

КРИТИКА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ.

В. К. Семенченко, Москва.

I.

Теория сильных электролитов, основы которой были заложены Дебаем и Гюккелем (4), сумела за 5 лет своего существования развиться в одну из самых интересных теорий современной молекулярной физики. Во-первых, она смогла объяснить, если не количественно, то, по крайней мере, качественно, с единой точки зрения более широкий круг явлений, чем какая бы то ни было из имевшихся до сих пор теорий растворов. Во-вторых, она дала превосходную молекулярно-электрическую интерпретацию теории активности, являющейся фундаментом термодинамики неидеальных систем, развитой американским физиком-химиком Льюисом (13). Только после работ Дебая и Гюккеля и их последователей стал вполне ясен физический смысл теории активности — этого своеобразного химического принципа относительности, покусившегося на абсолютную значимость основной независимой переменной классической физико-химии — концентрации. Эмпирические закономерности теории активности, открытые Льюисом, Ренделлом и Бьеррумом, получили надежное теоретическое истолкование и обоснование. Однако уже в самом начале своего развития теория натолкнулась на некоторое затруднение, состоявшее в том, что постоянные, характеризовавшие индивидуальные свойства ионов, которые Дебай и Гюккель, по смыслу вывода содержавших их уравнений, считали радиусами этих ионов, оказывались в некоторых случаях отрицательными.

Вскоре к этому затруднению прибавилось второе: ряд авторов, пытавшихся на основании теории вычислить теплоты разбавления растворов, получили результаты весьма далекие от согласия с опытом. Тогда были предприняты новые определения теплот разбавления очень слабых растворов, но полученные данные не оказались благоприятными для теории, причем расхождения наблюдались не только в величине, но и в знаке наблюдаемого эффекта: теория предсказывала положительный эффект, в то время как на опыте он оказывался в целом ряде случаев отрицательным.

Эти неудачи теории вызвали появление ряда новых работ, с одной стороны подвергавших критическому пересмотру ее основные выводы, с другой — пытавшихся дополнить теорию некоторыми новыми положениями. Прежде чем перейти, однако, к изложению работ критического характера, мы позволим себе напомнить те основные предположения, которые делают Дебай и Гюккель при выводе уравнения, являющегося математической основой всей теории, в особенности останавливаясь на физическом смысле принимаемых ими математических упрощений. Ход рассуждений таков. Представим себе, что у нас имеется раствор, содержащий несколько различных электролитов, степень диссоциации которых настолько велика, что мы можем считать, что количество ионов практически равно числу растворенных молекул, умноженных на число ионов, получающихся из данной молекулы. Дебай и Гюккель принимают высказывавшееся еще до них многими исследователями предположение, что причиной, вызывающей в растворах электролитов отклонение от законов, установленных классической теорией растворов Вант Гоффа-Аррениуса, является электрическое поле ионов. Основная задача, которую ставят себе Дебай и Гюккель, заключается в определении потенциала этого поля, или, правильнее, его среднего во времени. Как это следует из самого характера взаимодействия ионов, это среднее не должно равняться нулю, потому что если мы станем считать ионы, проходящие вблизи какого-нибудь определенного иона, то за достаточно большой промежуток времени количество прошедших мимо него ионов противоположного знака

всегда будет больше числа ионов одинакового знака. Эти избыточные ионы и создадут главным образом потенциал. Но если такой потенциал существует, то по одному из основных принципов кинетической теории, принципу Больцмана и среднее по времени число ионов данного вида n_i в элементе объема dV , заключающем рассматриваемый ион, должно отличаться от числа ионов $n_0 dV$, которое имелось бы там, если бы ионы были распределены по всему объему раствора равномерно. Приблизительно то же осуществляется и в кристаллических решетках гетерополярных соединений, построенных из ионов: ближайшие к данному иону соседи имеют всегда противоположный знак. В растворе же, где ионы не имеют определенных положений, все-таки чаще осуществляются такие же „кристаллоподобные“ расположения ионов, чем совершенно беспорядочные или расположения, при которых ближайшие к иону соседи имеют одинаковый с ним заряд. Зная число ионов каждого знака и их заряды, мы можем определить и плотность электричества ρ в данном элементе объема, которая будет равна:

$$\rho = \varepsilon z_1 \nu_1 n_{01} e^{-\frac{\varepsilon z_1 \phi}{kT}} + \varepsilon z_2 \nu_2 n_{02} e^{-\frac{\varepsilon z_2 \phi}{kT}} + \dots - \varepsilon z_i \nu_i n_{0i} e^{-\frac{\varepsilon z_i \phi}{kT}}$$

так как по принципу Больцмана $n_i = n_{0i} e^{-\frac{\varepsilon z_i \phi}{kT}}$, где ε — элементарный заряд $4,774 \cdot 10^{-10}$ э.-с. е. z_i — валентность иона, $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Но потенциал, как известно, связан с плотностью электричества уравнением:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = \Delta \phi = -\frac{4\pi\rho}{D} = -\frac{4\pi}{D} \sum \varepsilon z_i \nu_i n_{0i} e^{-\frac{\varepsilon z_i \phi}{kT}}. \quad (1)$$

Точное решение этого уравнения найти невозможно; Дебай и Гюккель разлагают поэтому показательные функции в ряд и, ограничиваясь членами, содержащими первую степень ϕ , — получают:

$$\Delta \phi = \left(\frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \sum n_{0i} \nu_i z_i^2 \right) \cdot \phi \quad (1')$$

(γ_i — число ионов, получающееся из одной молекулы). Обозначая:

$$\frac{4\pi\epsilon^2}{DkT} \sum n_{0i} \gamma_i^2 z_i^2 = \chi^2,$$

мы получаем:

$$\Delta\phi = \chi^2\phi. \quad (1'')$$

Это уравнение можно упростить еще более, если преобразовать левую часть к полярным координатам, замечая при этом, что так как поле можно считать симметричным, производные, зависящие от угловых координат, будут равны нулю. Окончательно мы получим:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \chi^2\phi; \quad (1''')$$

