

(95)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

強電解質論 其一

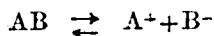
堀場 信吉

【1】 緒 言

近時の物理化学の進歩に就て其の最も顯著なるものゝ一つを舉ぐれば強電解質の理論であらふと思ふ。これに關しては其の進歩の概観を記したものは既に 1921年に L. Ebert (1) 1922年に F. Auerbach (2) 1924年に E. Hückel (3) があつて其の三者を通綴すると其の進歩の様子を知る事が出来る。特に Hückel のものは有名なる Debye 及び Hückel (4) の強電解質に關する理論の詳細が論じてある。又これ等強電解質の理論は新しく出版された物理化学書例へば Lewis の第三版、Taylor, 箕作等には引用されてあつて最早や周知の事であるが強電解質の理論は在來の物理化学の一般の理論に比してやゝ複雑であり又上に述べた文献以後の發達もあるので其の理論を出來だけ平易に且つ正確に説明する事はあながち無用の事ではないと思ふ。最初は主として理論を説明し然る後實驗上の結果と理論との比較研究を行はんと欲する。

Arrhenius が彼の有名なる液液内の電離説を稱へたのは 1887年の事であつて其の當時 Upsala の大學では彼の説は一つの嘲笑を以つて迎へられた。「食鹽を水に溶かせば其の中にナトリウムや鹽素が遊離して居るとか?! かの黄色の瓦斯の鹽素があつた性活に富んだ金屬のナトリウムが如何して水の中に遊離する事が出来るか」と人々は一笑に附したが Arrhenius の遠眼は其の後各種實驗的事實で證明され van't

Höff 及び Nernst の「化學上の問題に熱力學の應用に就て」の卓説と共に古典物理化學の基礎定律をなしたのである。爾來三十有餘年この電離説に就て一つ解きがたい難問として残されたのが強電解質に関する問題であつた。其は強酸無機酸では HCl , HNO_3 等有機酸ではサルホン酸等並に強鹽基無機鹽基では NaOH , Ba(OH)_2 等有機鹽基では $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ の形のもの又中性鹽特に強酸の陰イオンと強鹽基の陽イオンとよりなる鹽此等の所謂強電解質がその水溶液に於て如何に變則を示すかと云ふ事は一般の物理化學書に出てゐるからこゝに委しく説明する必要はないが之等強電解質は Ostwald の稀釋律が成立せず溶解度積の關係も理論の要求と一致せず又接觸作用に於ても極めて複雑なる結果を與へる。即ち強電解質の場合はイオンに解離の反應



に簡單に質量作用を應用しただけでは實驗と一致する結果を得られ無いのである。最初強電解質の此の變則の原因は電氣傳導度の測定よりする解離度の不正確に歸してゐたが冰點降下法からした解離度の測定と電氣傳導度よりしたものとか實驗誤差以上の差異を生ずる事から見て單なる測定の不正確ばかりが原因と見る事が出来なくなつた。其れで質量作用の定數を色々と變更した式で表はす事が試みられたがこれ等は別に理論的何等解決を得る方法でない。又鹽類混合溶液にあつては全く質量作用で説明の出来ぬ所があつて在來所謂「中性鹽作用」の名稱で取り扱つた問題の如き何か別途の解釋が必要である事で明であつた。其處で新しい立場に立つて強電解質の理論を考へ様としたのは強電解質の完全解離説である。在來の電解質は一般に無限大の稀釋度に於て始めて完全なる解離をなすものとしたが此の新しい考へ方はある有限の濃度までは完全なる解離を持続する

(100)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

ものとするのである。而してイオンが單なる質量作用の定律に従はぬのはイオン間に於ける靜電氣的の引力並に斥力の作用であると考へるのである。此の完全解離説を始めて稱へたのは W. Sutherland (5) であるが明かなる説明を與へた最初の巧績は N. Bjerrum (6) に歸せねばならぬ。さて完全解離説が出すればイオンの動作は之を運動論的に取り扱ふ事が出来る。P. Herz (7) 1912年にこれを行つた。後1913年から S. R. Millner (8) は數理的に整然たる理論を提出した。一方印度 Calcuta 大學の J. Ch. Ghosh (9) は簡單なる假説の下に此の問題を説いたが其の假説には論義の餘地があり Debye and Hückel (4) に至つて始めてめ完美せるものに強電解質の理論を作りあげた。Hückel (10) はこれを濃厚溶液に擴張する理論式を提出した。又一方に於て Bjerrum (11) 及び G. N. Lewis (12) は共に純熱力學の立場で問題を取り扱い正確なる實驗の結果を與へ強電解質論を作りあげた巧績亦威大なるものである。

