

TADEUSZ ZAKRZEWSKI

TEORETYCZNE PODSTAWY PRAWA WALDENA

Streszczenie. W pracy tej autor wyprowadził teoretycznie w oparciu o teorię kinetyczną cieczy wyrażenie określające prawo Waldena. Przez porównanie otrzymanego równania z danymi doświadczalnymi otrzymanymi dla cieczy dielektrycznych stwierdził dość dokładne spełnienie tego prawa. Następnie zakładając słuszność tego prawa dla cieczy typu C_nH_{2n+2} oszacowano rząd wielkości przewodnictwa elektrycznego tych cieczy, którego wielkość jest bardzo mała i z tego powodu trudna do doświadczalnego pomiaru. Wreszcie określono na podstawie otrzymanego wyrażenia stałe koncentracji jonów wywołujących dane przewodnictwo. Z przytoczonych rozważań można ogólnie stwierdzić przybliżoną słuszność prawa Waldena dla cieczy niepolarnych o bardzo małej stałej dielektrycznej ϵ .

1. Przewodnictwo elektryczne cieczy dielektrycznych

Do cieczy dielektrycznych zaliczą się przede wszystkim ciecze posiadające bardzo małą wartość stałej dielektrycznej (2-5) i przeważnie cząstki tych cieczy nie wykazują momentu dipolowego. Będą więc do nich należały ciecze niepolarne lub słabo polarne jak np. benzen, ciekłe węglowodory nasycone, oleje mineralne itp. Elektryczne przewodnictwo właściwe tych cieczy w stanie wysokiej czystości jak wskazują pomiary A. Nikuradsego [13] oraz I. Adamczewskiego [1] jest rzędu $10^{-18} - 10^{-20} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Powszechnie za przyczyny przewodnictwa naturalnego (samoistnego) przyjmuje się następujące hipotezy (prace I. Adamczewskiego [4], C. Pao [9], H. Plumleya [8]):

- a) elektronową emisję z katody pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, przy uwzględnieniu obniżenia wartości pracy wyjścia elektronu z metalu na granicy metal-dielektryk,

- b) wpływ zanieczyszczeń śladowych typu elektrolitycznego,
- c) dysocjację cząstek obcych, mogących występować w cieczy,
- d) dysocjację cząstek własnych pod wpływem pola elektrycznego,
- e) wpływ jonizacyjny promieni kosmicznych oraz zanieczyszczeń promieniotwórczych,
- f) zjawiska temperaturowe przebiegające podobnie jak w półprzewodnikach elektronowych.

Z tych założeń wydaje się być bezspornym wpływ zanieczyszczeń typu elektrolitycznego (A. Nikuradse [13]), czynników jonizujących oraz temperatury (C.S. Pao [9]).

I. Adamczewski [7] sugeruje nawet występowanie zjawiska uporządkowania drobin cieczy w miarę jej oczyszczania w pseudokryształiczną siatkę przestrzenną i powolne przechodzenie próbki cieczy z postaci półprzewodnika donorowego w izolator. Jednak hipoteza ta wymaga specjalnych pomiarów dla potwierdzenia swego istnienia.

2. Przewodnictwo elektryczne cieczy wynikające z teorii Frenkla

W oparciu o strukturę cieczy podaną przez Frenkla [10], [11] można otrzymać wyrażenie ilościowe dla przewodnictwa naturalnego ciekłego dielektryka. Według tej teorii ruch cieplny molekuł cieczy ma charakter złożony. Każda cząstka cieczy jest otoczona innymi i jej drgania odbywają się jakby w pewnej "klatce" utworzonej przez pozostałe cząstki.

Jednak w sposób przypadkowy może ona uzyskać energię wystarczająco dużą, aby wyrwać się ze swego położenia i przez pręty "klatki" utworzonej z sąsiednich atomów wpaść do nowej klatki utworzonej przez nowe atomy. Obraz powyższy jest związany z wyobrażeniem stanu aktywnego rozpatrywanej cząstki. Zatem cząstka nie pozostaje długo w tym samym położeniu, lecz po pewnej ilości drgań wokół swego położenia równowagi może przeskoczyć czynnie (lub biernie - teoria dziurowa cieczy) w inne położenie równowagi.

