

18

SOMERAJ UNIVERSITATAJ KURSOJ

1974

21 16

B.M. CAVANAGH

ELEKTROLITOJ

SUK, BOITE POSTALE 9, B - 4000 LIEGE 3 (BELGIO)

SOMERAJ UNIVERSITATAJ KURSOJ

L I E G E

Aŭgusto 1974

* * *

E L E K T R O L I T O J

Moderna Teorio

L E K C I K U R S O

far

Bernard M. Cavanagh

M.A.(Oxon.) D.Sc.(London)

Lekciisto pri Esperanto
en la Universitato de Liverpool

Antaŭe Lekciisto pri Fiziko-Kemio
en la universitatoj de Manchester, Melbourne kaj Oxford

Honora Prezidanto de la Brita Esperanto-Asocio

* * * * *

REFERENCOJ

Referencoj al la originala literaturo troviĝas sialoke en la teksto. Estas multaj koncernaj libroj, ekzemple:

Benjamin Chu, Molecular Forces, John Wiley (London) 1967 (Bazita sur lekcikurso de P. Debye.)

J. O'M. Boekriss, Modern Aspects of Elektro-chemistry, Butterworths (London) 1959.

La superaj lernolibroj pri fiziko-kemio diversnivele traktas la temon.

E N H A V O

Ĉapitro	Paĝo
1. La Fono	1
2. Praktika Gravo	5
3. Historia Skizo	9
4. Moderna Teorio	16
5. La Ĝenerala Jonsolvaĵo	28
6. Provo Kontraŭ la Faktoj	37
7. Etendo al Elektro-Konduktanco	45
8. Limoj de Aplikeblo	51
9. Interludo pri la Saloj	58
10. Nefortaj Elektrolitoj Kontinua Transiro Inter du Kampoj	61

1. LA FONO

Evidente la disponata tempo por ĉi kurso estas tro limigita por ĝenerala traktado de la temo "elektrolitoj", al kiu sin dediĉas libroj grandaj kaj multaj, periodaĵoj, traktaĵoj sennombraj. Mi devis elekti, kaj parte pro personaj kialoj mi elektis doni ĉefan lokon al la teorio de la efiko de kulombaj interjonaj fortoj sur la trajtoj de jonoj en solvaĵo. Kiel junulo mi travivis la aperon kaj evoluon de tiu teorio, eĉ iom partoprenante, kaj eble kompreniĝus se tio influus mian elekton, sed tutaparte de tio mi kredas firme ke la kalkulo de S.R. Milner estas unu el la plej gravaj kaj signifaj sukcesoj de la matematiko aplikata. Mi ja scias ke la temo estas iom nemoda nuntempe, parte pro la multego da triumfoj pli dramecaj de la fiziko en ĉi drameca jarcento, parte pro manko de precize kvantaj aplikoj en la kampo de praktika elektrokemio. La facileca kritiko, tamen, ke la kalkulo aplikigas precize, nur en tre diluitaj solvaĵoj, ne devas blindigi nin al la fakto ke ĝia elstara sukceso tie ŝanĝis fundamente la penskutimojn de scienculoj pri jonsolvaĵoj, kaj eĉ pri solidaj saloj. Aliflanke, mi sugestas ke la praktika apliko de scienca malkovro ne estas ĝia ĉefa valoro. Mi estas intertiuj por kiuj la filozofa signifo, la kontribuo al la tuta grandioza strukturo de la scienca mondbildo, estas multe pli interesa kaj - laŭ la leciono de la historio - finfine multe pli valora, ol iu eventuala rekta aplikado en praktikaj aferoj.

Oni rajtas diri ke modernan scienccon pri la naturo de la materio naskis John Dalton komence de la lasta jarcento. Tiel hieraŭe, kvanta teorio bazita sur ripetebaj eksperimentoj, mortigis la fantaziajn metaforojn de miljara alĝemia super-

stiĉo, kaj donis uzeblan signifon al antikva filozofa koncepto de Leŭkipus. Tiel efektiviĝis la plej granda simpligo de nia kompleksa mondo en la tuta historio de homa pensado, reduktante la milmilionan diverson de la monda substancaro al malpli ol cent elementoj, konkretaj, apartigeblaj, pezeblaj el kiuj per kombiniĝo laŭ precizaj reguloj la tuta mondo konstruiĝas. Tiu teorio kondukis logike al la ideo de esence sendependaj molekuloj, ideo kiu konkretiĝis pro la eksperimentoj de Boyle, Amonton, kaj Gay Lussac pri gasoj, kaj la genia hipotezo de Avogadro. La simplaj eksperimentaj "leĝoj" de Boyle kaj Amonton, kun la hipotezo de Avogadro, resumiĝas en la konata formulo,

$$PV = nRT \quad (i)$$

la statekvacio por perfekta gaso, eble la plej vaste konata, kaj plej ofte uzata formulo de la scienco⁽¹⁾. Poste, la kalkuloj de Waterston, Clausius, kaj pli profundaj tiuj de Maxwell, pri ĥaoso de hazarde moviĝantaj molekuloj, donis plenan realon al la koncepto de apartaj molekuloj.

Sed en tiuj kalkuloj pri "perfektaj gasoj" oni rigardis la molekulojn esence kiel pezajn punktojn, sen grando, kaj, ne nur apartajn, sed tute sendependajn. Nur en 1873, la juna Van der Waals, publikigis brilan kalkulon pri la kombinitaj efikoj de supozata intermolekula altirforto, kaj perceptebla molekulgrando, sur la statekvacio de pli densa gaso. Pro tutmanko de scio pri kaŭzo, formo, aŭ grando de tia forto aŭ tia spacokupado, li devis fari arbitrajn supoz-

(1) Interese rimarkinde estas ke la universala konstanto, R, estas unu el la du unuaj, ĉar kvankam la ekzisto de la universala gravitkonstanto implicis en la leĝo de Newton, ĝi estis mezurita nur fine de la dekoka jarcento, en la fama "Cavendish Eksperimento", kiam en 1798, Henry Cavendish "pesis la Teron".

ojn, sed, bonŝance, tiuj ne devis esti komplikaj aŭ precizaj por rezultigi formulon ege lumigan. Ke la fama statekvacio,

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT \quad (ii)$$

entenante du parametrojn (a, b) arbitre elektitajn por ĉiu aparta gaso, povu esprimi la mezurojn ĝis konsiderinde pli grandaj densoj ol la simpla ekvacio (i), tio ne estas surprize, sed surprize kaj konvinke estas la fakto ke tiu statekvacio esprimas, igas komprenebla, kaj tiusence klarigas la ŝanĝon de gasa al likva formo kaj la strangajn fenomenojn de la "kritika stato".

Dume, pri solvaĵoj, Van't Hoff malkovris ke ekvacio laŭforme identa kun la simpla "gas-ekvacio", (i), esprimas la rilaton inter la osmoza premo, la koncentriteco (n/V) kaj la temperaturo, kiam la koncentriteco estas malgranda. Sed solvitaĵo ne estas gaso kaj ia kalkulo pri solvitaĵo rekte analoge al tiu de Van der Waals pri gasoj ne havas signifon - kvankam "korektado" de la Van't Hoff ekvacio per empiriaj aldonaj termoj kelkfoje utiliĝis. En la kazo de jonoj, tamen, ni havas bazan scion precizan pri intermolekulaj fortoj alispecaj. Inter molekuloj portantaj tiel (relative) grandajn elektrajn ŝarĝojn, grandegaj fortoj nepre devas ekzisti kiuj, kontraŭe al tiuj supozitaj de Van der Waals, estas precize kalkuleblaj. Laŭ la simpla gravitoforma leĝo de Coulomb, ili havas la longegan atingopovon de gravita forto, sed estas multege pli grandaj. Sed ili ekzistas en solvaĵo, egalnombro altiraj kaj forpelaj, kaj oni povis esperi, kaj longtempe supozis ke pro tio iliaj efikoj ne nur reduktiĝus sed nuligiĝus. La kalkulo kiu pruvis ke tio ne veras, kaj samtempe solvis longdaŭran problemon pri "fortaj elektrolitoj", ŝajnas al mi vere altgrada triumfo de la scienco, kiu meritas seriozan studon.

Mi penis trovi prezentmetodon ion alian ol tiu kutima, esperante igi pli klara la esencon kaj signifon de la kal-

kulo , kaj aldone taksu la kvantajn limojn de ĝia aplikendo. Tro ofte oni senkomprene aplikis ĝin preter tiuj limoj - kaj tiel igas nur groteska ĝian veran belon.

Eble interesa estas flanka rezulto de la prezentmetodo, ke ĝi reliefigas faktan ne kutime rimarkitan (laŭ mia observo) nome, ke la skalmezuro ℓ , kvankam mem esence atomskala, tute ne dependas de la atomskala faktoro, N_0 , la Avogadro-nombro.

2. PRAKTIKA GRAVO

La teorio pri la naturo de elektrolitoj estas inda kaj admirinda studo eĉ sen konsidero de la multegaj kaj utilegaj aplikadoj kiujn ĝi subtenas, sed antaŭ ol plongi en tiun seriozan studon mi juĝas ne malestiminde resumi tiujn aplikadojn, aŭ almenaŭ la ĉefajn ekzemplerojn el tiu granda kampo, nuntempe unu el la plej gravaj de la industria mondo. Mi petas pardonon de tiuj kiuj tian resumon opinias nenecesa - aŭ, kontraŭe, tro supraĵa.

Eble plej tuje venas en la menson elektrometalizo, la perelektra tegado de metalo per (kutime maldika) tavolo de alia metalo plejofte pli "nobla". Tion oni faras, ne nur por plibeligi manĝilojn, poŝhorloĝojn, k.t.p. - kiel ofte supozas la publiko - sed ankaŭ por ŝirmi oksideblajn metalojn kontraŭ la atmosfero. Tavolojn pli dikajn, kaj ankaŭ malpli dikajn, oni almetas por delikate pligrandigi objektojn iomete tro malgrandajn - ĉu pro eluzo, ĉu pro eraro en la fabrikado. La saman principon, kun detale alia tekniko, oni uzas por formi kopiojn de objektoj aŭ surfacoj - ofte tre delikate komplikaj, kiel ekzemple, gramofondiskoj.

La inverso de elektrometalizo estas elektropurigo kaj poluro de metalaj surfacoj sen deformato. Sufiĉas, por forigi la malpuraĵon, depreno de ege maldika tavolo.

Esence samprincipa estas ekstrakto de metaloj el ercoj kaj saloj, fanditaj aŭ en solvaĵo, kaj la rafino de metaloj

el malpuraj stokoj - inkluzive el forĵetaĵoj. Kun tio ni ligu la ekstrakton de gasoj, de hidrogeno kaj oksigeno el akvo, de kloro el sodia-klorido - ĉu fandita ĉu en akva solvaĵo.

Sekverilate estas uzo de la sodio el elektrolizo pere de amalgamado, por fabriki sodia-hidroksidon, kaj ankaŭ uzo de la kloro por fabriki hipokloriton. Ne tute distingebla de ĉi tio estas la aplikado de - ni diru "supozebla" oksigeno kaj hidrogeno - do, de elektra oksidigpovo, resp. reduktopovo, por krei kemiaĵojn, ekzemple kloratojn, perkloratojn, persulfatojn - eĉ parafinojn (Kolbe) - kaj, aliflanke, anilinojn k.t.p. Oni aldone menciigu ĉi tie, anodizon de metaloj kiaj aluminio - plidikigon de la ŝirma oksid tavolo - per elektroliza oksidigo.

Kvazaŭ samvaste prikonsciata de la publiko, (se nur supraĵe), estas la elektra "baterio", - tiu vorto, ĝusta por pilaro, kutime uziga ankaŭ por signifi solan pilon. La plej vaste konataj estas tiuj inversigeblaj, uzataj en aŭtomobiloj, kaj tiuj, kutime neinversigeblaj, uzataj en radio- riceviloj, horloĝoj, raziloj, kaj poŝlumiloj. Grandskale oni jam utiligas la inversigeblajn por stoki elektran povon en telefoncentroj kaj en fabrikoj, kaj, post nelonge, sendube oni solvos la problemon de brulaĵpiloj, kaj vaste aplikos tiajn ĉelojn, konsumante, ne nur hidrogenon, amoniakon, metanolon, kiel ĉefe nun, sed krudajn, aŭ kvazaŭ krudajn, brulaĵojn, kiajn kutime uzas la industrio. Aparte de la ĉisupraĵaj aplikadoj de la galvanaj ĉeloj, la teorio de elektrolitoj utilas vaste en la industrio kaj en diversaj sciencaj fakoj. En la fabrikado de sapo kaj sapsurogatoj eniras elektrolit-teorio - tie aparte rimarkiĝas tiuj grandaj ĵonoj nomitaj ĵonaj miĉeloj. En la grandskala purigo de akvo oni uzas eĉ pli grandajn ĵonojn, verajn gigantĵonojn, la joninterŝanĝ-rezinojn. Tiajn rezinojn oni uzas ankaŭ por fabriki multajn kemiajn substancojn kaj por apartigi kemie tre similajn sub-

stancojn, kiel la rarajn terojn, kaj tiujn aminacidojn ricevitajn en miksaĵo el la hidrolizo de proteinoj. En medicino gravegas la tikla elektrolit-ekvilibrio en la sango, kaj en aliaj korpfluidaĵoj, la teorio de koloidaj proteinaj anĵonoj, kaj tiu de transmembrana ekvilibrio, kun membrana elektropotencialo - la "Donnan ekvilibrio"- kaj rilataj fenomenoj. Fine, en laboratorioj, aparte de studo de la teorio mem de elektrolitoj, metodoj paralelaj kun la ĉisupre menciitaj daŭre uziĝas, kvankam tie emfazo estas sur precizo, dum en industrio, kaj en doma uzo, ekonomia efikeco plej gravas.

Ekzemple, analogaj al la elektroliza industrio estas:-

- (1) Konstruo de precizaj kulombometroj.
- (2) Elektrokemia kvantanalizo per mezuro, aŭ de la kvanto de elektro uzita en elektrolizo, aŭ de la pezo de metalo, aŭ volumo de gaso, liberigita.
- (3) Titrado en kiu la finpunkto signiĝas per ŝanĝo en ŝanĝrapido de la konduktanco.
- (4) Mezuro de la koncentriteco de elektrolit-solvaĵo sen kemia ŝanĝo, pere de la konduktanco.

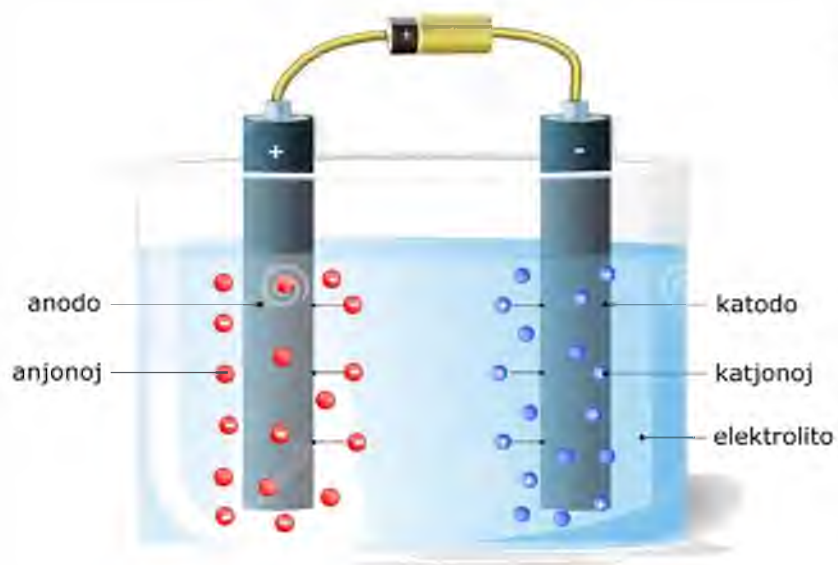
Analoge al la pila industrio estas:-

- (1) Konstruo de piloj normaj, por difini la uniton de elektromova forto, kaj por normigi aliajn instrumentojn.
- (2) Uzo de galvanaj ĉeloj, kun normitaj elektrodoj kaj solvaĵoj, por mezuri kemipotencialojn kaj termodinamikajn liberenergiojn.
- (3) Potenciometra analizo - titrado en kiu la potencialo de taŭga ĉelo signas la finpunkton.
- (4) Mezuro de Koncentriteco (sen titrado) per mezuro de elektro potencialo.

Aliflanke, aplikadoj de joninterŝanĝrezinoj en la laboratorio estas esence samaj kiel en industrio, nur kun la emfazdiferenco menciita supre.

Tiun resumon mi tute ne supozas aŭ intencas komplementa,

sed eble ĝi sufiĉas por indiki, al iu kiu eble ne sufiĉe pripensis la temon, kiel vasta estas la kampo de aplikadoj, por kiuj gravas la teorio al kiu mi nun procedos.



3. HISTORIA SKIZO

Frue en la deknaŭa jarcento, je komencaj studoj de la tiam nova fenomeno, elektro, oni malkovris ke, dum akvo pura tre malfacile kondukta la kurenton, certaj akvaj solvaĵoj sufiĉe bone kondukta ĝin. Oni rimarkis ke, tiukaze la solvitaĵo (nomota "elektrolito") estas salo, acido, aŭ alkalo, kaj ke, dum la pasado de kurento (kaj nur dum ĝi) malkombino okazas ĉe, kaj nur ĉe, la metalaj konektiloj, nomotaj "elektrodoj", kiuj pasigas la kurenton tra la solvaĵo. Ĉe tiu elektrodo, nomota "katodo", kiu elirigas la pozitivan kurenton aperis plejparte nuda metalo, el salo aŭ alkalo, aŭ hidrogeno el acido; ĉe la alia, nomota anodo, ofte aperis la simpla restaĵo de la elektrolito (Cl_2, Br_2), kaj en la aliaj kazoj oni tuj perceptis ke la elektrolito ja disiĝis unue en la jam akceptitaj partoj, la "radikoj", acida kaj metala; la rezulto estas atendinda konsekvenco de posta kemia reakcio. Tiujn "radikojn" oni nomis "katjono" kaj "anjono", sed poste ŝanĝiĝis la signifo de tiuj nomoj.

