

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. МУРИН и Д. ПОПОВ

ОБ АДДИТИВНОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ СОРЕ

(Представлено академиком П. И. Лукирским 15 XII 1952)

Под коэффициентом Соре раствора подразумевают отношение коэффициентов тепловой и обычной диффузии растворенного вещества. В стационарном состоянии, когда поток растворенного вещества, вызванный градиентом температур, уравнивается обычным диффузионным потоком, относительное изменение концентрации при изменении температуры на один градус равно коэффициенту Соре, т. е.:

$$\frac{D'}{D} = - \frac{dn}{n} \frac{1}{dT},$$

где D' — коэффициент тепловой, а D — обычной диффузии.

В случае идеальных растворов сильных электролитов, как утверждает термодинамическая теория эффекта Соре (1), величина D'/D может быть представлена как среднее арифметическое величин, характерных для отдельных ионов:

$$\frac{D'}{D} = \frac{z_2 \frac{Q_1^*}{kT^2} + z_1 \frac{Q_2^*}{kT^2}}{z_1 + z_2},$$

где z_1 и z_2 — валентности катиона и аниона, Q_1^* и Q_2^* — так называемые теплоты переноса отдельных ионов. Подобная аддитивность коэффициентов Соре может быть показана, исходя из самых элементарных соображений. Для простоты ограничимся случаем растворов одно-одно-валентных электролитов.

При отсутствии сколько-нибудь заметного градиента концентрации ($\left| D \frac{dn}{dx} \right| \ll \left| D' n \frac{dT}{dx} \right|$) мы можем для потока ионов различных знаков писать

$$\begin{aligned} \tau_+ &= -d'_+ n \frac{dT}{dx} - n v_+ e \frac{dU}{dx}, \\ \tau_- &= -d'_- n \frac{dT}{dx} + n v_- e \frac{dU}{dx}, \end{aligned}$$

где e — элементарный заряд, v_+ и v_- — подвижности ионов, а U — потенциал внутреннего электрического поля в растворе, обеспечивающего электронейтральность потока ионов; d'_+ и d'_- — коэффициенты, характеризующие индивидуальные подвижности ионов в тепловом поле.

Так как численно:

$$\tau_+ = \tau_- = \tau = -D'_n \frac{dT}{dx},$$

то

$$D' = \frac{d'_- v_+ + d'_+ v_-}{v_+ + v_-} \quad (1)$$

Но, как хорошо известно (2),

$$D = \frac{2kTv_+ v_-}{v_+ + v_-} \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) сразу же следует, что

$$\frac{D'}{D} = \frac{d'_- v_+ + d'_+ v_-}{2kTv_+ v_-} = \frac{d'_-}{2kTv_-} + \frac{d'_+}{2kTv_+},$$

т. е. коэффициент Соре действительно обладает свойством аддитивности.

Попытки проверки теории экспериментом (3) до сих пор наталкивались на отсутствие достоверных опытных данных, так как сколько-нибудь удовлетворительные определения коэффициентов Соре выполнены лишь для растворов сравнительно высокой концентрации ($> 0,1 N$).

Мы предприняли определение коэффициентов Соре растворов солей лития, натрия, кобальта и свинца при помощи делительной колонки (3), составленной из двух коаксиально-расположенных медных труб: внешней, нагреваемой током, и внутренней, охлаждаемой водой. Раствор помещался в зазор ($a = 0,045$ см) между трубами и концентрировался по ходу опыта в нижней (соли кобальта, NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) или верхней (NaJ , LiJ) части колонки. Вверху и внизу колонки на внутренней (холодной) трубе имелись выточки, образующие резервуары, объемом $v = 6,7$ см³. Длина рабочей части колонки равнялась 20,5 см; радиус кривизны зазора $R = 1,7$ см. Разность температур горячей и холодной стенки ΔT ($\Delta T = 56^\circ - 21^\circ = 25^\circ$)* определялась термopарами, общим числом девять. Раствор в резервуарах перемешивался мешалками. По истечении определенного промежутка времени ток выключался и отбирались пробы по 5 см³ раствора из нижнего и верхнего резервуаров.

Теория делительной колонки с резервуарами на концах дана в работе одного из авторов (4). В начале опыта концентрация в резервуарах меняется линейно со временем:

$$\frac{n_n}{n_0} - 1 = 1 - \frac{n_n}{n_0} = \frac{Ba^3 \rho \beta g (\Delta T)^2 (D')}{6l v \eta} t.$$

Здесь n_0 , n_n и n_n — концентрации раствора, соответственно, начальная, в верхнем и нижнем резервуаре; β — коэффициент объемного расширения раствора; ρ — плотность; η — вязкость; $B = 2\pi R$.

Таким образом, для определения коэффициента Соре достаточно определить величину $\left(\frac{n_n}{n_0} - 1\right) = \left(1 - \frac{n_n}{n_0}\right)$ для одного момента времени t на участке линейной зависимости этой величины от времени.

Результаты наших опытов для случая солей кобальта приведены на рис. 1. Отклонения отдельных определений от среднего при этом охарактеризованы величиной среднеквадратичной ошибки.

