сильные электролиты, растворенные в средах с высокой диэлектрической постоянной, полностью диссоциированы даже при больших концентрациях. Далее, он же впервые поставил на твердую почву количественное описание отклонений поведения растворов сильных электролитов от законов, устанавливаемых классической теорией. Введенные им с этой целью три коэффициента — осмотический g, электропроводности f, и активности f — дают возможность полного количественного — независящего от какой-либо специальной молекулярной теории — описания эффектов, обусловленных электрическими силами взаимодействия между ионами. Так, например, осмотический коэффициент g определяется с помощью следующего соотношения:

$$g = \frac{P}{\overline{P}}.$$

P обозначает истинное (измеренное) осмотическое давление раствора; $\overline{P}$ — осмотическое давление, вычисленное по формуле Ван'т Гоффа в предположении полной диссоциации электролита (степень диссоциации $\alpha = 1$).

Задача электрической теории растворов заключается, по мнению Бьеррума, в раскрытии функциональной зависимости этих величин от температуры, диэлектрических свойств растворителя, концентрации электролита, валентности и других индивидуальных свойств ионов и т. д.

Первым своим успехом новая теория обязана Мильнеру [1]), который теоретическим путем вычислил влияние электрических зарядов ионов на осмотическое давление и термодинамически с ним связанное понижение точки замерзания растворов бинарных одно-одновалентных электролитов; при этом для сильно разбавленных растворов получилось хорошее согласие с опытом.

Метод Мильнера, безупречный в теоретическом отношении, представляет большие математические трудности, совершенно исключающие возможность учесть с его помощью индивидуальные особен-

---

[1]) Phil. Mag. (6), *23*, 551, 1912; *25*, 742, 1913; *35*, 214, 352, 1918.

ности (например, размеры) ионов; таким образом область применений этого метода остается весьма ограниченной.

Работой Дебая и Гюккеля (E. Hückel), появившейся в 1923 г., открывается новый период в развитии электрической теории растворов. Основываясь на гипотезе о полной диссоциации сильных электролитов и предполагая, что при взаимодействии ионов преобладающую роль играют Кулоновские силы электростатического притяжения и отталкивания, Дебай развил новый метод для теоретического вычисления упомянутых выше коэффициентов Бьеррума, вполне достаточных для исчерпывающего описания поведения растворов сильных электролитов.

Настоящая статья ставит своей задачей рассмотрение основных сторон современной электрической теории растворов.

Необходимость принятого в нижеследующем деления на две главы, из коих в первой рассматриваются термодинамические явления, а во второй — электропроводность, диктуется тем соображением, что прохождение электрического тока через раствор представляет собой пример необратимого процесса; вследствие этого методы, выработанные для объяснения „термодинамического" поведения растворов, оказываются неприменимыми при изучении электропроводности.

Отметим, наконец, что в настоящей статье совершенно не затронуты вопросы, связанные с поверхностными явлениями в растворах сильных электролитов (Фрумкин, Вагнер, Вессель), равно как и борновская теория подвижностей электролитических ионов (Борн, Шмик).

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.

I. ОБЩАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ.

§ 1. Идеальный и реальный растворы. Термодинамический потенциал реального раствора. Коэффициенты и потенциалы активности.

Прежде чем перейти к изложению основ собственно „электрической" теории и к теоретическому вычислению основных величин, характеризующих термодинамическое поведение разбавленных растворов сильных электролитов, рассмотрим сначала общие термодинамические соотношения, не зависящие от специальной молекулярной теории, и выведем удобные в практическом отношении формулы для величин, поддающихся непосредственному и точному измерению.

Назовем, следуя Дебаю [1]), „идеальным раствором" такую воображаемую систему, которая в отношении всех своих термодинамиче-

[1]) P. Debye, Phys. ZS., *25*, 97, 1924.

ских свойств,— как „осмотических“ (осмотическое давление, понижение точки замерзания, понижение упругости пара и пр.), так и „химических“ (растворимость, электродвижущие силы и т. д.), — следует законам классической теории с тем лишь единственным отличием от последней, что число частиц соответствует состоянию полной диссоциации растворенного вещества. С точки зрения термодинамической теории разбавленных растворов приведенное здесь определение идеального раствора эквивалентно утверждению, что в последнем не существует никакого другого взаимодействия), кроме взаимодействия молекул растворителя друг с другом и с частицами растворенного вещества [1]). Таким образом реальный раствор удалось бы превратить в „идеальный“, если бы каким-либо путем можно было уничтожить действия, вызываемые электрическими зарядами ионов, т. е., другими словами, нейтрализовать эти последние; при этом все три коэффициента Бьеррума примут значения, равные единице.

Выбрав в качестве независимых переменных внешнее давление p и абсолютную температуру T, для описания термодинамического поведения раствора воспользуемся термодинамическим потенциалом Гибса (W. Gibbs):

$$\Phi = U - TS + pV \tag{1}$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp \tag{1'}$$

(U — энергия системы, S — энтропия, V — объем).

Обозначив далее через N_0 число молекул растворителя, через N_i ($i = 1, 2, \ldots, s$) число растворенных частиц i-того сорта [2]), для термодинамического потенциала $\overline{\Phi}$ идеального раствора получим следующее хорошо известное выражение:

$$\overline{\Phi} = \sum_{i=0}^{s} N_i(\varphi_i + kT \log c_i) \tag{2}$$

Функции $\varphi_i = \varphi_i\ (p,\ T)$ зависят только от температуры, внешнего давления и свойств, находящихся в растворе частиц, но не от их числа; $k = 1{\cdot}37 \times 10^{-16}$ *эрг. град.*$^{-1}$ — постоянная Больтцманна (Boltzmann), $c_i = \dfrac{N_i}{\sum\limits_{i=0}^{s} N_i}$ — концентрация частиц i-того сорта.

Отклонения в поведении реальных растворов от идеальных,— в частности „аномалии“ сильных электролитов — в первом приближе-

---

[1]) M. Planck. Thermodynamik, § 250, S. 230 (7-te Aufl., 1922).

[2]) Степень диссоциации электролита всюду, где не сделано соответствующей оговорки, положена равной единице, т. е. растворенное вещество предполагается нацело диссоциированным.

нии могут быть объяснены силами взаимодействия между частицами растворенного вещества, обусловленными электрическими зарядами последних.

Ввиду того, что термодинамический потенциал есть однородная функция первой степени от переменных, выражающих число молекул i-того сорта (т. е. от всех s величин N [1]), его можно представить формулой:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{s} N_i \lambda_i$$

$$[\lambda_i = \lambda_i (p, T, c_1, \ldots\ldots c_s)].$$

Таким образом, не входя совершенно в рассмотрение природы сил взаимодействия между ионами, мы можем термодинамический потенциал реального раствора выразить формулой:

$$\Phi = \overline{\Phi} + \sum_{i=0}^{s} N_i w_i \tag{3}$$

или, обращаясь к (2):

$$\Phi = \sum_{i=0}^{s} N_i (\varphi_i + kT \log c_i + w_i), \tag{3'}$$

где w_i суть неизвестные пока функции от внешнего давления, температуры, концентраций и свойств ионов.

