В. Д. Кузнецов.

Зависимость между электропроводностью и внутренним трением электролитически проводящих твердых тел.

С повышением температуры электропроводность электролитически—проводящих твердых тел возростает. Причина этого может заключаться: 1) в увеличении диссоциации, т. е. в возростании числа свободных ионов и 2) в увеличении подвижности ионов или в уменьшении сил сопротивления при их движении.

Мне не известны непосредственные методы для измерения диссоциации твердых тел и пока невозможно сказать, какое влияние оказывает температура на диссоциацию, но можно предполагать, что с повышением температуры диссоциация увеличивается.

Силы сопротивления при движении ионов с повышением температуры должны убывать. Это следует из того, что силы сопротивления имеют электрическую природу так же, как силы упругие и пластичные, убывающие с повышением температуры. Когда, вследствие повышения температуры, связи между элементами кристаллической решетки ослабевают, тогда ослабевают и силы взаимодействия между элементами решетки и свободными ионами. Уменьшение силы сопротивления при движении иона должно идти по тому же закону, по какому изменяется сила сдвигания при стационарном режиме, т. е. сила, характеризующая то, что называется внутренним трением.

В первом приближении можно считать, что сила сопротивления R при движении иона пропорциональна вязкости η среды и скорости v иона:

$$R = a v \eta, \tag{1}$$

где a — некоторая постоянная.

Но скорость:

$$v = k X, \tag{2}$$

где k — подвижность иона и X — напряжение электрического поля. Следовательно, при установившемся движении иона, когда сила сопротивления уравновешивается электрической силой, двигающей ион, должно быть:

$$R = a k \eta X = \varepsilon X, \tag{3}$$

где ε — заряд иона, или

$$k \eta = \text{const}, \tag{4}$$

т. е. подвижность иона должна быть обратно пропорциональна коэффициенту внутреннего трения.

На основании сказанного можно считать, что электропроводность σ пропорциональна степени диссоциации γ, т. е. числу свободных ионов и обратно пропорциональна вязкости среды η:

$$\sigma \eta = A \gamma, \tag{5}$$

где A — некоторая постоянная.

Если твердое тело-кристалл и если кристаллическая решетка при повышении температуры не распадается на отдельные ионы, т. е. если γ не зависит от температуры, то при всякой температуре должно быть:

$$\sigma \eta = \text{const}. \tag{6}$$

Наблюдая электропроводность при двух температурах, можно определить относительное изменение диссоциации и относительное изменение подвижности ионов. В самом деле, положим, что при температуре θ_1 электропроводность кристалла σ_1; затем повышаем температуру до θ_2 и находим соответственно электропроводность кристалла σ_2. После этого быстро понижаем температуру до θ_1 и снова определяем электропроводность σ', которая в общем случае, если диссоциация зависит от температуры, будет отличаться от σ_1. Пусть диссоциация увеличивается при повышении температуры. При θ_2 будет повышенная диссоциация, которая при быстром охлаждении до θ_1 не сможет сразу уменьшиться и дойти до нормальной, соответствующей θ_1. Для уменьшения диссоциации необходимо, чтобы часть свободных ионов рекомбинировалась в нейтральные молекулы. Эта рекомбинация происходит тем быстрее, чем больше подвижности ионов, зависящие от внутреннего трения среды. При переходе от более высокой температуры θ_2 к более низкой θ_1 внутреннее трение сразу принимает значение, соответствующее последней температуре. Вследствие этого при θ_1 процесс рекомбинации замедляется, подвижность ионов уменьшается, а число свободных ионов первое время остается приблизительно таким же, как при θ_1.

Из сказанного следует, что относительное изменение диссоциации от θ_1 до θ_2 равно:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\sigma' - \sigma_1}{\sigma_1}, \tag{7}$$

а относительное изменение подвижности иона равно:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\sigma_2 - \sigma'}{\sigma'}. \tag{8}$$

Опытный материал по вопросу о зависимости электропроводности от температуры весьма обширен. Здесь мы рассмотрим только же данные, которые относятся к кристаллам, сплавленным солям и тем твердым телам, которые проводят электролитически. Опытных данных о кристаллах пока очень мало.