Michael Faraday (Fa-rade') per zorgaj eksperimentoj, malkovris, kaj anoncis en famaj du "leĝoj" ke, dum la liberigo de unu gramekvivalento de iu jono, ĉiam trapasas precize 96500 kulomboj de elektro. Unu "faradeo" oni nomis poste tiun kvanton. Tiel, li kvazaŭ malkovris la elektronon kaj enlokigis ĝin inter la univalentaj kemiaj elem-

entoj - kun (relativa) atompezo, poste mezurota far J.J. Thomson, 0.000544. Unue, Faraday, por klarigi la lokan, ĉe-elektrodan malkombinon, imagis la ekziston en la solvaĵo, de ŝargitaj korpuskloj, konformaj al la jonoj, sed tiutempe oni ne pretis toleri la ideon de grandaj elektraj ŝarĝoj apartaj, en solvaĵo elektre neŭtrala. Oni supozis (Grotthuss) ke la tirforto de la elektromova gradiento perforte ŝiras la neŭtralan molekulon en partojn kiuj tuj ŝanĝas kunulon, kvazaŭ en kemia reakcio; procedon kompareblan kun la agado de la dancantoj en bone konata dancado, kie du procesioj de dancantoj hezite aŭ intermite progresas relative, en kontraŭaj sencoj, ŝanĝadante kunulojn. Kiam oni malkovris, tamen, ke ne ekzistas minimuma elektromova forto, supozeble tiu fenda, ke la kurento ĉiam proporcias al la elektromova gradiento, kiel ajn malgranda, laŭ la leĝo de Ohm, tiam oni devis agnoski ke tiaj ŝargitaj korpuskloj ekzistas, jam liberaj, en la solvaĵo (Claŭsius 1857) kaj ekde tiam, la vortoj, jono, katjono, kaj anjono, grade perdis siajn originalajn signifojn, por signifi plejofte la korpusklojn mem. Akceptinte la liberan ekziston de la jonoj, oni ankaŭ klarigis la fakton ke la specifa konduktanco ne proporcias al la koncentriteco de la elektrolito, per supozo ke la frakcia joniĝo de ĉi tiu ŝanĝas laŭ la termodinamika leĝo, maltaŭge nomita "la leĝo de masefiko".

Ekzemple, konsiderante plej simplan kazon, solvaĵon de unu-unuvalenta elektrolito, MA , en ekvivalent-koncentriteco C , ni supozu ke la frakcio α de la elektrolito estas joniĝita. Evidente la koncentriteco de ĉiu jonspeco estas αC kaj tiu de la nekonduktantaj molekuloj, MA , estas $(1-\alpha)C$. Por ekvilibrio en la disociiĝa aŭ joniĝa reakcio,



la termodinamika "leĝo de masefiko" en plej simpla formo demandas ke

$$K(1-\alpha) = \alpha^2 C \quad (2)$$

Kie la proporci-konstanto, K , estas karakteriza de la reakcio, kaj nomita joniĝ-konstanto aŭ disociiĝkonstanto. Evidente $(1 - \alpha)$, la frakcio neutila por konduktado estas nula por nula C , kaj, en malgrandaj koncentritecoj, celas nulon laŭ serio,

$$(1 - \alpha) = (C/K) + 2 (C/K)^2 + \dots \quad (3)$$

Tiutempe oni supozis la rapidon de jono proporcia al la pela elektro-kampo, sendepende de koncentriteco, kaj kalkulis la koncentritecon de la kurentportantoj el la specifa konduktanco, kiu, laŭ difino, estas la kurento, en kulomboj/sek., pasanta tra unitkubo (eĝo 1 cm.) pro elektromova forto 1 volto. En tia kubo estas, laŭ supozo, $\alpha C/1000$ gm. ekvivalentoj de ĉiu jonspeco, kaj la normaj rapidoj, aŭ absolutaj moviĝemoj, u_m kaj u_a , estas difinitaj per pelkampo 1 e.s.u., kiu estas 300 voltoj/cm. Tial

$$\textcircled{K} = \frac{\alpha C F}{1000} \frac{u_m + u_a}{300} \quad (4)$$

kie F estas la faradeo.

Arrhenius, kiu mezuris konduktancojn de multaj elektrolitoj, enkondukis (ĉirkaŭ 1884) oportunajn kvantojn, "ekivalent-konduktanco" (Λ), kaj "jonmoviĝemo" (U),

$$\Lambda = 1000 \textcircled{K} / C \quad (5)$$

$$U = F u / 300 \quad (6)$$

el kiu, laŭ (4),

$$\Lambda_c = \alpha (U_m + U_a) = \alpha \Lambda_o \quad (7)$$

Nuntempe oni ofte uzas la nomon "jonkonduktanco" anstataŭ jonmoviĝemo kaj uzas simbolojn Λ_m kaj Λ_a , sed la simbolo U , oportune konservas la ligan kun u , la norma rapido. Ekv. (2) nun prenas la formon

$$K \left(1 - \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o} \right) = C \frac{\Lambda_c^2}{\Lambda_o^2} \quad (8)$$

aŭ pli utile,

$$\Lambda_c^{-1} = \Lambda_o^{-1} + (K_e)/K\Lambda_o^2 \quad (9)$$

Unugrada en Λ_c^{-1} , la "ekvivalentrezisto", kaj en la mezurita kvanto, (K_e) , tiu ekvacio estas tre utila por malkovri la valorojn de Λ_o kaj K , el la mezuroj, ĉar, grafikante Λ_c^{-1} kontraŭ (K_e) oni ricevas rektan linion kiu atingas la akson de Λ_c^{-1} ĉe la punkto Λ_o^{-1} , kaj el la kotangento de klino $(K\Lambda_o^2)$ oni tuj kalkulas K .

Tiamaniere oni mezuris la joniĝkonstantojn de multaj acidoj kaj solvitaj bazoj, kaj kiam la konstanto ne estis tro granda oni vere ricevis rektan linion kun bone definitaj parametroj. Tiu ioniĝkonstanto (ne ĉiam mezurita pere de konduktanco) iĝis unu el la akceptitaj karakterizaj trajtoj de kemia substanco, notinde en organika kemio, kie ĝi tre gravas en teorioj de kemia strukturo.

La Anomalia pri Fortaj Elektrolitoj

La supre diskutitaj elektrolitoj, kun malgrandaj joniĝkonstantoj, ekzistas en la solvaĵo, je ordinara koncentriteco, plejparte en formo de nekonduktantaj molekuloj, do kondukta relative tre malbone la kurenton. Oni nomis ilin do, "malfortaj elektrolitoj", kaj pri ili la supre indikita "simpla klasika" teorio brile sukcesis, kaj aplikiĝis vaste kaj tre utile en la granda kaj grava kampo de la malfortaj acidoj, bazoj, kaj amfoteraĵoj.

Pro tio oni ne volonte akceptis la fakton ke ĝi ne sukcesas pri la tiel-nomitaj "fortaj elektrolitoj" kies konduktanco je la sama "ordinara" koncentriteco estas centoble pli

granda.⁽¹⁾ Ĉi fortaj elektrolitoj, ĉefe la saloj, sed inkluzivante ankaŭ kelkajn bone konatajn acidojn kaj alkalojn, studitaj per konduktanc-mezuro, ne sekvis, eĉ proksimume rektan linion en la grafiko de ekivalent-rezisto kontraŭ specifa konduktanco, sed ĉiam kurban, ĝis la plej malgranda koncentriteco (10^{-4}) tiam eksperimente atingebla. El ia ajn grafiko ĝis tiel malgranda koncentriteco oni ricevus, per ekstrapolo, sufiĉe konvinkajn valorojn por Λ_0 , sed la kalkulitaj valoroj de α ne donis eĉ proksimume konstantajn valorojn por "K". Kontraŭe, tiuj valoroj persiste kaj rapide malgrandiĝis (ĉirkaŭ triona valoro por dekona valoro de C). Kohlrausch, kiu zorge mezuris la konduktancojn de multaj fortaj elektrolitoj, je koncentriteco ĝis 10^{-4} , eltrovis tre utilan ekstrapolrimedon, grafikante Λ_c kontraŭ $C^{1/2}$, kaj ricevante tiel, ne-negeblan rektan linion je malgranda C , kaj ĝis la plej malgranda,

$$\Lambda_c = \Lambda_0(1 - aC^{1/2}) \quad (10)$$

Kie a estas inter 0.6 kaj 1.0 por la saloj; iom malpli granda por acidoj kaj alkaloj. Tio estis nur empiria formulo, sed des pli konvinka ĉar ĝi rekte kontraŭis la tiam akceptatan teorion. El mezuroj tiel reprezentablaj, oni kalkulus variantan "K",

$$K = a^{-1}C^{1/2}(1 - aC^{1/2})^2 \quad (11)$$

$$\doteq a^{-1}C^{1/2} \quad (12)$$

$$(\alpha = 1 - aC^{1/2}) \quad (13)$$

kiu daŭre malgrandiĝas, ĝis nula limeso je nula C . (vidu supre).

(1) La nomo estas nur relative taŭga; la specifa konduktanco de metalo estas ankoraŭ ĉirkaŭ milionoble pli granda.

Termodinamika Konfirmo de la anomalio

Tiu "anomalio" substrekiĝis kiam oni studis la efikon de elektrolitoj sur la termodinamikaj trajtoj de la solvilo (tiam akvo) en iliaj solvaĵoj. El la tiel nomataj osmozaj fenomenoj - plialtigo de bolpunkto, malplialtigo de frostopunkto, kaj la osmoza premo mem - oni kalkulas, laŭ plej simpla termodinamika teorio, taŭga por sufiĉe malgranda koncentriteco, la tutan molaran koncentritecon de solvitaĵoj; ekzemple el la osmoza premo, P,

$$\Sigma C = P/RT \quad (14)$$

kaj en elektrolitaj solvaĵoj, pro joniĝo oni trovas tion pli granda ol la laŭ-formula koncentriteco, (Van't Hoff). Konsiderante, por simpla, unu-unuvalentan elektroliton, oni trovas tiukaze,

$$(1+g)C = P/RT \quad (15)$$

kaj atribuante tiun pluon, gC , al la ioniĝo, (kiu produktas po 2α jonojn kaj $(1-\alpha)$ restantajn molekulojn el ĉiu formula "molekulo" de la elektrolito) oni akceptis g kiel mezuro de α la frakcia ioniĝo. Kaj fakte la valoroj de g , tiel ricevitaj, konsentis sufiĉe bone kun tiuj de α el konduktanc-mezurado. Tio estis kontentiga pri la malfortaj elektrolitoj, sed ĝi lasis la anomalion pri la fortaj konfirmitan, kaj eĉ substrekitan per sendependa atesto.

Dume, sed malpli rapide, preciziĝis la rekta mezurado de la termodinamika aktivo de la jono mem, pere de ĝia efiko sur la elektromova povo de galvanaj ĉeloj, en kiuj ĝi eniras per termo, de la formo,

$$\frac{RT}{F} \ln c_1 \quad (16)$$

kie \underline{C} estas la koncentriteco de la elektrolito kaj $\underline{\gamma}$, la aktiv-koefficiento, esprimas la necesan modifon de \underline{C} , por nenula koncentriteco. El la "klasika" vidpunkto, $\underline{\gamma}$ devus esti la frakcia ioniĝo de la elektrolito. Sed la valoroj trovitaj por $\underline{\gamma}$ (kaze de fortaj elektrolitoj) tute ne konsentis kun tiuj de \underline{g} kalkulitaj el osmoztipa mezurado. Proksimume oni trovis ke, je malgranda koncentriteco,

$$(1 - \gamma) = \frac{3}{2}(1 - g) \quad (17)$$

do, la signifa kvanto, la diferenco de unu, estis po 50% pli granda, kaze de $\underline{\gamma}$ ol kaze de \underline{g} . Tio estis nova aldono al la anomalia; laŭ la klasika teorio, $\underline{\gamma}$ devus esti identa kun \underline{g} , ĉar ambaŭ (kiel α) esprimus la frakcian ioniĝon. Nun aperis la neevitebla dedukto, ke la konsento inter la valoroj de \underline{g} el osmoztipaj mezuroj, kun tiuj de α el konduktanco, estas hazarda; ke nek Λ_c/Λ_0 , nek \underline{g} , nek $\underline{\gamma}$, povas reprezenti la frakcian ioniĝon, kiam temas pri fortaj elektrolitoj; ke ili devas havi tute alian signifon. Tamen, ĝenerale oni ja persiste evitis tiun dedukton, kaj la "anomalia" restis "problemo-sen-solvo" en la fiziko-kemia mondo ĝis 1923 - do, dum ĉiuj miaj studentjaroj - kvankam la karaktero de la klarigo jam estis plurfoje indikita.

4. MODERNA TEORIO

Kiel ĵus indikite, la moderna teorio pri jonoj naskiĝis longe antaŭ ol ĝia ĝenerala akcepto. Nun ŝajnas strange al ni, ke tiel longe oni ĝenerale ignoris la kulomban forton kiu nepre devas ekzisti inter ŝargitaj jonoj liberaj en solvaĵo, kaj des pli strange ĉar, prafrove, "originale", oni ne volis akcepti la ekziston de daŭre liberaj jonoj, precize pro tiu forto! Ĝian grandon oni facile taksas. Ekzemple, en molar akva solvaĵo de NaCl, la kulomba forto inter du jonoj apartigitaj de la meza distanco, estas ekvivalenta al kampo de 180000 volts/cm. Kompreneble, samgrandaj fortoj ekzistas, forpelaj kaj altiraj, kaj, evidentas ke iamaniere ili parte nuligas siajn efikojn inter si. La tuta solvaĵo estas ja elektre neŭtrala, sed ĉu la molekul-skalo apudaj efikoj ankaŭ tute aŭ efektive nuliĝas? Implicite la klasika teorio supozis ke jes, sed ĝi malsukcesis pri la fortaj elektrolitoj, do, ĉu eble oni ne povas tute ignori la restantan efikon de la kulomba forto? Unua (laŭ mia scio) Van Laar¹ opiniis ke ne - je la fino de la antaŭa jarcento - tiam W. Sutherland² kaj poste Bjerrum provis analizi la atendendan efikon pli proksime; sed konvinka kalkulo komenciĝis en 1912 per la kalkulo de S.R. Milner³ pri la "virialo" de jona sistemo.

¹ Van Laar, Z.phyzikal. Chem., vol.18,p.274 (1895)

² W. Sutherland, Phil. Mag. vol.14, p.1. (1907)

³ S.R.Milner, Phil.Mag. vol.23,p.551 (1912); vol.25,p.742 (1913)

Estas ja supozeble ke, en ĥaoso de rapide moviĝantaj jonoj, ĉiu individua jono, per altiro de kontraŭ-signalaj jonoj, kaj forpelo de samsignalaj, kreus en sia najbareco ian "statistikan nebulon" de elektra ŝarĝo, nete aŭ efektive kontraŭsigna, ĉar rilate al tiu individua jono la altirataj jonoj emus resti pli daŭra kaj pli ofte en ĝia najbareco ol la forpelataj. Tio rezultigus ĝeneralan kuntiron de la jona ĥaoso, far la kulomba forto (tion oni instinkte atendus) kaj kreus negativan pozician energion kiu nepre havus termodinamikan kaj konduktancan efikojn - se nur ĝi estus sufiĉe granda.

Milner utiligis bone konatan teoremon de Boltzmann pri la efiko de forto-kampo sur la relativa distribuo de molekuloj en gaso. Tiu diras ke la statistika koncentriteco (probablo de ĉe-esto) de la molekuloj, en loko atingebla nur per elspezo de laboro, estas relative malpligrandigata en la proporcio, eksp. $(-W/RT)$, kie W estas la menciita laboro pro gm.-molekulo, kaj RT estas la kvanto kiu aperas en la simpla "gas-leĝo" - du trionoj de la moviĝa kinetenergio de unu gm. molekulo. Kiam W/RT estas malgranda frakcio, tiu proporcio reduktiĝas al $(1 - W/RT)$. Eble helpos vin realigi tiun formulon, ekzemplo el ĉiutaga fenomeno, la malplidensiĝo de la aero sur altaj montoj.

Gasoj en gravita kampo

Bildigu du najbarajn tavolojn (dikajn unu cm.) de gaso en vertikala kolumno kun tranĉo-sekcio 1 cm^2 . La pezo de ĉiu tavolo estas mgc, kie m estas la molpezo, g la tera gravitkonstanto, kaj c la koncentriteco en gm.-mol. pro cm^3 . Per tiu ege malgranda kvanto, la gas-premo en la suba tavolo plias ol tiu en la supera tavolo, kaj ĉar $c = P/RT$, ni povas skribi $P(1 + mg/RT)$ por la premo en la suba tavolo, se P estas tiu en la supera. La diferenco estas ege malgranda,

do, egale ni povas skribi,

$$\frac{P(\text{supera})}{P(\text{suba})} = 1 - \frac{mg}{RT} \quad (18)$$

aŭ, ĉar c proporcias al P ,

$$\frac{c(\text{supera})}{c(\text{suba})} = 1 - \frac{mg}{RT} \quad (19)$$

Sed mg/RT estas precize la laboro necesa por levi unu gm.mol. tra unu cm., kontraŭ la gravita kampo. Jen, en plej simpla formo, la teoremo de Boltzmann. En diferenca formo,

$$\frac{dc}{c} = - \frac{mg}{RT} dh \quad (20)$$

kie h estas la alto en cm., kaj, integriginte, ni havas,

$$c_h = c_0 \text{ eksp. } (-mgh/RT) \quad (21)$$

aŭ,

$$P_h = P_0 \text{ eksp. } (-mgh/RT) \quad (22)$$

Kie P_0 estas la baza premo, ni diru ĉe marnivelo, h la alto de monto en centimetroj, kaj P_h la premo ĉe la pinto - laŭ teorie. Komprenoble, en la praktika afero, diferenco en temperature iom rolas, sed tiu ekvacio estas rimarkinde utila. Mi enmetis tion por igi akceptebla al la imago, la validon de ĉi-teoremo, kiam la fortokampo ne estas tiel simpla kiel la surtera gravitkampo. La prezentada punkto estas ke ni tuj komprenas la efikon de la aldona pezo de la supra tavolo sur la premo en la suba, kaj tiel la statikan ekvilibrion esprimatan en ekvacioj (18,19). Des pli facile ni akceptas la samajn esprimojn por la dinamika statistika ekvilibrio inter la fluoj de molekuloj transirantaj la inter-

facon ambaŭ-direkte. En la hazarda moviĝo de la ĥaoso de molekuloj ĉiuj subenantoj povas transiri, sed el la suba tavolo nur frakcio de la suprenantaj havas sufiĉan kinet-energion (pli ol mg) por atingi la supran tavolon. Tiu frakcio ($1 - mg/RT$) de la loĝantaro de la suba tavolo devas egali la tutan loĝantaron de la supra tavolo por konservi la dinamikan ekvilibrion. Same en pli ĝeneralaj kazoj.