Z tego przedstawienia jest już widoczne, że ruch cząstek cieczy jest ruchem złożonym, składającym się analogicznie jak w ciele stałym z drgania odbywającego się wokół pewnego położenia równowagi oraz z drgania typu translacyjnego. Chcąc podać wyrażenie na przewodnictwo cieczy, należy znać mechanizm ruchu molekuł naładowanych w cieczy czyli jonów. Nie ulega wątpliwości, że wartość bariery potencjału ograniczająca ruch jonów w cieczy różni się w ogólności od bariery potencjału, którą pokonuje molekula. Dlatego należy założyć, że ogólny charakter ruchu ciepłego jonów w cieczy mało różni się od charakteru ruchu ciepłego molekuł w cieczy.

W oparciu o powyższe założenia ruchliwość jonu w cieczy daje się wyrazić matematycznie (I. Adamczewski [5]) dla niezbyt wysokich pól elektrycznych przez wzór:

$$u = \frac{V_E}{E} = \frac{e \delta^2 \nu}{6 KT} \exp\left(-\frac{U_0}{KT}\right) = \frac{\Delta U \delta^2 \nu}{3 KT E} \exp\left(-\frac{U_0}{KT}\right) \quad (1)$$

gdzie: e - oznacza ładunek jonu, δ - długość drogi swobodnej, ν - częstość drgań w stanie równowagi, U_0 - energię aktywacji molekuly, K - stałą Boltzmana, T - temperaturę w skali bezwzględnej, ΔU - dodatkową energię kinetyczną równą pracy pola E na polowie przebiegu jonu, V_E - prędkość jonu w polu E .

Znając ruchliwość u , łatwo można teraz wyznaczyć gęstość prądu jonowego uwzględniając równanie:

$$j = N_0 e V_E = N_0 e u E \quad (2)$$

gdzie N_0 - oznacza liczbę jonów w 1 cm^3 ciekłego dielektryka. Podstawiając do równania (2) równanie (1) otrzyma się

$$j = \frac{N_0 e^2 \delta^2 \nu}{6 KT} \exp\left(-\frac{U_0}{KT}\right) E \quad (3)$$

To przewodnictwo cieczy będzie równe:

$$\gamma = \frac{j}{E} = N_0 e u = \frac{N_0 e^2 d^2 \eta}{6 KT} \exp\left(-\frac{U_0}{KT}\right) \quad (4)$$

Z równania (4) jest widoczne, że przewodnictwo elektryczne zależy od długości drogi swobodnej jonu, od temperatury oraz od pracy oderwania jonu od molekuł sąsiednich U_0 , a nie zależy dla słabych pól elektrycznych ($U \ll KT$) od natężenia pola.

3. Teoretyczne wyprowadzenie prawa Waldena

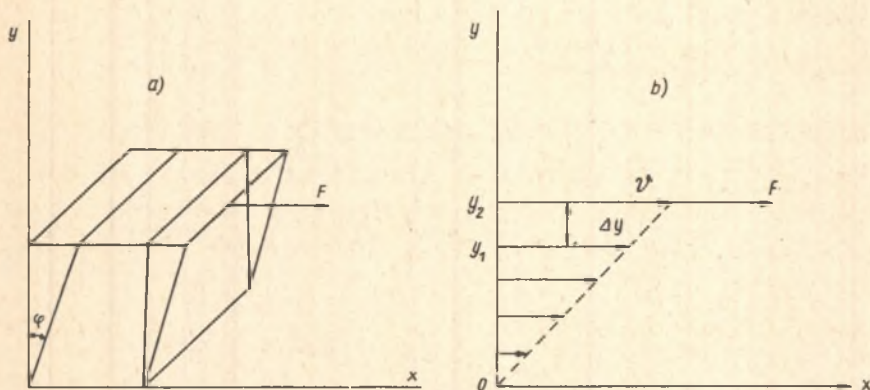
P. Walden [14] doświadczalnie pokazał, że w przypadku cieczy polarnych przewodnictwo elektryczne bardzo wyraźnie zależy od lepkości cieczy. Stwierdził on dalej, że dla elektrolitów iloczyn przewodnictwa elektrycznego i lepkości cieczy nie zależy od temperatury i jest w pewnym zakresie temperatur stały (S. Glasstone [17]). Autor w oparciu o założenia teorii kinetycznej cieczy poda wyrażenie ilościowe odzwierciedlające prawo Waldena, a następnie porówna otrzymany wynik teoretyczny z doświadczeniem uwzględniając dane doświadczalne innych autorów dla cieczy dielektrycznych.

