

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

А.Б.КИЛИМНИК

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Утверждено Учёным советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов очной формы обучения специальностей
280202, 240401, 240801, 240802*



Тамбов
Издательство ТГТУ
2008

УДК 541.1
ББК Г5/6
К392

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент
И.В. Якунина

Кандидат химических наук, доцент
Б.И. Исаева

Килимник, А.Б.

К392

Физическая химия : учебное пособие / А.Б. Килимник. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 108 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0756-8.

Рассмотрены вопросы химической и электрохимической термодинамика и кинетики. Приведён список рекомендуемой литературы. Представлены краткие биографические сведения об учёных.

Предназначено для студентов очной формы обучения, соответствует федеральной компоненте по дисциплине «Физическая химия» для специальности 280202 и может быть полезно студентам специальностей 240401, 240801 и 240802 при изучении учебных курсов по аналитической химии, ПАХТ, защите от коррозии, выполнении курсовых работ и дипломных проектов.

УДК 541.1
ББК Г5/6

ISBN 978-5-8265-0756-8

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ), 2008

Физическая химия – это наука, устанавливающая связь между физическими и химическими явлениями, между физическими и химическими свойствами веществ.

В 1752 – 1753 годах М.В. Ломоносов впервые читал для студентов курс «Введение в истинную физическую химию». Он так определил предмет и задачи этой науки: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Это определение М.В. Ломоносова справедливо и сегодня.

Физическая химия рассматривает общие закономерности химических превращений, позволяющие предсказывать направление и конечный результат химической реакции, влияние температуры и давления на скорость процесса и на смещение равновесия.

В развитие физической химии неоценимый вклад внесли: М. Фарадей, Г.И. Гесс, Г. Гельмгольц, Дж. Гиббс, А.Ле Шателье, Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, Д.И. Менделеев, Н.Н. Семёнов и многие другие отечественные и иностранные учёные [9 – 11].

В учебном пособии изложены теоретические основы химической и электрохимической термодинамики и кинетики.

Рассмотрены вопросы термохимии, самопроизвольности протекания процессов в различных условиях существования термодинамических систем, химического равновесия (степень превращения веществ, влияние давления или концентрации, а также температуры на смещение равновесия), термодинамики растворов электролитов (степень и константа диссоциации, активность и электропроводность растворов слабых и сильных электролитов) и термодинамики гальванического элемента.

Впервые в учебное пособие включены материалы о колебательных процессах в двойном электрическом слое при наложении переменного электрического тока в отсутствие стадии разряда – ионизации и методы отдельного определения реактивных составляющих импеданса и расчёта средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов.

Показано влияние концентрации и температуры растворов электролитов на реактивные составляющие электродного импеданса и средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов.

На основе аналитических расчётов описано влияние площади поверхности электродов на точность определения реактивных составляющих импеданса и обоснован выбор конструкции кондуктометрической ячейки.

Объяснены установленные зависимости реактивных составляющих импеданса от температуры и концентрации растворов тем, что характер найденных зависимостей определяется величинами средних ионных коэффициентов активности растворов электролитов, обобщённых потенциалов ионов, предельной эквивалентной электропроводности ионов и кинематической вязкости растворов.

В разделе «Кинетика химических реакций» раскрыты основные понятия формальной кинетики и теории активированного комплекса: скорость, константа скорости, кинетический и формальный порядок, период полупревращения, температурный коэффициент Вант-Гоффа, путь реакции, активированный комплекс, потенциальный барьер реакции, эмпирическая энергия активации, истинная энергия активации, энтропия, тепловой эффект активации и трансмиссионный коэффициент элементарного акта химической реакции, абсолютная скорость химической реакции. Даны аналитические и графические методы установления кинетического порядка реакции, периода полупревращения и эмпирической энергии активации.

Раздел «Электрохимическая кинетика» посвящён теории замедленного разряда и диффузионной кинетике. Введены понятия о поляризации и перенапряжении электродной реакции, о поляризационных кривых, предельном токе и потенциале полуволны. Кратко изложена теория вращающегося дискового электрода и вращающегося дискового электрода с кольцом.

Содержащийся в учебном пособии материал имеет не только научный интерес, но и большое практическое значение, поскольку позволяет решать проблемы интенсификации химико-технологических процессов и сознательного управления ими.