La statistika forto-kampo

La kalkulo de Milner aperis en la jaro 1912; li sukcesis pruvi ke la tuta (negativa) pozicia energio de jonsistemo estas kalkulebla kaj havas grandon sufiĉan por sola klarigi proksimume la foriron de "perfekteco" laŭ la termodinamikaj mezuroj (osmoza tipo) en diluitaj solvaĵoj de fortaj elektrolitoj, sen postuli ian kombiniĝon de la jonoj. Tiel la ne tute nova hipotezo de "tuta-ioniĝo" ricevis kvantan bazon kaj, pli grave, la "anomalio" konduto de la fortaj elektrolitoj parte klariĝis. Sed tiun brilan demonstiron la scienca mondo ignoris dum dek jaroj, daŭre akceptante kiel "anomalion" la ne-klasikan konduton de la fortaj elektrolitoj, vane baraktante klarigi ĝin per nekonvinkaj modifoj de la klasika teorio. Do, espereble vi ne juĝos min tro fanfaronema pri la verda junulo kia mi tiam estis, se mi mencias ke, en mia unua publikaĵo⁽¹⁾ frue en 1922, mi provis revivigi la kalkulon de Milner, atentigante ke ĝi havas limesan formon en $C^{1/2}$, montrante kiamaniere oni devas enkonduki ĝin en la termodinamikajn formulojn, kaj kiel ĝi klarigis ankaŭ la sisteman diferencon inter la valoroj de g , el osmoz-tipaj mezuroj kaj tiuj de γ el galvanaj ĉeloj. Vi pardonos? Sed sekvantjare - nu, post kvazaŭ du jaroj -

(1) B. Cavanagh, Phil.Mag., vol.43, pp.606 -636 (1922)

pli forta voĉo leviĝis, tiu de mondkonata geniulo, P. Debye⁽¹⁾, kaj la mondo aŭskultis. Atendinde, li enkondukis genian ideon en la kalkulon, kiu multe simpligis ĝin, almenaŭ por la limes-kazo de tre malgranda koncentriteco. Mi uzos, ĉi-rilate, lian metodon anstataŭ tiun de Milner, en la sekvanta prezentado.

La Milner-Debye Kalkulo

La bazan ideon, la eblon de tia kalkulo, ni jam skizis, t.e. ke, kvankam la solvaĵo estas, makroskale - ja, eĉ mikroskale - elektroneŭtrala, ĉiu individua jono, pro kulomba forto, nepre kolektas, en sia atomskala apudo, prefere la jonojn altiratajn ol tiujn forpelatajn, do havas, statistike, netan apudan "atmosferon" de ŝarĝoj kontraŭsignaj. Rezultas ĝenerala kuntiro de la jonoj kaj negativa pozici-energio. Tio kontribuas al la termodinamika "liber-energio", malgrandigante la aktiv-koeficientojn de la jonoj.

En matematika kalkulo, estas ĉiam prudente antaŭtaksi la formon, kaj laŭeble la grandon de la rezulto. Ĉi tie ni pensu ke la efektiva ŝarĝ-atmosfero de jono nepre troviĝas grandegparte en la tuja najbareco, kaj ankaŭ devas kontraŭegali la ŝarĝon de la centra jono mem. Tial ni povas supozi ke tiu atmosfero funkcias efektive kiel unu kontraŭ-egala jono, ĉe certa malgranda distanco, L, kreante pozician energion,

$$E = - (\hat{\text{ŝarĝo}})^2 / LD$$

(kie D estas la dielektrikeco). Evidente L rilatas kun la meza interjona distanco, do, kun la koncentriteco. Sed

(1) P. Debye kaj E. Hückel, Physikal. Z., vol.24, p.185 (1923)

kiamaniera la rilato? Tion ni kalkulos - kun tute ne evidenta rezulto.

Tiu kalkulo ŝajnas al mi tiel interesa, kaj ankaŭ tiel fundamenta, ke mi provos prezenti ĝin rigore, sed plejeble simple. Mi trovas ke tio eblas, sen tro streĉi vian matematikan kapablon, kaj ankaŭ sen blindigi vin per la kutimaj nebuloj de atom-skalaj parametroj, kiujn mi juĝas tute ne-necesaj. Unu solan mi uzos, la simbolon ξ por la pozitiva ŝarĝo kontraŭ-egala al tiu de la elektrono (F/N_0 , kie N_0 signifas la grandegan "Avogadro-nombron").

La kalkulon mi dividos en kvin stadiojn. En kvar, ni rigardos la solvaĵon el la vidpunkto de unu elektita jono, la "vidpunkt-jono", ni diru pozitiva, kaj, el tiu vidpunkto la sistemo estas centre-simetria, kun sola spacvarianto r , distanco de la elektita jono. Tra ĉiu maldika sfera ŝelo (r), kun radiuso, r , kaj diko dr , la kondiĉojn ni rigardos kiel statistike homogenajn:-

Stadio 1. Uzante la supre diskutitan teoremon de Boltzmann, ni kalkulos la netan koncentritecon de elektra ŝarĝo, ρ_r , en la ŝelo- (r) , rilate kun la nesciata sed sciota elektropotencialo, ψ_r , en tiu sfero.

Stadio 2. Ni uzos la teoremon de Poisson (derivaĵo el tiu pli fundamenta de Gauss) por kalkuli ψ_r el ρ_r , escepte de unu determinota integro-konstanto, B . (Jen la geniala ideo, supre menciita, per kiu Debye plisimpligis la kalkulon de Milner.)

Stadio 3. Ni kalkulos, implikante B , la tutan pluan, aŭ netan, negativan ŝarĝon efektive ĉirkaŭantan la vidpunktjonon. Kontraŭ-egaligante tion al la ŝarĝo de ĉi tiu jono, ni determinos la konstanton, B . Tiel ni kompletigos la kalkulon de ψ_r .

Stadio 4. Ni kalkulas, per integro, la pozician energion de la altiro inter nia vidpunktjono kaj sia statistika atmosfero.

Stadio 5. Elseliĝante de nia vidpunktjono sur kiu, ĝis nun, ni rajdis, ni multiplikos la kalkulitan pozici-energion de unu jono per la nombro de jonoj en unu gm.jono, do per la Avogadro-nombro ($6 \cdot 10^{23}$), sed duonigos la rezulton, ĉar alie ni estus konsiderintaj ĉiun jonon dufoje, unue kiel vidpunktjonon kaj due kiel partoprenanton en la "atmosferoj" de ĉiuj aliaj tiaj jonoj. Tiel ni ricevos la valoron de la kontribuo de ĉiu gm.-jono de ĉi-speca jono al la termodinamika liber-energio de la solvaĵo. El tiu kontribuo ni kalkulos la aktiv-koeficienton.

Kalkulo por univalentaj jonoj

Sekvas, laŭ tiu programo, la kalkulo por solvaĵo de univalentaj jonoj. La necesajn modifojn por miksaĵoj de plurvalentaj kaj diversvalentaj jonoj ni indikos poste. Distingataj estas nur pozitivaj kaj negativaj specoj, ĉar nur la ŝarĝsigno signifas. La pozitivaj povas inkludi diversajn kemiajn specojn, kaj la negativaj same, sen influi la rezulton. Ni ekskludas tamen de konsidero ĉi tie, ĉiun kombinson de la jonoj en elektre neŭtralajn molekulojn, sed konsideros tiun eblon poste. Dum la kalkulo, oportune ni uzos la kubcentimetron kiel uniton de volumo, do la koncentriteco estos proksimume milono de la "molaro" kutime uzata en praktika kemio.

Stadio 1. Ni skribu c por la ĝenerala aŭ meza koncentriteco de, aŭ pozitivaj aŭ negativaj jonoj (en gm.jonoj/cm³) kaj c_r^+ , c_r^- por tiuj "statistikaj" de la respektivaj specoj, en la maldika sfero (r). Skribante ψ_r por la elektropotencialo en ĉi-sfero, ni scias prodifine ke la laboro necesa por alporti po unu gm.jonon de pozitivaj jonoj de "infinito" al tiu sfero estas $F\psi_r$, kaj laŭ la Boltzmann teoremo

$$c_r^+ = c \text{ eksp. } (- F\psi_r / RT)$$

Kontraŭe, la alporto de unu gm.jono de negativaj jonoj liveros energion (ni supozis la centran jonon pozitiva), tial,

$$c_r^- = c \exp.(+ F \psi_r / RT)$$

kaj ĉar ĉiu gm.jono portas unu faradeon (F kulombojn) la neta ŝarg-koncentriteco ĉe la sfero (r) estos negativa,

$$\begin{aligned} \rho_r &= -F (c_r^- - c_r^+) \\ &= -2Fc \sinh. (F \psi_r / RT) \end{aligned} \quad (23)$$

En formo de serio, tio estas,

$$-\rho_r = 2 F c (F \psi_r / RT) \left[1 + \frac{1}{6} (F \psi_r / RT)^2 + \dots \right]$$

kaj, supozante, sen diskuto ĉi tie, ke la dua termo en la krampoj estas sufiĉe malgranda frakcio, ni havas,

$$-\rho_r = 2 F c \psi_r / RT \quad (24)$$

Stadio 2. La konata teoremo de Poisson,

$$\nabla^2 \psi_r = -4\pi \rho / D$$

kie D signifas la (relativan) dielektrikecon, prenas, en centre simetra sistemo, la formon

$$\frac{d^2}{dr^2} (r \psi_r) = -\frac{4\pi}{D} (r \rho_r)$$

en nia kazo,

$$\frac{d^2}{dr^2} (r \psi_r) = \frac{8\pi F^2 c}{RTD} r \psi_r$$

aŭ alternative,

$$\left(\frac{RTD}{8\pi F^2 c} \right) \frac{d^2}{dr^2} (r \psi_r) = r \psi_r \quad (25)$$

el la formo de kiu, evidentas, pro egalo de dimensioj, ke la kvanto en la maldekstraj krampoj estas la kvadrato de iu longo, ni diru,

$$l^2 = \frac{RTD}{8\pi F^2 c} \quad (26)$$

$$l = \left(\frac{RTD}{8\pi F^2} \right)^{\frac{1}{2}} c^{-\frac{1}{2}} \quad (27)$$

"Nu, jen!", ni pensas "Jen, eble la longo l de nia proksimuma antaŭtakso, kaj jen la mistera empiria $c^{\frac{1}{2}}$ de Kohlrausch!"
Kaj ni pravas - proksimume!

La konata ĝenerala solvo de la diferenci-ekvacio

$$l^2 \frac{d^2 y}{dx^2} = y$$

estas

$$y = A e^{\frac{x}{l}} + B e^{-\frac{x}{l}}$$

kie A , B estas parametroj determinotaj - tion vi facile kontrolas per duobla diferencio. El (25) kaj (26), do, ni havas,

$$r\psi_r = A e^{\frac{r}{l}} + B e^{-\frac{r}{l}}$$

La unuan parametron ni tuj determinas; ĝi estas nulo, ĉar alie, ψ_r estus senfine granda ĉe granda distanco, ĝuste kie, kontraŭe, ĝi nepre estas senfine malgranda. Restas, do,

$$r\psi_r = B e^{-\frac{r}{l}} \quad (28)$$

Ni nun determinos B .

Stadio 3. Ĉi-stadie, esperante pliklarigi la signifon de la ekvacioj, mi enkondukos simbolon x , por relativa distanco, kompare kun l kiu evidente estas fundamenta ĉe ĉiu koncentriteco. Do, $r = lx$, kaj,

$$\psi_r = \frac{B}{l} \cdot \frac{1}{x} e^{-x} \quad (29)$$

$$\rho_r = -\frac{BD}{4\pi l^3} \cdot \frac{1}{x} e^{-x} \quad (30)$$

kaj en ŝelo- (r) volumo, $v_r = 4\pi r^2 dr = 4\pi l^3 x^2 dx, \dots$, la ŝel-ŝarĝo, $(\rho_r v_r)$, elemento de la tuta ŝarĝatmosfero, S , estas

$$\begin{aligned}
 (d\hat{S})_r &= -BD x e^{-x} dx \\
 &= BD d[(1+x) e^{-x}]
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

kiu sumigite por ĉiuj ŝeloj ekde la minima (tiu de jonkontakto) ĝis "infinito", kie la esprimo en krampoj estus nula,

$$\hat{S} = \int_{x_0}^{\infty} (d\hat{S})_r = -BD (1+x_0) e^{-x_0}
 \tag{32}$$

kaj ĉar, pro ĝenerala elektroneŭtralo tiu tuta "atmosfera" de ŝarĝo devas kontraŭegali la centran instigantan ŝarĝon,

$$\hat{Q} = -\hat{S} = BD (1+x_0) e^{-x_0}
 \tag{33}$$

$$B = \frac{e}{D} \frac{e^{x_0}}{1+x_0}
 \tag{34}$$

Jen la integro-konstanto B determinita, kaj atomskala kvanto, la ŝarĝo de la vidpunktjono, unufoje enkondukita en la kalkulon.

La relativa kontakt-distanco x_0 , estas σ/l , kie σ estas, krudteorie, la sumo de la radiusoj de la tuŝantaj jonoj, do, efektive, ia "mezdiametro" de la jonoj en la solvaĵo, sed ne la simpla aritmetika. La efiko, ĝis ĉi stadio, de la nenuleco de tiu "diametro" esprimiĝas en la termo

$$\frac{e^{x_0}}{1+x_0} = s
 \tag{35}$$

kiu oportunas kiel simpligaĵo en sekvantaj ekvacioj. Ĝi havas (Tabelo 1) la valoron unu por nula koncentriteco, kaj malmulte superas tion en tiuj malgrandaj koncentritecoj (ĝis la kvina linio de la tabelo) kie ĉi kalkulo povas havi realon. (Mi enmetis valorojn de x_0^2 , ĉar al ili la koncentriteco proporcias, kaj (hazarde) krudproksimumas.)

Tabelo 1

x_c	s	x_c^2
0	1,000	0
0,1	1,005	0,010
0,2	1,018	0,040
0,25	1,027	0,063
0,3	1,038	0,09
0,4	1,066	0,16
0,5	1,099	0,25
0,6	1,139	0,36
1,0	1,359	1,00

Stadio 4. Enmetante $\epsilon s/D$ anstataŭ B, ni havas la tri eksplikitajn esprimojn

$$\begin{aligned}
 \psi_r &= \frac{\epsilon s}{lD} \cdot \frac{1}{x} e^{-x} \\
 \beta_r &= - \frac{\epsilon s}{4\pi l^3} \cdot \frac{1}{x} e^{-x} \\
 (d\hat{S})_r &= - \epsilon s x e^{-x} dx
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \psi_r \\ \beta_r \\ (d\hat{S})_r \end{aligned}} \right\} (36)$$

kaj el la tria ni kalkulas la pozician energion, dE pro la forto inter la vidpunktjono kaj la jonoj en ŝelo- (r) . Pro ĉiu kulombo de (plua negativa) ŝarĝo en la ŝelo ni havas energion

$$- \epsilon/rD = - \epsilon/lxD \quad (37)$$

$$\begin{aligned}
 dE_k^1 &= \frac{\epsilon}{lxD} (d\hat{S})_r \\
 &= - \frac{\epsilon^2 s}{lD} e^{-x} dx
 \end{aligned}
 \quad (38)$$

kiu integrite ekde x_0 donas

$$E_K^1 = - \frac{\epsilon^2 s}{lD} e^{-x_0} \quad (39)$$

$$= - \frac{\epsilon^2}{(l + \sigma)D} \quad (40)$$

sama (escepte pri la valoro de σ) por ĉiu individua jono, ĉar se la vidpunktjono estus negativa la ŝarĝsignoj simple interŝanĝus rolojn.

Ni rimarkas ke $(l + \sigma)$ estas la L de nia antaŭtakso (paĝo 17). La pozicia energio de ĉiu individua jono estas tiom kiom ĝi estus, se ĝi kreus el la ĉirkaŭa haoso unu solan "fantoman" jonon kontraŭegalan, je intersurfaca distanco l .

Stadio 5. En la fina stadio, ni forlasas nian vidpunktjonon por konsideri unu gm.-jonon de tiu jonspeco en la solvaĵo. Estas N_0 individuoj en la gm.jono ($N_0 \doteq 6.10$) sed ni multiplikas la esprimon (37) nur per $\frac{1}{2}N$ (vidu p. 22) kaj la kontribuo el unu gm.jono de la jonspeco (κ) al la liberenergio de la solvaĵo, estas

$$E_K^m = - \frac{N_0 \epsilon^2}{2(l + \sigma)D} = - \frac{1}{2N_0} \frac{F^2}{lD(l + \sigma)} \quad (41)$$

el kiu kalkuliĝas la termodinamika aktivkoefficiento,

$$\ln \gamma = 2,3026 \log \gamma = E_K^m / RT \quad (42)$$

kie ln signifas Napieran aŭ naturan logaritmon.