一體物理化學の諸問題を研究するに吾人は普通二つの立場からこれを行ふのである。一つは熱力學であつて他は物質運動論である。此の二つの學問は全く異つた立脚點に立つてゐる即ち熱力學は物質の構造に關する分子原子の假説(現在では假説の域を脱して實驗的事實となつて居るが)から全く自由に熱なるエネルギーの轉移の理論である。之れに反して運動論は物質の構成の基なる粒子即ち分子原子の運動を統計力學的に論ずるもので運動論的の論義は其の武器が精英であるだけに取り扱いが困難である。今強電解質論の研究もこの兩者の研究法に分けて論じ様と思ふ。

【2】 熱力學による見方。活性率、

熱力學を物理化學上の諸問題に應用すこに活性度 (Activity) と云ふ一

つの變數を誘導したのは米國の G. N. Lewis (11) である。在來熱力學に使用する物體の狀態方程式の變數或はパラメーターは溫度、壓力、及び容積混合體又は溶液の場合は溫度、壓力、及び容積の代りとして濃度の三者を用ゐたのであるが此の濃度に相當する處に新しいパラメーター活性度を定義したもので之によつて在來の古典的物理化學の熱力學の應用を非常に正確なるものとした。強電解質の場合に於ては活性度なる函數を用ゐる事によつて強電解質の變則 (Anomaly) に正しい意義を與へ得る様になつた。

この活性度に関しては Lewis and Randall の Thermodynamics (1923) に精細に出て居るが本誌に於ても別に論ずる機會のある事と思ふ。今此處では強電解質論に必要な點を簡単に述べる事に止める。

今一つの理想溶液を取る。其の濃度 c より c に更へるに要する溶質一モルに就ての最大仕事の量又は自由エネルギーの減少は

$$(1) \quad -\Delta A = \Delta F = F_{II} - F_I = RT \ln c - RT \ln c_0.$$

一般に自由エネルギーは次の式で示される。

$$F = RT \ln c + i$$

但 i は一つの恒數。これは理想の場合であるから實際自由エネルギーの表出は濃度 c の更りにある變數 ξ にて示されるだらふ。

$$F = RT \ln \xi + I$$

今一つの基本状態を取りその自由エネルギーを F_0 とした時

$$(1) \quad F - F_0 = RT \ln \frac{\xi}{\xi_0} = RT \ln a$$

上の式で定義した一つの函數 a を活性度と吾人は稱へる。

今又此の活性度 a を其の場合の濃度 c で除したものを活性率と稱へ

$$\text{る即ち} \quad \frac{a}{c} = \gamma$$

(102)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

上の定義によつて實在の溶液 c_0 の濃度を c に更へるに溶質一モルに就ての最大仕事の量は

$$\begin{aligned} (3) \quad -\Delta_{act} &= RT \ln a - RT \ln a_0 \\ &= RT \ln \frac{a}{c} - RT \ln \frac{a_0}{c_0} \\ &= RT \ln \gamma + RT \ln c - RT \ln \gamma_0 - RT \ln c_0 \end{aligned}$$

今活性度の基本状態を約束にて定める。溶質の場合 $a=1$ と云ふ状態を直接に定め難いので便宜上無限大稀釋度即ち $c_0=0$ の際の活性度は濃度と合一となりと定める。即ち $a_0=c_0$ 従つて $\gamma_0=1$ となる。

(3) 式は

$$\begin{aligned} (3') \quad -\Delta_{act} &= RT \ln \gamma + RT \ln c - RT \ln c_0 \\ &= RT \ln \gamma - \Delta_{ideal} \end{aligned}$$

上式より $RT \ln \gamma$ なるものは理想的の場合と實在の場合との最大仕事の差異を示す事となる。上の定義でいかなる溶液に於ても γ なる活性率を數量的に示す事が出来て然かも熱力學的に正確なる意義を有するものである。この γ が濃度 c に對して如何なる函數關係を有するかと云ふ事は熱力學からは解決が出来ぬ。たゞ實驗式を求め得るのみである。

此の如き熱力學的論義に於ては必しも上に舉げた溶質の完全解離説を必要としない然し後章との關係上完全解離説を取り NaCl の様な一價鹽に就て陽及び陰イオンの活性度を各 a_+a_- としたならば

$$RT \ln a = RT \ln a_+ a_- = 2RT \ln a_{\pm}$$

$a_{\pm}$ は陰陽兩イオンの平均活性度である。

こゝに於て γ はイオンの平均活性率である。そこで (3') 式の γ を一價鹽のイオンの平均活性率とせば $RT \ln \gamma$ の代りに $2RT \ln \gamma$ と置くべきである。

【3】 物質運動論よりの見方

前節(3)式の

$$(-A_{act}) - (-A_{ideal}) = 2RT \ln \gamma$$

と云ふ事は強電解質の性質から考へて何から來たかと云へばイオンの電荷によるためである。即ち上式は c の濃度にある溶液に於てはイオンは互に静電氣的引力斥力の作用を呈して居るものを各イオンを無限大の距離に離して相互の電氣的作用を無くせしめる仕事である。無限大の稀釋度で $a_{\pm} = c_{\pm}$ と置いたのはイオンが電荷の特別作用呈せぬと云ふ考へと一致して居るのである。

