

le terme négatif $-\frac{r_0}{ART}$ peut être remplacé par -1 , r_0 représentant la chaleur de vaporisation au zéro absolu.

Les conclusions de M. Ariès sont erronées, parce que

$$\frac{d(pu)}{dt} = p \frac{du}{dt} + u \frac{dp}{dt} = R; \quad \frac{dp}{dt} = \frac{R}{u} - \frac{p}{u} \frac{du}{dt}$$

Par suite

$$r = ATu \frac{dp}{dt} = ART - ATp \frac{du}{dt} = Apu - ATp \frac{du}{dt}$$

Mais $r = Apu + \rho$, où ρ est la chaleur interne de vaporisation.
Donc

$$\rho = -ATp \frac{du}{dt}$$

Ce terme ne s'annule pas au zéro absolu parce que $\frac{du}{dt}$ croît indéfiniment avec l'abaissement de la température et parce que la chaleur ρ est équivalente au travail qui, même au zéro absolu, doit être dépensé pour vaincre les forces intérieures d'attraction moléculaire et pour vaporiser un corps solide ou liquide.

La chaleur r_0 ne s'annule non plus au zéro absolu, $\frac{r_0}{T}$ n'est pas égal à AR et la formule de Nernst et Planck reste intacte.

L'équation $\frac{\rho}{p} = -AT \frac{du}{dt}$ est tout à fait analogue à l'équation de Clapeyron, mais elle n'est exacte qu'aux basses températures et pressions; je l'ai établie déjà en 1912 (Annalen der Physik, 37 pag 847).

Объ электрическомъ двойномъ слоѣ на поверхности твердыхъ и жидкихъ тѣлъ.

(Продолженіе) ¹⁾.

Я. И. Френкеля.

Часть II. Поверхностное натяженіе.

§ 6. Когда ртуть находится въ соприкосновеніи съ электролитомъ, то ея поверхностное натяженіе уменьшается по сравненію съ поверхностнымъ натяженіемъ свободной поверхности на величину, достигающую, какъ извѣстно, одной трети послѣдней. Это по-

¹⁾ См. Ж. Р. Ф.-Х. О-ва, ч. Физ. 49, р. 87.

верхностное натяжение можетъ быть возстановлено приложеніемъ. внѣшней электродвижущей силы (около 1 вольта), компенсирующей контактную разность потенциаловъ, и съ дальнѣйшимъ увеличеніемъ ея снова уменьшается. Электрокапиллярныя явленія открываютъ, такимъ образомъ, тѣсную связь между контактными электродвижущими силами и поверхностнымъ натяженіемъ. Согласно нашей теоріи оба эти явленія проистекаютъ изъ одной общей причины—атомнаго (или молекулярнаго) электрическаго слоя, окутывающаго поверхность жидкостей, причемъ контактные электродвижущія силы зависятъ отъ внутренняго потенциала, а поверхностное натяжение—отъ электростатической энергіи этого слоя.

Что нѣкоторая часть поверхностнаго натяженія должна зависѣть отъ этой энергіи, явствуетъ изъ того, что послѣдняя пропорціональна поверхности тѣла. Значительное вліяніе, которое оказываютъ на поверхностное натяжение вторичные электрическіе слои, образующіеся на поверхности ртути-электролита (около 30%), показываетъ, что эта часть, зависящая отъ первичнаго электрическаго слоя, можетъ быть весьма значительной. Для того, чтобы оцѣнить ее, мы сравнимъ поверхностное натяженіе σ , численно равное (свободной) энергіи единицы поверхности жидкости, съ электростатической энергіей W , которая приходится на 1 кв. см. покрывающаго ее электрическаго слоя, причемъ, по прежнему начнемъ съ металловъ.