Jen la kalkulo por unuvalentaj jonoj. Antaŭ ol plu ekzameni ĝin, mi indikos la modifojn necesajn kiam la solvaĵo entenas jonojn de diversaj valentoj ĉar tio lumigos ankaŭ la pli simplan kazon.

5. LA ĜENERALA SOLVAĴO

Dum ĉi kalkulo mi uzas 3 algebre por valento, do 3E povas signifi negativan ŝarĝon aŭ pozitivan. En stadio 1, anstataŭ c ni havas cⁱ, la ĝeneralan koncentritecon, en gm.-jonoj/cm³, de jonoj, de tipo (i), kaj anstataŭ c_r, ni havas c_rⁱ, la respondan lokan koncentritecon en la maldika ŝelo-(r). La alportlaboro de unu gm.-jono al tiu sfero el "infinito" nun estas z_i F ψ_r, kaj la Boltzmann teoremo en proksimuma formo donas

$$c_r^i = c^i \left(1 - z_i \frac{F \psi_r}{RT} \right) \quad (43)$$

Unu gm.-jono de la jono(i) portas z_i F kulombojn, do, la neta ŝarĝkoncentriteco ĉe la sfero (r) estas

$$\rho_r = F \sum z_i c_r^i$$

kaj ĉar ∑ z_i cⁱ nulas pro elektroneŭtralo de la ĝenerala solvaĵo,

$$\rho_r = - \frac{F^2}{RT} \psi_r \sum z_i^2 c^i \quad (44)$$

Kompare kun ekvacio (24) la sola diferenco estas ke ∑ z_i² cⁱ anstataŭas 2c, do same en la esprimo por l²

$$l^2 = \frac{RTD}{4\pi F^2 \sum z_i^2 c^i} \quad (45)$$

Rimarko: Ĝis tiu stadio en la kalkulo mi ne uzis atomskalajn parametrojn, kaj tiu metodo substrekas la fakton, sendube surprizan, ke ℓ , la tiel-nomita "jonatmosfera etendo", kvankam mem atomskala, tute ne dependas de aliaj atomskalaj mezuroj. Ni povus kalkuli ĝin eĉ se ni ne scius la valoron de la Avogadro-nombro.

Kutimaj Koncentritecoj

Ĉi tie, oportune, ni adoptos la kutiman volumbazon de praktika kemio, la litron kiu estas proksimume 1000 cm^3 , kaj ni indikos la ŝanĝon per adopto de majuskla C,

$$C = 1000 c; C_i = 1000 c_i \text{ k.t.p.} \quad (46)$$

La "klasika" kutimo, rigardi la jonojn kiel nurajn derivaĵojn de laŭformula, elektro-neŭtrala molekulo, ankoraŭ persiste daŭras, kvankam ni kvazaŭ scias ke, en la kazo de la veraj saloj, tia neŭtrala molekulo ne ekzistas. Tial oni ankoraŭ uzas C por la elektrolit-koncentriteco, kvankam la tuta mol-koncentriteco (jonkoncentriteco) estas, je la saloj, minimume $2C$. Sendube pro tio, kiam G.N. Lewis, kvazaŭ empirie, enkondukis nomon por $\sum z_i^2 C_i$ li aplikis al la duono de tiu kvanto la simbolon I, kaj la nomon anglolingvan "Ionic Strength" ("jona forto").

La Kvadratvalenta Koncentriteco

Laŭvorta traduko de "ionic strength" en Esperanton ne ŝajnas al mi akceptinda, ĉar ĝi estas kruda anglicismo - aŭ usonismo. Hezite mi proponas "kvadratvalenta koncentriteco", kiu oportune paralelas kun "ekivalent-koncentriteco", N. Se ni uzas $|z_i|$ por signifi absolutan valenton (valenton sen algebra signo) ni havas

$$\left. \begin{aligned} N &= \frac{1}{2} \sum |z_i| C_i \\ I &= \frac{1}{2} \sum |z_i| N_i \end{aligned} \right\} (47)$$

kie N_i , kiel C_i , aludas jonspecon (i), dum N , kiel I aludas la elektrolit-solvaĵon. La interrilatojn de tiuj kvantoj, ni montru, kaze de kelkaj tipaj apartaj saloj, donante, en tabelo 2, valorojn de I rilate al molara koncentriteco C , kaj ekvivalent-koncentriteco, N .

Tabelo 2

Valoroj de I , rilate al C (molara koncentriteco) kaj N (ekvivalent-koncentriteco)

Salo	I/C	I/N
K Cl	1	1
Ba Cl ₂	3	1½
K ₂ SO ₄	3	1½
Cu SO ₄	4	2
La (NO ₃) ₃	6	2
La ₂ (SO ₄) ₃	15	2½

(Oni rimarku ke la nombroj en la tria kolumno estas ankaŭ valoroj de la meza absolut-valento (z_c) de la jonoj en ĉiu salo.) Do, nun por ĝenerala aplikado ni reskribas la esprimon por l ,

$$l^2 = A^2 / I \quad (48)$$

$$A^2 = \frac{1000}{8\pi} \cdot \frac{RTD}{F^2} \quad (49)$$

$$= 39,74 \cdot \frac{RTD}{F^2} \quad (50)$$

La restanta kalkulo modifiĝas nur per enkonduko de la valento, β_K , de la vidpunktjono. En stadio 3., ni uzas la ŝarĝon de tiu jono, $\beta_K \mathcal{E}$, por determini la integri-konstanton B. (Estas ĉi tie, kun la atomskala elektron-ŝarĝo ($-\mathcal{E}$) ke unue eniras implicite la Avogadro-nombro N_0).

Ni nun kontraŭ-egaligas la tutan ŝarĝ-atmosferon \hat{s} , ĉirkaŭ la vidpunktjono al ĉi ties ŝarĝo $\beta_K \mathcal{E}$, do, la faktoro β_K ligiĝas al \mathcal{E} en la ĝeneralaj formoj anstataŭ-ontaj ekvaciojn 33, 34, 36

$$\beta_K \mathcal{E} = -\hat{s} = BD (1 + x_c) \cdot e^{-x_c} \quad (51)$$

$$B = \frac{\beta_K \mathcal{E}}{D} \cdot \frac{e^{x_c}}{1 + x_c} \quad (52)$$

$$\psi_r = \beta_K \frac{\mathcal{E} S}{\ell D} \cdot \frac{1}{x} e^{-x} \quad (53)$$

$$P_r = -\beta_K \frac{\mathcal{E} S}{4\pi \ell^2} \cdot \frac{1}{x} e^{-x} \quad (54)$$

$$(d\hat{s})_r = -\beta_K \mathcal{E} S x e^{-x} dx \quad (55)$$

La faktoro ankoraŭ eniras la anstataŭonton de ekv.37, kiu koncernas la pozician energion inter la vidpunktjono kaj unita ŝarĝo je distanco r , nome $-\beta_K \mathcal{E} / \ell x D$. Tiel ĝi eniras dufoje, do, kiel kvadrato, en la sekvontajn ĝeneralajn formojn

$$dE_K^1 = -\beta_K^2 \frac{\mathcal{E}^2 S}{\ell D} e^{-x} dx \quad (56)$$

$$E_K^1 = -\beta_K^2 \frac{\mathcal{E}^2 S}{\ell D} e^{-x_c} \quad (57)$$

$$= -\beta_K^2 \frac{\mathcal{E}^2}{(\ell + \sigma) D} \quad (58)$$

$$E_K^m = -\frac{N_0}{2} \frac{\beta_K^2 \mathcal{E}^2}{(\ell + \sigma) D} \quad (59)$$

$$= -\frac{1}{2N_0} \frac{\beta_K^2 F^2}{\ell D} \cdot \frac{i}{1 + x_c}$$

ekvacio (42) restas sen ŝanĝo.

Avizo: Ek de ĉi punkto, fininte la Milner-Debye Kalkulon, ni uzos ζ , kun taŭga sufikso, por signifi la nombran valoron, $|\zeta|$, de iu valento.

La efiko de plura valento estas evidente granda. Ekzemple, kompare kun NaCl solvaĵo sammolara, la atmosferetendo en CdSO_4 solvaĵo estas duone malpligranda sed la pozicia energio - laŭ limesformulo - estas okoble pli granda. Alternativ-esprimate, CdSO_4 en nur 0,00157 molara koncentriteco havus, laŭ la kalkulo, kvazaŭ saman aktivkoefficienton (limesan) kiel NaCl decimolara. (Vidu sube, ekv.70 kaj tabelo 3, kol. 6).

La jonatmosfero

La elektropotenciala kampo ĉirkaŭ unu jono (k) sola en la solvilo estus (leĝo de Coulomb)

$$(sola) \psi_r = \frac{\zeta k \epsilon}{r D} = \frac{\zeta k \epsilon}{l D} \cdot \frac{1}{x} \quad (60)$$

En elektrolit-solvaĵo, tia jono kreas lokan kontraŭsignan atmosferon kiu aldonas sian kontraŭsignan potencialkampon

Tiun ni kalkulas,

$$(atmos) \psi_r = -(1 - s e^{-x}) \psi_r (sola)$$

ĉar la sumo ψ_r , laŭ ekv.(53) estas

$$\begin{aligned} &= \frac{\zeta k \epsilon}{l D} \cdot \frac{s}{x} e^{-x} \\ &= s e^{-x} \psi_r (sola) \end{aligned} \quad (61)$$

El tiu, ĉar kutime $(s - 1)$ estas tre malgranda (vidu tabelon

1) ni povas diri ke la ĉeesto de "atmosfera" reduktas la kampon de la krea jono en la proporcio e^{-x} , kaj ke la formo (distribuo) de la atmosfero, ĉu kiel potencialkampo, ĉu kiel ŝarĝdenso, (ambaŭ proporciaj al e^{-x}/x) estas funkcio nur de la relativa distanco kompare kun ℓ . Pri formo, do, tiu atmosfero ne dependas de la koncentriteco. La etendo de la atmosfero, tamen, ja dependas de la koncentriteco, per la longo ℓ , kiu estas kvazaŭ skalmezuro. La atmosfero de ĉiu individua jono samforme dilatiĝas aŭ kuntirigas proporcie kun ℓ , kaj ℓ estas samvalora por ĉiuj jonspecoj en la solvaĵo, dependanta nur de I. Sed la intenso aŭ denso de la atmosfero dependas ankaŭ de la valento de la krea jono. Je elektita relativa distanco de la centro la potencialo proporcias al z_k/ℓ , kaj la ŝarĝdenso al z_k/ℓ^3 .

La atmosferetendo

Diferencio de ekv.55, montras ke ℓ estas distanco kie troviĝas maksimuma ŝarĝo - kie estas maksimuma la probable trovi kontraŭsignan jonon. Ni memoru, ankaŭ (ekv.58) ke la pozicia energio de la forto inter iu jono kaj ĝia tuta atmosfero estas precize tiom, kiom ĝi estus se la tuta atmosfera ŝarĝo koncentriĝus en la ŝelo ($\ell + \sigma$), do, je intersurfaca distanco ℓ . Pro tiuj konsideroj oni akceptas la nomon "atmosferetendo" por ℓ , kvankam, eble pli logike ĝi rigardiĝas kiel skalmezuro.

La formo de $\ln \gamma_k$

La atmosfera "kuntiriĝo", $1/\ell$, proporcias al $I^{1/2}$, kaj, pro tio, ankaŭ $\ln \gamma$ - kun rilata proporci-parametro. Ni neniam forgesu ke tiu limesformo estas la mirinda kaj admirinda malkovro de Milner, farita dekunu jarojn antaŭ la simpligita kalkulo de Debye, do, bezonante mallongigon ni re-

skribu ekv.(59), por la jono (k):-

$$-\ln \gamma_k = \frac{3k^2 M I^{1/2}}{1 + \frac{\sigma}{A} I^{1/2}} \quad (62)$$

kie \underline{M} rilatas kun \underline{A} per absoluta konstanto,

$$MA^3 = \frac{1000}{16 \pi N_c} = 3,30 \cdot 10^{-23} \text{ gm} \quad (63)$$

En akvo ĉe 25 C,

$$A = 3,04 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} (3,04 \text{ \AA})$$

$$M = 1,172 \quad (64)$$

$$0,4343 M = 0,509$$

La fina nombro, kompreneble, estas por uzo en praktika kalkulado de laŭ-teoriaj valoroj de γ , per Briggs-aj logaritmoj.

Noto: En teoriaj konsideroj oni kutimas uzi la Napier-an logaritmon (\ln), kaj mi aparte preferas tion ĉi-teme, ĉar, kiam ne tro granda, $-\ln \gamma \doteq 1 - \gamma$, kaj en tiu proksimuma formo oni facile bildigas la kvantan signifon de valoroj de $\ln \gamma$. La termodinamike efektiva koncentriteco (aktivo) estas $\zeta \gamma$, laŭ difino de γ , do $(1 - \gamma)$ estas "la frakcia perdo de efektiva koncentriteco", rekta mezuro de la efiko kiun ni studas. Pro tio mi opinias ankaŭ, ke pli pensklarige oni listigus valorojn de $(1 - \gamma)$ anstataŭ de γ .

Tiu kutima citado de valoroj de γ , anstataŭ de $(1 - \gamma)$, povas esti trompa kiam la intenco estas kompari mezuritajn valorojn kun kalkulitajn. Ekzemple, mi trovis en peza kaj tre konata altgrada lernolibro pri fiziko-kemio la kolumnojn 1 - 3 de sekvanta tabelo, kaj mi aldonis en kolumnoj 4 - 7 taŭgan analizon, kiu malpravigas la optimismajn

rimarkojn kiuj sekvas en tiu libro.

C	$\gamma(\text{mez})$	$\gamma(\text{kalk})$	$(1-\gamma)(\text{mez})$	$(1-\gamma) \text{ kalk}$	Dif	% eraro
0,001	0,98	0,963	0,02	0,037	0,07	85
0,01	0,915	0,888	0,085	0,112	0,027	32
0,1	0,770	0,672	0,230	0,328	0,098	43

La (meza) aktivkoefficiento de elektrolito

Ĉi-loke ni devas rimarki ke, kvankam, realsence, la jono estas sendependa molekulo, la fizika neeblo apartigi ĝin makroskale rezultigas neblon mezuri ĝian apartan termodinamikan aktivon. Minimume ni mezuras la aktivon de tuta salo aŭ alia apartigebla elektrolito, kaj, el tio, ian mezan aktivkoefficienton. Ekzemple en galvana ĉelo la paso de unu faradeo ligiĝas kun la apartigo (aŭ, inverse, la enmeto) de unu gm.-ekvivalento de elektrolito, do $1/3$ gm.jono de ĉiu jono; entute $1/3_m + 1/3_a$ gm.jonoj. Tial la mezurita meza aktivkoefficiento, γ_s , rilatas kun tiuj supozeblaj de la apartaj jonoj laŭ la formulo,

$$\left(\frac{1}{3_m} + \frac{1}{3_a}\right) \ln \gamma_s = \frac{1}{3_m} \ln \gamma_m + \frac{1}{3_a} \ln \gamma_a \quad (65)$$

do,
$$(3_m + 3_a) \ln \gamma_s = 3_a \ln \gamma_m + 3_m \ln \gamma_a$$

Sed ne necesas uzi tiun ekvacion, ĉar (kun ia meza valoro por σ) $\ln \gamma$, por ĉiu jono, laŭ ekv. 62, proporcias al la kvadrato de la jona valento. Rezultas, el simpla aritmetika identaĵo:

$$(3_m + 3_a) 3_m 3_a = 3_a 3_m^2 + 3_m 3_a^2$$

ke

$$\ln \gamma_s = 3_m 3_a M \frac{I^{1/2}}{A} \left(1 + \frac{\sigma}{A} I^{1/2}\right) \quad (66)$$

Tio estas oportuna simpligo. Kompare kun ekv. 62 estas kvazaŭ la elektrolito estus sola jonspeco kun valento z_s , la geometria mezo de z_m kaj z_a .

$$\begin{aligned} z_s^2 &= z_m z_a \\ (\ln \gamma_s)^2 &= (\ln \gamma_m)(\ln \gamma_a) \end{aligned} \quad (67)$$

Rimarkinda! Ĉu?

6. PROVO KONTRAŬ LA FAKTOJ

1. Unua, ĉar ĝi ofte forgesigâs, mi loku la klasike ne-atenditan rilaton, jam menciitan, inter la osmoztipaj mezuroj kaj tiuj el galvanaj ĉeloj. Tiu empirie malkovrita rilato estas tute mortiga al la klasika teorio (pri la fortaj elektrolitoj) kaj rekte favora al la moderna, en ĝia limesformo.

Ni kontentu konsideri nur la 1-1-valentajn salojn, por simpla, memorante ke la supozitaj valoroj de "1- α " el la galvanaj ĉeloj estis tre proksimume 50% pli grandaj ol tiuj el osmoz-tipaj mezuroj. La signifa kvanto determinita el la galvanaj ĉeloj estas la aktiv-koefficiento γ ; tiu el osmoztipaj mezuroj estas j (ambaŭ celantas la valoron, unu, kiel C nuligâs)

$$j = 1 - \frac{P}{2 RTC} = \frac{1}{2}(1 - g)$$

kie P estas la osmoza premo (en diluita solvaĵo) kaj C la molar koncentriteco de la salo. La konata termodinamika rilato de Gibbs (kaj Duhem) demandas,

$$\begin{aligned} d(Cj) &= -C d \ln \gamma \\ &= \frac{1}{2} MC^{\frac{1}{2}} dc \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{3} d (MC^{3/2})$$

$$\text{do,} \quad (c_j) = \frac{1}{3} MC^{3/2} \quad (68)$$

(ĉar ambaŭ nuliĝas kun \underline{C}). Ni vidas ke

$$3j \doteq 1 - \gamma \quad (69)$$

kaj la mezuroj de \underline{j} kaj $\underline{\gamma}$ konsentas kun (69) tre bone en diluitaj solvaĵoj. Tio pruvas nur ke $\ln \gamma$ proporticias al $C^{1/2}$; la valoro de \underline{M} ne eniras. Sed laŭ klasika interpreto ($1 - \gamma$) estus ($1 - \alpha$), kaj samtempe $2j$ estus ($1 - \alpha$), kio kontraŭus la faktan (69).