интеграл этого уравнения находится легко и имеет вид:

$$\phi = A_1 \frac{e^{-\chi r}}{r} + A_2 \frac{e^{\chi r}}{r}. \quad (2)$$

Остановимся теперь на физическом смысле предположений, вводимых Дебаем и Гюккелем при определении постоянных интегрирования A_1 и A_2 . Постоянная A_2 равна 0, так как ϕ должно равняться нулю при $r = \infty$ (r — расстояние точки, для которой мы вычисляем потенциал, от центра элемента объема). Если считать ионы за точечные заряды и вычислять потенциал в точке, находящейся на расстоянии r от одного из ионов, помещающегося в рассматриваемом элементе объема, то при уменьшении r потенциал, вызываемый выбранным ионом, будет все более и более превышать потенциалы, вызываемые другими, благодаря чему

$$\lim_{r \rightarrow 0} \phi = \frac{\epsilon z}{Dr} = A_1 \frac{e^{-\chi r}}{r},$$

откуда $A_1 = \frac{\epsilon}{D}$ и так как весь потенциал складывается из потенциала иона, находящегося в начале координат и окружающих его ионов, мы имеем:

$$\phi = \frac{\epsilon \epsilon e^{-\chi r}}{Dr} = \frac{\epsilon z}{Dr} - \frac{1 - e^{-\chi r}}{r} \cdot \frac{\epsilon z}{D};$$

но нас интересует потенциал окружающих ионов („ионной атмосферы“ по выражению Дебая) и для малых r , разлагая $e^{-\kappa r}$ в ряд, мы находим, что он равен:

$$\phi = -\frac{\epsilon z}{D} \kappa.$$

Наибольший интерес представляет определение постоянной κ для случая ионов, имеющих конечные размеры. Такой ион Дебая и Гюккель представляют в виде шарика, имеющего радиус a и диэлектрическую постоянную, равную диэлектрической постоянной чистого растворителя, в центре которого находится заряд. Такая модель иона пригодна только для ионов, окруженных оболочкой из молекул растворителя, для тех ионов, которые сольватированы по обычной терминологии, а радиусы, вычисляемые по теории Дебая, являются радиусами таких сольватированных ионов. Поэтому эти радиусы не имеют ничего общего с радиусами, вычисляемыми из других данных, например из наименьших расстояний ионов в кристаллических решетках. Если ионы не сольватированы, то радиусы, вычисляемые по теории Дебая, будут всегда меньше истинных радиусов, так как по Дебаю сила, действующая между двумя такими ионами, равна $\frac{\epsilon^2}{Dr^2}$, в то время как на самом деле она заключена в пределах от $\frac{\epsilon^2}{Dr^2}$ до $\frac{\epsilon^2}{r^2}$, т. е. ионы как будто сближены больше, чем на самом деле. Дальше мы увидим, что можно указать экспериментальные и теоретические результаты, подтверждающие этот взгляд. Самое определение потенциала „ионной атмосферы“, состоящей из ионов конечных размеров, производится следующим образом: внутри иона потенциал, как известно из электростатики, равен:

$$\phi_i = \frac{\epsilon}{Dr} + B,$$

$\frac{\epsilon}{Dr}$ обозначает потенциал, происходящий от сидящего в его центре заряда, B — постоянный потенциал, вызываемый нахо-

дящейся вне иона „ионной атмосферой“. Вне иона потенциал, как мы уже установили, равен:

$$\phi_a = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2')$$

На поверхности иона как сами потенциалы, так и их первые производные, т. е. напряжения поля, должны быть равны, следовательно:

$$\begin{aligned} A \frac{e^{-\kappa a}}{a} &= \frac{\varepsilon z}{Da} + B, \\ Ae^{-\kappa a} \cdot \frac{1 + \kappa a}{a^2} &= \frac{\varepsilon z}{Da^2}; \end{aligned} \quad (3)$$

нам нужно знать только потенциал в центре иона, который по (3) равен:

$$B = - \frac{\varepsilon z}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (3')$$

Зная потенциал, мы можем сейчас же определить, умножая его на заряд соответствующего иона, и потенциальную энергию этого иона и всего раствора. Знание потенциала позволяет нам вычислить также и величину, характеризующую отклонение данной системы от законов идеального состояния, введенную впервые американским физико-химиком *Льюисом* и называемую „коэффициентом активности“ f_a . Коэффициент активности определяется уравнением:

$$\mu = \mu_0 + kT \ln f_a c, \quad (4)$$

μ обозначает химический потенциал данного вещества, c его концентрацию, μ_0 зависит только от температуры и давления, но не от концентрации. Химический потенциал идеального раствора равен, как известно:

$$\bar{\mu} = \mu_0 + kT \ln c, \quad (5)$$

отсюда мы получаем, что

$$kT \ln f_a = \mu - \bar{\mu} \quad (4')$$

но разность, стоящая на правой стороне этого уравнения,

равна изотермической обратимой работе переноса одного иона из идеального, т. е. бесконечно разведенного, раствора в данный. Для всех содержащихся в единице объема раствора ионов эта работа по Дебаю (5) равна:

$$-W = \sum n_i \int_0^1 \varepsilon z_i \phi_i \lambda^2 d\lambda, \quad (6)$$

откуда и для $\ln f_{ai}$ получаем следующее уравнение:

$$\ln f_{ai} = \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial n_i} = - \int_0^1 \varepsilon z_i \phi_i \lambda^2 d\lambda - \sum n_i \int_0^1 \varepsilon z_i \frac{\partial \phi_i}{\partial n_i} \lambda^2 d\lambda, \quad (7)$$

а отсюда видно, что коэффициент активности зависит от ϕ , и мы будем получать для него различные выражения, смотря по тому, ограничимся ли мы тем приближением, которым пользуется Дебай, или вычислим ϕ более точно.