Условие равновесия для реального раствора при изменении числа молекул напишется следующим образом:

$$(\delta\Phi)_{p,\,T} = 0$$

$$(\delta\Phi)_{p,\,T} = \sum_{i=0}^{s} \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_{i=0}^{s} \left[\varphi_i + kT \log c_i + w_i + \sum_j N_j \frac{\partial w_j}{\partial N_i} \right] \delta N_i$$

(заметим, что $\sum_j N_j \frac{\partial \log c_i}{\partial N_i} = 0$ в силу очевидного соотношения $\sum_j c_j = 1$).

Назовем коэффициентом активности частиц i-того сорта величину, определяемую формулой:

$$\log f_i = \left(w_i + \sum_j N_j \frac{\partial w_j}{\partial N_i}\right) \frac{1}{kT};$$

[1]) M. Planck. loc. cit.

далее, не ограничивая общности наших рассуждений, положим:

$$w_i = kT \log h_i, \tag{4}$$

откуда следует:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{s} N_i \left[\varphi_i + kT \log (c_i h_i) \right] \tag{3''}$$

$$(\delta\Phi)_{p,\,T} = \sum_{i=0}^{s} \left[\varphi_i + kT \log (c_i f_i) \right] \delta N_i \tag{5}$$

$$\log f_i = \log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} \tag{6}$$

(величины h_i носят название „потенциалов активности").

Окончательно условие равновесия может быть записано в следующем виде:

$$(\delta\Phi)_{p,\,T} = \sum \mu_i \delta N_i, \tag{7}$$

где $\mu_i = \varphi_i + kT \log (c_i f_i)$ носит название химического потенциала частиц i-того сорта (Гибс). От соответствующей величины для идеального раствора она отличается только тем, что вместо истинной концентрации c_i здесь фигурирует „активность" $c_i^* = c_i f_i$.

Заметим еще, что в том случае, когда каждая из N молекул электролита распадается на ν_i ионов i-того сорта ($i = 1, 2, \ldots, s$), представляется целесообразным наряду с коэффициентами активности ионов отдельных сортов ввести коэффициент активности электролита f, определяемый формулой:

$$\nu \log f = \sum_{1}^{s} \nu_i \log f_i, \tag{8}$$

где $\nu = \sum_{1}^{s} \nu_i$.

§ 2. Осмотические свойства растворов (осмотическое давление, понижение упругости пара) и коэффициенты активности.

Рассуждения предыдущего § применимы к случаю равновесия двух соприкасающихся фаз. Начнем с рассмотрения группы так называемых „осмотических" явлений, в которых из одной фазы изучаемой системы в другую переходят только молекулы растворителя.

а) Осмотическое давление.

Предположим, что чистый растворитель отделен от раствора полупроницаемой перегородкой. Для обеих частей (фаз) нашей системы можно написать следующее выражение:

$$\text{(раствор)}\ \Phi = N_o\varphi_o + \sum_1^s N_i\varphi_i + kT\left\{N_o \log c_o h_o + \sum_1^s N_i \log c_i h_i\right\} \tag{9}$$

$$\text{(чистый растворитель)}\ \Phi' = N_o'\varphi_o' \tag{9'}$$

Условие равновесия

$$\delta(\Phi + \Phi')_{p,\,T} = 0 \tag{10}$$

должно иметь место при всех переходах молекул растворителя из одной фазы в другую, удовлетворяющих соотношению:

$$\delta N_o = -\delta N'_o, \tag{10'}$$

откуда следует:

$$\delta\Phi = \varphi_o\delta N_o + kT\left\{\log c_o h_o + N_o\frac{\partial \log (c_o h_o)}{\partial N_o} + \sum_1^s N_i \frac{\partial \log (c_i h_i)}{\partial N_i}\right\}\delta N_o \tag{11}$$

$$\delta\Phi' = \varphi_o'\delta N_o' = -\varphi_o'\delta N_o \tag{11'}$$

По определению коэффициента активности имеем:

$$\log f_o = \log h_o + \sum_o^s N_i \frac{\partial \log h_i}{\partial N_o};$$

следовательно, приняв во внимание, что

$$\sum_o^s N_i \frac{\partial \log c_i}{\partial N_i} = 0,$$

получим:

$$\varphi - \varphi_o' = -kT\left\{\log c_o + \log h_o + \sum_o^s N_i \frac{\partial \log h_i}{\partial N_i}\right\} = -kT \log c_o f_o \tag{12}$$

Разность между потенциалами раствора и чистого растворителя, разделенных полупроницаемой перегородкой и находящихся при одинаковых внешних условиях, обусловлена наличием осмотического давления:

$$P = p - p'.$$

Таким образом величина $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_0'$ является функцией от P и может быть разложена в ряд Тэйлора:

$$\varphi_0 = \varphi_0' + \left(\frac{\partial\varphi_0'}{\partial p}\right)_T P + O(P^2),$$

ограничиваясь в этом разложении первым приближением и приняв во внимание (12), получим:

$$P\left(\frac{\partial\varphi_0'}{\partial p}\right)_T = -kT\log c_0 f_0.$$

С другой стороны, из соотношения (9') следует:

$$\varphi_0' = \frac{\Phi'}{N_0'};\ \left(\frac{\partial\varphi_0'}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N_0'}\left(\frac{\partial\Phi'}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N_0'} = v_0$$

(объем одной молекулы растворителя).

Таким образом

$$Pv_0 = -kT\log c_0 f_0$$

или

$$P = -\frac{1}{v_0}kT\log c_0 f_0 = -\frac{1}{v_0}kT\log\left[\left(1-\sum_1^s c_i\right)f_0\right] = -\frac{1}{v_0}kT\log\left(1-\sum_1^s c_i\right) -$$

$$-\frac{1}{v_0}kT\log f_0 \cong \frac{1}{v_0}kT\left(\sum_1^s c_i - \log f_0\right).$$

Для идеального раствора $f_0 = 1$ и, следовательно,

$$\overline{\Phi} = -\frac{1}{v_0}kT\log c_0 = -\frac{1}{v_0}kT\log\left(1-\sum_1^s c_i\right) \cong \frac{1}{v_0}kT\sum_1^s c_i.$$

По определению осмотического коэффициента g имеем:

$$P = g\overline{P}$$

или

$$g = 1 - \frac{1}{\sum_1^s c_i}\log f_0 \tag{12}$$

b) Понижение упругости пара над раствором [1]).