Celem teoretycznego wyprowadzenia prawa Waldena należy związać współczynnik tarcia wewnętrznego (lepkość) cieczy z energią aktywacji molekuł i temperaturą. Rozpatrzmy warstwę cieczy o grubości $dy = d$ (gdzie d średnia odległość między sąsiednimi cząsteczkami) zawartą między płaszczyznami $y_1 = y_0$ i $y_2 = y_0 + dy$. Zakładamy, że warstwa cieczy znajduje się między dwoma równoległymi płaszczyznami (rys. 1), z których dolna jest nieruchoma, natomiast do górnej swobodnej płaszczyzny przyłożono siłę F działającą na każdy cm^2 jej powierzchni. Niech niższa z rozpatrywanych warstw porusza się z prędkością V_0 , wtedy warstwa wyższa w stosunku do niższej porusza się z prędkością:

$$v = \frac{\partial v}{\partial y} dy = \frac{\partial v}{\partial y} d \quad (5)$$

Przy tym siła F jest określona przez związek:

$$F = \eta \frac{\partial v}{\partial y} \quad (6)$$



Rys. 1. Obraz geometryczny warstwy cieczy:
a) przestrzenny, b) płaski

Można zatem założyć, że przy ruchu warstwy wyższej względem niższej molekuly warstwy wyższej odrywają się od molekul warstwy niższej i przemieszczają się w sposób uporządkowany pod działaniem siły zewnętrznej. Zatem na każdą cząstkę rozpatrywanej warstwy działa siła $P = F \cdot S = F \cdot d^2$ (gdzie S oznacza pole odpowiadające jednej drobinie).

Prędkość względna przemieszczania molekul pod wpływem siły zewnętrznej wynosi:

$$V = P \cdot u' = F \cdot d^2 \cdot u' \quad (5a)$$

gdzie u' oznacza ruchliwość molekuly.

Korzystając z równań (5), (6), (5a) otrzymuje się:

$$\eta = \frac{1}{d u'} \quad (7)$$

Ruchliwość molekuly w cieczy może zatem być wyrażona analogicznie jak ruchliwość jonu. Czyli można napisać po skorzystaniu z wyrażenia (1) zależność:

$$u' = \frac{d \nu_1 \Delta U}{3KT} \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{KT}\right) = \frac{d^2 \nu}{6KT} \left(-\frac{U_0}{KT}\right) \quad (8)$$

Ponieważ $\Delta U = \frac{P_0 d}{2}$

Podstawiając równanie (8) do (7) otrzymuje się:

$$\eta = \frac{6KT}{d^3 \nu} \exp\left(\frac{U_0}{KT}\right) \quad (9)$$

Należy podkreślić, że wielkość U_0 , d , ν , dla molekuly oraz dla jonu w przypadku tej samej cieczy nie są jednakowe, gdyż zależą nie tylko od samej cieczy, lecz również od własności cząstek poruszających się. Oznaczając zatem w przypadku jonu d_1 - długość drogi swobodnej, ν_1 - częstość drgań w stanie równowagi, oraz przez U_1 - energię aktywacji, natomiast odpowiednio przez d_2 , ν_2 , U_2 te same wielkości dla molekuly, to otrzyma się w oparciu o wzór (9) wyrażenie określające lepkość cieczy w postaci:

$$\eta = \frac{6KT}{\nu_2 d_2^3} \exp\left(\frac{U_2}{KT}\right) \quad (9a)$$

Natomiast przewodnictwo zgodnie z równaniem (4) wyniesie:

$$\gamma = \frac{N_0 e^2}{6KT} \exp\left(-\frac{U_1}{KT}\right) \quad (10)$$

Mnożąc równanie (9a) przez (10) otrzyma się:

$$\gamma \cdot \eta = \frac{N_0 e^2 d_1^2 \nu_1^2}{d_2^3 \nu_2^3} \exp\left(-\frac{U_1 - U_2}{KT}\right) \quad (11)$$