Само приближенное дебаевское решение будет совпадать, как на это впервые обратили внимание Ля Мер (11), Кинг и Мезон, смотря по тому, с какими электролитами мы имеем дело, то с первым, то со вторым приближением. Для бинарных электролитов (Ля Мер называет их симметричными), независимо от их валентности, при разложении степенных функций, стоящих на правой стороне уравнения (1), все члены четных ступеней в ряде

$$\begin{aligned} \nu_+ \sum_0^{\infty} \frac{1}{i!} \left(-\frac{\varepsilon z}{kT} \bar{\phi} \right)^i - \nu_- \sum_0^{\infty} \frac{1}{i!} \left(\frac{\varepsilon z}{kT} \bar{\phi} \right)^i = & -\nu_+ \cdot 1 + \nu_- \cdot 1 - \nu \frac{\varepsilon z}{kT} \bar{\phi} - \\ & - \nu \frac{\varepsilon z}{kT} \bar{\phi} + \frac{1}{2!} \nu \left(\frac{\varepsilon z}{kT} \right)^2 \bar{\phi}^2 - \frac{1}{2!} \nu \left(\frac{\varepsilon z}{kT} \right)^2 \bar{\phi}^2 - \frac{1}{3!} \nu \left(\frac{\varepsilon z}{kT} \right)^3 \bar{\phi}^3 - \\ & - \frac{1}{3!} \nu \left(\frac{\varepsilon z}{kT} \right)^3 \bar{\phi}^3 - \dots \end{aligned}$$

сокращаются; поэтому для них первое приближение является вместе с тем и вторым. Наоборот, для всех электролитов, у которых ν_+ и ν_- , т. е. число положительных и отрицательных ионов, получающихся из одной молекулы, не равны, — никаких сокращений не получается и дебаевское решение не будет уже совпадать со вторым приближением.

Экспериментальные исследования Ля Мера, Кинга и Мезона показали, что хорошее согласие с опытом получается только для симметричных электролитов (предметом исследования было влияние солей на растворимость солей, не имеющих с влияющими общего иона). Беря второе приближение, т. е. решая уравнение:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum n_i z_i^2 \left(\phi - \frac{\varepsilon \phi^2 \sum n_i z_i^3}{2kT \sum n_i z_i^2} \right) = \\ = \chi^2 \left(\phi - \frac{\varepsilon}{2kT} q \phi^2 \right); \quad q = \frac{\sum n_i z_i^3}{\sum n_i z_i^2},$$

Ля Мер получил качественное, но не количественное согласие с опытом.

Более подробно вопрос о достаточности дебаевского приближения был исследован Г. Мюллером (14). Он обратил внимание на то, что в случае наличия в растворе ионов с малым радиусом ограничиться при решении уравнения (1) первым членом уже нельзя, так как ионы могут подходить друг к другу на очень близкое расстояние и потенциал „ионной атмосферы“ делается благодаря этому настолько значительным, что его высшими степенями пренебрегать недопустимо. Поэтому Мюллер решал основное уравнение (1) методом последовательных приближений и, вставляя полученные значения ϕ в уравнение, определяющее коэффициент активности или, правильнее, его логарифм, таким образом находил более точные значения коэффициента активности. Наиболее интересным результатом работы Мюллера можно считать выясненное им отклонение кривых $\ln f_a = f(c)$ при уменьшении радиуса иона a от предельной кривой дебаевской теории для $a=0$.

Мюллер показал, что существует некоторый „критический радиус“, равный $1,76 \text{ \AA}$; для ионов, радиусы которых меньше этого, кривые $\ln f_a = f(c)$ идут уже ниже кривой $\ln f_{a=0} = f(c)$; в то время как по Дебаю они должны при уменьшении радиуса стремиться к асимптотическому совпадению. Кривые Мюллера, вычисленные им для ионов с радиусами в $1,07$ и $0,47 \text{ \AA}$, настолько резко отклоняются

от предельной кривой Дебая, что если даже сомневаться (на что имеются некоторые основания) в точности численных результатов Мюллера, качественное несовпадение является очевидным. В своей первой работе Мюллер высказал сомнение даже в том, что дебаевский закон для $a=0$ верен при бесконечно малых концентрациях и в качестве предельного закона предложил формулу:

$$\ln f_a = \left(\alpha + \frac{\beta}{a^4} \right) \sqrt{c}. \quad (9)$$

$c \rightarrow 0$

Во второй работе он отказался, однако, от этого взгляда и признал, что при исчезающе малых концентрациях закон верен для ионов любого радиуса, что подтверждается также результатами работы Крамерса, о которой мы будем иметь случай говорить впоследствии. Во всяком случае можно считать установленным, что при конечных концентрациях результаты теории Дебая неприменимы к ионам, радиусы которых меньше критического. Вопрос о приложимости предельного закона нельзя считать окончательно решенным, и его математическое исследование является весьма желательным.

Во второй работе Мюллер дал формулы для вычисления коэффициентов активности с любой степенью точности. Насколько разнятся значения, вычисленные Мюллером, от значений, полученных по теории Дебая, видно из следующей таблицы.

Таблица I.