Предположив, что молекулярным объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с молекулярным объемом пара и что для пара справедливо уравнение состояния идеального газа, мы с помощью рас-

[1]) O. E. Frivold. Phys. ZS. *25*, 465, 1924.

суждения, совершенно аналогичного приведенному выше, получим для относительного понижения упругости пара над раствором следующее выражение:

$$\frac{\Delta p}{p} = 1 - c_0 f_0.$$

С другой стороны, относительное понижение упругости пара над идеальным раствором выражается формулой:

$$\frac{\overline{\Delta p}}{p} = 1 - c_0.$$

Из сравнения последних двух формул с (12) получаем:

$$g = \frac{1 - c_0 f_0}{1 - c_0} = \frac{\Delta p}{\overline{\Delta p}} \text{ [1]} \tag{12}$$

§ 3. Электродные потенциалы и их применение к определению коэффициентов активности.

Из группы явлений, характеризуемых изменением концентрации растворенного вещества, рассмотрим только электродвижущие силы, возникающие на границе между электролитом и погруженным в него металлом. Заметим, что к этой именно области относятся наиболее точные измерения.

Предположим, что в раствор нацело диссоциированного электролита погружен электрод I, „обратимый“ [2]) по отношению к ионам k-того сорта, находящимся в растворе. Интересующая нас зависимость от концентрации электрического потенциала Ψ_I электрода I относительно раствора легко может быть получена из условия термодинамического равновесия между электродом и раствором. В рассматриваемом случае это условие выразится формулой:

$$\delta\Phi + \delta\Phi' + \delta A_e = 0, \tag{14}$$

которая от аналогичного выражения (10) отличается только членом $\delta A_e = \varepsilon z_k \Psi_I$, представляющим работу, затрачиваемую на перенос одного z_k-валентного иона из раствора в электрод. Далее,

$$\delta\Phi = -\frac{\partial\Phi}{\partial N_k}\delta N'_k = -(\varphi_k + kT\log c_k f_k)\delta N'_k$$

---

[1]) Легко показать (см., напр., P. Debye und E. Hückel. Phys. ZS. *24*, 185, 1923), что $g = \frac{\overline{\Delta}}{\Delta}$ ($\overline{\Delta}$ — понижение точки замерзания, вычисленное по классической формуле в предположении полной диссоциации электролита; Δ — истинное понижение совпадает с g из формулы (13).

[2]) О. Д. Хвольсон. Курс физики, т. IV, ч. I; проф. В. А. Кистяковский. Электрохимия, ч. II, вып. I, стр. 217, сл. Птг. 1914.

относится к раствору:

$$\delta\Phi' = \frac{\partial\Phi'}{\partial N'_k}\delta N'_k = \mu_k'\delta N_k',$$

где μ_k' обозначает химический потенциал ионов выбранного сорта, находящихся в электроде. Таким образом из условия равновесия (14) следует:

$$\varphi_k + kT\log c_k f_k = \mu'_k + \varepsilon z_k \Psi_I\,, \tag{15}$$

откуда

$$\Psi_I = \frac{\varphi_k - \mu_k'}{\varepsilon z_k} + kT\frac{\log c_k f_k}{\varepsilon z_k}. \tag{15'}$$

Величина μ_k', вообще говоря, зависит от концентрации в электроде молекул и ионов других сортов, помимо рассматриваемого k-того; однако, например, в случае металлических электродов, состояние последних всецело определяется внешним давлением и температурой, вследствие чего можно пренебречь указанной зависимостью и считать, что $\mu_k' = \mu_k'(p,T)$. Положив

$$\frac{\varphi_k - \mu_k'}{\varepsilon z_k} = \Psi_{I^0}\ (p,T),$$

откуда получим:

$$\Psi_I = \Psi_I{}^0 + \frac{kT}{\varepsilon z_k}\log c_k f_k\ ^{1)}. \tag{15''}$$

Практический интерес представляет тот случай, когда в раствор погружен еще один электрод II, „обратимый" по отношению к другим ионам l-того сорта. Разность потенциалов между обоими электродами („электродвижущая сила элемента") выразится следующей формулой:

$$\Psi = \Psi_I - \Psi_{II} = \Psi_0 + \frac{kT}{\varepsilon}\left\{\frac{1}{z_k}\log c_k f_k - \frac{1}{z_k}\log c_e f_e\right\}, \tag{16}$$

где $\Psi_0 = \Psi^0{}_I - \Psi_{II}{}^0$.

Ограничиваясь растворами бинарных одно-одновалентных электролитов при 25° С, для электродвижущей силы E, выраженной в вольтах, получим:

$$E - E_0 + 0{,}1183\log_{10} cf \tag{17}$$

$$(c_k = c_e = c;\ z_k = -z_e = 1;\ \varepsilon = 4{,}77\times10^{-10};\ T = 298;\ f = \sqrt{f_k f}\,.$$

---

[1]) Для простоты рассуждений ионы предполагаются не гидратизированными (как в электроде, так и в растворе).

II. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ П. ДЕБАЯ.

(Общие основания; применение к термодинамическим явлениям).

§ 1. Вычисление электрической энергии ионов в растворе нацело-диссоциированного электролита.

Предположим, что в объеме V раствора сильного нацело-диссоциированного электролита находятся N_1, N_2,....., N_i,....., N_s ионов с зарядами $z_1\varepsilon$, $z_2\varepsilon$,....., $z_i\varepsilon_i$,....., $z_s\varepsilon_s$ (z_1, z_q,....., z_i,....z_s — целые положительные и отрицательные числа, обозначающие валентность ионов). Так как весь раствор электрически нейтрален, то, очевидно,

$$\sum_{i=1}^{s} N_i z_i = 0, \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^{s} n_i z_i = 0, \tag{18}$$

где $n_i = \frac{N_i}{V}$ обозначает (среднее) число ионов i-того сорта в 1 $см^3$ раствора.

В качестве первого приближения допустим, что ионы являются точечными электрическими зарядами, взаимодействующими по известному закону Кулона; будем считать, что влияние растворителя на это взаимодействие определяется диэлектрической постоянной чистого растворителя.