Для опредѣленія W воспользуемся формулой (8) § 3, относящейся къ металлу валентности k . Полагая

$$W = \frac{1}{8\pi} \int_{-r}^{+r} E_i^2 dx = \frac{1}{4\pi} \int_0^r E_i^2 dx, \text{ гдѣ } E_i = \frac{\pi e k n}{r} [r - (x)]^2, \text{ находимъ}$$

$$(11) \quad W = \frac{\pi}{20} (ken)^2 r^3$$

или, на основаніи (7) и (9), $W = \frac{3}{10} V\varepsilon$. Подставляя, далѣе, $\varepsilon = \frac{3}{8\pi} \frac{V}{r}$, мы можемъ замѣнить формулу (11) слѣдующей

$$(12) \quad W = \frac{9}{80\pi} \frac{V^2}{r}$$

которая весьма удобна для вычисленія W , когда V и r извѣстны.

Для ртути мы имѣли (таблица I) $r = R = 1,4 \times 10^{-8}$ см., $V = 4,2$ вольтъ или $\frac{4,2}{300}$ С. Г. С. ед. потенциала. Слѣдовательно,

$$W_{Hg} = \frac{9 \cdot (4,2)^2}{80\pi (300)^2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-8}} = 472 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}.$$

Поверхностное натяженіе ртути равно по нѣкоторымъ опредѣленіямъ $436 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$, а по другимъ даже

460 $\frac{\text{дин}}{\text{см.}}$. Мы видимъ, что W_{Hg} слегка больше σ_{Hg} . Это легко объясняется тѣмъ, что r на самомъ дѣлѣ немного меньше R . Такимъ образомъ поверхностное натяженіе ртути можно отнести цѣликомъ на счетъ электростатической энергіи ея поверхностнаго слоя. Для гипотетическихъ силъ сцѣпленія, выдвигавшихся классическими теоріями Лапласа и Гаусса, не остается, по видимому, мѣста. Мы положимъ, что и въ случаѣ всѣхъ прочихъ тѣлъ эти силы не имѣютъ никакого непосредственнаго вліянія на поверхностное натяженіе, и что послѣднее зависитъ исключительно отъ энергіи ихъ поверхностнаго электрическаго слоя, т. е. что всегда

$$(13) \quad \sigma = W.$$

Пользуясь данными относительно поверхностнаго натяженія расплавленныхъ металлов¹⁾, я, съ помощью (13) и (11), вычислилъ ихъ атомные радіусы r , и далѣе, съ помощью (9), ихъ внутренніе потенциалы V . Результаты приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ (III).

Таблица III. Поверхностное натяженіе и внутренніе потенциалы.

I. Назв. метал- ла.	II. Вален- тность k .	III. Атомный вѣсъ A .	IV. Удѣльн. вѣсъ δ .	V. Поверхност. натяженіе σ $\frac{\text{дин.}}{\text{см.}}$	VI. Атомный радіусъ (вычисл.) $r \times 10^8 \text{ см.}$	VII. Внутренній потенціалъ (вычисл.) V вольтъ.	VIII. Внутрен. потенціалъ (измѣр.).
<i>Na</i>	1	23	0,93	294	2,4	4,2	1,81
<i>K</i>	1	39	0,83	415	2,58	2,55	—
<i>Ag</i>	1	108	9,51	784	1,97	6,23	—
<i>Zn</i>	2	65	6,48	104 (?)	0,58	1,24	—
<i>Cd</i>	2	112	8	815 (?)	1,43	5,42	—
<i>Hg</i>	2	201	13,6	436	1,36	4,00	—
<i>Sn</i>	4	119	6,94	681	0,99	4,21	—
<i>Pb</i>	4	207	10,64	536	0,99	3,66	—
<i>Sb</i>	5	120	6,5	317	0,68	2,30	—
<i>Bi</i>	5	208	10,0	460	0,83	3,11	—
<i>Fe</i>	8	56	6,88	950	0,42	3,18	—
<i>Pt</i>	8	195	21,3	1820	0,57	5,10	5,1

¹⁾ Ср. Landolt-Börnstein „Physikalisch-Chemische Tabellen“ за 1912 годъ. Значенія σ , опредѣленные различными лицами, иногда довольно значительно отличаются другъ отъ друга, но совпадаютъ по порядку величины.