— $\log_{10} f_a$ для одновалентных ионов в воде при 18°

Концентрация в моле/л	$a=3,52$ Д. и Г.	$a=1,76$ Д. и Г.	$a=1,76$ Бьеррум	$a=1,76$ Мюллер	$a=1,01$ Бьеррум	$a=1$ Мюллер	$a=0,7$ Бьеррум	$a=0,7$ Мюллер	$a=0,47$ Бьеррум	$a=0,47$ Мюллер	$a=0$ Д. и Г.
1,0	0,228	0,317	0,360	0,334	0,463	0,430	0,635	0,550	1,224		0,501
0,5	0,193	0,251	0,282	0,265	0,366	0,341	0,516	0,437	1,092		0,354
0,1	0,116	0,134	0,146	0,141	0,188	0,186	0,278	0,265	0,769		0,158
0,05	0,089	0,099	0,107	0,103	0,133	0,141	0,200	0,207	0,637	0,37	0,112
0,01	0,045	0,047	0,050	0,048	0,057	0,059	0,081	0,090	0,360	0,25	0,050
0,001	0,015	0,016	0,016	0,015	0,017	0,015	0,020	0,025	0,098	0,12	0,016
0,001	0,005	0,005	0,005		0,005		0,005		0,017		0,005

К обсуждению предположений, на основании которых вычислены значения Бьеррума, мы обратимся дальше.

С совершенно иной точки зрения критическое исследование основ теории было произведено Крамерсом в работе, напечатанной в 1927 г. (10). Крамерс поверял правильность теории Дебая методом нахождения значения свободной энергии раствора, содержащего ионы, способом, предложенным Гиббсом в его статистической механике. По Гиббсу свободная энергия F любой молекулярной системы равна:

$$F = -kT \ln \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dp_{mN}; \quad (10)$$

m обозначает здесь число степеней свободы, присущих одной молекуле системы, N —полное число молекул, E —полную энергию системы, q_i —координаты, определяющие положение молекул (геометрические координаты), p_i —моменты, т.е. производные от энергии по производной от геометрических координат по времени (динамические координаты). Интеграция по p производится очень легко, так как зависящая от p часть энергии системы выражается суммой вида

$$E_{kin} = \sum \frac{1}{2m_i} P_i^2,$$

и мы получаем произведение интегралов вида:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2m_i kT} P_i^2} dP_i.$$

Зависящая от q_i часть энергии как раз и будет той электростатической энергией, происходящей от взаимодействия ионов, которая играет первенствующую роль в теории Дебая-Гюккеля. Эта часть энергии выражается суммой:

$$E_{pot} = \frac{1}{D} \sum \sum \frac{z_k z_e \varepsilon^2}{r_{ke}}; \quad (11)$$

r_{ke} обозначает расстояние между соответствующими ионами, зависящее только от их положения, т.е. от q_i . Крамерс

остроумно обходит математические затруднения, возникающие при нахождении интегралов, зависящих от q_i , при помощи искусственного чисто математического приема и находит значение свободной энергии. Вычисление при этом ведется таким образом, что радиусы ионов не учитываются, причем Крамерс приходит к заключению, что до некоторой „критической концентрации“ распределение ионов, а следовательно и зависящие от этого распределения потенциал и свободная энергия не зависят от радиуса ионов. Поэтому, вопреки утверждению Мюллера, предельный закон теории верен. Критическая концентрация, начиная с которой предельный закон по Крамерсу теряет силу, начинается для водных растворов одновалентных электролитов с 0,03 моль/л, для двухвалентных с 0,0005.

Более наглядным образом истолковать причины, вызывающие отклонения от законов теории Дебая и Гюккеля, пробовал Бьеррум (1). Взаимодействия, происходящие между ионами в растворе, могут быть двух видов: во-первых, можно думать, что ионы, приближаясь друг к другу под влиянием электростатических сил, соединяются в некоторую новую сложную систему и при этом происходит изменение их энергии, подчиняющееся квантовым условиям, или, выражаясь языком химии, происходит образование недиссоциированной молекулы. Во-вторых, можно представлять себе дело и иначе, считая, что ионы противоположного знака, встречающиеся друг с другом, в том случае, когда кинетическая энергия одного относительно другого меньше потенциальной энергии взаимодействия, начинают вращаться вокруг общего центра тяжести, вполне сохраняя, однако, свою индивидуальность. Исходя из второй точки зрения, можно, как было показано автором настоящей статьи (18), вывести ряд соотношений, известных ранее как эмпирические. С подобной же точки зрения подошел к вопросу и Бьеррум, рассуждая таким образом: вероятность того, что расстояние между двумя ионами заключается между r и dr по кинетической теории равно:

$$dW = r_i e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (12)$$

где $\varphi = -\frac{Z_1 Z_2 \varepsilon^2}{Dr}$ — взаимная потенциальная энергия этих ионов, и поэтому

$$dW = n_i e \frac{Z_1 Z_2 \varepsilon^2}{DrkT} \cdot 4\pi r^2 dr; \quad (12')$$

n_i — число ионов в единице раствора. Прежде всего легко найти, что, при определенном r , dW будет иметь минимальное значение. Это значение равно:

$$r_{\min} = \frac{Z_1 Z_2 \varepsilon^2}{2DkT} = q = 3,52 \text{ \AA} \quad (13)$$

(вода при $T = 291$). Вероятность, а следовательно и число ионов, находящихся на расстоянии $r < r_{\min}$, быстро возрастают, если ионы имеют противоположные знаки, как видно из рис. 1.

Бьеррум называет ионы, находящиеся друг от друга на расстоянии, меньшем критического, ассоциированными и считает, что они уже не влияют на коэффициент активности и потенциальную энергию раствора. Строго говоря, это является не совсем точным, так как ассоциированными можно считать лишь

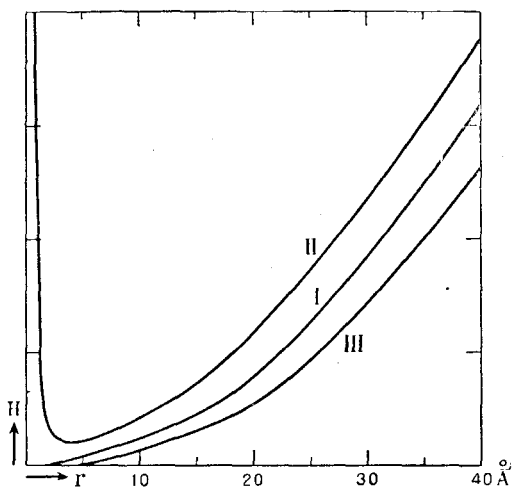


Рис. 1.