Для выяснения характера распределения ионов в растворе произведем следующий воображаемый опыт: представив себе „идеальный" раствор той же концентрации, каждой частице („нейтральному иону") последнего припишем значок + или — в зависимости от знака заряда сопоставляемого ему иона реального раствора. Выбрав затем в идеальном растворе какую-либо (например, „положительную") частицу, мы увидим, что в определенной точке пространства, находящейся в непосредственной близости к выбранной частице, одинаково часто будут встречаться ионы обоих знаков. Обратимся опять к реальному раствору. Так как здесь одноименные ионы друг друга отталкивают, а разноименные — притягивают, то вокруг какого-либо определенного иона установится в среднем (по времени) такое распределение, что в непосредственной к нему близости ионы противоположного знака будут встречаться чаще ионов, одноименных с рассматриваемым. Обозначим через ψ средний электростатический потенциал, устанавливающийся вокруг рассматриваемого иона. Из принципа Больтцманна (Boltzmann) следует, что если в элементе объема dv при отсутствии какого-либо силового поля находятся $n_i\, dv$ ионов i-того сорта, то при наличии среднего электростатического потенциала ψ в том же элементе объема находятся $n_i e^{\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}}$ ионов i-того сорта. С другой стороны,

неизвестный потенциал ψ удовлетворяет дифференциальному уравнению Пуассона (Poisson):

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\rho, \tag{19}$$

где D обозначает диэлектрическую постоянную растворителя, ρ — количество электричества в единице объема.

Объемная плотность электричества в рассматриваемом случае, очевидно, равна

$$\rho = \varepsilon \sum_{i=1}^{S} z_i n_i e^{-\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}}. \tag{20}$$

Подставив (20) в (19), получим следующее дифференциальное уравнение для определения неизвестного электростатического потенциала ψ:

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D}\sum_{i=1}^{S} z_i n_i e^{-\frac{\varepsilon z_i \psi}{kT}}. \tag{19'}$$

Правую часть этого уравнения можно разложить в ряд по степеням величины $\frac{\varepsilon z_i \psi}{kT}$ и ограничиться первыми двумя членами разложения. Положим поэтому

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D}\sum_{i=1}^{S} z_i n_i + \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2 \psi,$$

откуда, приняв во внимание условие нейтральности раствора, получим

$$\Delta\psi = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_{i=1}^{S} n_i z_i^2 \psi \tag{21}$$

или

$$\Delta\psi = \varkappa^2 \psi, \tag{21'}$$

где

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_{i=1}^{S} n_i z_i^2. \tag{22}$$

Последняя величина, имеющая размерность квадрата обратной длины, играет весьма важную роль в Дебаевской теории растворов. Ниже мы постараемся выяснить ее непосредственное физическое значение.

Вычислим теперь распределение потенциала и плотности электричества вокруг выбранного иона. Совместив с центром последнего

начало сферической системы координат и приняв во внимание, что в силу очевидной шаровой симметрии искомого распределения по отношению к рассматриваемому иону $\psi = \psi(r)$, получим

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi(r)}{dr} = \varkappa^2\psi(r). \tag{23}$$

Последнее уравнение имеет следующее общее решение

$$\psi(r) = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A'\frac{e^{\varkappa r}}{r}. \tag{24}$$

Так как на бесконечно-большом расстоянии потенциал ψ обращается в ноль, то, очевидно, $A' = 0$. Плотность электричества вокруг рассматриваемого иона выражается формулой

$$\rho(r) = -\frac{D\varkappa^2}{4\pi}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\cdot A.$$

Вычислим объемную плотность электричества в двух точках, отстоящих друг от друга на расстояние, равное $\frac{1}{\varkappa}$:

$$\rho(r) = C\frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

где

$$C = -\frac{D\varkappa^2}{4\pi}A$$

$$\rho\left(r + \frac{1}{\varkappa}\right) = C\varkappa\frac{e^{-\varkappa\left(r+\frac{1}{\varkappa}\right)}}{\varkappa r + 1},$$

откуда

$$\frac{\rho(r)}{\rho\left(r+\frac{1}{\varkappa}\right)} = \frac{\varkappa r + 1}{\varkappa r}e = \left(1 + \frac{1}{\varkappa r}\right)e.$$

Таким образом для $r \gg \frac{1}{\varkappa}$ величина $\frac{1}{\varkappa}$ есть то расстояние, на котором плотность электричества в „ионной атмосфере“ уменьшается приблизительно в e раз. Для водных растворов одно-одновалентных электролитов при 0° C $\frac{1}{\varkappa} = \frac{3{,}06}{\sqrt{\gamma}}\cdot 10^{-8}$ *см* (γ обозначает число молей электролита в литре раствора). Таким образом для нормального раствора ($\gamma = 1$) длина $\frac{1}{\varkappa}$ достигает молекулярных размеров.

Перейдем к определению постоянной интегрирования A. Предположим, что выбранный нами ион принадлежит к j-тому сорту. Потенциал, создаваемый им на расстоянии r в среде с диэлектрической постоянной D, равен $\frac{\varepsilon}{D}\frac{z_j}{r}$. Считая, что в непосредственной близости к иону (для $r \to 0$) это выражение совпадает с (24), получим

$$A = \frac{\varepsilon z_j}{D}.$$

Для искомого потенциала получим окончательно:

$$\psi(r) = \frac{\varepsilon z_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} = \frac{\varepsilon z_j}{D}\frac{1}{r} - \frac{\varepsilon z_j}{D}\frac{1-e^{-\varkappa r}}{r} = \psi_1 + \psi_2$$

$\psi_1 = \frac{\varepsilon z_j}{D}\frac{1}{r}$ представляет собой потенциал самого иона; ψ_2 — потенциал „ионной атмосферы". Для малых значений r последняя величина может быть представлена формулой $-\frac{\varepsilon z_j}{D}\varkappa$. Следовательно, потенциальная энергия иона j-того сорта по отношению к окружающей его „ионной атмосфере" равна

$$u_j = -\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D}\varkappa. \tag{25}$$

Дополнительная электрическая энергия, создаваемая электрическими зарядами всех ионов, находящихся в объеме v, выражается формулой

$$U_e = -\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{2D}\sum_{i=1}^{S} N_i z_i^2. \tag{26}$$

Развитые здесь соображения, очевидно, недостаточны для успешного их применения к изучению термодинамического поведения растворов сильных электролитов.

Дело в том, что взаимодействие между ионами не исчерпывается одними только кулоновскими силами, обратно-пропорциональными 2-й степени расстояния; так как ионы являются сложными (в динамическом отношении) системами электрических зарядов, то к кулоновским силам присоединяются дополнительные „поляризационные" силы притяжения и отталкивания, быстро убывающие с расстоянием [1]).

---

[1]) См. книгу Я. И. Френкеля „Электрическая теория твердых тел", а также его статьи в У. Ф. Н. *4*, вып. 6, стр. 394, и в Ж. Р. Ф.-Х. О. ч. физ. *56*, 281, 1925.