Jeżeli U_1 jest większe od U_2 tzn. gdy jony są związane z molekułami trwałej niż molekuly między sobą, to w przypadku wzro-

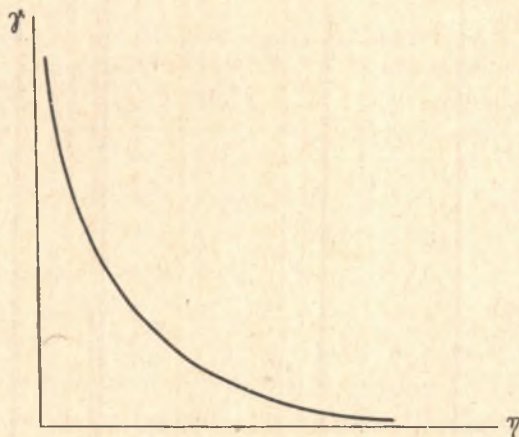
stu temperatury iloczyn $\gamma \cdot \eta$, powinien wzrastać. Gdy natomiast molekuly są trwalej związane niż jony ($U_2 > U_1$) to ze wzrostem temperatury iloczyn ten powinien maleć.

Ponieważ jednak dla szeregu cieczy dielektrycznych można założyć, że $d_1 = d_2 = d$, $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ i $U_1 \approx U_2 = U$.

Wtedy zaniedbując cieplną rozszerzalność cieczy wzór (11) można napisać:

$$\gamma \cdot \eta = \frac{N_0 e^2}{d} = \text{const} \quad (12)$$

Równanie to wyraża zasadniczo prawa Waldena w nowym ujęciu w oparciu o teorię kinetyczną cieczy i mówi, że iloczyn przewodnictwa i lepkości cieczy jest dla danej cieczy wielkością stałą niezależną od temperatury.



Rys. 2. Teoretyczna zależność $\gamma = f(\eta)$

Z podanego wyprowadzenia wynika, że nie należy oczekiwać dokładnego spełnienia prawa Waldena w szerokim zakresie temperatur, jednak należy sądzić, że przybliżona stałość iloczynu $\gamma \cdot \eta$ przy zmianie temperatury może mieć miejsce.

Równanie (12) można napisać:

$$\gamma \cdot \eta = A \quad \text{zatem} \quad \gamma = \frac{A}{\eta}$$

gdzie $A = \frac{N_0 e^2}{\rho}$

Jak powyższa teoria wskazuje zależność $\gamma = f(\eta)$ powinna być hiperbolą (rys. 2).

4. Porównanie teorii z doświadczeniem

Na podstawie wyrażenia (12) można wnioskować, że w miarę wzrostu współczynnika lepkości η przewodnictwo cieczy dielektrycznych powinno asymptotycznie maleć do zera, co na ogół jest zgodne z danymi doświadczalnymi.

Dane doświadczalne podane w tabelicy 1 według Lazarewa^{x)} pozwalają stwierdzić stałość tego iloczynu dla różnych temperatur w przypadku oleju lnianego.

Tablica 1

Temperatura $t^{\circ}\text{C}$	Lepkość (puaz)	Przewodnictwo $\gamma [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	Iloczyn $\gamma \cdot \eta$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{puaz}$]
20 $^{\circ}\text{C}$	550	$1,54 \cdot 10^{-13}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$
40 $^{\circ}\text{C}$	135	$6,25 \cdot 10^{-13}$	$8,45 \cdot 10^{-11}$
60 $^{\circ}\text{C}$	49,5	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$
80 $^{\circ}\text{C}$	20,0	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
100 $^{\circ}\text{C}$	9,1	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
120 $^{\circ}\text{C}$	4,5	$2,28 \cdot 10^{-11}$	$1,03 \cdot 10^{-10}$

Jak widoczne jest z tabelicy 1 iloczyn $\gamma \eta$ jest w przybliżeniu stały w zakresie temperatur od 20–120 $^{\circ}\text{C}$.