2. La supra rilato konfirmas la limesformon en $C^{1/2}$, sed ne tuŝas la valoron de M . En akvaj solvaĵoj, precipe je $25^\circ C$, eksperimentaj valoroj de $\underline{\gamma}$ kaj \underline{j} ekzistas amase, kaj por multaj diversaj saloj. Oni povas diri - sen troa entuziasmo tamen - ke ili konfirmas proksimume la kalkulitan valoron de M . Sufiĉe preciza mezurado en sufiĉe malgranda koncentriteco por kontroli ĝin precize estas ege malfacila, ĉar aliaj efikoj, aperante en dua kaj pluaj termoj kovras kaj dubigas la limestermon en $C^{1/2}$, eĉ je malgranda koncentriteco. Sed pri la ĝenerala vero de tre frapantaj aspektoj de la teorio ni havas alian subtenon.

3. Mezuroj pri plurvalantaj kaj miksvalentaj saloj ankaŭ indikas limesformon proporcion al $I^{1/2}$, kun proporci parametroj frapante pli grandaj ol M , tute laŭ la demando de la kalkulo (ekv.66). Tiun laŭteorian pligrandon oni plej klare taksas, adoptinte kiel bazan kaj komunan esprimon de koncentriteco, la ekvivalentan; \underline{N}_i por la jono (i) kaj \underline{N} por la tuta solvaĵo (vidu ekv. 47)

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{2} \sum N_i \quad \cdot \\ I &= \frac{1}{2} \sum N_i z_i \quad \cdot \\ &= \sum z_i N \quad \cdot \end{aligned} \quad (70)$$

kie z_0 estas la meza valento, laŭ konsisto en ekvivalentoj. Sekvas ke

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\bar{l}} &= \frac{1}{A} z_0^{1/2} N^{1/2} \\ - \ln \gamma_s &= z_m z_a z_0^{1/2} MN^{1/2} / \left(1 + \frac{\sigma z_0^{1/2}}{A} N^{1/2} \right) \end{aligned} \right\} (71)$$

En tabelo 3 listiĝas valoroj de z_0 kaj $z_0^{1/2}$, por $z_m z_a$ -salo, sola en solvaĵo, kaj ankaŭ valoroj de la faktoro $z_m z_a z_0^{1/2}$ kaj ĝia kvadrato.

Tabelo 3

Valentaj faktoroj

z_m	z_a	z_0	$\sqrt{z_0}$	$z_m z_a z_0^{1/2}$	$z_m^2 z_a^2 z_0$
1	1	1	1	1	1
2	1	1½	1,225	2,450	6
2	2	2	1,414	5,656	32
3	1	2	1,414	4,242	18
3	2	2½	1,581	9,486	90
3	3	3	1,732	15,59	243
4	1	2½	1,581	6,324	40

Ni vidas, el la kvara kolumno, kiom, por elektita N, la jonatmosfero kuntiriĝas pro pligrandaj valentoj; el la kvina kolumno, kiom $-\ln \gamma_s$ ($\doteq 1 - \gamma_s$) grandiĝas. La nombroj en la fina kolumno montras kiom la diluiteco devas grandiĝi por havi la saman (malgrandan) valoron de $\ln \gamma_s$. Evidentas ke klara pruvo de la limesformo en C% estas pli malfacila, kaze de plurvalentaj saloj, ol ĉe la 1-1-valentaj, ĉar ĝi demandas la atingon de tiel malgrandaj koncentritecoj, sed tre konvinkaj estas la diversegaj grandoj de la mezuritaj valoroj de $\ln \gamma_s$, kiuj klare grupiĝas, sin

similante nenegeble ene de ĉiu valent-tipa klaso. Sende-
pende de konfirmo de la preciza valoro de M oni kvazaŭ ne
povas dubi la ĝeneralan veron de la teorio kaj de la kalkulo.

4. En 1921, antaŭ la apero de la simpligita Debye Kalkulo
(kaj ŝajne sen scio pri tiu de Milner) G N Lewis,⁽¹⁾ kaj aliaj,
raportis fenomenon el kiu empirie inventiĝis la kvadratval-
enta koncentriteco ("ionic strength"), nome, ke la aktivko-
eficiento de iu aparta salo en miksa solvaĵo, dependas, ja
unue de ĝia valent-tipo aŭ klaso (vidu supre) sed, aldone,
nur de la kvadratvalenta koncentriteco de la tuta miksaĵo.
Ekzemple, tre-ege malgranda kvanto de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, kies meza
jonvalento estas 2, miksitita en solvaĵo de KCl , en ekvivalent-
koncentriteco 0,1, havas saman aktivkoeficienton kiel havas
 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ sola en ekvivalent-koncentriteco 0,05 (0,0167 mol-
ara). Tre proksimume la aparta aktivkoeficiento havas la
valoron karakterizan de iu ajn salo de la sama valent-tipo,
sola en solvaĵo de la dirita kvadratvalenta koncentriteco.
Kaj tio vera, egale se la miksa solvaĵo entenas salojn de
diversaj valent-tipoj.

Tio estas konvinka atesto pri la ĝenerala teorio de
kulomba interjona forto, kaj pri la ĝenerala formo de la
kalkulo mem. Oni plej rekte kontrolis ĝin el mezuroj de la
EMF de galvanaj ĉeloj entenantaj miksaĵn elektrolitojn, ĉar
tiel oni rekte mezuras la aktivon de unu aparta salo. Aparte
interesa, tamen, estas la observoj el kiuj unue fariĝis la
empiria malkovro, nome mezuroj de la pligrandiĝo de solveblo
de malmulte solvebla salo, pro ĉeesto de alia salo sen kom-
una jono. Ĉeeste de la solida formo, la termodinamika po-
tencialo de salo nepre konstantas (je fiksita temperaturo)
kaj ĝia solveblo povas ŝanĝi nur pro ŝanĝiĝo de ĝia aktiv-
koeficiento, al kiu ĝi devas inversproportio. Oni trovis,
ekzemple, ke la solveblo de TlCl en solvaĵo entenanta aliajn,

(1) Lewis. J Amer. Chem.Soc., vol.43, p.1112 (1921)

kaj diversvalentajn jonojn, ekskluzive de Tl^+ kaj Cl^- , estas pli granda ol en akvo pura, kaj proksimume inversproporcias al la aktivkoefficiento karakteriza (vidu supre) de iu unu-valenta salo sola en koncentriteco egala al la I de la miksaĵo. Kiam $CaSO_4$ anstataŭas $TlCl$, la sukcesa komparo estas kun iu ajn du-duvalenta salo en purakva solvaĵo, kie $N = I/2$. Kaze de $Ba(IO_3)_2$, la modelo estas iu ajn unu-duvalenta salo je ekvivalent-koncentriteco $2I/3$.

Evidente la aktivkoefficiento de la apenaŭsolvebla salo dependas unue de ĝia valento-tipo, kaj alie, sole de la kvadratvalenta koncentriteco de la tuta miksa solvaĵo. Tio tute konsentas kun la demandoj de la teorio, kaj la formo de la Milner-Debye kalkulo. Ĝi estas nekomprenebla laŭ klasika teorio.

5. Efiko de dielektrikeco.

Ni nun oportune reskribu ekv. 49,

$$A^2 = a^2 \cdot TD \tag{72}$$

kie a estas konstanto dependa sole de la unitoj,

$$\left. \begin{aligned} a^2 &= \frac{1000R}{8\pi F^2} \\ a &= 1,99 \cdot 10^{-10} \end{aligned} \right\} \tag{73}$$

kaj same, el ekv. (59,63),

$$M = m (TD)^{3/2} \tag{74}$$

kie m same rilatas kun a, kiel M kun A,

$$\left. \begin{aligned} ma^3 &= MA^3 = 3,30 \cdot 10^{-23} \text{ gm.} \\ m &= 4,20 \cdot 10^6 \end{aligned} \right\} \tag{75}$$

Ekv. 74 montras, eble iom surprize, ke, aparte de la valentoj kaj la koncentriteco, kiujn ni jam diskutis, la kulomba efiko sur $\ln \gamma$ dependas sole de la produoto TD; la

rolo de D (traĵto de la solvilo) estas firme ligita kun la temperaturo. En tabelo 4 listiĝas la dielektrikecoj de kelkaj tipaj solviloj (ĵonigaj kaj ne) - ĉefe je 25°C - kun ĝiaj efikoj sur la temaj parametroj. Mi inkludis vakuon kiel "solvilon" por komparo, kaj en la finaj linioj mi enmetis la samajn traĵtojn kalkulitajn por akvo je 100°C kaj je 300°C.

Tabelo 4

Dielektrikeco (ĉefe je 25 C)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Solvilo	D	TD	$10^{16} A^2$	$10^8 A$	M	0,1/M	10 M	T
Akvo(25 C)	78,5	23410	9,27	3,04	1,172	0,072	1,92	216
Metanolo	31,6	9420	3,73	1,93	4,6	0,005	3,06	186
Acetono	30,3	9035	3,58	1,89	4,9	0,004	1,92	216
Fenilmetil- ketono	17,7	5270	2,09	1,44	11,0	8.10	1,13	244
Etanolo	14,3	4260	1,69	1,30	15,1	4.10	4,0	166
Trimetil- metanolo	9,27	2780	1,10	1,05	28,9	1,2.10	8,2	114
Klorobezeno	6,56	1955	0,77	0,88	48,3	4.10	-0,69	346
Heksano	1,89	563	0,22	0,47	315	10	-3,95	1400
Vakuo	1,00	298	0,12	0,34	818	1,5.10	-4,03	(inf.)
Akvo(100 C)	57	21300	8,44	2,92	1,36	0,054	2,93	216
Akvo(300 C)	22	12600	5,0	2,25	2,96	0,011	4,34	216

Pri kelkaj el tiuj solviloj fariĝis sufiĉe da eksperimentaj mezuroj, ĉefe je 25 C, por konfirmi proksimume la kalkulitajn valorojn de M en Kol.6, kvankam tia mezuro en ne-akvaj solvaĵoj estas pli malfacila, kaj malpli preciza, ol en ak-

vaj. Aparte interesa estas serio de tiaj mezuroj en miks-solviloj, el dioksano kaj akvo, de diversaj dielektrikecoj.

Tabelo 4 lumigas plurajn aspektojn de la teorio pri interjona kulomboforto, kaj la Milner-Debye kalkulo. Tuj ni rimarkas ke, kvankam la nejonigaj solviloj ja distingiĝas de la jonigaj per pli malgranda dielektrikeco la distingo estas tro neakra, tro negranda, por ke ni akceptu tiun kiel la ĉefan decidan faktoron pri jonigkapablo. Kvazaŭ certe kemia trajto, la kapablo kombini kun jonoj en solvatoj estas decida, sed tiu kapablo verŝajne ligiĝas kun la kaŭzo de pli granda dielektrikeco. Oni rimarkas el kol.5, kiel surprize malrapide la skalmezuro je iu elektita koncentriteco malgrandiĝas kun D; eĉ en heksano por 1-1-salo (se ĝi povus solviĝi) tiu skalmezuro estus 15 angstromoj en 0,001 molara solvaĵo - do ia kvin jondiametroj. Kol.6 montras ke la efiko de D sur $\ln \gamma$ ($\neq 1 - \gamma$) estas pli frapa, sed kol.7 ebligas pli ĝustan takson, donante la komparendajn koncentritecojn por havi (laŭ la limesformulo, ne precize) unu saman valoron de $\ln \gamma$, nome 0,10.

Oni ja faris multajn mezurojn, en akvaj kaj ne-akvaj solvaĵoj, je koncentritecoj pli grandaj ol tiuj listigitaj en kol.7, sed, rilate al kalkulitaj valoroj de $\ln \gamma$, ili povas havi nur duban signifon. Cetere oni rimarkas kiel pli kaj pli malfacila iĝas mezurado por provi la Milner-Debye teorio precize, en solviloj de malpligranda dielektrikeco.

Kompreneble, por vere ne-joniga solvilo, kia heksano, la parametroj mankas realon, ĉar tia likvaĵo ne solvas verajn salojn, verŝajne pro manko de solvatformado por kontraŭi la strukturajn fortojn de la salkristalo. Mi enmetis tiujn kalkulitajn valorojn nur ĉar, en komparo kun la aliaj ili ŝajnas al mi interesaj, kaj, mi konfesu, unuavide surprizaj.

6. Efiko de la temperature

Pri la kalkulita efiko de temperatur-ŝanĝo, krom la

fakto ke ĝi ja estas tre malgranda, konvinka kvanta kontrolo ĝis nun mankas, tre kompreneble pro tiu malgrando, kaj pro teknika malfacilo ĉe tre altaj kaj malaltaj temperaturoj.

Enkondukante konatan formulon de Abegg, sufiĉe vaste validan,

$$\ln D = \ln D_0 - T/T_0$$

kie T_0 estas karakteriza por ĉiu likvaĵo, ni ricevas, el (63) k. (65),

$$\begin{aligned} \frac{d \ln A}{dT} &= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) \\ \frac{d \ln M}{dT} &= \frac{3}{2} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned} \quad (76)$$

En kol.8 de Tabelo 4, listiĝas valoroj de $d \ln M / dT$, ĉiuj ja malgrandaj. Ankaŭ, komparante la unuan linion en la tabelo kun la du finaj, ni vidas ke, en akvo, la valoro de la signifa parametro M, ĉe 100°C, estas nur 16% pligranda ol ĉe 25°C, kaj ĉe ĉe 300°C, (sub grandega premo) ĝi nur 2½-obliĝus. Ja veras, ke ĉe pli alta temperaturo ĉiu jona solvilo iĝas malplibona jonigilo, sed ĉe ĉe 300°C, akvo restus pli bona, ĉi-rilate, ol metanolo kaj acetono ĉe 25°C, kaj multe pli bona ol ĉiuj la aliaj likvaĵoj listigitaj.

7. ETENDO AL ELEKTRO-KONDUKTANCO

Fine ni menciuj, inter la eksperimentaj provoj kaj subtenoj de la Milner-Debye teorio, la tre precizajn mezurojn de Λ , kiujn (kaze de la fortaj elektrolitoj) efektive resumas la limes-esprimo en $C^{1/2}$ (ekv.11), empirie malkovrita de Kohlrausch. Tiu subteno estas des pli valora ĉar tie la aplikokampo de la teorio plivastiĝas. Ne plu temas nur pri termodinamika ekvilibrio, sed nun pri dinamika, en la movo de elektropelataj jonoj kontraŭ viskoza rezisto de solvilo. Tiu rezisto, dum rapidkonstanta moviĝo, nepre devas egali la pelforton, kiu, en kampo de unu e.s.u./cm. egalas la jonŝarĝon zF/N_0 . Ĉi-difine la rapido estas la "absoluta" moviĝemo u_0 , kaj laŭ la formulo de Stokes

$$z_m F / N_0 = 6\pi\eta r_m u_0 \quad (77)$$

kie η estas la solvil-viskozo, kaj r_m la supozita radiuso de la jono. (En akvo je 18°C , ekzemple, $r_m u_0 / z_m = 0,243 \cdot 10^{-8}$) Ĉar U , estas difinita per pelkampo de $(1/300)$ e.s.u. (1 volt/cm.)

$$U = Fu/300$$

kaj el ekv.(77)

$$U_m = \frac{F^2}{1800 \pi N_0 \eta} \cdot \frac{z_m}{r_m} \quad ; \quad U_a = \frac{F^2}{1800 \pi N_0 \eta} \cdot \frac{z_a}{r_a} \quad (78)$$

$$\Lambda_0 = \frac{F^2}{1800 \pi N_0 \eta} \left(\frac{z_m}{r_m} + \frac{z_a}{r_a} \right) \quad (79)$$

Ni rimarkas ke se ni rajtus supozi ke la efektivaj Stokes - radiusoj restas samaj en diversaj solviloj, ekv.(79) signifus ke $\Lambda_0 \eta$ restas konstanto por ĉiu aparta elektrolito en diversaj solviloj. Tio estas la regulo anoncita de P. Walden, sed ĝin precize obeas nur grandaj kaj simetriaj jonoj, kaj tiu fakto povas heziti nin pri la preciza signifo de la Stokes-radiusoj. Tamen ili ŝajne validas almenaŭ krudproksimume, ĉar ili ne tute diferencas de valoroj kalkulitaj per aliaj metodoj. Nur kiel precizajn valorojn aplikendajn pri aliaj fenomenoj oni hezitas fidi ilin.

Tablo 5 (sube)

La Debye-Onsager Kalkulo

Sed nun interesas nin, ne la absoluta valoro de Λ , sed ĝia ŝanĝigado kun ŝanĝigo de koncentriteco. Dum la klasika epoko, oni supozis ke la moviĝemoj estus sendependa de la koncentriteco, sed nun, forĵetinte la supozon ke la jonoj de la fortaj elektrolitoj percepteble kombiniĝas oni atribuas la ŝanĝigon de Λ al ŝanĝigo de la jonrapidoj, do, al ŝanĝigo de la efektiva pelforto. Tio evidente povas okazi pro la kontraŭsigna atmosfero kiu ĉirkaŭas ĉiun jonon, kaj tial, ne estas surprize ke la sama proporciado al $C^{1/2}$ kiu karakterizas la efikon de tiu atmosfero en termodinamika ekvilibrio, eniras ĉi dinamikan aferon. Ni antaŭvidas klarigon de la surpriza limes-formulo de Kohlrausch.

La esencajn ideojn de la necesa kalkulo elpensis Debye,⁽¹⁾ sed kompletigis ĝin Onsager.⁽²⁾ Mi ne proponas detali ĝin - nur indiki la ideojn, klarigi kiel eniras la skalmezuro \bar{t} kaj doni la rezulton.