Однако, дальнейшая специализация наших представлений о природе этих дополнительных сил оказывается бесполезной для описанного здесь метода, основанного на применении дифференциального уравнения Пуассона. Дело в том, что некулоновское силовое поле не может быть описано с помощью дифференциального уравнения, аналогичного уравнению Пуассона; как известно, в этом случае отсутствует возможность представления источников поля в виде некоторого непрерывного распределения. Таким образом формальным затруднением, тормозящим развитие электрической теории растворов и жидкостей, является обусловленное указанным выше обстоятельством отсутствие статистического метода, который бы позволил совместно трактовать силы, быстро убывающие с расстоянием, и силы кулоновские. Существующая, тем не менее, настоятельная необходимость учесть эти дополнительные силы (сводящиеся в первом приближении к силам отталкивания) заставляет приписать ионам конечные размеры, определяющие те наименьшие расстояния, до которых ионы могут сближаться друг с другом. Напомним, что аналогичным приемом пользуются при выводе уравнения состояния для газов, отличающихся от идеальных. Однако вряд ли заслуживает одобрения метод, с помощью которого Дебай вводит конечные размеры ионов. Он считает ион j-того сорта диэлектрической (заполненной чистым растворителем) сферой некоторого конечного — заранее нефиксируемого — радиуса a_j, в центре которой сосредоточен весь заряд иона. Далее предполагается, что электростатический потенциал, создаваемый „ионной атмосферой“ внутри этой сферы представляет собой постоянную величину. Таким образом мы имеем следующие формулы для потенциала:

для всего пространства вне сферы радиуса a_j

$$B\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

внутри сферы

$$\frac{\varepsilon z_j}{D}\frac{1}{r}+C.$$

Из условия непрерывности потенциала и первой его производной на поверхности сферы получаем:

$$B\frac{e^{-\varkappa a_j}}{a_j}=\frac{\varepsilon z_j}{D}\frac{1}{a_j}+C$$

$$Be^{-\varkappa a_j}\frac{1+\varkappa a_j}{a_j^2}=\frac{\varepsilon z_j}{D}\frac{1}{a_j^2},$$

откуда следует

$$B = \frac{\varepsilon z_j}{D} \frac{e^{\varkappa a_j}}{1 + \varkappa a_j};$$

$$C = -\frac{\varepsilon z_j \varkappa}{D} \frac{1}{1 + \varkappa a_j}.$$

Так как величина C, по ее определению, представляет собой значение потенциала, создаваемого „ионной атмосферой" (т. е. ионами, окружающими рассматриваемый ион) внутри (и на границе) иона, то, очевидно, потенциальная энергия иона j-того сорта по отношению к окружающим равна

$$u_j = -\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D} \varkappa \frac{1}{1 + \varkappa a_j} \tag{27}$$

и, следовательно, для дополнительной „электрической" энергии всего раствора получим формулу

$$U_e = -\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{2D} \sum_{i=1}^{S} N_i z_i^2 \frac{1}{1 + \varkappa a_i}. \tag{28}$$

Ниже мы увидим, что указанные здесь предположения Дебая, с помощью которых он учитывает добавочные силы взаимодействия между ионами, обусловленные сложным устройством этих последних, приводят при последовательном их применении в некоторых случаях к совершенно ошибочным результатам. В виду этого Я. И. Френкель для суммарного описания дополнительных сил (сводящихся в первом приближении к силам отталкивания) предложил ввести размеры ионов с помощью уравнения состояния, которое по форме аналогично известному уравнению Ван-дер-Ваальса и весьма удовлетворительно в количественном отношении описывает поведение растворов значительной концентрации [1]).

§ 2. Вычисление дополнительной части термодинамического потенциала и коэффициентов активности.

Обратимся теперь к применению развитых выше соображений к изучению термодинамического поведения растворов сильных электролитов.

Основная задача электрической теории — как мы ее формулировали выше — сводится к вычислению термодинамического потенциала

---

[1]) J. Frenkel und B. Finkelstein. ZS. f. Phys. *35*, 291, 1925. а также Ж. Р. Ф.-Х. О. ч. физ. *57*, 518, 1925.

реального раствора. Воспользуемся для этой цели методом, впервые предложенным Дебаем[1]) и основанным на выводах предыдущего §.

С точки зрения теории, предполагающей, что все силы взаимодействия между ионами обусловлены электрическими зарядами последних, идеальный раствор представляет собой систему, состоящую из нейтральных частиц. Предположим, что путем воображаемого бесконечно-медленного процесса, происходящего при постоянном объеме и неизменной температуре, частицы идеального раствора приобретут заряды, в результате чего система превратится в реальный раствор. Произведенная при этом работа, как известно из термодинамики, равна разности свободных энергий системы в начальном и конечном состоянии

$$\left[W\right] = F - \overline{F}$$

F обозначает свободную энергию реального раствора; $\overline{F}$ — ту же величину для идеального раствора.

Имея в виду, что в дальнейшем нам не придется иметь дело с зависимостью термодинамических равновесий от давления, мы — вследствие ничтожно-малой сжимаемости жидкостей — можем отождествить изменение свободной энергии с изменением термодинамического потенциала. Отсюда вытекает соотношение:

$$\left[W\right] = W, \tag{29}$$

где [см. (3)]

$$W = \sum_i N_i w_i$$

Приступим к вычислению работы $\left[W\right]$, затрачиваемой в процессе „заряжения“ идеального раствора. Предположим, что в какой-нибудь определенный момент этого процесса ионы приобрели заряды

$$\lambda z_1 \varepsilon, \ldots\ldots, \lambda z_s \varepsilon \quad (1 \geqq \lambda \geqq 0).$$

Наш процесс будет заключаться в бесконечно-медленном изменении величины λ от 0 до 1. Обозначая через $\psi_i(\lambda)$ средний электростатический потенциал, устанавливающийся вокруг i-того иона в „момент“ λ,

[1]) Phys. Ztschr. *25*, 97, 1924.

получим, что на увеличение заряда от $z_i \varepsilon \lambda$ до $z_i \varepsilon (\lambda + d\lambda)$, т. е. на $z_i \varepsilon d\lambda$, необходимо затратить работу, dw_i, равную

$$dw_i = \varepsilon z_i \psi_i(\lambda) d\lambda,$$

откуда, сравнив с (29), получим

$$W = \sum_{i=1}^{S} N_i w_i = \varepsilon \sum_{i=1}^{S} N_i z_i \int_0^1 \psi_i(\lambda) d\lambda,$$

где

$$\psi_i(\lambda) = -\frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D} \lambda^2,$$

следовательно,

$$\log h_i = \frac{1}{kT} w_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}{DkT} \int_0^1 \lambda^2 d\lambda = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}{3DkT}. \tag{30}$$

Вычислим коэффициент активности f_i ионов какого-либо, например, i-того сорта. По определению коэффициента активности, имеем:

$$\log f_i = \log h_i + \sum_{j=1}^{S} N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i};$$

приняв во внимание (30), получим

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}{3DkT} - \frac{\varepsilon^2}{3DkT} \sum_1^S N_j z_j^2 \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i}; \quad (i = 1, 2, \ldots, s),$$