Успешное освоение данной дисциплины невозможно без предварительного изучения студентами математики (дифференциальное и интегральное исчисление, дифференциальные уравнения, методы математической физики), физики, химии (общая, неорганическая и органическая) и материаловедения.

Курс «Физическая химия» является теоретической основой дисциплин: «Коллоидная химия», «Аналитическая химия», «Химическая технология», «ПАХТ» и «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии».

В пособие включены некоторые результаты научно-исследовательской работы, выполненной на кафедре химии по аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы на 2006 – 2008» (тема РНП 2.1.1.1635 «Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном и постоянном токе»).

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Две системы¹, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии между собой.

Этот закон сформулирован Ральфом Г. Фаулером в 1931 году. Поскольку к тому времени были открыты другие законы, его назвали *нулевым*.

Ральф Говард Фаулер (1889 – 1944).

Родился 17 января 1889 г. в Райдоне. Английский физик-теоретик. Окончил Кембриджский университет (1911). С 1914 г. работал в этом университете.

Работы посвящены статистической механике и термодинамике, квантовой теории, астрофизике. Член Лондонского королевского общества (1925).

Присвоена премия Дж. К. Адамса (1924).

Рассмотрим три изолированные термодинамические системы².

Пусть каждая система характеризуется давлением P_i и объёмом V_i (рис. 1.1).

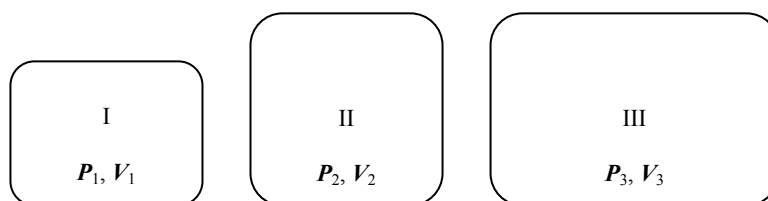


Рис. 1.1. Три изолированные термодинамические системы
(до соприкосновения)

¹ Система – тело или группа тел, условно отделённые от окружающей среды.

² Изолированная термодинамическая система не обменивается теплотой и работой с окружающей средой.

Если системы могут термически взаимодействовать, то при их соприкосновении давление и объём в них будут меняться. Установление термического равновесия между двумя системами будет связано с взаимозависимым изменением четырёх переменных, характеризующих их состояние.

Для систем I и II при достижении равновесного состояния можно записать:

$$N(P_1, V_1, P_2, V_2) = 0.$$

Для систем II и III в этом случае также будет выполняться равенство нулю значения функции M :

$$M(P_2, V_2, P_3, V_3) = 0.$$

Тогда, согласно нулевому закону термодинамики, системы I и III также находятся в равновесии:

$$L(P_1, V_1, P_3, V_3) = 0.$$

Для решения системы трёх уравнений необходимо заменить (P_1, V_1) на функцию x ; (P_2, V_2) – на y ; (P_3, V_3) – на z . Получим:

$$N(x, y) = 0; \quad M(y, z) = 0; \quad L(x, z) = 0.$$

Решение относительно z последних двух уравнений даёт: $Z = X(x)$; $Z = Y(y)$. Отсюда $X(x) = Y(y)$. Следовательно, должны существовать такие функции $f_1(P_1, V_1)$ и $f_2(P_2, V_2)$, что при термическом равновесии систем I и II имеет место равенство

$$f_1(P_1, V_1) = f_2(P_2, V_2).$$

Используя другую пару уравнений, получим равенство трёх функций:

$$f_1(P_1, V_1) = f_2(P_2, V_2) = f_3(P_3, V_3).$$

Это даёт основание считать, что существует функция переменных $T(P, V) = 0$, обладающая таким свойством, что две любые системы, находящиеся в термическом равновесии, характери-

зуются одинаковыми значениями T . Указанное свойство описывает систему с точки зрения «тёплая – холодная», и его можно связать с температурной шкалой.

Так как функция $T(P, V) = 0$ эквивалентна $f(P, V, T) = 0$, то нулевой закон термодинамики утверждает существование уравнения состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT.$$

1.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Представим себе, что изолированная система в процессе изменения преодолевает некие силы, то есть совершает *работу*.

Пусть система совершила *круговой процесс*³: она поглотила *теплоту* Q и произвела работу A . В соответствии с законом сохранения энергии в изолированной термодинамической системе общее количество энергии постоянно. Следовательно, $Q = A$.

