

Теплота нейтрализации и теория квантов.

(Adolf Heydweiller. Neutralisationswärme u. Quantentheorie, Annalen der Physik (48) p. 681, 1915).

Heydweiller пользуется выражением энергии системы N осцилляторов (частоты ν) во второй форме Planck'a:

$$\epsilon = N \cdot h\nu \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

Работами Stark'a и Haber'a доказано, что при химических превращениях, частота, определяющая энергию превращения весьма близка к дисперсионной. Для комнатной температуры ($T \approx 300^\circ$) и частот порядка 10^{-15} — 10^{-16} уравнение (1) принимает вид:

$$\epsilon = N \frac{h\nu}{2} \dots \dots \dots (1')$$

Тепловой эффект реакции, сопровождающейся изменением связи только одного электрона должен быть по формуле (1') пропорционален изменению частот, причем фактор пропорциональности $N \frac{h}{2}$. Heydweiller разбирает случай соединения ионов H и OH . Теплота соединения в этом случае тщательно измерена и настолько значительна, что можно ожидать большого изменения ν . Обозначая собственную частоту H_2O ν_m и OH ν_i можно вычислить на основании (1') изменение частот которых, должно бы произойти при справедливости теории Planck'a

$$\nu_m - \nu_i = 0,2895 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

с точностью до 1%.

Если пользоваться теорией Drude, то величина $\nu_m - \nu_i$ может быть найдена из молекулярной рефракции и магнито-оптических постоянных. При этом необходимо сделать следующие предположения: 1) молекула воды содержит довольно значительное число сильно связанных электронов большой

и приблизительно одинаковой частоты и один слабо связанный валентный электрон, определяющий явления дисперсии и магнито-оптического вращения.

2) При электролитическом распаде изменяется только частота валентного электрона. 3) Все электроны определяются нормальным $\frac{e}{m} = 5,30 \cdot 10^7$ (э. ст. ед.).

Для вычисления молекулярной преломляемости иона *ОН* Heydweiller берет результаты своих прежних работ, связывающие электропроводность и плотность щелочных гидроксидов с их рефракцией. Соответствующие измерения произведены заново.

Найденное таким способом изменение частот:

$$\nu_{\infty} - \nu_1 = 0,292 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1} \dots \dots \dots (3)$$

Формула (1') прекрасно подтверждается. Отсюда Heydweiller делает вывод о справедливости гипотез положенных в основание вычисления (2) и (3).

С. Вавилов.