このイオンの活性率 γ が如何なる濃度の函數として示されるかと云ふ事を理論的に誘導するには如何しても運動論の助けによらねばならぬ。こゝにはその理論的研究法として Debye 及び Hückel の取つた方法を A. Noyes (13) の説明を参照して解説し様と思ふ。

D 及び H の理論^{*}で運動論として用ゐたのは Maxwell-Boltzmann の Principle であり其にイオンのポテンシャルの計算に Poisson の方程式を用ゐたのみで此の複雑な問題を美しく解いたのである。

今吾人の考へる水溶液に於て A, B, C, D, のイオンが存在するとする。そのイオン價が其々 $z_A, z_B, z_C, z_D, \dots$ であり其々の電荷が $+z_A e, -z_B e, +z_C e, -z_D e, \dots$ であると假定する。單位容積の溶液の中に存在するイオンの數を $n_A, n_B, n_C, n_D, \dots$ とすると溶液自身は電氣的中性であるから陰陽イオンの電荷は等しい理由である、依つて

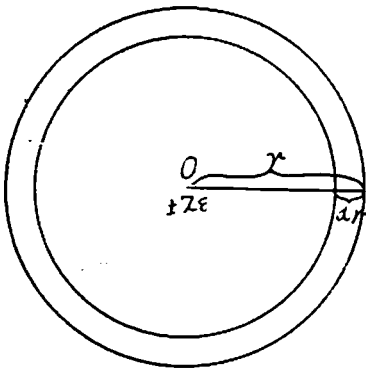
$$(4) \quad n_A z_A + n_C z_C + \dots = n_B z_B + n_D z_D + \dots$$

今此の様の溶液の中に一つのイオンに注目しその周圍に他のイオンが如何様に配列せられ如何様のポテンシャルを呈するかを計算し様と思ふ。

* D 及び H の理論とは Debye-Hückel の理論の略以下これに倣ふ。

(104)

(堀場信吉) 強電解實驗 其一



圖のO點に注目したイオンが存在し其の電荷を $\pm z\varepsilon$ で示す。其のイオンより r なる距離に於けるポテンシャルを P_r とし其の點の電氣密度を σ_r で示す。偖て Poisson の方程式はポテンシャルの勾配(Potential Gradient)と電氣密度との關係を下の如くあたへる。

$$(5) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\sigma}{D}$$

こゝに D は系の透電恒數である。この方程式を O を中心とする Polar co ordinates に直し且つ O の圍の狀件が全くシンメトリーである事から O よりの距離のみによる Potential Gradient として示す事が出来る。

$$(5') \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi\sigma}{D}$$

今(5')式を吾人の場合に應用して若し電氣密度 σ をポテンシャルの値で示す事が出来而して(5')式の積分が出来たならば O の圍のポテンシャルが如何に r により變化して居るかを解る。然る時はイオン間の電氣的作用の計算が出来て吾人の目的を達する事が出来る。 σ を P で示すには運動論による Maxwell-Boltzmann の Principle を用ゐねばならぬ。 O から r なる距離即ち P_r なるポテンシャルの場處に於て dv なる容積エレメントを取る其の中に存在するイオン $A, B, C, D, \dots$ の時間的平均値は各、

$$(6) \quad n_{Ae} - \frac{z_A \varepsilon P}{kT} dv, n_{Be} + \frac{z_B \varepsilon P}{kT} dv, \dots$$

である。ここに $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$, x の少なる時第三項以下を無視して (6) の値は次の様に見える。

$$(6') \quad n_A \left(1 - \frac{z_A \epsilon P}{kT} \right) dv, \quad n_E \left(1 + \frac{z_E \epsilon P}{kT} \right) dv, \dots$$

従つて r 點の電氣密度は

$$\sigma = \frac{\sum n_A \left(1 - \frac{z_A \epsilon P}{kT} \right) dv \times z_A \epsilon}{dv} = \sum \left(n_A z_A \epsilon - \frac{z_A^2 \epsilon^2 P n_A}{kT} \right)$$

(4) 式に擧げた電氣的中和關係から上式は

$$(7) \quad \sigma = - \frac{\epsilon^2 P}{kT} \sum (n z^2)$$

即ち電氣密度をポテンシャルで示す事が出来たのである。

(5) 式の Poisson の方程式は

$$(8) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P}{\partial r} \right) = + \frac{4\pi}{D} \frac{\epsilon^2 P}{kT} \sum (n z^2)$$