(1) Physikal. Z., vol.24, p.305 (1923)

(2) Physikal. Z., vol.27, p.388 (1926)

Eniras du apartaj fenomenoj, du apartaj kalkuloj efektive, kies rezultoj estas kvante kompareblaj, kaj ambaŭ necesaj. El unu, la tielnomita elektroforeta efiko, kiu koncernas la kontraŭ-direktan moviĝon de la solvaĵo pro la kontraŭsigna ŝargatmosfero, rezultas per la kalkulo, kvazaŭ la ŝargō portata de la krea jono reduktiĝus per frakcio r/l kaj, pro tio, la valoro de la moviĝemo reduktiĝas samfrakcie. Akceptante la proksimuman validon de la Stokes formulo por jono moviĝanta ne tro rapide, kaj kvazaŭ sfero, ni havas por la malgrandiĝo de U_m (ekv.78) pro elektroforeto,

$$- (\Delta U_m)_{ef} = \frac{\gamma_m}{l} U_m = \zeta_m \frac{F^2}{1800 \pi \eta l N_c} \quad (80)$$

(la radiuso malaperas) kaj esence same por la anjono de valento ζ_a , do, sumigante,

$$- (\Delta \Lambda_c)_{ef} = \frac{\zeta_o F^2}{900 \pi \eta l N_c} \quad (81)$$

kie $2 \zeta_o = \zeta_m + \zeta_a$ (ekv.71)

Sed el ekv.(49) kaj (63)

$$MA \left(= MA^3 / A^2 \right) = F^2 / 2RTD N_c \quad (82)$$

$$\begin{aligned} - (\Delta \Lambda_c)_{ef} &= \frac{2RTD MA \zeta_o}{1800 \pi \eta l} \\ &= \frac{RTD M}{450 \pi \eta} \zeta_o^{3/2} C^{1/2} \end{aligned} \quad (83)$$

kie C estas la ekvivalent-koncentriteco.

La dua efiko, nomita "malstreĉefiko" dependas de la fakto ke, dum la krea jono moviĝas, konduktante la kurenton, ĝi nepre iomete forlasas la centron de sia atmosfero - kiu, siaparte moviĝas, malpli rapide, en la kontraŭa direkto pro sia kontraŭ-signa ŝargō. La atmosfero ne povas resti simetria, sed la krea jono kvazaŭ strebas (kvankam vane) rekrei ĝin simetria, helpate de la "detrua" efiko de la Brown-a moviĝado. La grandeco de la nesimetrio restanta dependas, laŭ la

ĝenerala koncepto de Clark Maxwell, de iu "malstreĉiĝa tempo", kiu estas la (ege mallonga) tempo bezonata por malpligrandiĝo de la "streĉo" ĝis frakcio $1/e$. Ĉikaze, la kalkulo montras, ke tiu tempo proporticias inverse al l , kaj tiel la retro-tirado de la krea jono proporticias al $C^{1/2}$. Mi ne sekvu, ĉi tie, la iom malfacilajn detalojn de la kalkulo de Debye, sed donu la rezulton.

$$- \left(\frac{\Delta \Lambda_c}{\Lambda_0} \right)_{ms} = \frac{F^2}{6 N_c R T D l} \quad (\text{laŭ Debye}) \quad (84)$$

Uzante niajn oportunajn simbolojn M, kaj A (vidu ekv.49,63) ni reskribas (84)

$$- \left(\frac{\Delta \Lambda_c}{\Lambda_0} \right)_{ms} = \frac{MA}{3l} = \frac{1}{3} M z_c^{1/2} C^{1/2} \quad (85)$$

La korekt-kalkulo de Onsager estas eĉ pli komplika, sed grava. El ĝi rezultas eniro de multiplika faktoro, $\omega z_m z_a$

$$- \left(\frac{\Delta \Lambda_c}{\Lambda_0} \right)_{ms} = \frac{1}{3} \omega z_m z_a z_c^{1/2} M C^{1/2} \quad (86)$$

(kiu frape memorigas nin pri la limesformuloj por $-\ln \gamma_s$ kaj j_s . Kiam $z_m = z_a$ (simetria elektrolito) $\omega = 0,586$, sed kiam la valentoj ne identas, eniras, ne nur ilia kvoci-ento sed ankaŭ tiu de la du limesaj moviĝemoj.

Se $U_a = \tau U_m$, kaj $z_a = s z_m$, kaj

$$q = \frac{s+1}{\tau+1} \left(\frac{\tau}{s} + 1 \right) \quad (87)$$

tiam

$$\omega = \frac{2}{q + \sqrt{q}} \quad (88)$$

Fine, sumigante la du efikojn ni havas

$$\Lambda_0 - \Lambda_c = \left(\frac{1}{3} \Lambda_0 \omega z_m z_a + \frac{RTD}{450 \pi \eta} z_c \right) z_0^{1/2} M C^{1/2} \quad (89)$$

En akvo, je 25°C, ekzemple,

$$\Lambda_0 - \Lambda_c = (0,391 \omega \Lambda_0 z_m z_a z_0^{1/2} + 60,2 z_c^{3/2}) C^{1/2} \quad (90)$$

kaj kiam $z_m = z_a = z$

$$\Lambda_0 - \Lambda_c = (0,229 \Lambda_0 z + 60,2) z^{3/2} C^{1/2} \quad (91)$$

Pri la relativaj gravoj, la kvociento de la grandoj de la du efikoj, elektroforeta kaj "malstreĉiĝa", estas

$$\frac{R}{150 \pi} \cdot \frac{\omega z_0}{z_m z_a} \cdot \frac{TD}{\eta \Lambda_c} \quad (92)$$

kiu, por simetriaĵ elektrolitoj, inversproporticias al $\frac{z \Lambda_c}{z_0}$. En akvo, je 25°C, tiu kvociento estas $263/(z \Lambda_c)$. Ni rimarkas ke pli alta temperature favoras la relativan gravon de la elektroforetefiko, dum pli grandaj valentoj, pli bona konduktanco, kaj malpli granda dielektrikeco (ne-akva solvilo) ĉiuj pligravigas la malstreĉiĝo-efikon.

Estas riĉa trezoro de tre precizaj konduktancmezuroj en akvo, ĉefe je 18°C (Kohlrausch) kaj 25°C, kaj ankaŭ kelkaj en diversaj neakvaj solviloj. Tuj, kaj pli precize, konfirmiĝas la larĝedisa klasifikado laŭ valenta tipo. La teoria granda de la koeficiento de $C^{1/2}$ estas proksimume konfirmita, en akvaj kaj neakvaj solvaĵoj. Oni povas malkontenti pri la neprecizo de la konfirmo, kaj pri la fakto ke la limesformoj de la kalkulo, parte kovritaj per termoj en pli altaj potencoj de C , malkovriĝas efektive, nur en tre

Ekzemple, Walden, Z.physikal. Chem., vol.114, p.297 (1925), vol.140, p.103 (1929).

diluitaj solvaĵoj, kiuj en la praktiko, ne estas tre interesaj. Sed oni ne devas forgesi

(1) ke tiuj limesaj formoj ne dependas de iu arbitra parametro; pro tio, eĉ proksimuma konfirmo estas rimarkinda, kaj tre konvinka pri la esenca realo kaj pravo de la teorio

(2) ke pro la necesaj proksimumadoj de la kalkuloj oni ne devas atendi ke ĉi tiuj pravu krom en malgrandaj koncentritecoj

(3) ke pluraj aliaj faktoroj eniras je pli grandaj koncentritecoj, faktoroj ne ĉiuj kalkuleblaj, kaj ankaŭ dependaj de arbitraj parametroj.

Bonŝance ĉi tiuj faktoroj tute ne eniras en la teoria valoro de la parametro de la limesformo por $\ln \gamma$ (kaj j), sed tio signifas ke se finfine la limesformo ne precize konsentos kun sufiĉe precizaj (ankaŭ malfacilaj) mezuroj de γ , ni nepre devos agnoski ke estas ia eraro en la teoria kalkulo. Pri la limesformulo por Λ tiu konkludo ne estas tiel neevitebla, ĉar ĝi entenas efektive, kaŝitan parametron kiu, kvankam ne arbitra, estas ĝis nun ne determinita.

8. LIMOJ DE APLIKEBLO

1. La baza proksimumado

La kalkulo de Debye pri la jona ŝargatmosfero bedaŭrinde devis, por simpligo, komenciĝi kun drasta proksimumado (tro facile kaj tro ofte forgesita) kiu egale draste limigas la laŭteorian aplikadon de la rezulto. Kaze de simetria elektrolito ($z_m = z_a$) tiu proksimumado esprimiĝas

$$\text{sink } zy \doteq zy \quad \text{kie } y = F\psi_r/RT$$

Tio ignoras minimume la sekvantan termon $z^3 y^3/6$, frakcion $z^2 y^2/6$ de la termo zy , sur kiu sola la kalkulo baziĝas. Kiam $z_m \neq z_a$, la minimuma relativa eraro estas eĉ pli grava, $(z_m - z_a)y/2$. Ĉar y , aludante la sfero (r) dependas de relativa distanco de la centra jono, tiu baza eraro pli-graviĝas kun alproksimado al tiu ĉi. La detala kvanta konsidero estas komplika. Sufiĉas diri ke, je enakva koncentriteco pli granda ol 0,2 eĉ por 1-1-valenta elektrolito, la eraro iĝas tiel granda ke la kalkulo perdas realon.

En malpli koncentritaj solvaĵoj la baza proksimumado nepre efikas la precizon de la fina formulo por $\ln \gamma$, kaj kontribuas al korektaj termoj (nekonataj) en la unua kaj

pli altaj potencoj de C . Tamen estas dubinde ĉu la rezulto de pli komplika kalkulado, celanta eviti tiun bazan proksimumadon valoras la penon, ĉar estas aliaj efikoj de duba grandado kiuj aperus en tiuj termoj.

2. Variado de la efika dielektrikeco^①

Oni uzis en la kalkulo, kaj la rezultaj formuloj, la dielektrikecon de la pura solvilo, kaj en plej diluitaj solv-aĵoj - certe en la limeso - tio permesigas, ĉar la jonoj tiam estas apartigataj far multaj solvilmolekuloj. Sed ne en malpli diluita solvaĵo. Ni konsideru, ekzemple, unuvalentajn jonojn en koncentriteco 0,1, kie la skalmezuro ℓ estas 9,6 Å (en akvo). La spaco "bkupata" per ĉiu H_2O molekulo estas $18/N_0$ cm³. Tiusence ni povas diri ke la "efektiva" diametro de la molekulo estas la kubradiko $3,1 \cdot 10^{-8}$ cm. aŭ 3,1 Å, kaj ene de la distanco ℓ de la surfaco (jona) troviĝas, en rekta linio, nur tri H_2O molekuloj - ne granda nombro por atingi iun ajn statistike mezan efikon! Sed, laŭ integro de ekv.38, la jono^{te} kreas 63% de sia atmosfera pozicia energio (frakcio $1 - e^{-1}$), kaj 30% ene de la distanco $\ell/3$, spaco por unu H_2O molekulo! Evidentas ke la uzo de la makroskala dielektrikeco de la solvilo estas dubinda je tiu negranda koncentriteco de unuvalentaj jonoj. En solvaĵo entenanta plurvalentajn jonojn, sama valoro de ℓ (kun sama dubo) okazas je pli malalta koncentriteco. Penoj por kalkuli ian "efektivan" valoron de la dielektrikeco, taŭgan por malgrandaj distancoj estas nekuraĝigaj. Se sukcesaj, ili, sendube, enkondukus modifajn termojn, do ankaŭ ĉi tiu neignorebla efiko implicas nekonatajn kontribuojn al la koeficientoj de la unua kaj pli altaj potencoj de C .

① Phil. Mag., Vol. 44 p. 243 kaj p. 637 (1922)

3. La "Jondiametro"

La simbolo σ aperas en la Milner - Debye kalkulado

kiel limo de integrado, minimuma valoro de r , ia meza efektiva distanco inter la centroj de koliziantaj jonoj - kvazaŭ "tuŝdistanco" kiu estus la sumo de la radiusoj. Sed jonoj ne estas bilardpilkoj; la minimuma distanco dependas de la rapido de alproksimado, kaj plue, kontraŭsignaj jonoj kolizias plej ofte kun pli granda rapido ol samsignaj. Ni atendus, do, valoron de σ dependan de la jonkonsisto de la solvaĵo, mezon ne simplan, kaj ne necese tre proksiman al ia mezo de diametroj kalkulitaj el mezuroj de moviĝemoj, de kristalkradoj, de refraktecioj k.t.p.

En la formulo por $(-\ln \gamma)$ aŭ $\ln(1/\gamma)$, rezultas el la integro-limo redukcia faktoro $l/(l + \sigma)$, aŭ $A/(A + \sigma z_0^{1/2} C^{1/2})$ (EKV. 40) :-

$$\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right) = z_m z_a z_c^{1/2} M C^{1/2} \frac{A}{A + \sigma z_0^{1/2} C^{1/2}} \quad (93)$$

Kie C estas ekvivalent-koncentriteco, kaj, se Δ estas la absoluta redukcio, la diferenco inter la mezurita valoro de $\ln(1/\gamma)$ kaj la teoria limesformula valoro,

$$\Delta = z_m z_a z_c^{1/2} M C^{1/2} - \ln(1/\gamma) \quad (94)$$

sekvas ke

$$\sigma = l \frac{\Delta}{-\ln \gamma} = \frac{A \Delta}{-z_0^{1/2} C^{1/2} \ln \gamma} \quad (95)$$

kaze de 1-1-valenta elektrolito,

$$\Delta = M C^{1/2} - \ln(1/\gamma)$$

$$\sigma = \frac{A \Delta}{-C^{1/2} \ln \gamma}$$

En Tabelo 5 listiĝas kelkaj mezuroj el lastatempaj publik-aĵoj,^① prezentitaj en formo de $(1-\gamma)$ anstataŭ γ (kiel rekomendita en ĉapitro 4, noto post ekv.64.) kaj el tiu facile kalkuliĝis $\ln(1/\gamma)$. La mezuroj elektitaj rilatas 1-1-valentajn elektrolitojn je koncentriteco 0,01 do, por ĉiuj,

① Piednotoj, vidu p.57

Tabelo 5

1	2	3	4	5	6	7	8
Elektrolito	$1-\gamma$	$l_m \frac{1}{\gamma}$	Δ	% Redukcio	σ (A°)	$\tau_m + \tau_a$ (Stokes)	Kristalkradoj- Jondistancoj
HI	0,092	0,0965	0,021	18	6,6	1,41	-
HCl	0,096	0,101	0,016	13½	4,8	1,45	-
LiCl	0,096	0,101	0,016	13½	4,8	3,56	3,01
NaI	0,096	0,101	0,016	13½	4,8	2,96	3,24
NaBr	0,097	0,102	0,015	13	4,5	2,91	2,98
NaCl	0,098	0,103	0,014	12	4,1	3,00	2,85
RbCl	0,099	0,104	0,013	11	3,8	2,36	3,29
NaNO ₃	0,099	0,104	0,013	11	3,8	3,07	-
NaOH	0,099	0,104	0,013	11	3,8	2,24	-
CsCl	0,100	0,105	0,012	10	3,5	2,36	3,56
KCl	0,101	0,106	0,011	9½	3,2	2,41	3,15
AgNO ₃	0,103	0,1085	0,009	7½	2,5	2,73	-

C^2 estas $1/10$, $MC^{1/2}$ estas 0,1172, kaj

$$\Delta = 0,1172 - \ln(1/\gamma) \quad \text{kol.4)}$$

$$\sigma = 10 A \Delta / \ln(1/\gamma) \quad \text{kol.6)}$$

La mezuroj de γ publikigitaj en tri ciferoj estas supozeble fidindaj ĝis 0,0005, kaj same la valoroj de $\ln(1/\gamma)$, do la maksimuma eraro en σ devas esti

$$0,0005 \left(\frac{10A}{\ln(1/\gamma)} + \frac{10A\Delta}{(\ln(1/\gamma))^2} \right)$$

kiu estas inter $0,18 A^\circ$ por Hl m kaj $0,15 A^\circ$ por $AgNO_3$. Do, la valoroj en kol.6 estas sufiĉe precizaj por esti signifaj, kaj ni vidas ke, kiel ni devis atendi, ili ne konsentas kun valoroj kiujn ni kalkulas el alispecaj mezuroj kaj supozoj; el konduktanco laŭ la leĝo de Stokes (ekv.77), el kristalkradoj distancoj, k.t.p. Oni rimarkas ke la anomalia malgrando de la Stokes-radiusoj de la solvil-jonoj (H^+ kaj OH^-) ne reaperas en la "diametroj" el aktiv-koefficiento, kaj kompreneble, ĉar tiun anomalion oni emas atribui al Grotthus-maniera interŝanĝo kun la solvil-molekuloj, kiu rezultigas efektivan "moviĝon" de tiuj du jonoj multe pli rapidan ol vera moviĝo kontraŭ la viskoza rezistanco. La konsidero de aliaj netakseblaj efikoj en la antaŭaj du sekcioj ne emigas nin rigardi tro serioze la valorojn de σ en kol.6, kiel verajn diametrojn, sed oni povas diri ke krudproksimume ĉi tiuj havas grandon kiu ne kreas seriozan dubon pri la valido de la Milner-Debye kalkulo.

Kio ajn estu la preciza fizika signifo de la simbolo σ en la formulo, ĝia efiko sur la kalkulita valoro de $\ln(1/\gamma)$, $\frac{\sigma}{A}C$, estas iom granda, eĉ en diluita solvaĵo. En kol.5, ni listigas la elcentajn redukciojn de la kalkulita kvanto $\ln(1/\gamma)$ - la vera mezurita kvanto. Por ĉi elektrolitoj je koncentriteco 0,01, ili estas inter 7½% kaj 18%. Je koncentriteco 0,001, ili havas proksimume la trionojn de tiuj valoroj, kaj eĉ en praktike ekstrema diluiteco, $C = 10^{-4}$

tiuj elcentaj korektoj al la limesformulo estas ne-ignoreblaj (0,8% ĝis 2%).