Оказывается, что в громадном большинстве случаев зависимость электропроводности σ от температуры θ может быть выражена формулой.

$$\sigma_{\theta_2} = \sigma_{\theta_1} e^{\alpha(\theta_2 - \theta_1)}. \tag{9}$$

или

$$\sigma_\theta = \sigma_0 e^{\alpha\theta}, \tag{10}$$

где α некоторая постоянная.

Откладывая по оси абсцисс Θ, а по оси ординат $\mathrm{Log}\,\sigma$, мы должны получить прямые линии.

В книге А. Богородского «Материалы по электрохимии неорганических соединений в так называемым огненно-жидком состоянии. Часть I. Казань 1905 г.» проведен большой метериал по электропроводности сплавленных солей. Зависимость электропроводности от температуры у Богородского выражена формулами вида:

$$\sigma_\theta = \sigma_0 [1 + \alpha\theta]. \tag{11}$$

или

$$\sigma_\theta = \sigma_0 [1 + \alpha\theta + \beta\theta^2], \tag{12}$$

которые являются приближенными значениями формулы (10) при ее разложении в ряд. Но приведенные им опытные данные прекрасно выражаются формулой (10). В виде примеров можно указать на $AgNO_3$ (от 272° до 375°), $PbCl_2$ (508°—664°), $NaCl$ (720°—780°) и т. д.

Работы Foussereau[1]) дают численные значения σ при различных Θ для $Na\,NO_3$ (52°—356°), KNO_3 (30°—300°), $KClO_3$ (145°—359°) и $Zn\,Cl_2$ (59°—310°). Результаты очень хорошо укладываются в формулу (10), при чем для $Na\,NO_3$ и $KClO_3$ при температуре плавления электропроводность сразу повышается и выше точки плавления возростает по тому же закону, но медленее, чем для твердого состояния.

Для некоторых солей, которые при повышении температуры переходят в иные модификации или разлагаются, электропроводность изменяется скачками в точках перехода. К каждой модификации по большой части приложима формула (10).

Электропроводность обыкновенного стекла, которое, как известно, проводит электролитически, по опытам Foussereau[2]), подчиняется также формуле (10).

Г. Г. Уразов[3]) показал, что сернистое серебро и полусернистая медь проводят ток электролитически и зависитость σ от θ выражается формулой (10), при чем полиморфные превращения обоих сульфитов отчетливо сказываются на ходе кривых электропроводности.

F. v. Rautenfeld[4]) нашел, что для каменной соли в пределах 630°—790° справедлива та же формула.

В последние годы начинают применять для выражения зависимости σ от θ другую формулу, которая может быть выведена теоретически из формулы Van't Hoff'a—Planck'a для слабых растворов электролитов.

Положим, что вещество (A B) отчасти распадается на составные части A и B[5]). Пусть система состоит из n_1, n_2 и n_3 грамм-молекул веществ (A B), A и B. Концентрации этих веществ:

$$\gamma_1 = \frac{n_1}{n}\ ;\ \gamma_2 = \frac{n_2}{n} = \gamma_3 = \frac{n_3}{n} = \gamma, \tag{13}$$

где:

$$n = n_1 + n_2 + n_3.$$

Константа равновесия в этом случае равна:

$$K(p, T) = \frac{\gamma^2}{\gamma_1} \tag{14}$$

и изохора Van't Hoff'a принимает вид:

$$d \log \gamma = \frac{q}{2R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \tag{15}$$

где q—теплота диссоциации одной грамм-молекулы вещества, R—газовая постоянная и T—абсолютная температура.