今

$$(9) \quad \frac{4\pi \epsilon^2 \sum (n z^2)}{D kT} = \kappa^2$$

と置く。此の κ なる量は D 及び H の理論に重要な意義を有するものであるが後に説明する事とする。(8) 式は簡単に

$$(8') \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P}{\partial r} \right) = \kappa^2 P$$

この (8') 式を積分すれば吾人の目的は達せらるゝのであつてこの微分方程式の一般解式は

$$(10) \quad P = I \frac{e^{-\kappa r}}{r} + I' \frac{e^{+\kappa r}}{r}$$

こゝに I, I' は積分恒数である。 r が無限大になればポテンシャルは消失する故に第二頂の I' は零でなくてはならぬ。

(10)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

第一頂の積分恒数の I を定める爲めには中心のイオンのみ一個ありて周囲のイオンの存在せぬ場合を考へる。即ちイオンの濃度が零で $\Sigma(nz^2)=0$ の時 $\kappa=0$ であつてポテンシャルは中心のイオンの電荷に依るもの計りでなくてはならぬ。

即ち

$$P = \pm \frac{ze}{Dr}$$

されば

$$I = \pm \frac{ze}{D}$$

依つて(10)式は

$$(11) \quad P = \pm \frac{ze}{D} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

となる。今このポテンシャルを二つに分ける。即ち一つは中心のイオンの電荷によるポテンシャルと残餘とものに分つ。

$$(11) \quad P = \pm \frac{ze}{Dr} - \frac{\pm ze}{Dr}(1 - e^{-\kappa r})$$

第二頂に示されたるポテンシャルは中心イオンの周囲のイオンの陰陽イオンの不平等分配によるものであつて即ち Ion atmosphere のポテンシャルである。 r の少なる時は第二項は r に無關係になつて

$$(12) \quad P_0 = \mp \frac{ze\kappa}{D}$$

となる。偲て中心イオン $\pm ze$ の電荷を有するものを其の Ion atmosphere から除く仕事は

$$(13) \quad \delta W = \frac{z^2 e^2 \kappa}{D}$$

でなくてはならぬ一モルのイオンに對して仕事は

$$(16) \quad \Delta W' = \frac{N z^2 e^2 \kappa}{D}$$

こゝに N は Avogadro の数である。但し此の計算では各イオンが二度づゝ與かつて居るから本當の一モルのイオンに對する仕事は

$$(16) \quad \Delta W = \frac{Nz^2\epsilon^2\kappa}{2D}$$

でなくてはならぬ。此の仕事は一モルのイオンを靜電氣的引力並に斥力に逆つて無限大の稀釋度に持ち來らす仕事に外ならない。(但し理想溶液としての稀釋仕事を考に入れぬ時) 或は(3)式から

$$RT \ln \gamma = -\frac{Nz^2\epsilon^2}{2D} \kappa$$

或は

$$(17) \quad \ln \gamma = -\frac{\epsilon^2 z^2}{2D \frac{R}{N} T} = -\frac{Nz^2\epsilon^2}{2DkT} \kappa$$

k は Boltzmann の恒數である。

其處で κ の價を入れる。

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon \sum (nz^2)}{DkT}}$$

こゝに n はイオンの單位容積の溶液中の数であり z はイオンの原子價である。 C を一立中のモル数とする時

$$n = \frac{C}{1000} N$$

故に

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi N \epsilon^2}{DkT} \frac{1}{1000} \sum C z^2}$$

今 $\sum C z^2 = \Gamma$ と置き Γ をイオン濃度と稱へる。

25°C に於ける水の透電恒數を 78.77 (Drude による) と置き $\epsilon = 4.77 \cdot 10^{-10} \text{ es.u.}$,

$k = 1.371 \cdot 10^{-16}$ とする時

$$(18) \quad \kappa = 0.232 \cdot 10^3 \sqrt{\Gamma}$$

(103)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

及び

$$\frac{\epsilon^2}{2DkT} = 3.52 \cdot 10^{-8}$$

故に

$$(19) \quad \ln \gamma = -0.816 z^2 \sqrt{I}$$

常用対数に直したならば

$$(19) \quad \log \gamma = -0.354 z^2 \sqrt{I}$$

實驗の結果極めて稀薄の強電解の溶液に就ては

$$\ln \gamma = -\beta C^{\frac{1}{2}}$$

其の恒数 β を理論的に Universal constants から決定し得たわけである
實驗の結果との比較研究は次編に譲る。

【4】 滲透係数

上述のイオンの活性率は適當の電池を作つてその電動力より直接に求める事が出来るが又溶媒即ち吾人の場合に於ては水の活性率から求める事が出来る。溶質と溶媒の活性率は熱力學的に一つの微分方程式にて連關されてゐるものである。本節に於てはこの關係を略述して溶媒の活性率即ち滲透係数の理論式を誘導し様と思ふ。