ионы, которые, как мы уже говорили, благодаря малой величине их относительной кинетической энергии, будут вращаться по замкнутым орбитам. Чтобы определить число связанных, ассоциированных ионов (так как Бьеррум в качестве одного из первых пророков учения о полной диссоциации предпочитает говорить не о степени диссоциа-

ции, а об степени ассоциации), Бьеррум вычисляет значение интеграла:

$$Q = \int_a^q e^{\frac{Z_1 Z_2 \varepsilon^2}{DrkT}} r^2 dr, \quad (14)$$

преобразуя его подстановкой:

$$Z_1 = Z_2 = 1; y = \frac{\varepsilon^2}{DrkT}; b = \frac{\varepsilon^2}{aDkT}$$

(a — радиус иона)

в интеграл:

$$Q(b) = \int_2^b e^y y^{-4} dy. \quad (14')$$

Тогда степень ассоциации α равна:

$$\alpha = c \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^3 Q(b). \quad (15)$$

Считая, что мы имеем право применить к равновесию между свободными и ассоциированными ионами обобщенный закон действия масс, в который вместо концентрации входят активности, Бьеррум окончательно приходит к уравнению:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = (f_a)^2 c \cdot \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^2 Q(b). \quad (16)$$

Решая это уравнение методом последовательных приближений, он получает значения коэффициента активности f_a , данные в таблице I. Значения эти лежат ближе к значениям Мюллера, чем Дебая. Для воды при 18° и одновалентных ионов минимальное расстояние r_{min} , перешедши которое ионы Бьеррум считает ассоциированными, равно $3,52 \text{ \AA}$, поэтому все ионы, сумма радиусов которых превышает эту величину, должны строго подчиняться дебаевской теории. Нужно отметить, что радиусы ионов, вычисленные Бьеррумом, при учете явлений ассоциации всегда больше, чем радиусы, вычисленные по методу Дебая-Гюккеля, и никогда не принимают нулевых или отрицательных зна-

чений. Для примера даем маленькую табличку радиусов, вычисленных тем и другим методом.

Таблица II.

Радиусы ионов (средние), вычисленные из коэффициентов активности.

	KJO ₂ , NaJO ₄	KNO ₃	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	La(NO ₃) ₃
По Д. и Г. .	0	0,43	3,40	4,02	2,69	3,0	4,97
По Бьерруму	1,33	1,57	3,40	4,02	3,80	4,2	6,40

Хотя бьеррумовская поправка и приведет к устранению некоторых недостатков теории в ее первоначальном виде (отрицательные и нулевые радиусы), однако сомнения, возникающие при анализе определения постоянных интегриации Дебая (пользование макроскопической диэлектрической постоянной для ионов, находящихся на расстоянии порядка размеров молекулы или даже соприкасающихся), приложимы и к ней. Теория Бьеррума еще более подчеркивает и сложность явлений, происходящих в растворах, и трудность их всестороннего учета.

II.

Мы уже говорили, что попытки вычислить теплоту разбавления на основании теории Дебая-Гюккеля были неудачными. К изложению экспериментальных и теоретических работ, пытавшихся разрешить этот вопрос, мы теперь и перейдем. Само выражение для теплоты разбавления получается следующим образом. Так как при смешении некоторого объема разбавленного раствора с чистым растворителем изменение объема, т. е. разности между суммой объемов раствора и растворителя и объемом получившегося раствора, ничтожна, то поэтому в выражении для теплоты процесса:

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V \quad (17)$$

мы можем пренебрегать вторым членом, пропорциональным (при постоянном давлении) ΔV , и ограничиться рассмотре-

нием члена, выражающего изменение внутренней энергии ΔU . Но по известной формуле Гибса-Гельмгольца U равно:

$$U = F - T \frac{dF}{dT} \quad (18)$$

(F — свободная энергия), поэтому окончательно:

$$\Delta Q = \Delta F - \Delta T \frac{dF}{dT}. \quad (17')$$

Для ионов бесконечно малого радиуса F по Дебая равно:

$$F = \sum N_i \left(\varphi_{0i} + kT - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3D} \chi \right). \quad (18')$$

Откуда легко находится и ΔQ :

$$\begin{aligned} \Delta Q = \sum N_i \left[\varphi_{0i}' - \varphi_{0i} + kT \ln \frac{c_i'}{C_i} - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3D} (\chi' - \chi) \right] - \\ - T \sum N_i \left[k \ln \frac{c_i'}{C_i} + \left(\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{6DT} + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D^2} \frac{dD}{dT} \right) (\chi' - \chi) \right], \quad (17'') \end{aligned}$$

но $\varphi_{0i}' = \varphi_{0i}$, так как φ_0 не зависит от концентрации (значок $'$ относится к начальной концентрации) и следовательно:

$$\Delta Q = - \sum N_i \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right) (\chi' - \chi) \quad (17''')$$

или подставляя: $D = 81,1$; $T = 291$; $\varepsilon = 4,77 \cdot 10^{-10}$;

$k = 1,37 \cdot 10^{-16}$; $1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} = -0,315$ (по опытам Друде),