Интегрируя (15), получаем:

$$\log \gamma = -\frac{\nu}{T} + C, \tag{16}$$

где:

$$\nu = \frac{q}{2R}.$$

Постоянная $C = \log \gamma_\infty$ при $T = \infty$, следовательно:

$$\log \gamma = -\frac{\nu}{T} + \log \gamma_\infty$$

или

$$\frac{\gamma}{\gamma_\infty} = e^{-\frac{\nu}{T}} \tag{17}$$

---

[1]) C. R. *98,* 1325 (1884); Ann. d. chim (6) *5,* 317 (1885).
[2]) C. R. *95,* 216 (1882); J. d. phys (2) *2,* 254 (1883).
[3]) Изв. Ин-та Физ.-Хим. Анализа 1, вып. 2, 311 (1921)
[4]) Ann. d. Phys. *72,* 617 (1923).
[5]) О. Д. Хвольсон. Курс физики. III, 733 (1912).

Так как электропроводность σ пропорциональна концентрации ионов или диссоциации, то:

$$\sigma = \sigma_\infty e^{-\frac{\nu}{T}}, \tag{18}$$

или

$$\log \sigma = -\frac{\nu}{T} + \log \sigma_\infty, \tag{19}$$

где σ_∞ — электропроводность при бесконечно большой температуре.

Формулы (18) и (19) применяются на практике. Но, по моему мнению, они не достаточно обоснованы теоретически. При их выводе совершенно не принято во внимание изменение внутреннего трения с изменением температуры. Формула (18) справедлива 1) когда η не зависит от температуры или 2) когда зависимость η от T выражается через:

$$\eta = \eta_\infty e^{\frac{\mu}{T}} \tag{20}$$

В самом деле, если считать справедливой формулу (5), то при (20) получается:

$$\sigma = A\frac{\gamma}{\eta} = A.\frac{\gamma_\infty}{\eta_\infty} e^{-(\nu-\mu)\frac{1}{T}} = \sigma_\infty e^{-\frac{\rho}{T}}, \tag{21}$$

где $\rho = \nu - \mu$.

E. Rasch и F. W. Hinrichsen [1]) указали, что хлористая сурьма в пределах 100°—200°, свинцовое, белое и зеленое стекло в пределах 200°—350° и фарфор от 50 до 210° удовлетворяют формуле (18).

Ambron [2]) исследовал 13 сортов стекла из сплавов SiO_2 с Na_2O и CaO. Он нашел, что формула (18) имеет место для всех сортов и что значения ν и σ_∞ зависят от концентрации молекул Na_2O и CaO в растворе стекла.

А. Ф. Иоффе [3]) указывает, что проводимость исландского шпата, кварца, квасцов и медного купороса выражается (18). F. v. Rautenfeld [4]) нашел, что для исландского шпата в пределах от 232° до 552°:

$$\sigma = 0{,}01995 . e^{-\frac{5756 \cdot 5}{T}} \tag{22}$$

Однако соли $AgBr$ [5]), $KClO_3, ZnCl_2, NaNO_3$ и KNO_3 [6]), прекрасно удовлетворяя (10), совершенно не следуют (18).

Результаты опытов Schultze [7]) с $ZnCl_2$ в пределах 225°—700° не удовлетворяют ни (10), ни (18).

Справедливость формулы (5) могла бы быть доказана только путем одновременного изучения зависимости σ, η и γ от температуры. К сожалению ни одной работы, в которой бы были изучены одновременно три величины, нет.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie. *14*, 41 (1908).
[2]) Ann. d. Phys. *58* 139 (1919).
[3]) Ann. d. Phys. *72*, 472 (1923).
[4]) Ann. d. Phys. *72*. 626 (1923).
[5]) Kohlrausch. W. A. *17*, 642 (1882).
[6]) Foussereau. l. c.
[7]) Ztschr. f. anorg. Chem. *20*, 333 (1899).