古典物理化學に於ては強電解質の變則は氷點降下の値即ち滲透壓の效果から計算した電離度と電氣傳導度より得た電離度の不一致を尤も重なる點としてゐる。

今溶質が全々解離する事なく且つ理想溶液として作用するとせば

$$\bar{P}V = nRT$$

$\bar{P}$ は理想溶液の滲透壓 n は溶質のモル數として置く。

今實際の溶液の足する滲透壓を P とし

* 本項に於ては P はポテンシャルを示さず滲透壓を示す。

$$(20) \quad \frac{P}{\bar{P}} = g'$$

と置く。然る時は

$$(21) \quad 1 - \frac{P}{\bar{P}} = 1 - g' = \frac{\bar{P} - P}{\bar{P}}$$

$\bar{\Delta}$, Δ を理想溶液として計算せる氷點降下並に實際の氷點降下とする時

$$(21') \quad 1 - g' = \frac{\bar{P} - P}{\bar{P}} = \frac{\bar{\Delta} - \Delta}{\Delta}$$

即ち
$$\frac{\Delta}{\bar{\Delta}} = g'$$

此の g' を溶液の滲透係数と云ふ。

滲透壓と溶液の蒸氣壓との關係は周知の次の式がある。

$$(22) \quad P = \frac{RT}{V_c} \cdot n \frac{p_c}{p}$$

V_c は溶媒の一モルの容積 p_c 及び p は純溶媒並に溶液の蒸氣壓である。又 Raoult の法則から

$$(23) \quad p = p_c x_1 = p_c (1 - x_2)$$

こゝに x_1, x_2 は溶媒並に溶質のモル分數即ち

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

こゝに n_1, n_2 は溶媒、溶質のモル數を示す。

偕て溶液が理想溶液の時滲透壓 $\bar{P}$ は (22) (23) の式から

$$\bar{P} = -\frac{RT}{V_c} \ln(1 - x_2)$$

故に

$$(24) \quad g' = \frac{P}{\bar{P}} = \frac{\ln \frac{p}{p_c}}{\ln(1 - x_2)}$$

(110)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

諸て今求め度い關係は此の滲透係數 g' と活性率 γ との關係である。此には一般的混合物の熱力學的關係から調べて見る。二成分の混合物に於て其の自由エネルギーは p, T, m_1, m_2 のある函數である。

$$(25) \quad F = f(p, T, m_1, m_2) + F_0.$$

こゝに m_1, m_2 は各成分の質量である。其の微量變化は

$$dF = -\frac{\partial F}{\partial P} dP + \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial m_1} dm_1 + \frac{\partial F}{\partial m_2} dm_2$$

或は
$$dF = -\frac{\partial F}{\partial P} dp + \frac{\partial F}{\partial T} dT + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2$$

一定の溫度並に壓力に於ては

$$(26) \quad dF = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2$$

こゝに μ_1, μ_2 は Gibbs の所謂化學ポテンシヤル又は比自由エネルギーと稱すべきものである。(26)式の積分は自由エネルギーの性質が質量が倍になれば自由エネルギーも倍になる事より又 μ_1, μ_2 が質量に無關係なる事から

$$(27) \quad F = m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2$$

と置く事が出来る。(2)式を完全微分すると

$$(28) \quad dF = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2$$

上式を(26)式と比較して

$$(29) \quad m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 = 0$$

なる關係を得る。(27)(29)式の m_1, m_2 の更りにモル分數 x_1, x_2 を取る。

$$(30) \quad F = x_1 \bar{F}_1 + x_2 \bar{F}_2$$

$$(31) \quad x_1 \partial F_1 + x_2 \partial F_2 = 0$$

こゝに $\bar{F}_1, \bar{F}_2$ は部分モル自由エネルギーを示す。

この(31)の関係が吾人の今必要とする處のものである。

活性度の定義は(2)式にあげた様に

$$\bar{F} - \bar{F}_0 = RT \ln a$$

或は

$$(32) \quad \begin{cases} \partial \bar{F}_1 = RT \partial \ln a_1 \\ \partial \bar{F}_2 = RT \partial \ln a_2 \end{cases}$$

故に(31)から

$$(31') \quad x_1 \partial \ln a_1 + x_2 \partial \ln a_2 = 0$$

或は

$$(31'') \quad (1-x_2) \frac{d \ln a_1}{dx_2} + x_2 \frac{d \ln a_2}{dx_2} = 0$$

今溶媒の活性度を a_1 となし其の基本状態即ち $a_1=1$ の状態を純溶媒とする時

$$(33) \quad \ln a_1 = \ln \frac{p}{p_0}$$

こゝに p, p_0 は純溶媒並に溶液(x_1 モル分數の)蒸氣壓を示す。

其處で(24)の式は

$$g' = \frac{P}{P'} = \frac{\ln a}{\ln(1-x_2)}$$

或は

$$\ln a_1 = g' \ln(1-x_2)$$

又

$$\ln a_2 = \ln Y' x_2$$

但し Y' は溶質の活性率を示す。此の場合は溶質のイオンに解離は問題にせず残して置く。

従つて(31'')式は

$$(34) \quad (1-x_2) \ln(1-x_2) \frac{dg'}{dx_2} - g' + x_2 \frac{d \ln Y'}{dx_2} + 1 = 0$$