Если система совершает незамкнутый процесс, переходя из состояния I в состояние II по некоторому пути, то, в общем случае, поглощённая теплота не равна произведённой работе. При возврате из состояния II в состояние I система также поглощает некоторое количество теплоты, не равное совершённой ею работе.

В целом, система совершила круговой процесс, и поэтому

$$Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2 \quad \text{или} \quad Q_1 - A_1 = -(Q_2 - A_2).$$

Таким образом, разность между теплотой, поглощённой системой, и работой, ею совершённой, является для данных начальных и конечных состояний величиной постоянной и не зависящей от пути проведения процесса. Разность $(Q - A)$ равна изменению некоторого свойства системы. Его называют *внутренней энергией* (U).

В каждом состоянии система обладает некоторым различным количеством внутренней энергии. Поэтому при переходе системы из состояния I в состояние II наблюдается изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$. Следовательно, $Q - A = \Delta U$.

Если это уравнение представить в виде $Q = \Delta U + A$, то *первый закон термодинамики* можно сформулировать так:

Поглощённая системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и совершение системой внешней работы.

Внутренняя энергия является свойством системы.

Если система испытывает лишь бесконечно малые изменения, то элементарное количество поглощённой ею теплоты будет равно сумме полного дифференциала внутренней энергии и элементарного количества совершённой ею внешней работы: $\delta Q = dU + \delta A$.

Первый закон термодинамики был установлен Г.И. Гессом в 1840 году.

³ Круговой процесс – это процесс, при котором термодинамическая система, претерпев ряд превращений, возвращается в исходное состояние.

Герман Иванович Гесс (1802 – 1850).

Родился 7 августа 1802 г. в Женеве. Русский химик.

Окончил Дерптский университет (доктор медицины, 1825). Совершенствовал образование в Стокгольмском университете (1825). Профессор Петербургского технологического института (с 1830) и Петербургского горного института (1832 – 1849).

Один из основоположников термохимии. Установил (1840), что при смешении нейтральных солевых растворов тепловой эффект отсутствует (закон термонеutrальности). Показал, что при нейтрализации грамм-эквивалента любой сильной кислоты сильным основанием всегда выделяется одинаковое количество теплоты. Открыл в 1830 – 1834 гг. четыре новых минерала (вертит, уваровит, гидроборацит и фольбортит) и установил их состав. Впервые изучил минерал теллурид серебра и предложил (1833) способ получения теллура из него. В честь Гесса этот минерал назван гесситом. Открыл (1837) сахарную кислоту.

Автор учебника «Основания чистой химии» (1831), выдержавшего семь изданий. Впервые в России предложил (1849) систематику химических элементов.

Академик Петербургской АН (1830).

1.3. ТЕРМОХИМИЯ

Химические реакции сопровождаются выделением (*экзотермические реакции*) или поглощением (*эндотермические реакции*) теплоты.

Процессы проводят при постоянном объёме V и постоянной температуре T (*изохорно-изотермный процесс*) или при постоянном давлении P и постоянной температуре T (*изобарно-изотермный процесс*). Теплоту для изохорно-изотермного процесса обозначим Q_v , а для изобарно-изотермного процесса – Q_p .

Если процесс проводится в изохорно-изотермных условиях, то, в соответствии с первым законом термодинамики, работа не совершается и поглощённая системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы: $Q_v = \Delta U$.

Итак, *тепловой эффект реакции* Q_v равен изменению внутренней энергии системы, то есть её свойства, и потому не зависит от пути проведения процесса. Например, аммиак можно получить из водорода и азота различными путями, но тепловой эффект реакции (при $V = \text{const}$, $T = \text{const}$) будет одинаков – в этом и заключается смысл *основного закона термохимии*.

Рассмотрим теперь процесс в изобарно-изотермных условиях.

В этом случае реакция протекает с изменением объёма системы и совершением работы расширения или сжатия системы:

$$A = P(V_2 - V_1).$$

Согласно первому закону термодинамики,

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1).$$

Перегруппируем члены этого уравнения следующим образом:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумма внутренней энергии и произведения давления на объём является свойством системы и называется *энтальпией* (*теплосодержанием*):

$$H \equiv U + PV.$$

Поскольку любому состоянию можно приписать определённые значения U , P и V , то и энтальпия в любом из состояний будет иметь вполне определённое значение. Таким образом, тепловой эффект химической реакции в изобарных условиях можно представить в виде изменения свойства системы – энтальпии:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

где H_1 – энтальпия исходных веществ, H_2 – энтальпия продуктов реакции.