получаем:

$$\Delta Q = 418 (\sqrt{c'} - \sqrt{c}). \quad (17''')$$

Если мы примем во внимание конечные размеры ионов, мы получим:

$$\Delta Q = 418 \left(\frac{\sqrt{c'}}{1 + 0,327a\sqrt{c'}} - \frac{\sqrt{c}}{1 + 0,327\sqrt{c}} \right) \quad (18'')$$

Гросс и Гальпери (7), а также Бьеррум (2) пытались вычислить по этой формуле теплоты разбавления и нашли, что в большинстве случаев она дает результаты, не согласующиеся с опытом, иногда даже противореча в знаке. Экспериментальные данные брались ими из работы Ричардса и Роуе (17). Рис. 2 показывает, насколько велико несогласие между теорией и опытом; только два вещества LiNO_3 и KOH попадают в область, приблизительно подчиняющуюся теории. Для HCl получается приблизительное согласие с предельным законом ($a=0$), но вряд ли имеются физические основания

считать, что ион хлора имеет бесконечно малые размеры. А priori можно было бы ожидать лучшего согласия между теорией и опытом в области более разведенных растворов. Исходя из этого, Нернст и Ортман (16) произвели определение теплот разбавления при малых кон-

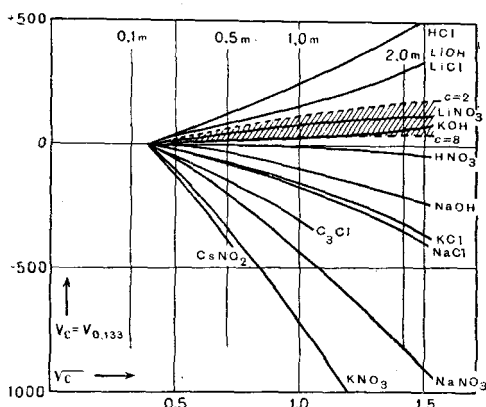


Рис. 2.

центрациях. Результаты, полученные ими, никоим образом нельзя считать благоприятными для теории. Самые измерения производились по методу дифференциальной калориметрии, разработанному Нернстом и его учениками.

Разность температур измерялась 100 термоэлементами железо-константан, спай которых находились в маленьких трубочках, наполненных ртутью, помещавшихся в обоих калориметрических сосудах. Чувствительность равнялась 0,00318 калориям на миллиметр отклонения гальванометра. Теплота, выделяющаяся благодаря трению, при смешении растворов одинаковой концентрации (Leereffekt) была достаточно постоянна и достаточно мала и поэтому не имела влияния на окончательные результаты. Мы даем в таблице III данные, полученные Ортманом. 1-й столбец содержит

название исследованной соли, 2-й — концентрации до и после смешения, 3-й — измеренный тепловой эффект в малых калориях, 4-й — число отдельных измерений, 5-й — тепловой эффект, вычисленный по формуле (17'''), 6-й и 7-й — измеренный и вычисленный тепловой эффект в калориях на грамм-молекулу.

Таблица III.

1	2		3	4	5	6	7
LiCl ..	0,033	0,0010	+ 0,014	8	+ 0,020	+ 42	60
KCl ..	0,333	0,0134	— 0,041	2	+ 0,601	— 12,3	+ 180
	0,333	0,0067	+ 0,004	2	+ 0,690	+ 1,2	+ 207
	0,1	0,004	+ 0,023	2	+ 0,099	+ 23	+ 99
	0,1	0,002	+ 0,038	4	+ 0,114	+ 38	+ 114
KNO ₃ ..	0,1	0,004	— 0,095	4	+ 0,099	— 95	+ 99
	0,1	0,002	— 0,087	4	+ 0,114	— 87	+ 114
	0,033	0,001	— 0,008	12	+ 0,020	— 24	+ 60
	0,01	0,0003	прибл. — 0,003	16	+ 0,0034	пр. — 30	+ 34
CaCl ₂ ..	0,01	0,0003	+ 0,012	4	+ 0,017	+ 120	+ 170
Ca(NO ₃) ₂	0,5	0,02	— 2,18	2	+ 5,74	— 436	+ 1148
	0,1	0,004	— 0,01	2	+ 0,513	— 10	+ 513
	0,1	0,002	+ 0,032	2	+ 0,59	+ 32	+ 590
	0,033	0,00133	+ 0,015	2	+ 0,099	+ 45	+ 297
	0,033	0,00067	+ 0,033	2	+ 0,114	+ 99	+ 342
	0,01	0,0003	+ 0,006	3	+ 0,017	+ 60	+ 170
Zn ₂ SO ₄ ..	0,1	0,004	+ 0,331	4	+ 0,790	+ 331	+ 790
	0,1	0,002	+ 0,485	4	+ 0,908	+ 485	+ 908

Таблица показывает, что о согласии теории с опытом не может быть и речи. Во многих случаях, так же как и раньше, нет согласия даже в знаке. Вскоре после работы Нернста и Ортмана появилась работа Ланге и Месснера (12), посвященная тому же вопросу. Их дифференциальный калориметр состоял (рис. 3) из дьюаровского сосуда, разделенного на две половины эбонитовой пластинкой, на обеих сторонах которой сидели спайи 1000 термоэлементов. Сам сосуд помещался в большой водяной бане. Разбавляемый раствор прибавлялся из большой пипетки, благодаря чему Leereffekt повышался, но Ланге и Месснер компенсировали его прибавлением такого же количества воды с другой стороны. Чувствительность равнялась 0,0009 кал. на 1 мм

отклонения гальванометра при точности в 2 мм. Результаты опытов Ланге и Месснера даны в таблице IV; 8-й и 9-й столбцы содержат ΔQ , вычисленное по теоретической формуле, определяя $\frac{dD}{dT}$ или по данным Друде (6) или по новым и более точным измерениям Л. Коккель (9). Расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями меньше, чем у Нернста и Ортмана, но все-таки еще значительны. Сами авторы считают, что теоретическая формула правильна в отношении знака и зависимости ΔQ от диэлектрической постоянной, температуры и валентности электролита, но для полного согласия необходимо введение постоянного множителя, физический смысл которого неясен. Кроме того, по их мнению, значения $\frac{dD}{dT}$ верны не более, чем на 10—20%, и они полагают, что правильнее было бы пользоваться не диэлектрической постоянной растворителя, а диэлектрической постоянной раствора, для которой температурная зависимость совершенно неизвестна (см. табл. IV, стр. 664).