近似的に

$$g' + x_2 \frac{dg'}{dx_2} = 1 + x_2 \frac{d \ln Y'}{dx_2}$$

(112)

(堀場信吉) 強電解質 第一

稀薄溶液に於て $x_2=C$ と置けば

$$(35) \quad \frac{1-g'}{C} + \frac{d(1-g')}{dC} = -\frac{d\gamma'}{dC}$$

この式は Bjerrum (13) が始めて Duhem Margulus の式を應用して導いたものである。

今溶質の一モルが ν 個のイオンに完全に解離したと考へる。

溶媒溶質のモル分數は

$$\frac{n_1}{n_1 + \nu n_2} = x_1, \quad \frac{\nu n_2}{n_1 + \nu n_2} = \nu x_2$$

となる。滲透係數の定義 (20) 式に於ける P をイオンが完全解離し居りその理想溶液が呈する滲透壓とする時 $\frac{P}{P} = g$ とせば

(24) 式は次の様に改められねばならぬ

$$g = \frac{\ln \frac{P}{P_0}}{\ln(1 - \nu x_2)}$$

或は

$$\ln a_1 = g \ln(1 - \nu x_2)$$

溶質の活性度は $\ln a_2 = \nu \ln \gamma x_2$

こゝに γ はイオンの平均活性率である。

之を (31) 式に應用した時

$$x_1 \partial \ln a_1 + \sum x_2 \partial \ln \gamma x_2 = 0$$

或は

$$(31'') \quad (1 - \nu x_2) \frac{d \ln a_1}{dx_2} + \sum_1^{\nu} x_2 \frac{d \ln \gamma x_2}{dx_2} = 0$$

これを上述と全く同様の計算をすれば (35) 式と同形の

$$(35') \quad \frac{1-g}{C} + \frac{d(1-g)}{dC} = -\frac{d \ln \gamma}{dC}$$

に到達する。吾人は既に $\ln \gamma$ の表式を知つてゐる。即ち

(17)式から

$$\ln \gamma = -\frac{\epsilon^2 z^2}{2DkT} \kappa = -\frac{\epsilon^2 z^2}{2DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \epsilon^2}{DkT} \frac{1}{1000} \sum z^2} \sqrt{C}$$

$$= -\beta C^{\frac{1}{2}}$$

此の結果を(35)の微分方程式に入れると

$$(36) \quad \frac{1-g}{C} + \frac{d(1-g)}{dC} = +\frac{1}{2} \beta C^{-\frac{1}{2}}$$

これは簡單なる一次の微分方程式であるから直に積分が出来て而して $C=0$ の際 $g=1$ である条件を入れて積分恒数が定まり結局

$$(37) \quad 1-g = \frac{1}{3} \beta C^{\frac{1}{2}}$$

となり透過係数の理論式の誘導が出来たのである。即ち

$$(37) \quad 1-g = \frac{\epsilon^2 z^2}{6DkL} \sqrt{\frac{4\pi N \epsilon^2}{DkT} \frac{1}{1000} \sum z^2} C^{\frac{1}{2}}$$

である。Hückel は $1-g$ の理論式を始めから誘導して然る後(35)の微分方程式を用ゐて活性率 γ の理論式を誘導してゐる。筆者試みに逆の方法を取り γ' を先に求めて後に $1-g$ の理論式を得る様に解説をした。勿論結果は同様である。今(37)式を今少しく吟味して Hückel の興へたものと同様の形に導かふと思ふ。吾人の考へる電解質が溶液の中で 1..... i s 種類の ν_1 ν ν_s 個のイオンに別かれるとする。而して各イオンの原子價を z_1 z_i z_s とする。例を舉げる $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ であればイオン種類は La^{+++} , NO_3^- の二種でありイオン数 ν は La^{+++} に於て 1 NO_3^- に於ては 3 である。前のイオンの活性率は各イオンの平均の活性率を求めて居るとすると

$$\beta = \frac{\epsilon^2 z^2}{2DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \epsilon^2}{DkT} \frac{1}{1000} \sum z^2 C}$$

(114)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

に於て始めの z^2 に就て平均値を取り

$$z^2 = \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu}$$

こゝに $\nu = \sum \nu_i$ を示す。又後の $\sum z^2 C$ の表し方を各イオンに就ての合計である事を示す爲めに $\sum \nu_i z_i^2 C$ と置かねばならぬ。即ち