Итак, Q_p так же, как и Q_v , не зависит от пути проведения процесса. Физический смысл энтальпии состоит в следующем: разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарно-изотермного процесса.

В 1836 году Г.И. Гесс на основе экспериментальных данных о тепловых эффектах химических реакций установил основной закон термохимии (выведенный выше аналитически):

Тепловой эффект химической реакции при постоянном объёме или постоянном давлении не зависит от пути проведения реакции, а определяется только родом начальных и конечных веществ и их состоянием.

Различают теплоты процессов: образования (ΔH_f), сгорания ($\Delta H_{\text{сг}}$), фазового перехода ($\Delta H_{\text{исп}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$).

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций. Тепловой эффект химической реакции может быть рассчитан с использованием значений теплоты образования или теплоты сгорания химических веществ в соответствии со следствиями закона Гесса.

Следствие 1. *Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.*

Следствие 2. *Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции.*

При использовании закона Гесса необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты уравнения химической реакции. Например, для химической реакции $2A + 3B = C + 2D$ получим

$$Q_p = (\Delta H_{f,C} + 2\Delta H_{f,D}) - (2\Delta H_{f,A} + 3\Delta H_{f,B}).$$

Тепловые эффекты существенно зависят от температуры и в меньшей степени – от давления. Сопоставлять тепловые эффекты можно лишь при одинаковых условиях, например стандартных.

Стандартные условия: $P = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$; $T = 298,15 \text{ К}$. $\Delta H_{f,298}^\circ$ – стандартное изменение энтальпии.

На практике почти исключительно используются значения энтальпии химической реакции, то есть теплового эффекта при постоянном давлении. Однако экспериментально тепловые эффекты определяют в калориметрической бомбе при постоянном объёме Q_v . Полученные данные можно использовать для расчёта энтальпии:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT,$$

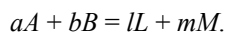
где $\Delta \nu$ – изменение числа молей в химической реакции.

Разница между значениями тепловых эффектов при постоянном давлении и объёме составляет примерно 2,5 кДж/моль при изменении числа молей в химической реакции на один моль.

Если изменение числа молей в ходе реакции равно нулю, то изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии: $\Delta H = \Delta U$.

1.4. ФОРМУЛА КИРХГОФА

Как уже указывалось, тепловой эффект химической реакции зависит от температуры: $\Delta H = f(T)$. Рассмотрим тепловой эффект химической реакции



Каждому участнику химической реакции соответствует своё значение энтальпии: $H_{f,A}$, $H_{f,B}$, $H_{f,L}$, $H_{f,M}$. Согласно первому следствию закона Гесса, изменение энтальпии для рассматриваемой реакции рассчитывают следующим образом:

$$\Delta H_f = lH_{f,L} + mH_{f,M} - aH_{f,A} - bH_{f,B}.$$

Для нахождения зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры продифференцируем последнее уравнение по температуре (при $P = \text{const}$):

$$d\Delta H_f / dT = l dH_{f,L} / dT + m dH_{f,M} / dT - a dH_{f,A} / dT - b dH_{f,B} / dT.$$

Из определения теплоёмкости (C_p) следует, что $(dH_{f,L} / dT)_p$ есть *молярная теплоёмкость* вещества L , так как H_L – молярная энтальпия. В общем случае: $C_{p,i} = (dH_{f,i} / dT)_p$. Учитывая это, для изменения теплоёмкости в ходе химической реакции запишем

$$\Delta C_p = d\Delta H / dT = lC_{p,L} + mC_{p,M} - (aC_{p,A} + bC_{p,B}).$$

Таким образом, изменение теплоёмкости в ходе реакции равно разности сумм теплоёмкостей продуктов и реагентов реакции.

Уравнение $d\Delta H_f = \Delta C_p dT$ называется *формулой Кирхгофа*, которая выражает зависимость энтальпии реакции от температуры. Для нахождения значения энтальпии химической реакции необходимо проинтегрировать последнее уравнение в заданном интервале температур.

Формулу Кирхгофа используют в трёх приближениях.