Pasante, ni rimarku ke la σ -efiko sur la kalkulita valoro de $1/\gamma$, mem, estas $e^{-\Delta}$, la elcenta redukcio nur 100Δ (proks.), sed tio ne estas ĝusta takso de la efiko, ĉar (mi ripetu) la signifa kvanto ne estas γ , sed $\ln(1/\gamma)$ - proksimume $(1 - \gamma)$ - en diluitaj solvaĵoj.

4. Efiko de Kombiniĝo kun la solvilo

Ĉi kvara kontribuo al la pluaj termoj estas ankaŭ proksimume taksebla per kalkulo, kaj tial interesa, kvankam malpli granda ol la antaŭa. La plena traktado estas komplika,⁽²⁾ sed ĉi tie sufiĉas mencii la valoron de la unua termo en la rezulto. Ĝi aldonas al la esprimo por $\ln \gamma$ la pozitivan kontribuon,

$$\left(\frac{s_m - p}{z_m} + \frac{s_a - p}{z_a} \right) \frac{m_c}{1000} C \quad (96)$$

kie C estas la ekvivalentkoncentriteco, m la monomera "molekula pezo" de la solvilo, p ĝia polimeriĝ-grado, kaj s_m, s_a , la solvat-gradoj de la jonoj. Kaze de simetria elektrolito de valento z , la esprimo estas

$$\frac{2(\bar{s}_m - p)}{z} \cdot \frac{m_c}{1000} C \quad (97)$$

Eĉ en akvo, kie m_c estas nur 18, tiu korekta termo facile povas atingi 0,2%, kaj, estante pozitiva subtraĥiĝus de tiu pri la jondiametro; malpligrandiĝus la valoroj de σ en tabelo 5, per ia duonangstromo

Mi ne proponas diskuti pli detale tiujn kvar aldonajn efikojn, takseblajn kaj ne, kiuj sendube kontribuas al ĝusta laŭteoria valoro de la termoj en potencoj de C pli altaj ol tiu ($C^{1/2}$) de la limesformulo.⁽³⁾ Mia intenco estas

⁽²⁾ Piednotoj, p 57

nur emfazi la prudenton de ne tro serioza teoria konsidero pri la precizaj eksperimentaj mezuroj de tiuj termoj, kies ĝusta laŭteoria valoro estas tiel konfuza. Sufiĉas ke la eksperimentaj valoroj estas ŝajne ne absurdaj, dum la eksperimenta konfirmo de la limesformulo, laŭ formo kaj laŭ proksimuma grandeco, kune kun la konfirmo de flankaj deduktoj de la Milner-Debye kalkulo, listigitaj supre, konvinkas nin preterdube ke la teorio esence praviĝas, kaj solvas problemon kiu hantis la fiziko-kemian mondon dum almenaŭ tridek jaroj. Ĝi ankaŭ lumigas ĝenerale niajn konceptojn pri jonoj kaj aparte pri la saloj, helpante la akcepton, unue tre malvolontan, de la tuta jonesto de ĉi tiuj en solvaĵo, kiel en solida formo.

-
- ① Trans. Far. Soc., vol.44, p.295 (1948), vol.45, p.612(1949).
J. Amer. Chem. Soc., vol.72, p.3680 (1950).
- ② Phil. Mag. vol.44, p.610 (1922).
- ③ Estis pro tio ke mi elektis enakvan koncentritecon malpli-grandan ol 0,10 kiel oportunan normon por komparo en kolumno 7 de Tabelo 4.

9. INTERLUDO PRI LA SALOJ

Longantaŭ 1923, kiam tranokte la heterodoksa iĝis la deviga ortodoksa, oni jam parolis kelkfoje pri nemoda teorio "La tuta joniĝo de la fortaj elektrolitoj", sed ĉiam ŝajnis al mi ke, en tiu frazo, eniris mallogikaĵo. Oni devus distingi la "verajn", la nedubindajn salojn (KCl, CaBr₂, k.t.p.) de la aliaj fortaj elektrolitoj. La molekulo HCl, ekzemple, sendube ekzistas, kaj iakvante nepre devas solviĝi, en tiu formo, en jonigaj solviloj kiel en aliaj. La joniĝo povas esti kvazaŭ tuta sed ne rigore. Kontraŭe, pri la ekzisto de molekulo NaCl ne troviĝas konvinka pruvo, kaj oni rajtas opinii ke la teorio pri molekul-strukturo ne subtenas ĝin.

El la brilega komenca teorio de Niels Bohr pri atom-strukturo ni lernis kompreni en simpla maniero kiel kalio, ekzemple, nefirme tenante sian solean valent-elektronon (kiu eĉ en la metalo moviĝas kvazaŭ libere) perdas ĝin, kaj restas pozitiva jono, kun elektrona strukturo identa al tiu de Argono, krom ke la ekstera kompleta ŝelo estas eĉ pli firme tenata pro la pli granda centra pozitiva ŝarĝo. Ne surprize estas ke tia jono estas kemie inerta kiel Argono. Aliflanke, la kloro atomo havas eksteran ŝelon kvazaŭ kompletan. Tiu povas akcepti elektronon por kompletigi, kaj formi tiel la kloridjonon - kun la sama Argona strukturo, sed kun malpli granda centra ŝarĝo. Pro ĉi tio, ĝi havas la alternativon fari kovalentan kombinaĵon (Cl₂, HCl) ak-

ceptante-kaj-kontribuante elektronojn por formi la elektronparon de dividita funkcio, kiu, laŭ teorio, estas la ligilo de stabila molekulo. Sed tion ĝi ne povas fari kun la kali-atomo ĉar ĉi ties "valent-elektrono" (eĉ sola en la metalo) estas tro malforte tenata.

Mi enmetis tiun naivan pasintmodan konsideron por indiki kiasence oni devas, laŭ teorio, malatendi la ekziston de molekuloj kiaj KCl, NaBr, CaCl₂ etc. La tiaformulan solidon oni ja kutimas (praktike kaj prohistorie) rigardi kiel kombinaĵon, ĉar ĝi havas konstantan laŭformulan konsiston. Sed, sen ekzisto de NaCl molekulo, tiun konstantan konsiston povas garantii la neekzisteblo de makrograndaj liberaj elektroŝarĝoj, krom momente. Pluaj kalijonoj tuj altirus elektronojn por formi la metalon. Pluaj klorjonoj tuj liberigus elektronojn, kaj la restantaj atomoj formus kovalentajn molekulojn de la gaso, Cl₂. Tio okazas dum elektrolizo de la fandita salo. Ni scias, el X-radiaj studoj ke, en la kristalo, ekzemple de NaCl, la jonoj, ne la atomoj, estas la bazaj apartaj eroj, kaj neniu jono havas sian apartan kontraŭsignan kunulon. Ĉiu jono rilatas egale kaj simetrie kun la ses plej proksimaj kontraŭsignaj jonoj, kaj ankaŭ, sed malpli forte, kun ĉiuj aliaj jonoj en la kristalo, laŭ signo kaj distanco. Oni plej laŭrezone povas diri ke la jonoj estas "unuatomaj" molekuloj kuntenataj en mikskristalo, solida miksaĵo el du hipotezaj substancoj (Na⁺ kaj Cl⁻) kiuj ne povas ekzisti apartaj, en makroskalaj kvantoj, pro "eksplozigitaj" fortoj. (Oni nepre pensas - nur analogie - pri la limigita pecgrando de uranio (235), plutonio, k.t.p.)

Same en solvaĵo, plej laŭrezone ŝajnas, konsideri la jonojn kiel verajn molekulojn (oftkaze unuatomajn) kies elektro-ŝarĝokaj kulombaj fortoj ne povas krei interkombinon, sed nur "kuraĝigi" (aŭ malkuraĝigi) momentajn alproksimiĝojn tuj inversigotajn - "epizodojn en la terma-moviĝado"

kiel mi iam entuziasme nomis ilin.^①

Se pro tiaj konsideroj oni akceptas ke, en multegaj kazoj la laŭformula molekulo de salo ne ekzistas, estas iom mallogike diskuti ĉu ĝi estas, aŭ ne estas, "tute joniĝinta". Eble tio ne gravas, sed la mallogikaĵo iom similas al tiu, neintenca, de la juĝisto kiu demandis "Ĉu vi tute forlasis vian edzinon aŭ ne tute?" kaj ricevis la respondon "Ni ne estas geedzoj; ŝi eble dezirus tion, sed mi ne povas". Ĉi-kaze estas la pozitiva jono kiu "ne povas", ne posedante la necesan ligilon.

(1) Tiujn ideojn - de la mikskristalo kaj la inversigendaj renkontoj - mi proponis en 1922, ŝajne unua. Phil. Mag. vol.43, pp.228,229.

10. NEFORTAJ ELEKTROLITOJ
KONTINUA TRANSIRO
INTER DU KAMPOJ

El la efikoj, kontribuantaj al pli altaj termoj en la seria formulo por $\ln \gamma$, restas unu kiu tute diferencas de la antaŭaj pro sia kvazaŭ senlima grandodiverso, kaj ankaŭ pro sia deveno. Ĉi tiu estas interkombiniĝo de jonoj, kiu forigas ilin kiel jonojn, kaj, tiel simple, reduktas la termodinamikan aktivon de la jonoj, reduktante ilian koncentritecon. Tio estis, ja, la klasika ideo, sed nun ni devas ligi ĝin kun tiu de interjonforto.

Ni diskutos formale nur 1-1-valentajn elektrolitojn, ĉar tiaj esence estas "nefortaj" elektrolitoj, ĉefe acidoj kaj bazoj, eĉ kiam ili disocias en pluraj stadioj. Tiel limigita, la neta rezulto el antaŭaj ĉapitroj estas, ke la du-terma formulo por γ ,

$$-\ln \gamma = M \left(C^{1/2} - \frac{\sigma}{A} C \right) \quad (98)$$

(kie C estas ekvivalent-koncentriteco) esprimas la sumon de nia nuna scio pri interjonforta efiko, kun certa dubo pri la signifo de la parte arbitra konstanto σ , la "jondiametro". Tio forte malkonsilas la aplikon de la formulo krom en tre krudproksima senco, al jonkoncentriteco (ĉiu jonspeco) pli granda ol 0,02, malvalidas la enkondukon de pluaj termoj, kaj pravigas la proksimumado de la faktoro $(1 + \sigma C^{1/2}/A)^{-1}$, en la formala esprimo de Milner-Debye, ĝis $(1 - \sigma C^{1/2}/A)$.

Deveno kaj grando de la efiko

La kvanto mezurita, rekte aŭ nerekte, en la eksperimentoj konsiderataj estas la termodinamika aktivo, a , de la jonoj, kaj oni difinas praktikan aktiv-koefficienton, γ , de la elektrolito, dividante a per la koncentriteco, C , de la elektrolito, ĉar tion ni regas. Tamen, la aktiv-koefficiento, ĝis nun konsiderata estas tiu, γ_j , ricevita post divido de la aktivo per la jonkoncentriteco, C_j , kiu estas iu frakcio, (nur kelkfoje unu) de C .

$$a = \gamma C = \gamma_j C_j = \gamma_j \alpha C \quad (99)$$

$$\gamma = \gamma_j \alpha$$

$$\ln \gamma = \ln \gamma_j + \ln \alpha \quad (100)$$

Ekv. 98 formulus $-\ln \gamma_j$, se ni metus sufikson, j , al γ kaj C ; $\ln \alpha$, en (100) estas la "aldona termo" en (100), pro interkombiniĝo, kaj ĉi termo povas atingi kvazaŭ senliman grandon kiam α proksimiĝas al nulo. Tiel ĝi povas nanigi la aliajn termojn, eĉ, finfine, la limestermon, do la tutan $\ln \gamma_j$, proksimigante la kondiĉojn al tiuj klasikaj.

En ekv. 2 kaj 3, ni esprimis $(1-\alpha)$, la frakcian forigon de jonoj pro interkombiniĝo, kiel funkcion de C , sub klasika supozo ke la aktivoj de ĉiuj solvitmolekuloj identas kun siaj koncentritecoj, sed nun, kvankam daŭre supozantaj ke, en modere diluitaj solvaĵoj, la elektroneŭtralaj molekuloj ja estas efektive "perfekta" solvitaĵo, ni devas enkonduki la relative tre grandan aktivkoefficienton, γ_j , de la jonoj en tiun ekvacion por termodinamika ekvilibrio, kiu

tiel iĝas

$$\left. \begin{aligned} K(1 - \alpha) &= (C\alpha^2) \gamma_j^2 \\ (1 - \alpha) &= \frac{C}{K} \gamma_j^2 \alpha^2 \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

kaj, kondiĉe ke $C < K/4\gamma_j^2$, tiu povas seriigi jene,

$$\begin{aligned} (1 - \alpha) &= \frac{C}{K} \gamma_j^2 - 2 \frac{C^2}{K^2} \gamma_j^4 \dots\dots\dots \\ &\doteq \frac{C}{K} \gamma_j^2 \end{aligned} \quad (102)$$

Do, por la pli fortaj acidoj kaj bazoj, ni taksas la grandon de la aldona termo $-\ln \alpha$ ($\doteq 1 - \alpha$) en diluita solvaĵo proksimume kiel C/K — se tiu ne pli grandas ol 0,1. Evidentas ke $1/K$ estas oportuna komparmezuro de la interkombiniĝa efiko. Ni listigas, do, en Tabelo 6, (p.64), kelkajn ekzemplojn de mezfortaj kaj iom malfortaj acidoj kun publikigitaj valoroj de K kaj $1/K$. Tie vidiĝas ke, etendante la liston nur ĝis acetatacido — ne tre malforta acido — ni jam trovas 10^4 —obligon en la valoro de $1/K$.

Seria esprimo por $\ln \gamma$ en diluitaj solvaĵoj

La ĉeesto de γ_j dekstre en ekv.(102) kurtigita, enkondukus nur termojn en $C^{3/2}$ k.t.p., do ĉi-cele ni forĵetas ĝin. La enmeto de α en (98), por ŝanĝi C al C_j , farus same, do, ni simple kunmetas la simpligitajn ekvaciojn, por formi la ekvivalentaĵon de ekv.(100), memorante ke $(1 - \alpha) \doteq -\ln \alpha$,

$$-\ln \gamma = MC^{1/2} + \left(\frac{1}{K} - \frac{M}{A} \sigma \right) C \quad (103)$$

kiu taŭgas du-kondiĉe, ke $C < 0,02$, kaj $K > 10C$. Oportune ni skribu b por la tuta koeficiento de C , kaj b_0 por tiu, $-M\sigma/A$, karakteriza de fortaj elektrolitoj ($K = \infty$). El la valoroj de σ (kun malprecizo, ia $0,7A^\circ$) en Tabelo 5, ni ri-

Tabelo 6

Acido	K	1/K	b	K_2/K_1
$CCl_3 \cdot CO_2H$	0,30	3,3	1,55	1,6
$C_6H_5 \cdot SO_3H$	0,20	5,0	3,25	1,4
HIO_3	0,19	5,3	3,55	1,3
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	0,16	6,3	4,55	1,3
$C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H$	0,10	10	8,25	1,2
$CHCl_2 \cdot CO_2H$	0,050	20	18,3	1,08
HIO_4	0,023	43	41	1,04
$C_6H_3(ClNO_2)CO_2H$	0,015	67	65	1,02
$C_6H_3(BrNO_2)CO_2H$	0,014	71	69	1,02
$C_6H_3(ClNO_2)CO_2H$	0,010	100	98	1,02
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	154	152	1,01
$CH_2Cl \cdot CO_2H$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	710	710	1,00
HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	1,00
$H \cdot CO_2H$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$	1,00
$CH_3 \cdot CO_2H$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	1,00

markas ke b varias inter -1 kaj $-2,5$ (proks.) kaj, supozante ke tiu listo estas sufiĉe reprezenta sortimento, ni adoptas tiujn limojn (kun mezo, $-1,75$) por difini la dubindon (interpretan, ne eksperimentan) de nia kalkulo de $1/K$ el termodinamikaj mezuroj. Grafike, aŭ alie, ni izolas b , la (algebra) koeficienton de C , kaj kalkulas

$$1/K = b + 1,75 \text{ (Minimume nulo)} \quad (104)$$

kun dubo $\pm 0,75$ pro nescio de la preciza valoro de σ por la elektrolito studata. Tiu ambiguo kvazaŭ neblas la kalkulon kiam K estas granda. Eble klarigos la aferon, Tabelo 7, kiu, por kelkaj utilaj valoroj de la eksperimente mezurita b montras valorojn de $(b + 1,75)$, $1/K$, kaj K . Ankaŭ, en kolumnoj 5 kaj 6, montriĝas la ekstremeblaj valoroj (K_1, K_2) de K , kaj la kvociento K_2/K_1 kiu esprimas la relativan ambiguan de la takso de K kaj de $1/K$, egale.