далее,

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_1^S n_k z_k^2 = \frac{1}{V} \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_1^S N_k z_k^2 \left(n_k = \frac{N_k}{V}; \; V = \Sigma N_k v_k \right),$$

откуда

$$2\varkappa \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{z_i^2}{V} - \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_1^S N_k z_k^2 \frac{1}{V^2} \frac{\partial V}{\partial N_i}$$

или

$$2\varkappa \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{z_i^2}{V} - \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_1^S n_k z_k^2 \frac{v_i}{V}$$

формула (29′) была выведена при предположении, что ионы не обладают протяженностью; следовательно,

$$2\varkappa \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{z_i^2}{V},$$

откуда

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}{3DkT} - \frac{4\pi\varepsilon^2}{6DkT}\frac{1}{\varkappa}\sum_1^s \frac{N_k}{V} z_k^2 \cdot z_i^2 =$$

$$= -\frac{\varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}{3DkT} - \frac{4\pi\varepsilon^2}{3DkT}\frac{1}{\varkappa}\sum_1^s n_k z_k^2 \cdot z_i^2$$

или, окончательно,

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}{2DkT} \quad (i = 1, 2, \ldots, s). \tag{31}$$

Определим теперь коэффициент активности растворителя, т. е. частиц „нулевого сорта“ (величины, относящиеся к растворителю, мы снабжаем индексом ноль):

$$\log h_0 = \log f_0 + \sum_1^s N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_0}$$

из формулы (30) следует, что $\log h_0 = 0$, и, следовательно, потенциал активности растворителя h_0 равен единице; это следует из того, что частицы растворителя нейтральны, т. е. $z_0 = 0$. Таким образом

$$\log f_0 = \sum_{j=1}^s N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_0} = -\frac{\varepsilon^2}{3DkT}\sum N_j z_j^2 \frac{\partial \varkappa}{\partial N_0}.$$

Далее,

$$2\varkappa \frac{\partial \varkappa}{\partial N_0} = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum n_k z_k^2 \frac{v_0}{V}$$

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial N_0} = -\frac{\varkappa v_0}{2V},$$

откуда

$$\log f_0 = \frac{v_0 \varepsilon^2 \varkappa}{6DkT}\sum_{k=1}^s n_k z_k^2. \tag{32}$$

Приняв во внимание, что в идеальном растворе коэффициенты активности растворителя и ионов равны единице, мы видим, что при переходе к реальному раствору „активность“ растворенного вещества уменьшается ($f_i < 1$; $i = 1, 2, \ldots, s$), „активность“ растворителя — возрастает ($\log f_0$ — существенно положительная величина).

Последняя формула позволяет вычислить отклонение осмотического коэффициента от единицы, обусловленное электрическими

(кулоновскими) силами взаимодействия между ионами. Согласно (12) имеем:

$$1-g=\frac{1}{\sum_1^s c_i}\log f_0.$$

Предположим, что в растворе находятся N молекул какого-либо электролита, причем каждая из них распадается на ν_i ($i=1,\ldots,s$) ионов i-того сорта; приняв во внимание, что в случае сильного разбавления

$$c_i=\frac{N_i}{N_0+\sum_1^s N_i}\cong\frac{N_i}{N_0}=\frac{\nu_i N}{N_0}\cong\frac{\nu_i n N_0 v_0}{N_0}=\nu_i n v_0$$

получим

$$1-g=\frac{\varepsilon^2\varkappa}{\nu\, 6\, DkT}\sum\frac{n_k}{n}z_l^2=\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6\, DkT}\,\frac{\sum\nu_k z_k^2}{\nu},$$

где

$$\nu=\sum_1^s\nu_k.$$

Далее имеем

$$n=\frac{\gamma\mathfrak{N}}{1\,000},$$

где γ обозначает число молей электролита на литр раствора

$$\varkappa=\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}}\sqrt{n\sum\nu_k z_k^2}=\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\,\frac{\mathfrak{N}}{1\,000}}\sqrt{\sum\nu_k z_k^2}\sqrt{\gamma}$$

и, окончательно,

$$1-g=\frac{\varepsilon^2}{6\, DkT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\,\frac{\mathfrak{N}}{1\,000}}\left(\frac{\sum\nu_k z_l^2}{\nu}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\nu\gamma} \tag{33}$$

или

$$1-g=AD^{-\frac{3}{2}}w\sqrt{\nu\gamma}, \tag{33'}$$

где

$$A=\frac{\varepsilon^2}{6\,kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{kT}\,\frac{\mathfrak{N}}{1\,000}};$$

$$w=\left(\frac{\sum\nu_k z_k^2}{\nu}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

§ 3. Сравнение теории с опытом.

Обращаясь к экспериментальным данным, рассмотрим кривые, выражающие зависимость от концентрации величины $1-g$, полученной из точных криоскопических измерений. Ограничиваясь одними только бинарными одно-одновалентными электролитами, мы замечаем (рис. 1), что даже в области весьма малых концентраций заметно сказывается влияние индивидуальных особенностей ионов. Между тем формулы предыдущего § приводят к заключению, что поведение раствора — в том числе и его осмотические свойства — совершенно одинаково в случае однотипных солей. Таким образом для получения согласия с опытом сразу же оказывается необходимым воспользоваться следующим приближением, допускаемым рассматриваемой теорией, т. е., другими словами, приписать ионам конечные размеры.

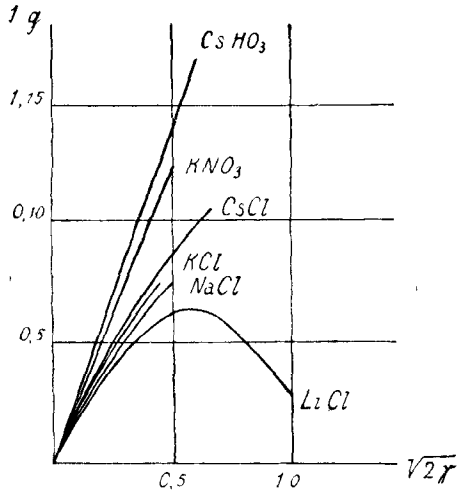

Рис. 1.