Первое приближение. Считают, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры ($\Delta C_p = 0$). Тогда

$$\Delta H_T = \Delta H_{f,298}^\circ = \text{const}.$$

Второе приближение. Считают, $\Delta C_p = \text{const}$ в данном интервале температур. Расчёты ведут с использованием средних значений $\overline{\Delta C_{p,i}}$:

$$\Delta H_{f,T} = \Delta H_{f,298,i}^\circ + \overline{\Delta C_{p,i}} (T - 298).$$

Третье приближение. При проведении более точных расчётов учитывают зависимость теплоёмкости от температуры:

$$C = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где a , b , c (для органических веществ) и c' (для неорганических веществ) – коэффициенты уравнения, значения которых приводятся в справочниках физико-химических величин.

Изменение энтальпии химической реакции для заданной температуры можно рассчитать, взяв определённый интеграл в интервале температур от $T_1 = 298$ К до T :

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,T} = & \Delta H_{f,298}^\circ + \Delta a(T - T_1) + \Delta b(T^2 - T_1^2)/2 + \\ & + \Delta c(T^3 - T_1^3)/3 - \Delta c'(T^{-1} - T_1^{-1}). \end{aligned}$$

Густав Роберт Кирхгоф (1824 – 1887). Родился 12 марта 1824 г. в Кёнигсберге. Немецкий физик.

Окончил Кёнигсбергский университет (1846). Профессор Бреславльского (с 1850), Гейдельбергского (с 1854) и Берлинского (с 1875) университетов.

Работы посвящены электричеству, механике, оптике, математической физике, теории упругости, гидродинамике и термодинамике.

Иностраный член-корреспондент Петербургской (1862) и член Берлинской академий наук (1875).

1.5. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В природе не наблюдаются процессы самопроизвольной передачи энергии от холодного к нагретому телу (вода в сосуде не закипит на холодной плите). Самопроизвольно процессы идут только с убылью энергии. Самопроизвольные процессы могут быть использованы для совершения работы. В обратном направлении эти процессы можно осуществить, лишь затратив необходимое количество энергии.

Второй закон термодинамики имеет несколько формулировок (Карно, Клапейрон, Клаузиус и Томсон, лорд Кельвин).

Невозможно создать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только извлекать теплоту из теплоисточника и превращать её в эквивалентное количество работы.

В 1909 году немецкий учёный Каратеодори сформулировал общий принцип, позволяющий с учётом первого закона термодинамики построить всю систему термодинамики:

Вблизи любого равновесного состояния термодинамической системы существует бесконечное множество других состояний недостижимых из первого путём равновесного или самопроизвольного адиабатического процесса.

Этот принцип называют *принципом адиабатической недостижимости* или *принципом Каратеодори*.

Каратеодори Константин (1873 – 1950). Родился 13 сентября 1873 г. в Берлине. Немецкий математик. Окончил Бельгийскую военную академию (1895). Математике учился в Берлине и Гёттингене. Профессор университета в Мюнхене (с 1924). Труды по теории функций и вариационному исчислению. Дал аксиоматическое построение основ термодинамики (1909).

Классические формулировки второго закона термодинамики и принцип Каратеодори приводят к установлению важнейшего свойства системы – *энтропии*. Понятие энтропии введено Р. Клаузиусом в 1865 году. Название было составлено им из двух греческих слов: $\epsilon\nu$ – «в» и $\tau\rho\alpha\lambda\eta$ – «превращение». Имелась в виду тенденция превращения энергии в менее ценные формы – рассеяние энергии.

Существует некоторое экстенсивное свойство системы S , называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:

- а) в самопроизвольном процессе $dS > dQ/T$;
- б) в равновесном процессе $dS = dQ/T$;
- в) в не самопроизвольном процессе $dS < dQ/T$.

Отношение элементарного количества теплоты к температуре называют *приведённой теплотой*. Поэтому приращение энтропии в равновесном процессе равно приведённой теплоте. Энтропия – свойство системы: её изменение не зависит от пути проведения процесса. Единица измерения энтропии – Дж/(моль · К).

Рассмотрим применение второго закона термодинамики к изолированным системам. Изолированная система не обменивается с другими системами любыми видами энергии, работы и веществами.

Пусть у системы сохраняются постоянными объём и внутренняя энергия. Так как исключён теплообмен с другими системами, то $dQ = 0$. Отсюда следует, что:

- а) в самопроизвольном процессе $dS > 0$;
- б) в равновесном процессе $dS = 0$;
- в) в не самопроизвольном процессе $dS < 0$.