Нернст (16) пытался выяснить теоретически причину расхождения между опытными данными и формулами Дебая-Гюккеля. Сами формулы по его мнению совершенно точны; расхождение между теорией и опытом происходит потому, что диссоциация молекул электролита вовсе не является полной и при разбавлении раствора происходит распадение части недиссоциированных молекул. Теплота диссоциации всегда отрицательна, поэтому экспериментальные значения теплот разбавления всегда меньше теоретических. Таким образом Нернст возвращается к точке зрения классической теории электролитической диссоциации. Полный тепловой эффект разбавления по его мнению складывается из двух: отрицательной теплоты диссоциации и поло-

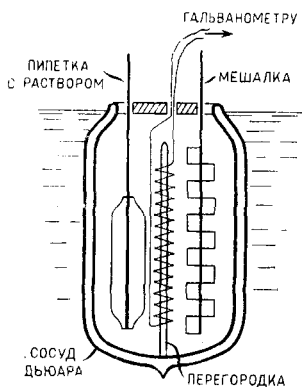


Рис. 3.

Таблица IV.

Название вещества	Концентрации в <i>моль/л</i>		Измеренный тепловой эффект в кал. на моль		Точность отдельных измер. в <i>кал./моль</i>	Вычисленный теплов. эффект в кал. на моль	
	Начальная	Конечная	Отдельн. значения	Среднее		$\left(\frac{dD}{dT}\right)$ по Друде)	$\left(\frac{dD}{dT}\right)$ по Ко кель)
KCl (при 11°)	0,01	0,00138	+ 16 } + 16 }	+ 16	± 2	21	28
" (при 25°)	0,01	0,00138	+ 22 } + 23 } + 25 }	+ 23	± 3	33	41
NaCl	0,01	0,00138	+ 23 } + 24 }	+ 23	± 2	33	41
LiCl	0,01	0,00138	+ 24 } + 21 }	+ 24	± 2	33	41
LiBr	0,01	0,00138	+ 21 } + 40 }	+ 21	± 2	33	41
"	0,033	0,0016	+ 35 } + 5 }	+ 37	± 3	74	94
KNO ₃	0,01	0,00138	+ 5 } + 5 }	+ 5	± 2	33	41
"	0,02	0,00275	+ 2 } + 3 }	+ 3	± 1	46	59
"	0,063	0,0087	- 28 } - 28 }	- 28	± 1	81	102
Ca(NO ₃) ₂	0,001	0,00014	+ 48 } + 67 }	+ 48	± 16	55	70
"	0,002	0,00028	+ 67 } + 51 }	+ 62	± 13	76	96
Na ₂ SO ₄	0,002	0,00028	+ 45 } + 65 } + 65 }	+ 58	± 13	76	96
MgSO ₄	0,002	0,00028	+ 57 } + 166 }	+ 170	± 7	112	145
CaSO ₄	0,00236	0,000328	+ 174 } + 230 } + 234 }	+ 235	± 20	125	158
			+ 242 }				

жительной (по Дебаю) теплоты разведения. Для разведения от некоторой концентрации c до 0:

$$\Delta Q = -Q(1-\alpha) + B\sqrt{c}. \quad (19)$$

При больших α ($1-\alpha$) по закону разведения $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}c = K$ можно считать пропорциональным концентрации и ΔQ будет

слагаться из двух частей: одной пропорциональной концентрации, а другой — пропорциональной корню квадратному из концентрации. Так как по теории Дебая B известно, то произведение $Q(1-\alpha)$ вычисляется легко; чтобы вычислить Q и $1-\alpha$ отдельно, Нернст использовал результаты произведенных Науде (15) в его лаборатории измерений теплоты растворения при различных температурах. Интегрируя известное уравнение Ван't Гоффа $\frac{d}{dT} \ln K = \frac{Q}{RT^2}$, мы получаем (K — постоянная закона разведения Оствальда):

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \ln \frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} \cdot \frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1} = + \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (20)$$

Из этого уравнения и значений $Q(1-\alpha_1)$ и $Q(1-\alpha_2)$ Нернст методом последовательных приближений получает α_1 и α_2 . Однако этот способ вычисления нельзя признать надежным, так как Нернст пользуется законом Оствальда в его классической форме, полагая коэффициент активности равным единице. Но

$$\ln f_a = - \frac{\varepsilon^2 z^2}{2DkT} \chi \quad (7')$$

и ясно, что f_a равен 1 лишь при $\chi=0$, так как все остальные величины не могут равняться ни нулю, ни бесконечности. При значениях χ близких к нулю, будет равен нулю и тот „эффект Дебая“, на основании существования которого вычисляется произведение $Q(1-\alpha)$. Чтобы согласовать формулу (19) с опытом, Нернсту пришлось изменить и значение коэффициента B при $\sqrt{c}$, и он получил формулу:

$$U = \Delta Q_{c \rightarrow \infty} = 320 \sqrt{c} - 4000(1-\alpha), \quad (21)$$

при помощи которой можно, как показывает таблица V, добиться хорошего согласия с результатами опыта. Из измерений Науде следует, что коэффициент при $\sqrt{c}$ почти не зависит от температуры.

Теорию Нернста нельзя считать строгой, и формулу (21) поэтому нужно рассматривать как эмпирическую.