Należy zaznaczyć, że jeśli N_0 tzn. koncentracja jonów w cieczy zmienia się z temperaturą, to prawo Waldena nie stosuje się nawet w przypadku równości energii aktywacji jonu i molekuly. Przy wzroście temperatury może się także zmieniać stopień dysocjacji. W tym przypadku iloczyn $\gamma \eta$ nie może być stały. Zwykle jednak ze wzrostem temperatury iloczyn $\gamma \eta$ zwiększa się, co może

x) Wszystkie dane doświadczalne zaczerpnięto z monografii: G. Skanawi - Fizyka dielektryków 15, I. Adamczewski - 6, 1

być związane ze wzrostem stopnia dysocjacji lub też z faktem, że energia aktywacji molekuly jest mniejsza od energii aktywacji jonu.

Tablica 2 zawiera dane γ i η dotyczące oleju transformatorowego średnio oczyszczonego w różnych temperaturach. W tym przypadku jak widać z tablicy 2 iloczyn $\gamma \cdot \eta$ ze wzrostem temperatury rośnie i stałość tego iloczynu jest zachowana w mniejszym stopniu. Fakt ten należy tłumaczyć prawdopodobnie tym, że olej rozpatrywany nie był bardzo dokładnie oczyszczony, a prawo Waldena w przypadku cieczy zawierającej domieszki innych cieczy, czy zanieczyszczeń nie jest spełnione.

Tablica 2

Temperatura	Gęstość [g/cm ³]	Przewodnictwo [Ω^{-1} cm ⁻¹]	$\gamma \cdot \eta$ [Ω^{-1} cm ⁻¹ puaz]
20°C	0,40	2,5 · 10 ⁻¹³	1,0 · 10 ⁻¹³
34°C	0,22	7 · 10 ⁻¹³	1,54 · 10 ⁻¹³
49°C	0,13	1,6 · 10 ⁻¹²	2,8 · 10 ⁻¹³
64°C	0,08	2,8 · 10 ⁻¹²	2,25 · 10 ⁻¹³
74°C	0,06	4 · 10 ⁻¹²	2,40 · 10 ⁻¹³

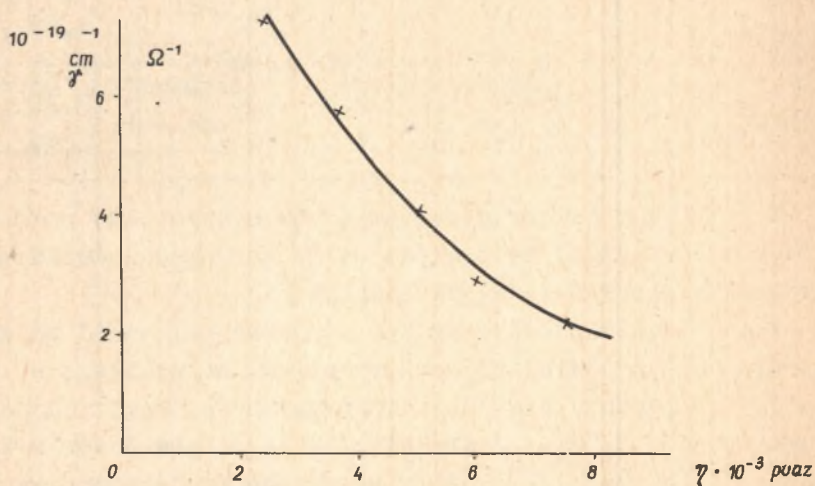
W przypadku ciekłych węglowodorów nasyconych, prawo to jest trudniej sprawdzić ze względu na brak danych doświadczalnych dotyczących przewodnictwa właściwego γ .

Jednak można założyć słuszność prawa Waldena i na jego podstawie obliczyć wielkość przewodnictwa naturalnego w przypadku bardzo czystych cieczy dielektrycznych np. węglowodorów nasyconych typu C_nH_{2n+2}. Zakładając, że liczba jonów w 1 cm³ ciekłego dielektryka $N_0 = 10^{13} \frac{1}{3}$, zaś średnia droga swobodna $\delta = 5 \cdot 10^{-13}$ cm oraz $e = 4,8 \frac{\text{cm}}{3} \cdot 10^{10}$ cgs E. otrzyma się przy uwzględnieniu odpowiednich danych doświadczalnych na wartość lepkości (I. Adamczewski [7]) następujące wartości na przewodnictwo podane w tablicy 3.