Концентрация растворов в резервуарах определялась нами как с помощью радиоактивных индикаторов ($\text{Co}^{60}\text{SO}_4$, $\text{CoS}^{35}\text{O}_4$, $\text{Co}^{60}(\text{NO}_3)_2$).

* Разность температур оставалась постоянной в пределах $\pm 1^\circ \text{C}$.

Co⁶⁰Cl₂, Na₂S³⁵O₄, NaJ¹³¹, Li₂S³⁵O₄, LiJ¹³¹, Pb²¹²(NO₃)₂, так и полумикро химическим методом при помощи цинк-уриилацетата (5, 6) (NaCl, NaJ, NaNO₃, Na₂SO₄). Результаты определений, выполненных различными методами или при помощи различных индикаторов, сходились вполне удовлетворительным образом. В случае NaJ было показано отсутствие влияния излучения J¹³¹ на процесс концентрирования.

Аддитивность коэффициентов *S_{оре}* позволяет, определив величины *D' / D* группы растворов солей с общим катионом (или анионом), например группы CoSO₄, CoCl₂, Co(NO₃)₂, по одному определению для соли аналогичной группы, например Na₂SO₄, вычислить коэффициент *S_{оре}* для всех остальных членов группы, т. е. для NaCl и NaNO₃.

Воспользовавшись результатами наших опытов, мы при помощи уравнения (3) вычислили коэффициенты *S_{оре}* слабых растворов солей кобальта, лития, натрия и свинца (см. табл. 1). В предпоследней графе таблицы даны коэффициенты *S_{оре}*, вычисленные по коэффициентам других солей, определенным из опыта. Видна полная сходимость опытных и расчетных значений, лежащая в пределах ошибок наших измерений.

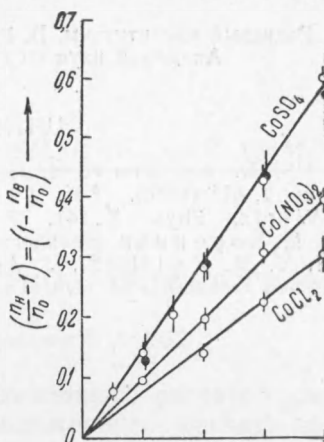


Рис. 1

Таблица 1

№ раствора	Растворенное вещество	Концентр. исходного раствора × 10 ³ N	<i>D' / D</i> измеренный × 10 ³ / град	<i>D' / D</i> вычисленный × 10 ³ / град	№№ растворов, использов. при расчетах
1	CoSO ₄	1,0	6,7 ± 0,2	7,0 ± 0,5	2, 4, 5
2	Co(NO ₃) ₂	1,0	4,3 ± 0,2	3,9 ± 0,4	1, 4, 5
3	CoCl ₂	1,0	3,3 ± 0,3	{ 3,5 ± 0,4 3,2 ± 0,4	2, 5, 6 1, 4, 6
4	Na ₂ SO ₄	{ 1,0* 2,0**	2,8 ± 0,3	2,3 ± 0,3	1, 2, 5
5	NaNO ₃	4,0	1,7 ± 0,2	2,0 ± 0,4	1, 2, 4
6	NaCl	4,0	1,2 ± 0,2	{ 1,0 ± 0,3 1,3 ± 0,3	2, 3, 5 1, 3, 4
7	NaJ	4,0	— 0,8 ± 0,1	— 1,2 ± 0,5	4, 8, 9
8	Li ₂ SO ₄	1,0	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,5	4, 7, 9
9	LiJ	1,0	— 2,3 ± 0,2	— 1,8 ± 0,5	4, 7, 8
10	Pb(NO ₃) ₂	1,0	4,6 ± 0,2	—	—

* Концентрация раствора, меченого Na₂S³⁵O₄.

** Концентрация в случае весовых определений.

Если чисто условно принять теплоту переноса иона хлора равной нулю, то по данным в табл. 1 значениям коэффициентов *S_{оре}* можно вычислить теплоты переноса отдельных ионов, которые оказываются равными:

Ион	Cl ⁻	J ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Li ⁺	Na ⁺	Co ⁺⁺	Pb ⁺⁺
Теплота переноса { в ккал/моль	0	— 0,7	0,25	0,7	0,0	0,4	1,9	2,1
{ в эв/ион	0	— 0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,09	0,08

Отметим, что знание величин теплот переноса отдельных ионов позволило бы нам вычислить величины термодиффузионных потенциалов в растворах сильных электролитов (³), экспериментальное определение которых в настоящее время практически невозможно.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. R. de Groot, L'effet Soret, Amsterdam (1945). ² W. Nernst, Z. phys. Chem., **2**, 613 (1888). ³ K. Wirtz, Z. f. Naturforsch., **3 a**, 672 (1948); J. W. Hiby, K. Wirtz, Phys. Z., **41**, 77 (1940). ⁴ А. Мурин, ДАН, **41**, № 7, 305 (1943). ⁵ И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, 1949. ⁶ H. H. Barber, J. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1625 (1928).