Для упрощения в исходной формуле (28) вместо величин a_i, характеризующих размеры соответствующих ионов, введем некоторый средний — для ионов данного электролита — радиус a. Повторяя в точности рассуждения предыдущего параграфа, получим

$$1-g=AD^{-\frac{3}{2}}w\sqrt{\nu\gamma}\,\sigma(\varkappa a), \tag{34}$$

где

$$\sigma(\varkappa a)=3\left[\frac{1}{(\varkappa a)^2}+\frac{1}{(\varkappa a)^2}\,\frac{1}{1+\varkappa a}-\frac{2}{(\varkappa a)^3}\log(1+\varkappa a)\right]. \tag{35}$$

Заметим, что при $a=0$ формула (34) переходит в (33'). Действительно,

$$\lim_{a\to 0}\left|\sigma(\varkappa a)\right|=\lim_{a\to 0}\left|1-\frac{3}{2}\varkappa a+\frac{9}{5}(\varkappa a)^2-2(\varkappa a)^3+\cdots\right|=1.$$

На рис. 2 представлен график функции $\sigma(x)$, играющей столь существенную роль в Дебаевской теории.

Формула (34) при надлежащем выборе „среднего“ радиуса a приводит к хорошему согласию с опытом для сильно разбавленных рас-

творов. На частном примере соли $La(NO_3)_3$ мы покажем, как производится определение величины a. Подставив в формулу (34) численные значения универсальных постоянных и отнеся ее к водному раствору при 0° С, получим:

$$1 - g = 0{,}270\, w \sqrt{\nu\gamma}\, \sigma(\varkappa a) \qquad (36)$$

($\mathfrak{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$; $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$; $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$; $D = 88{,}23$; $T = 273$).

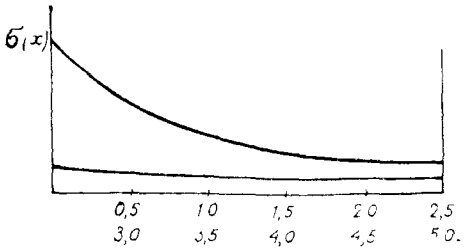

Рис. 2.

Концентрации $\gamma = 0{,}17\,486$ (наивысшей из тех, для которых производилось сравнение с опытом) соответствует измеренная величина $1 - g = 0{,}2547$; при этом $\sqrt{\nu\gamma} = 0{,}836$. С другой стороны, при той же концентрации вычисление с помощью „предельной" формулы (33') дает $1 - g = 1{,}173$; следовательно, $\sigma(\varkappa a) = \frac{0{,}2547}{1{,}173} = 0{,}216$. Далее, из графика функции $\sigma(\varkappa a)$ (рис. 2) получаем: значению $\sigma(\varkappa a) = 0{,}216$ соответствует аргумент $\varkappa a = 1{,}67$. Так как при $\sqrt{\nu\gamma} = 0{,}836$ величина $\varkappa = 0{,}336 \times 10^{+8}$, то, окончательно, $a = 4{,}97 \cdot 10^{-8}$ *см* $= 4{,}97$ Å. Аналогичным образом могут быть определены „средние" радиусы и для других солей; при этом получаются результаты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1.

соль	a 10^8 *см*
KCl	3,76
K_2SO_4	2,69
$La(NO_3)_3$	4,97
$MgSO_4$	3,35

Сравнение результатов измерений с данными вычислений по формуле (34) для водного раствора KCl показано в таблице 2.

Таблица 2.

γ	$1-g$	
	набл.	вычисл.
0,0050	0,0214	0,0237
0,0097	0,0295	0,0313
0,0166	0,0375	0,0392
0,0317	0,0485	0,0499
0,0580	0,0613	0 0618
0.1170	0,0758	служ. для опред. a

Первое систематическое сравнение изложенной теории с опытом принадлежит ее авторам, использовавшим для этой цели многочисленные криоскопические измерения в водных растворах сильных электролитов. Далее, внимание исследователей привлекли также и не-водные растворы. Так, например, Фривольд[1]) применил Дебаевскую теорию, к повышению температуры кипения сильно разбавленных спиртовых растворов. Он нашел хорошее согласие теории с опытом вплоть до $\gamma = 0{,}5$; при этом оказалось, что экспериментальная кривая, выражающая зависимость $1-g$ от $\sqrt{\nu\gamma}$, имеет в начале координат касательную хорошо совпадающую с теоретической.

Явлениям растворимости с точки зрения Дебаевской теории посвящены фундаментальные работы Брёнстед и Ла-Мер[2]), а также Шерера[3]). Заметим, что для получения согласия с экспериментальными данными Шереру пришлось в некоторых случаях приписать ионам отрицательные размеры. Это обстоятельство служит лишней иллюстрацией сомнительной ценности того метода, с помощью которого рассматриваемая теория учитывает все не-кулоновские силы взаимодействия между ионами. В заключение укажем на значительное число работ американских исследователей (Скатчарда, Говорка и Родебуша, Харнэда, А. Нойеса и мн. др.), содержащих благоприятное для теории сравнение ее с экспериментальными определениями коэффициентов активности сильных электролитов, главным образом, на основании весьма точных измерений электродных потенциалов.

---

[1]) O. E. Frivold, loc. cit.

[2]) Brönsted and La-Mer. Journ. Amer. Chem. Soc. *46*, 555. 1924.

[3]) O. Schärer. Phys. Ztschr. *25*, 145, 1924.

§ 4. Распространение Дебаевской теории на область больших концентраций.

В дальнейшем своем развитии электрическая теория растворов сильных электролитов главной задачей ставит расширение охватываемого ею интервала концентраций. Первый (принципиально далеко не безупречный) шаг в этом направлении, сделанный Дебаем и Гюккелем и сводящийся к введению конечных размеров ионов, позволяет объяснить термодинамическое поведение растворов лишь в весьма узкой области концентраций.

Как показывает опыт, осмотический коэффициент (см. рис. 1) с возрастанием концентрации сначала уменьшается, а затем, достигнув минимума, начинает возрастать. При некоторой определенной концентрации осмотическое давление (или упругость пара над раствором) может превзойти величину, указываемую классической теорией. Равным образом и коэффициент активности электролита может достигнуть значения, превосходящего единицу. Между тем, как показывают приведенные выше формулы, логарифм коэффициента активности электролита, оставаясь при увеличении концентрации существенно отрицательной величиной, при этом возрастает по абсолютному своему значению. Таким образом теоретический коэффициент активности электролита является монотонной (и притом убывающей) функцией от концентрации. Указанное расхождение теории с опытом свидетельствует лишь о том, что в той области концентраций, где особенно сильно начинают проявляться индивидуальные особенности ионов, представление о последних, как о недеформируемых диэлектрических шариках конечного диаметра, несущих электрический заряд, перестает быть даже приблизительно справедливым.

С другой стороны, едва ли допустимо применение диэлектрической постоянной чистого растворителя при вычислении влияния, оказываемого растворителем на взаимодействие ионов в относительно крепких растворах. Совершенно очевидно, что в случае наличия в растворителе большого числа электрических зарядов, последний претерпевает сильные изменения в „диэлектрическом“ отношении.

Первый опыт теоретического исследования влияния, оказываемого на термодинамическое поведение крепких водных растворов сильных электролитов изменением диэлектрических свойств растворителя (воды), принадлежит Гюккелю [1]).