Поэтому и определяемая на основании этой формулы степень диссоциации вряд ли действительно такова, как думает Нернст. Ценность работ Нернста, Ортмана и Науде заключается в установлении неприменимости теоретических формул электростатической теории растворов даже при малых концентрациях, а вовсе не в теоретическом истолковании собственных опытов.

Иные пути для решения этого же вопроса указал Бьеррум (3). Как мы уже указывали в § 1, физический смысл определения постоянной интеграции в случае ионов конечных размеров сводится к предположению наличности у них оболочки из молекул растворителя, более или менее прочно с ним связанных.

При повышении температуры эти оболочки будут разрушаться и поэтому радиус иона будет уменьшаться. Поэтому в выражение для теплоты растворения должен войти член, связанный с зависимостью радиуса от температуры. Этот член, как показывает Бьеррум, должен иметь вид:

$$\Delta Q_a = -217 \frac{da}{d \ln T} \cdot c \quad (22)$$

Таблица V.

KNO₃

c	$\Delta Q_{экп}$	$320 \sqrt{c}$	$-4000(1-a)$	$\Delta Q_{выч}$
0,333	-327	+185	-476	-291
0,1	-76,5	+101	-196	-95
0,033	-14	+58	-68	-10
0,004	+18	+20	-8	+12

Таким образом из совершенно иных соображений Бьеррум также приходит к заключению, что в формуле для теплоты разведения должен иметься член, пропорциональный концентрации. Вычисляя ΔQ_a на основании данных

Ричардса и Роуе, Бьеррум определяет знак и величину $\frac{da}{d \ln T}$ из уравнения:

$$\frac{\Delta Q(0,555-0,139)}{0,555-0,139} = -217 \frac{da}{d \ln T}; \quad (23)$$

$\Delta Q(0,555-0,139)$ обозначает теплоту разведения от концентрации 0,555 до 0,139 *моль/л*. Интересно отметить, что для ионов, H и Li, которые можно скорее всего считать гидратированными, радиус действительно убывает с повышением температуры; для других ионов, которые, как, например, KNO_3 и CsNO_3 , хуже всего подчиняются теоретической формуле (18), радиусы растут при увеличении температуры. Мы даем в таблице VI результаты вычислений Бьеррума:

Таблица VI.

Соль	$\frac{da}{d \ln T}$
HCl	-0,86
LiOH	-0,62
LiCl	-0,55
LiNO ₃	0—
KOH	+0,12
HNO ₃	+0,25
NaOH	+0,43
KCl	+0,60
NaCl	+0,64
CsCl	+1,05
NaNO ₃	+1,29
KNO ₃	+2,06
CsNO ₃	+2,20

Высказывались также и предположения (17) о возможности истолкования наблюдаемых отклонений температуры растворения от предсказанных теоретически с точки зрения развитой Гюккелем теории концентрированных растворов (8, ср. также 21, стр. 373—375). Мы не будем, однако, останавливаться на них, так как в формулах, получаемых на основании этих предположений, имеется температурный коэффициент коэффициента, характеризующего понижающее диэлектрическую постоянную действия электролита (как известно гипотезой, положенной в основу гюккелевской теории, является гипотеза о понижении диэлектрической постоянной раствора пропор-

ционально концентрации прибавленного электролита). Однако сведения наши не только о зависимости влияния электролитов на DK раствора от температуры, но даже о самом влиянии настолько неточны, что теоретические построения, основанные на них, вряд ли могут считаться что-нибудь выясняющими. Таким образом и вопрос о энергетических величинах в теории Дебая тоже не может считаться решенным и его современное состояние говорит скорее не в пользу Нернста, Бьеррума и самого Дебая; попытки объяснить теоретически появление эффекта пропорционального концентрации нельзя считать выясняющими суть дела, может быть решение вопросов, связанных с основами теории, о которых мы говорили в начале нашего обзора, поможет решить и этот вопрос.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Bjerrum. Det. Kyl. danske vidensk. selskab. Manth. fys. Meddelelser, VII, H. 9. 1926.
2. — ZS. f. phys. Chem., 119, 146. 1926.
3. — Trans. of the Faraday Soc. Vol. XXIII, 445. 1927.
4. Debye u. Hückel. Phys. ZS., 24, 185. 1923.
5. Debye. Phys. ZS., 25, 97. 1924.
6. Drude. Wied. Ann., 59, 48. 1896.
7. Gross u. Galpern. Phys. ZS. 26, 403. 1925.
8. Hückel. Phys. ZS., 26, 93. 1925.
9. Kockel. Ann. d. Phys., 77, 430. 1926.
10. Kramers. Kyl. akad. van wet nsch. te Amsterdam. XXX, 145. 1927.
11. La Mer, King a. Mason. Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 419. 1927.
12. Lange u. Messner. ZS. f. Elektrochem., 33, 431. 1927; Naturwiss., 15, 521. 1927.
13. Lewis a. Randall. Thermodynamics and the free Energy of chemical Substances. Hill Company, 1923. Chapt. XXII, XXIII, XXVI, XXVII and XXVIII.
14. Müller. Phys. ZS., 28, 324. 1927; 29, 78. 1928.
15. Naude. ZS. f. Elektrochem., 33, 532. 1927.
16. Nernst u. Orthmann. Berl. Ber. 51, 1926: 136, 1927.
17. Orthmann. Erg. d. exakt. Naturwiss., Bd. VI, 155. 1927.
18. Richards a. Rowe. Journ. of the Amer. Chem. Soc., 42, 1621, 1920; 43, 770, 1921.
19. Sementschenko. ZS. f. phys. Chem., 112, 128. 1924.
20. Семенченко. Ж. РХО, ч. физ. 56, 541. 1925.
21. Финкельштейн. УФН, 7, вып. 5 и 6. 1927.