Tablica 3

Ciecze	Wzór chem.	Współ. lepkości. [puaz]	Gęstość [g/cm ³]	Przewodnictwo γ [Ω^{-1} cm ⁻¹]
pentan	C ₅ H ₁₂	0,00260	0,633	7,3 · 10 ⁻¹⁹
heksan	C ₆ H ₁₄	0,00334	0,667	5,7 · 10 ⁻¹⁹
heptan	C ₇ H ₁₆	0,0048	0,71	3,9 · 10 ⁻¹⁹
oktan	C ₈ H ₁₈	0,00595	0,725	3,2 · 10 ⁻¹⁹
nonan	C ₉ H ₂₀	0,00753	0,75	2,5 · 10 ⁻¹⁹

Należy zaznaczyć, że powyższe wartości odpowiadają jonom jednowartościowym lub elektronom. Zatem rząd wielkości przewodnictwa właściwego dla tych cieczy zgadza się z danymi przewodnictwa, które zostały oszacowane doświadczalnie. Również zależność typu $\gamma = f(\eta)$ (rys. 3) spełnia w przybliżeniu prawo Waldena.

Rys. 3. Zależność doświadczalna $\gamma = f(\eta)$

Zakładając prawdziwość równania (12) można uważać, że temperaturowa zależność oporu i temperaturowa zależność lepkości są tego samego typu, czyli:

$$\eta = A \exp \frac{B}{T} \quad (13)$$

$$\rho = A_1 \exp \frac{B}{T}$$

gdzie

$$A = \frac{N_0 e^2 d^2 r}{6 KT} \quad \text{i} \quad B = \frac{U}{K}$$

Znając wielkość B we wzorze (13) można obliczyć ruchliwość jonów przy danej temperaturze. Z danych lepkości (tablica 1) można znaleźć, że wielkość B jest równa 5.800. Zatem energia aktywacji $U = K \cdot B = 8 \cdot 10^{-13}$ erg. Ruchliwość jonów w oleju lnianym w temperaturze pokojowej można ocenić ze wzoru (1), przyjmując następujące dane:

$$r = 5 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\text{sec}}, \quad KT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg } (T = 300^\circ\text{K})$$

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ cgs E} \quad \text{oraz} \quad d = 10^{-7} \text{ cm} \quad \text{otrzymamy:}$$

$$U = \frac{e^2 d^2 r}{6 KT} \exp \left(- \frac{U_0}{KT} \right) = 7 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm/sec}}{\text{V/cm}}$$

Jest to wartość jak widać bardzo mała i z tego względu praktycznie nie mierzalna doświadczalnie. Aby obliczyć przewodnictwo elektryczne należy znać nie tylko ruchliwość lecz i liczbę jonów N_0 w 1 cm^3 , którą bezpośrednio trudno jest ocenić. Wzór (12) może być też wykorzystany do obliczenia koncentracji jonów która warunkuje w cieczy dane przewodnictwo. Dla oleju lnianego $\gamma \cdot \eta = 10^{-10}$ (tablica 1), natomiast w jednostkach absolutnych $\gamma \eta = 90$.

Uwzględniając, że dla jonów jednowartościowych $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ cgs E i $d = 10^{-7}$ cm otrzymamy:

$$N_0 = \frac{\gamma \eta d}{e^2} = 10^{13} \text{ 1/cm}^3$$

Koncentracja jonów wynosi $\kappa = \frac{N_0}{N}$, gdzie N - liczba molekuł w 1 cm^3 .

Zatem aby olej lniany posiadał przewodnictwo wynikające z danych doświadczalnych, to koncentracja jednowartościowych jonów powinna wynosić $\kappa = 10^{-8}$ (óponieważ $N = 10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}$). Przeprowadzając podobne obliczenia dla oleju transformatorowego, dla którego $\gamma \eta = 10^{-13}$ puaz/ Ω cm przy 20°C

$$\text{lub } \gamma \eta = 0,09 \quad \text{to} \quad N_0 = \frac{\gamma \eta d}{e^2} = 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^3}$$

Zatem koncentracja jonów warunkująca odpowiednią wartość przewodnictwa wyniesie $\kappa = 10^{-11}$.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń (przy założeniu słuszności prawa Waldena) można wysunąć hipotezę, że za przewodnictwo w cieczach $C_n H_{2n+2}$ są odpowiedzialne elektrony, które mogą być uwalniane z powierzchni elektrod lub wytworzone w cieczy na skutek nie określonych bliżej procesów atomowych. Zagadnienie to wymagałoby jednak dokładnych badań zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych.