Большая величина диэлектрической постоянной воды, как известно, тесно связана с дипольным характером ее молекул; благодаря последнему обстоятельству вода является сильно „поляризуемой“ средой; при этом поляризация, создаваемая, например, слабым внешним

[1]) E. Hückel. Phys. Ztschr. *26*, 104, 1925.

электрическим полем, проявляется не столько в деформации молекул, сколько преимущественно в их ориентации в направлении внешнего поля [1]).

В своей работе Гюккель исходит из следующих чисто-феноменологических соображений:

1) в непосредственной близости к иону „готовые" диполи молекул воды строго ориентированы („закреплены") в электростатическом поле этого иона;

2) такое „связывание" части молекул растворителя (возрастающее с увеличением концентрации ионов) эквивалентно уменьшению диэлектрической постоянной раствора по сравнению с той же величиной для чистого растворителя;

3) каждый сорт ионов характеризуется ему одному присущей зависимостью диэлектрической постоянной раствора от концентрации.

Диэлектрическую постоянную D раствора он выражает следующей линейной формулой:

$$D = D_0 - \sum_1^S \delta_i \gamma_i$$

или

$$D = D_0 \left(-1 \sum_1^5 \frac{a_i}{D^0} n_i \right) = D_0 (1 - \beta),$$

где

$$\beta = \sum_1^S \frac{a_i}{D_0} n_i; \quad n_i = \frac{\mathfrak{N} \gamma_i}{1\,000};$$

δ_i есть та величина, на которую уменьшается диэлектрическая постоянная чистого растворителя при прибавлении к нему $\mathfrak{N}$-ионов i-того сорта на литр раствора.

В основу этой формулы, очевидно, положено предположение, что (по крайней мере, в некотором интервале концентраций) каждый ион „связывает" в среднем одинаковое число водяных молекул.

Предполагая далее, что β—малая величина и пренебрегая ее вторыми степенями, Гюккель вычисляет коэффициенты активности растворителя и электролита. Полученные им формулы содержат неизвестные постоянные δ_i и a_i ($i = 1, 2, \ldots s$), которые могут быть определены из опытных данных совершенно так же, как это было показано выше. В окончательном своем виде формулы Гюккеля дают довольно хорошее согласие с опытом в весьма широком интервале концентраций (от $\gamma = 0$ вплоть до $\gamma = 5{,}0$).

---

[1]) См. цит. ст. Я. И. Френкеля в У. Ф. II.

В качестве примера рассмотрим водный раствор бинарного одновалентного электролита, находящийся при температуре $t = 25^0 C$ ($T = 298\,K$). В этом случае

$$D = D_0 - (\delta_1 + \delta_2)\gamma.$$

Полагая для простоты $a_1 = a_2 = a$, Гюккель получает следующую формулу для коэффициента активности электролита f:

$$\log f = \frac{1}{2}(\log f_1 + \log f_2)$$

$$\log_{10} f = -0{,}354\sqrt{2\gamma}\,\frac{1}{1 + r_0 a} +$$

$$+ \frac{0{,}0194 \times 10^{-8}}{a}\, 2\delta\, 2\gamma\, \frac{1}{1 + xa} - 0{,}00225\,\delta\,(2\gamma)^{\frac{3}{2}}\,\frac{1}{(1 + r_0 a)^2} +$$

$$+ \frac{0{,}000246 \cdot 10^{-8}}{a}\, 3\delta\,(2\gamma)^2 \left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1 + x_0 a} + \frac{1}{4}\,\frac{1}{(1 + x_0 a)^2}\right],$$

где

$$\delta = \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_2);$$

$$x_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}}\sqrt{\sum n_i z_i^2} = 0{,}232 \cdot 10^8\sqrt{2\gamma}; \quad D_0 = 78{,}77.$$

Воспользовавшись данными весьма точных измерений электродвижущей силы в цепи

$$Hg\,Na_x \mid NaCl \mid Hg\,Cl\,Hg$$

для трех различных концентраций

$$\gamma = 0{,}02; \quad 0{,}50; \quad 5{,}41,$$

Гюккель получил следующий результат для водного раствора NaCl:

$$a = 2{,}35 \cdot 10^{-8}\ см, \quad \delta \simeq 4{,}5.$$

Аналогичным путем для водного раствора KCl получается $\delta \simeq 3$.

С другой стороны, измерение диэлектрических постоянных растворов сильных электролитов, произведенное Вальденом, Улихом и Вернером [1]), приводит в случае, например, KCl к совершенно иному результату:

$$\delta = 810.$$

[1]) P. Walden, H. Ulich und O. Werner ZS f. phys. Chemie, *116*, 261 1925.

Не входя в обсуждение вопроса о причинах столь резкого расхождения между опытом и теорией, заметим, что в то время, как данные измерений не возбуждают особых сомнений в своей точности, вычисления основаны на гипотетических, сильно схематизированных представлениях. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что выводы Гюккеля, основанные на данных, полученных при изучении термодинамического поведения крепких водных растворов сильных электролитов, должны быть на самом деле отнесены не к обыкновенной „макроскопической" диэлектрической постоянной раствора, а к некоторой величине, не имеющей столь простого и строго дефинированного физического значения. Действительно, диэлектрическая постоянная характеризует поведение всей системы в целом — т. е. в данном случае, свободных водяных молекул и ионов вместе со „связанными" водяными молекулами — в слабом (по сравнению с полями в непосредственной близости к ионам) внешнем поле. Взаимодействие же ионов определяется, главным образом, поляризацией растворителя в непосредственной к ним близости.

Таким образом, приходится заключить, что успех теории Гюккеля достигается с помощью метода, теоретическая ценность которого не может не возбудить серьезных сомнений. Тем не менее эта теория заслуживает нашего внимания, потому что она представляет первую попытку выяснения—с точки зрения электрической теории—влияния, оказываемого на термодинамические свойства водных растворов „связыванием" части водяных молекул ионами электролита, составляющим в основных чертах сущность той „гидратации", на которую обычно принято ссылаться при объяснении поведения концентрированных растворов.

В заключение заметим, что недостаток места позволяет нам только бегло упомянуть о двух недавно появившихся теоретических работах Цвикки [1]) и Уэбба [2]), в которых непосредственным путем вычисляется электрическая поляризация растворителя, обусловленная сильными полями ионов, а также сжатие растворителя (электрострикция), возникающее в результате взаимодействия ионов электролита с теми электрическими зарядами, из которых построены молекулы растворителя.

(Окончание следует.)

---

[1]) F. Zwicky. Phys. ZS. *27*, 271, 1926.

[2]) T. I. Webb. Journ. Amer. Chem. Soc. *48*, 2589, 1926.