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\varepsilon^2}{2DkT} \left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right) \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT} \frac{1}{1000} \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \nu C} \\ &= \frac{\varepsilon^2}{2DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT} \frac{1}{1000}} \left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\nu C} \end{aligned}$$

となる。従つて

$$(37'') \quad 1-g = \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT} \frac{1}{1000}} \left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\nu C}$$

今

$$\left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right)^{\frac{3}{2}} = \omega$$

と置き ω をイオン價項と稱へる。

然る時 25°C に於ては

$$1-g = 0.272 \omega \sqrt{\nu C}$$

0°C に於ては

$$(37''') \quad 1-g = 0.263 \omega \sqrt{\nu C}$$

である。此の式から見ると ω 及び ν の同様な強電解質は皆一樣の透過係数を與なすべきである。實驗の結果は大凡其の様の傾向を示すが全く (37''') 式の示す様でないのは此の理論の誘導に於てイオンを點と考へたからである。實際はイオンの大きさが問題になる。此は次の節で述べ様と思ふ。なほ ω の例をあけると

$$\text{KCl} : \omega = 1, \quad \text{K}_2\text{SO}_4 : \omega = 2\sqrt{2},$$

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 : \omega = 3\sqrt{3}, \quad \text{MgSO}_4 : \omega = 4\sqrt{4}$$

【5】 特性恒数 κ とイオンの大きさ。

さきに D 及び H の理論に於て κ は重要な意義あるをのべた此の κ は Poisson の式に於て

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \kappa^2 P$$

こゝに

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \sum (n z^2)}{D k T}$$

である。此の κ なる特性恒数の意義を見る爲め次の場合を考へる。ある電解質の溶液の中に平面の電極を浸す。其の電極の表面は溶液の内部と P_0 なるポテンシャルを有すと然る時は上述の Poisson の式から

$$\frac{d^2 P}{dx^2} = \kappa^2 P$$

限界条件を用ゐて積分して

$$P = P_0 e^{-\kappa x}$$

故に電氣密度は

$$\sigma = -\frac{D \kappa^2}{4\pi} P_0 e^{-\kappa x}$$

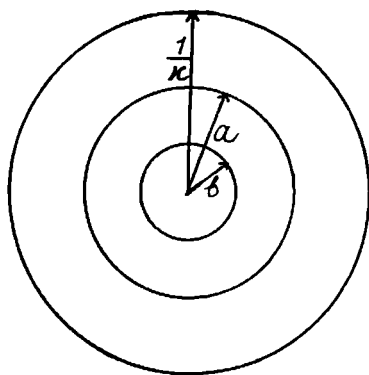
即ち電氣密度は電極の表面の處 $-\frac{D \kappa^2}{4\pi} P_0$ であつて $\frac{1}{\kappa}$ の距離に於ては $1/e$ になつてゐる。 $\frac{1}{\kappa}$ は電極面に生ずる所謂 Helmholtz の二重層の厚さの尺度である。同一の事か Ion atmosphere に就ても云へて $\frac{1}{\kappa}$ は Ion atmosphere の厚さの尺度である。

今迄の理論ではイオンは單に點と考へた。依つて同様の形の化學式の鹽類委しく云へばイオン價頂 ω の同一の電解質は皆同様の泳點降下の効果を有すべきであるが實際測定値は極めて稀薄の溶液の場合

(116)

(堀場信吉) 電解質論 其一

でもこの理論と誤差を生じ各種鹽にて其の値を異にして居るはイオンの大きさの影響してゐるのである。



イオンが水に溶けた時圖の b をイオンの本當の半径としその圍りに水の分子が集る其れが爲め中心から a の距離以内には他のイオンが入り得ない。 a から始めて Ion atmosphere が始まり其の半径の尺度は $\frac{1}{\kappa}$ で示される。此の様な場合イオンの周囲のポテンシャルの勾配は何の様になるであらうか?

Poisson の式を積分して (10) 式から

$$(38) \quad P = I \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

但し半径 a なる球の内部のポテンシャルは中心陽イオンに對して

$$(39) \quad P = \frac{\epsilon}{D} \frac{1}{r} + J$$

$\frac{\epsilon}{D} \frac{1}{r}$ は中心陽イオンよりのポテンシャルで J は半径 a の外の Ion atmosphere によるポテンシャルである。距離 $r=a$ の場合は (38), (39) の兩式が同時に成立するにより

$$(40) \quad I \frac{e^{-\kappa a}}{a} = \frac{\epsilon}{D} \frac{1}{a} + J$$

且つ $r=a$ たる點にても電場の強さの變化は連續的なるべし。それで (40) 式の兩邊を a で微して

$$(41) \quad I e^{-\kappa a} \frac{1 + \kappa a}{a^2} = \frac{\epsilon}{D} \frac{1}{a^2}$$