Поскольку а) и в) – взаимное обращение, то второй закон термодинамики для изолированной системы записывают в виде

$$dS \geq 0.$$

Энтропия изолированной термодинамической системы или увеличивается, или остаётся постоянной.

Изменение энтропии является критерием самопроизвольности или равновесия в изолированной системе.

Самопроизвольный процесс приводит к увеличению энтропии. Установление равновесия в изолированной системе наступает, когда энтропия достигает максимального значения. При этом

$$dS = 0 \quad \text{или} \quad d^2S < 0.$$

Для равновесного состояния системы можно записать

$$dQ = TdS.$$

Это означает, что энтропия является соответствующим элементарному количеству теплоты экстенсивным свойством.

Изменение энтропии в изохорных и изобарных условиях для равновесного процесса при заданной температуре можно приближённо рассчитать по средним значениям изменения теплоёмкости ($\Delta\bar{C}_{v,i}$, $\Delta\bar{C}_{p,i}$):

$$\Delta S = \Delta\bar{C}_{v,i} \ln(T/298) \quad \text{и} \quad \Delta S = \Delta\bar{C}_{p,i} \ln(T/298).$$

Для точных расчётов необходимо учитывать зависимость теплоёмкости от температуры в интервале температур от $T_1 = 298$ К до T :

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln(T/T_1) + \Delta b(T - T_1) + \Delta c(T^2 - T_1^2)/2 - \Delta c'(T^{-2} - T_1^{-2})/2.$$

Изменения энтропии и коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоёмкости для химической реакции рассчитываются с использованием первого следствия закона Гесса.

1.6. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ПОСТУЛАТ ПЛАНКА)

Согласно определению, энтропия – мера упорядоченности системы. Следовательно, при абсолютном нуле температуры её значение должно быть наименьшим. Основываясь на этом, Планк в 1911 году постулировал: «При абсолютном нуле температуры энтропия не только имеет наименьшее значение, но просто равна нулю». *Постулат Планка* формулируется следующим образом:

Энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле температуры равна нулю.

В соответствии с постулатом Планка, определение энтропии при равновесном переходе из кристаллического состояния при абсолютном нуле температуры в стандартное состояние имеет результатом абсолютное значение энтропии вещества в стандартном состоянии (S_{298}°).

Постулат Планка называют *третьим законом термодинамики*.

Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858 – 1947).

Родился 23 апреля 1858 г. в Киле. Немецкий физик-теоретик.

Окончил Мюнхенский университет (1878), где получил степень доктора философии (1879). Работал в Мюнхенском университете (1880 – 1885). Профессор теоретической физики Кильского (1885 – 1888) и Берлинского (1889 – 1926) университетов.

Работы относятся к термодинамике, теории теплового излучения, теории относительности, истории и методологии физики, философии науки. Основоположник квантовой теории. Дал общий вывод законов химического равновесия в газах и разбавленных растворах (1887). В 1900 г. вывел закон распределения энергии в спектре абсолютно чёрного тела, исходя из предположения, что осцилляторы излучают энергию лишь определёнными порциями – квантами (гипотеза квантов). Ввёл фундаментальную постоянную – постоянную Планка (квант действия).

За открытие кванта действия Макс Планк в 1918 г. удостоен Нобелевской премии по физике.

Член Берлинской АН (1894), её неперенный секретарь (1912 – 1938). Иностраный член АН СССР (1926), Лондонского королевского общества (1926). Немецким физическим обществом учреждена медаль М. Планка.

1.7. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА (F) И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА (G)

Второй закон термодинамики (изменение энтропии химической реакции больше или равно нулю) даёт критерии самопроизвольности процессов ($dS > 0$) и равновесия ($dS = 0$) в изолированных системах. Исходя из этих критериев, можно построить всё учение о равновесии в изолированных системах.

На практике мы чаще всего имеем дело с неизолированными системами, поддерживаемыми при постоянной температуре и постоянном объёме (либо давлении). Эти условия, налагаемые на систему, осуществляются при экспериментальном определении тепловых эффектов химических реакций.

Основоположником этого пути рассмотрения химической термодинамики является Дж. У. Гиббс.