Dokładniejszej oceny stosowalności prawa Waldena w przypadku ciekłych dielektryków nie można na razie przeprowadzić ze względu na brak danych doświadczalnych. Wydaje się, że można by było dużo powiedzieć na temat mechanizmu przewodnictwa w ciekłych dielektrykach po dokładnych badaniach doświadczalnych oceniających stopień przybliżenia słuszności prawa Waldena.

Wpłynęło do Redakcji 7.V.65 r.

LITERATURA

- [1] Adamczewski I.: Ruchliwość i rekombinacja jonów w cieczach dielektrycznych (praca doktorska - 1936).
- [2] Adamczewski I.: Acta Physica Polonica 3, 325, (1934).
- [3] Adamczewski I.: Ann. de Phys. 8, 309, (1937).
- [4] Adamczewski I.: Postępy Fizyki 9, 49, (1958).
- [5] Adamczewski I.: Postępy Fizyki 9, 261 (1958).
- [6] Adamczewski I.: Mechanizm przewodnictwa i przebicia elektrycznego w cieczach dielektrycznych - (monografia 1965).
- [7] Adamczewski I.: Atompraxis 7, 327, (1961).
- [8] Plumey H.J.: Phys. Rev. 59, 200, (1941).
- [9] Pao C.S.: Phys. Rev. 64, 60, (1943).
- [10] Frenkel J.: Kinetyczna teoria cieczy (po rosyjsku) - Moskwa - (1945).
- [11] Frenkel J.: Wstęp do teorii metali PWN (1955) - tłumaczenie z rosyjskiego.
- [12] Frisz S., Timoriewa A.: Kurs Fizyki t. I PWN (1958).
- [13] Nikuradse A.: Das Flüssige Dielektrikum (1934) Berlin.
- [14] Walden J.: Zeitschrift für physical. Chemie 66, (1909).
- [15] Skanawi G.: Fizyka dielektryków (po rosyjsku) (1949).
- [16] Nikuradse A.: Physik. Zeitschr. 32, 945, (1931).
- [17] Glasstone S.: Podstawy elektrochemii (tłumaczenie z angielskiego) PWN (1956).
- [18] Szpolski E.: Fizyka Atomowa (tłumaczenie z rosyjskiego)t.I PWN (1953).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗАКОНА ВАЛЬДЕНА

Резюме

В этой работе автор, опираясь на кинетическую теорию жидкости, вывел теоретически формулу, определяющую закон Вальдена. Сравнивая полученное выражение с экспериментальными результатами относящимися к диэлектрическим жидкостям, автор получил довольно точное соблюдение этого закона. Далее, в предположении верности этого закона для жидкости типа C_nH_{2n+2} ; оценено порядок величины электропроводности этих жидкостей, которую ввиду её малости трудно определить опытным путём.

Наконец найдено, на основании полученного выражения постоянные концентрации ионов, вызывающих проводимость.

На основании приведённых рассуждений можно сделать общий вывод о приближенном выполнении закона Вальдена в случае неполярных жидкостей обладающих очень незначительной диэлектрической проницаемостью ϵ .

THEORETICAL GROUNDS OF THE WALDEN'S LAW

Summary

The author, basing himself on the kinetic theory of liquids, presents theoretically in his work a formula determining the Walden's Law. By confrontation of the obtained formula with the experimental data obtained for dielectric liquids, he has ascertained a pretty precise fulfillment of that law. Then, supposing validity of this law with reference to liquids type C_nH_{2n+2} , the author has estimated an approximate value of electrical conductance of those liquids which quantity is very small and therefore hard to be measured experimentally. Finally, on the ground of the obtained formula, the constants of the concentration of ions causing the given conductance were determined.

By virtue of the quoted considerations, the approximate validity of the Walden's law for non-polar liquids having a very small dielectric constant ϵ could be generally ascertained.