А. А. Шапошников [1]) показал, что для кристаллического кварца вдоль оптической оси в пределах $0^0 - 95^0$ подвижность ионов может быть выражена через:

$$k_\theta = k_0\, e^{0 \cdot 0334\, \theta}. \tag{23}$$

и диссоциация — через:

$$\gamma_\theta = \gamma_0\, e^{0\, 056\, \theta}. \tag{24}$$

этот вывод он сделал из измерений. σ и σ' (см. стр. 50).

Если «рассматривать кварц, как особого рода электролит, в котором, благодаря особенностям диссоциации, электрическая проводимость внешним образом напоминает проводимость ионизированных газов», то для кварца внутреннее трение вдоль оптической оси, по моему предположению может быть выражено через:

$$\eta_\theta = \eta_0\, e^{-0 \cdot 033\, \theta} \tag{25}$$

Это можно было бы проверить путем изучения угловой скорости сдвигания параллельно оптической оси при различных Θ.

А. Ф. Иоффе [2]) находит, что от 17° до 325° электропроводность кварца по различным направлениям лучше всего может быть выражена формулой (18).

Для безводных чистых солей должна иметь место формула (6):

$$\sigma\eta = \text{const}$$

или, если через ρ обозначить сопротивление,—формула:

$$\frac{\eta}{\rho} = \text{const}.$$

Здесь мы имеем пока следующие данные, которые говорят в пользу этих формул.

1. Foussereau [3]) определил при различных температурах сопротивление ρ и вязкость η для расплавленных $NaNO_3$ и KNO_3 и получил следующие цифры:

Θ°	η	ρ	η/ρ
		$NaNO_3$	
305°	2·654	2·179	1·218
329°	2·203	1·801	1·223
355°	1·781	1·511	1·179
		KNO_3	
334°	1·836	1·585	1·158
340°	1·748	1·514	1·155
358°	1·515	1·266	1·197

2. В 1912 и 1918 г., изучая кручение каменной соли при различной температуре, я нашел [1]), что в пределах $14^\circ - 405^\circ$ внутреннее трение может быть выражено через:

$$\eta_\theta = \eta_0\, e^{-0 \cdot 024\, \theta} \tag{26}$$

[1]) Ж. Р. Ф. О. *46*, 265 (1914).

[2]) Упругие и эл. свойства кварца. Изв. Петр. Полит. Ин. *24*, (1915). стр. 111.

[3]) Ann. de chim. et phys (6) *5*, 317 (1885).

[1]) Изв. Том. Техн. Ин. *43*, вып. 3 стр. 47 (1923).

Я предполагал, что диссоциация каменной соли не должна зависеть от температуры, так как иначе соль распадалась бы при нагревании, и ожидал, что для нее должно быть

$$\sigma_\theta = \sigma_0 \, e^{0{\cdot}024\,\theta} \tag{27}$$

Через несколько месяцев после того, как моя работа появилась в печати, в Томске был получен 72 том Annalen der Physik с работой F. v. Rautenfeld'a о прохождении электричества через кристаллы (стр. 617). Для каменной соли в пределах от 630° до 790° он нашел:

$$\sigma_\theta = 0{\cdot}0_9\,152.\,e^{0{\cdot}0237\,\theta} \tag{28}$$

Столь полное совпадение, являясь, может быть, чисто случайным, заставляет более внимательно отнестись к рассматриваемому вопросу о зависимости между σ и η и обратиться к изучению внутреннего трения твердых кристаллических солей при различных температурах.

Интересно изучить зависимость η от θ для безводных кристаллических солей. В частности на основании опытов Foussereau [1]) над электропроводностью $NaNO_3$ и KNO_3 можно ожидать, что должно быть для $NaNO_3$ в пределах 52° — 300°:

$$\eta_\theta = \eta_0 \, e^{-0{\cdot}072\,\theta} \tag{29}$$

для KNO_3 в пределах 30° — 300°

$$\eta_\theta = \eta_0 \, e^{-0{\cdot}060\,\theta}. \tag{30}$$

---

[1]) C. A. 98, 1325 (1884); Ann. de chim (6) 5, 317 (1885).