Tabelo 7

La Transiro

b	$b+1,75$	$1/K$	K	K_1	K_2	K_2/K_1
-2,50	-0,75	0	∞	∞	∞	-
-2,25	-0,50	0	∞	4	∞	∞
-1,85	-0,10	0	∞	1,54	∞	∞
-1,50	0,25	0,25	4,0	1,0	∞	∞
-1,00	0,75	0,75	1,33	0,67	∞	∞
-0,75	1,00	1,00	1,00	0,57	4,00	7
-0,25	1,50	1,50	0,67	0,44	1,33	3
0	1,75	1,75	0,57	0,40	1,00	2,5
0,25	2,00	2,00	0,50	0,36	0,80	2,22
1,00	2,75	2,75	0,36	0,29	0,50	1,70
2,00	3,75	3,75	0,27	0,22	0,33	1,50
4,00	5,75	5,75	0,174	0,15	0,20	1,33
9,00	10,75	10,75	0,093	0,087	0,100	1,15

La tabelo estas dividita per horizonta linio. En la supra parto la valoroj de b estas tiuj, (ĉiuj negativaj) karakterizaj de la fortaj elektrolitoj, ekzemple la dek du en Tabelo 5. En ĉiuj ĉi kazoj, iom da interkombiniĝo ja povas ekzisti, konsente kun la mezurita valoro de b , sed nur kondiĉe ke la veraj valoroj de σ estu pli grandaj ol tiuj kalkulitaj en ĉi kazoj, kaj listigitaj en Tabelo 5. Ĉi tiuj jam estas sufiĉe grandaj, tamen, kompare kun la respondaj diametroj kalkulitaj el alispcaj mezuroj (kol.7 kaj kol.8, Tabelo 5) oni hezitus akcepti multe pli grandajn. Ni ja proponis kialojn por kredi ke interkombiniĝo de la jonjo ne eblas, kaze de la saloj, sed pri la du acidoj listigitaj, oni ne povas nei la eblon, nek eĉ la probablon. La grado devas esti malgranda, tamen, ĉar por havi eĉ 0,2% interkombiniĝon je koncentriteco 0,01, necesus ke la efektiva diametro estu 0,52 A pli granda (ekv. 104 kaj 100).

Sube de la divida linio estas valoroj de b , karakterizaj de la "mezfortaj" elektrolitoj. Fidante la limojn de σ kiujn ni adoptis, ni povas diri ke ĉi valoroj de b certe indikus jonkombiniĝon, sed ĝis b iĝas pozitiva la grado estus malgranda (inter 1% kaj 2½% je koncentriteco 0,01 eĉ se b nul) kaj dubinde determinebla. Nur en la fina linio, kie $b = 9$ la necerto pri K , pro nesciita σ , subiĝas ĝis 15% ($K_2/K_1 = 1,15$) kaj tie la interkombiniĝo jam atingas inter 7% kaj 8½% je 0,01 koncentriteco. Ĉar konkretaj kazoj enfokusigas la atenton, mi enmetis en kol.4 de Tabelo 6, la supozeblajn valorojn de b , kalkulitajn inverse el la publikigitaj valoroj de K , kaj en kol.5 la esencan dubon, esprimitan kiel kvociento de la alternativaj K .

Supre de la unua horizonta linio en Tabelo 6, ĉar $K \nless 0,1$, la acidoj, apartenas al la suba parto de Tabelo 7, kaj taŭgas (dum $C \nless 0,02$) la seria esprimo por $\ln \gamma$ (ekv.103). Sed necesas, por modera precizo, ke $K \nless 100$. Por malpli fortaj acidoj (aŭ bazoj) necesas ke la maksimuma

koncentriteco estu sube de 1/50 - tio limigus la kampon kaj precizon de la mezuroj.

Ebla etendo de la serio ?

Interefiko de la du ĉefaj efikoj.

Ĝis la unua potenco de C la serio por $\ln \gamma$ (ekv.103) estas nura kunmeto de la Milner-Debye formulo kaj la klasika, ĉar la interefiko de jonforigo kaj interjonforto aperas nur en pli altaj termoj, jene. Unuflanke, kombiniĝo malgrandigas la jonkoncentritecon ĝis αC , proksimume $C(1 - C/K)$, tiel malgrandigante la limestermon,

$$MC_j^{1/2} \doteq MC^{1/2} (1 - C/K)^{1/2} \doteq MC^{1/2} - \frac{M}{2K} C^{3/2} \quad (105)$$

dum, aliflanke, en la simplega formulo por $\ln \alpha$, aperas la faktoro γ_j^2 , proksimume $(1 - 2MC^{1/2})$,

$$- \ln \alpha \doteq \frac{e}{K} (1 - 2MC^{1/2}) \quad (106)$$

Entute, en la formulon por $-\ln \gamma$ eniras du aldonaj termoj en $C^{3/2}$, kiuj kune faras

$$- \frac{5}{2} \frac{M}{K} C^{3/2} = - \frac{2,93}{K} C^{3/2} \quad (107)$$

Tiu aldona kontribuo estas negativa kompreneble, ĉar ĝi esprimas korektojn al la esprimoj por la du apartaj efikoj tro alte taksitaj en la unua proksimumado. Ne nur estas la limestermo, $MC^{1/2}$, tro granda ĉar la vera jonkoncentriteco estas malpli ol C ; ankaŭ C/K estas tro granda esprimo de la frakcia forigo, ĉar la kombiniĝemo, la aktivo, a , de la jonoj en kombiniĝado estas malpli ol C . Ni rimarkas, eble kun surprizo, ke tiu korekto estas nur kvarono de ĉi tiu. La tuta "redukto de redukto" (107) povas esti sufiĉe granda. Ekzemple, kiam $K = 0,1$, kaj $C = 0,01$, esprimo (107) valor-

as 0,029. Laŭ la strikte formala Milner-Debye kalkulo ni ricevas termon $M\left(\frac{\sigma}{A}\right)^2 C^{3/2}$ (do, meze, nur 0,0035 en la kazo ĵus supozita) el la interjonforta efiko sola. Tamen ni memoras ke pro aliaj, ĉefe netakseblaj, efikoj jam diskutitaj en Ĉap.7, ni tute ne scias kiom granda, pozitive aŭ negative, estus la koeficiento de $C^{3/2}$ sen ia jonkombiniĝo, do, praktike, ĉi tiu etendo de la serio ne utilas, nek la formulo (107). Ĝi montras, tamen, en plej simpla formo, la interagon de la du efikoj, jonkombiniĝo kaj interjonforto. Tio estus eĉ pli frapa, teorie, en la koeficiento de C^2 , al kiu jonkombiniĝo aldonus la kontribuon

$$\frac{3}{K} M \left(M + \frac{\sigma}{A} \right) - \frac{3}{2K^2} \quad (108)$$

atingantan -55 kiam $K = 0,1$. Samtempe ni rimarkas en (108) kiamaniere, kun grade pli malgranda K la term-ero funkcia sole de K (veninta rekte el $\ln \alpha$) komencas nanigi la aliajn erojn kaj tiel malpligravigas dubojn pri la valoro de σ . Sed, kiel ni jam vidis, eĉ modere malgrando de K senutiligas ĉi serion, kaj demandas alian procedon.

Utiligo de konduktanc-mezuroj

Ĉar montriĝis ke, ĉe la relative fortaj acidoj kaj bazoj, la malgrando de $1/K$ iĝas malcerte taksebla (kaze de HI, HCl, k.t.p., tute ne taksebla) la demando leviĝas, ĉu konduktanc-mezuroj, multe pli precizaj ol aktivmezuroj, eble solvus la problemon? Bedaŭrinde ne.

Se \textcircled{K} signifas la mezuritan specifan konduktancon (kiel antaŭe, ekv.4) la eksperimenta Λ_c kaj la kalkulebla Λ_j difiniĝas,

$$\textcircled{K} = c\Lambda = c_j \Lambda_j = \alpha c \Lambda_j \quad (109)$$

La Debye-Onsager teorio donas Λ_j kiel funkcio de C_j

$$\Lambda_j = \Lambda_c \left(1 - sC_j^{1/2} + BC_j \right) \quad (110)$$

kie B estas arbitra parametro, ne kalkulebla, kaj, en akvo

ĉe 25°C. (ekzemple)

$$s = 0,23 + 60/\Lambda_0 \quad (111)$$

la valoron de Λ_0 , kaze de ĉi mezfortaj elektrolitoj, ni povas mezuri per grafiko kontraŭ $C^{1/2}$, kiel por la fortaj, sed alternative oni ricevas ĝin el tiuj de tri fortaj elektrolitoj, du saloj kaj unu acido (resp. bazo), ekzemple

$$\Lambda_0(\text{HAc}) = \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaAc}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) \quad (112)$$

Inter la acidoj, s tre malvaste varias (proks. 0,38) kaj same inter la bazoj (proks. 0,45).

Ni regas, kutime, la valoron de C kaj mezuras Λ_c , do enmetante α , en simplega formo $(1 - C/K)$ ni ekhavas

$$\begin{aligned} \Lambda &= \alpha \Lambda_j = (1 - C/K) \Lambda_0 [1 - sC^{1/2}(1 - C/2K)] + BC \\ \Lambda &= \Lambda_0 [1 - sC^{1/2} + (B - 1/K) C] \end{aligned} \quad (113)$$

ellasante termojn en pli altaj potencoj de C , ĉar en la teorio de Onsager tiuj estus eĉ malplimulte sciebla ol en la analoga kazo de $\ln \gamma$. Eĉ la termo en C ne estas tre utila ĉar B estas tute arbitra, kaj taksebla nur krudproksimume el valoroj karakterizaj de fortaj elektrolitoj. La situacio estas simila al tiu pri la termodinamikaj mezuroj; la dubo pri la valoro de $1/K$, tamen, estas eĉ pli granda, ĉar pri la valoro de σ ni havas almenaŭ krudan teorion bazon. Sekvas ke la plia precizo de la konduktancmezuroj tute ne helpas en determino de K kiam ĉi tio ne estas tre malgranda, do, ĉe la pli fortaj elektrolitoj ($K > 10C$). La necerto restas interpretata, ne eksperimenta.

Mez- kaj malfortaj elektrolitoj

Por kalkuli, laŭ klasika teorio, unuopan valoron de α , sciante K , oni tutsimple solvas la kvadratan ekvacion

$$C\alpha^2 = K(1 - \alpha) \quad (114)$$

sed kiam eniras jonforta efiko, anstataŭ K ni havas variantan K/γ_0^2 , kaj devas antaŭkalkuli γ_0 el scio de la kvadratvalenta koncentriteco de la ĉeestantaj jonoj. Se ne ĉeestas jonoj aliaj ol tiuj el la konsiderata neforta elektrolito mem, oni komencas kun supozo ke $\gamma_0 = 1$, solvas (114) por proksimuma α_1 , kalkulas γ_0 el la Milner-Debye formulo kun $C_0 = C\alpha_1$, kaj ree solvas la ekvacion kun "korektita" $K' = K/\gamma_0^2$. Se tiam la precizo ne sufiĉas, oni ripetas la kalkulon de γ_0 — kaj tiel plu.

Por pli ofta, aŭ pli ĝenerala konsiderado, tamen, oportunas eksplicita formulo por α , kiu eblas en du alternativaj serioj depende de la valoro de $4C\gamma_0^2/K$ — ĉu tio estas pli aŭ malpli ol unu. Ĉi-kaze, la serio estas

$$\alpha = 1 - \tau\gamma_0^2 + 2\tau^2\gamma_0^4 \dots \quad (115)$$

kie τ simboligas la kvocionton C/K , relativa (aŭ "reduktita") koncentritecon, utilan por ĉi elektrolito. Tiun serion ni citis supre (ekv.102) kaj uzis poste en plej simpla formo $(1 - \tau)$. Se, aliflanke, $4C\gamma_0^2/K > 1$ (malplifortaj elektrolitoj) la alternativa serio konverĝas :-

$$\gamma = \alpha\gamma_0 = \tau^{-1/2} - \frac{1}{2}\tau^{-1}\gamma_0^{-1} + \frac{1}{8}\tau^{-3/2}\gamma_0^{-2} \dots (116)$$

En la ofte uzataj esprimoj por la elektromova forto de galvanaj ĉeloj — formuloj de la ĝenerala tipo,

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln C\gamma$$

la rilata serio por $\ln\gamma$ oportunas,

$$-\ln\gamma = \frac{1}{2}\ln\tau + \frac{1}{2}\tau^{-1/2}\gamma_0^{-1} + \dots (117)$$

serio rimarkinde preciza en nur du termoj — kun eraro malpli ol 0,0025, se $r \neq 5$; kaj malpli ol 0,001 se $r \neq 10$. Sen la dua termo, tio estas la konata esprimo $\gamma = 1/\sqrt{r}$; ĉi tiu, tamen, estas kruda proksimumo — ĝis ia 20% de γ — kiam $r = 5$; demandas multe pli grandan r por precizo.

La efiko de interjonforto sur γ aperas nur en la dua termo de (117); la tiukaŭza diferenco de la klasika formulo estas

$$-\Delta \ln \gamma = \frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} (\gamma^{-1} - 1) \doteq -\frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} \ln \gamma_j \quad (118)$$

Por taksu tiun efikon, ni metu $C_j \doteq K^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}} = K r^{\frac{1}{2}}$, kaj $\ln \gamma_j \doteq -MC_j^{\frac{1}{2}}$; tiam ni havas,

$$-\Delta \ln \gamma \doteq \frac{1}{2} MK^{\frac{1}{2}} r^{-\frac{1}{4}} = \frac{1}{2} MK^{\frac{3}{4}} C^{-\frac{1}{4}} \quad (119)$$

Tio estas la relativa malgrandigo de γ per interjonforto — kaj, rimarkinde, ĝi estas malpligranda en pli koncentrita solvaĵo kvankam C_j estas pli granda. Tio eblas, ĉar ĝi esprimas nur korekton al neĉefa parto de la jonkombiniĝa efiko — la klasika. Korekto al la ĉefa parto, $\frac{1}{2} \ln r$, estus $\ln \gamma_j$, sed tio eliminiĝas kun samgranda sed kontraŭsigna termo, esprimanta la rektan interjonfortan kontribuon al $-\ln \alpha$, nome $-\ln \gamma_j$. Ĉi tiu kontribuo ne eniras la esprimon por $-\ln \alpha$, do la kontraŭsigna termo reaperas,

$$-\ln \alpha = \frac{1}{2} \ln r + \ln \gamma_j + \frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} \gamma_j^{-1} \quad (120)$$

La tuta korekto al la klasika formulo por α estas

$$\begin{aligned} \Delta \ln \alpha &= \left(\frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} - 1 \right) \ln \gamma_j \\ &= \left(1 - \frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} \right) MK^{\frac{1}{2}} r^{\frac{1}{4}} \\ &= MK^{\frac{1}{4}} C^{\frac{1}{4}} - \frac{1}{2} MK^{\frac{3}{4}} C^{-\frac{1}{4}} \end{aligned} \quad (121)$$

el kiu, plejofte, la dua termo estas multe, eĉ multege, mal-

-pligranda ol la unua. Tiu korekto kreskas kun la koncentriteco sed, kompare, tre malrapide. La ĉefa (unua) termo samrapide malkreskas kun K. Sed la valoretendiĝo de K estas multe pli vasta ol tiu utila de C, kaj tiel ni vidas kiamaniere (ne "ke"; tio jam evidentis) la tuta interjonforta efiko grade kaj kontinue malaperas laŭ malpligrandiĝo de K. Ni havas longan spektron de K-valoroj, ekde tiuj tiel grandaj ke ni ne povas, kun certo, distingi ilin de infinito (Tabelo 7) ĝis tiuj tiel malgrandaj, ke la situacio iĝas kvazaŭ tute klasika. Tiu spektro ligas la regionon de la saloj, kaj plejfortaj acidoj kaj bazoj — kiun regas, sola, la moderna teorio de Milner-Debye — kun la ekstrema regiono de elektrolitoj tiel malfortaj ke apenaŭ oni povas nomi ilin tiaj. Kaj meze, estas regiono kie, depende de la grado de precizo dezirata, povas esti dubinde, ĉu necesas konsideri la modernan modifon de la klasika teorio. La ekvacioj (119) kaj (121) utilas en tiaj kazoj por taksi la eraron kaŭzitan per neglekto de la moderna modifo; ĉu necesas, aŭ enmeti la tiel taksitan korekton se ĝi estas malgranda, aŭ kalkuli ĝin pli precize, aŭ finfine adopti la malrektan, pli laborecan metodon skizitan en la unua alineo de ĉi sekcio.

La rezultoj de la taksoj (119) kaj (121) kelkfoje surprizas. Ekzemple, aceta acido kutime estas rigardata kiel sufiĉe malforta. Ni trovas, tamen, relativajn korektojn de α : 4,7% kiam $C = 0,1$, 8,6% kiam $C = 1,0$, kaj 12½% kiam $C = 4,0$. Samkaze, la korektoj por γ estas nekonsiderindaj — malpli ol 0,04%. Aliflanke, por solvaĵo de perjodatacido (HIO_4 , vidu Tabelon 6) en koncentriteco 0,10 , la korekto por α estas 21%, kaj tiu por γ , 6,5%.

Kvazaŭ Klasika Situacio

En alia senco, ni havas klasikan situacion eĉ kun mezfortaj elektrolitoj, kiam ĉeestas en la solvaĵo fremdaj jonoj en relative granda koncentriteco — kaj en la praktiko tio

tre ofte okazas, ekzemple en tiel-nomitaj bufritaj solvaĵoj. Tiukaze la kvadratvalenta koncentriteco ($I = \sum z_i C_i$) de la jonoj povas esti kvazaŭ konstanta, kaj same γ_j , kiu laŭ moderna teorio povas varii nur kun I. Pravas tiam la baza formulo (101) kun modifita konstanto, $K' = K/\gamma_j^2$, anstataŭ K , kaj tio identas kun la klasika formulo, krom ke la taŭga konstanto ne estas tiu K listigita en la referenclibroj. Ekzemple, tiakaze,

$$-\ln \alpha = \frac{1}{2} \ln r' + \frac{1}{2\sqrt{r'}} \quad (128)$$

kie r' estas C/K' . La sola, sed tre grava diferenco de la klasika situacio estas ke $\gamma \neq \alpha$,

$$-\ln \gamma = \frac{1}{2} \ln r + \frac{1}{2\sqrt{r}} \quad (129)$$

ĉar $\gamma = \alpha \gamma_j$.

Fino

"SUK-Kursotekstoj" - KT 18

Tiu-ĉi kursoteksto estas eldonita per ofsetado
de la manuskripto liverita de la aŭtoro

La rajto pri kia ajn reprodukto estas rezervita
koncerne ĉiujn ŝtatojn

SOMERAJ UNIVERSITATAJ KURSOJ
Asocio sen profita celo
Association sans but lucratif

Dépôt légal - Laŭleĝe registrita sub la numero :
D / 1974 / 1876 / 12