(40) と (41) から

$$(42) \quad I = \frac{\epsilon}{D} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}$$

依つて a より外のポテンシャルは

$$(43) \quad P = -\frac{\epsilon}{D} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

又

$$(44) \quad J = \frac{\epsilon}{D} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa a}}{a} - \frac{\epsilon}{D} \frac{1}{a} = -\frac{\epsilon}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

J は即ち Ion atmosphere がイオンの中心に呈するポテンシャルである。依つて (12) 式であげた Ion atmosphere の式は次の様に改めねばならぬ

$$(44) \quad P_0 = \mp \frac{ze}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

ここに a は水化イオン球の半径である。成は溶液中のイオンの半径と云つてもよい。(44) の式に従つて前述の (17) 式イオンの活性率式は次の様に改められねばならぬ。

$$(45) \quad \ln \gamma = -\frac{Nz^2\epsilon^2}{2D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

恒数の値を入れれば 25°C にて

$$(45') \quad \ln \gamma = -0.816z^2 \sqrt{T} \frac{1}{1 + 0.232 \cdot 10^8 a \sqrt{T}}$$

或は

$$(45'') \quad \log \gamma = -0.354z^2 \sqrt{T} \frac{1}{1 + 0.232 \cdot 10^8 a \sqrt{T}}$$

此の値を (35') の Bjerrum の式に入れて滲透係数 $1-g$ の値を計算する時積分は前の場合より複雑になる。然し結局 (35''') の式に於て次の様の形に改められる。

$$(46) \quad 1-g = 0.263\omega \sqrt{rC} f(X)$$

$f(X)$ はある $\omega\kappa$ の次数級数であらはされる。

(118)

(堀場信吉) 強電解質論 其一

而して $1-g$ の測定値と(46)の理論式と比較して a に適當の値を撰ぶことか出来る。

Debye 及び Hückel の與へたる値は

KCl	K_2SO_4	$La(NO_3)_3$	$MgSO_4$
$a = 3,76.10^{-8}cm$	$2,69.10^{-8}cm$	$4,97.10^{-8}cm$	$3,55.10^{-8}cm$

附記 本編は頁数の都合により此の項にて擲筆する。

次には Hückel (10) が上述の理論を透電恒数が電解質の濃度により變化する事を考へに入れて上述の理論式がより濃厚の溶液の場合に擴張される事を述べたるを紹介し、然る後幾多の實驗値特に S. Harned (14) 等の精密なる實驗値と理論の比較研究を擧げ様と思ふ。次に電気傳導度論に移りたいと思ふ。D 及び II の理論は $1-f_\lambda = k^2 \sqrt{c}$ の實驗式と同様の形を導くが然し活性率や滲透係数の場合の如く恒数 k を一般恒數で完全に表はす事が出来ず k の値は尚ほある實驗値を用ゐねばならぬ。此の點で尚ほ理論の改良進歩の餘地があると思ふ。實際 L. Onsager (15) は Debye の與へた Electrophoresis の理論を改めて尚ほ k は全く一般恒數のみから完全に定められると云つてゐるが其の論文は未だ前半のみ發表されてゐるのみである。今後の進歩に伴ひ紹介につとめ度いと思ふ。

昭和二年一月稿

文 献

- (1) Ebert, L., Jahrb. d. Rad. u. Elek. 18, 134 (1921)
- (2) Auerbach, F., Ergebnisse d. Exakt. Naturwiss. Bd. I. 228 (1922)
- (3) Hückel, E., Ibid., Bd. III 199 (1924)
- (4) Debye, P. u. Hückel, E., Phys. Zeit., 24, 185, 305 (1923)
- (5) Sutherland, W., Phil. Mag., 14, 1 (1907)
- (6) Bjerrum, N., Proc. Intern. Congr. Applied Chem. Sect X (1903)
- (7) Herz, P., Ann. d. Phys., [4] 37,1 (1912)
- (8) Millner, R., Phil. Mag., 23, 551 (1913) 25, 743 (1913)
- (9) Ghosh, J. Ch., J. Chem. Soc., 113, 449, 627, 707, 790, (1918)
Zeit. phys. Chem., 98, 211, (1921)
- (10) Hückel, E., Phys. Zeit., 26, 93 (1925)
- (11) Bjerrum, N., Zeit. Elektrochem., 24, 321 (1918) ;
Zeit. anorg. Chem., 109, 275 (1920) ; Zeit. phys. Chem., 104,
406. (1923)
- (12) Lewis, G. N., Lewis a. Randall, Thermodynamics (1923)
- (13) Noyes, A. A., J. Amer. Chem. Soc., 46, 1030. (1924)
- (14) Harned, S., and Akerlöf, G. Phys. Zeit., 27, 411 (1926)
- (15) Onsager, L. Phys. Zeit., 27 338 (1923)