Джозайя Уиллард Гиббс (1839 – 1903). *Родился 11 февраля 1839 г. в Нью-Хейвене. Американский физик и физикохимик.*

Окончил Йельский университет (1858; доктор философии, 1863). Совершенствовал знания в Парижском, Берлинском и Гейдельбергском университетах (1866 – 1868). Работал в Йельском колледже (1863 – 1866) и университете (с 1869; с 1871 – в должности профессора).

Заложил основы химической термодинамики (1873 – 1878). Разработал общую теорию термодинамического равновесия, метод термодинамических потенциалов и теорию капиллярности. Однако результаты этих исследований не были известны в Европе до 1892 г.

Впервые развил общий подход, позволяющий выразить термодинамические свойства любой химической системы через микроскопические свойства молекул.

Член национальной АН США (1879). Член Лондонского королевского общества (1897). В 1901 г. получил медаль Г. Копли.

Рассмотрим систему, находящуюся при постоянной температуре и постоянном объёме.

Учитывая первый и второй законы термодинамики, для конечных превращений в системе можно записать

$$A_T = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1).$$

Это соотношение справедливо для любого изотермического процесса, в том числе и для химических реакций.

Перегруппируем члены этого соотношения:

$$A_T = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

В правой части последнего соотношения в скобках получается разность свойств системы для начального и конечного состояния. Комбинация свойств системы сама является её свойством. Это свойство системы обозначается символом F :

$$F \equiv U - TS.$$

Учитывая вышеизложенное, для суммарной работы изотермного процесса получим

$$A_T \leq F_1 - F_2, \text{ или } A_T \leq -\Delta F.$$

Свойство системы F было впервые введено Массье (1869) и несколько позже Гиббсом (1875), однако стало широко известно после статьи Гельмгольца (1882), поэтому оно и получило название «свободная энергия Гельмгольца». В отечественной литературе это свойство системы часто называют *изохорно-изотермным потенциалом*. Сокращённо – *изохорный потенциал*. Это название небезукоризненно, так как F имеет размерность энергии.

Если совершается элементарная работа против сил внешнего давления, то: $PdV \leq -dF$.

При постоянном объёме и температуре имеем: $dF \leq 0$. Такая система, если на неё действует только сила давления, вообще никакой работы совершать не будет. Следовательно, в системе сохраняющей постоянными температуру и объём и не подверженной действию никаких сил, кроме сил давления, свободная энергия Гельмгольца или уменьшается (в самопроизвольном процессе), или остаётся постоянной (в равновесии).

Герман Людвиг Фердинанд фон Гельмгольц (1821 – 1894). Родился 31 августа 1821 г. в Потсдаме. Немецкий физик и физиолог.

Учился в Военно-медицинском институте и университете в Берлине. В 1842 г. получил степень доктора. Профессор физиологии Кёнигсбергского (1849 – 1855), Боннского (1855 – 1858), Гейдельбергского (1858 – 1871) университетов; профессор физики Берлинского университета (1871 – 1888). С 1888 г. президент Физико-технического института (Берлин – Шарлоттенбург).

Сформулировал и математически обосновал (1847) закон сохранения энергии, отметив его всеобщий характер для механических, тепловых, электрических, физиологических и других процессов. Разработал термодинамическую теорию химических реакций.

Член Петербургской (1868), Берлинской (1871) и других академий наук. В 1873 г. получил медаль Г. Копли.

Второй закон термодинамики даёт критерий самопроизвольности процессов, протекающих в изохорно-изотермных условиях: *уменьшение свободной энергии Гельмгольца*. Так как любое самопроизвольное изменение системы сопровождается убылью её исходной энергии, то при наступлении равновесия значение свободной энергии Гельмгольца достигает минимума, и, следовательно,

$$dF = 0, \text{ или } d^2F > 0.$$

Перейдём теперь к рассмотрению более важного для практики случая существования системы: $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Познакомимся с ещё одним свойством системы:

$$G \equiv U - TS + PdV.$$

Это свойство системы ввёл в термодинамику Дж. У. Гиббс. Оно называется *свободной энергией Гиббса* или *изобарно-изотермным потенциалом*. В американской научной литературе, следуя Г. Льюису, используют термин «свободная энергия».

Так как

$$U - TS \equiv F, \text{ а } U + PdV \equiv H,$$

то

$$G \equiv F + PdV \text{ и } G \equiv H - TS.$$

Как уже нами упоминалось, полная максимальная работа изохорно-изотермного процесса равна убыли свободной энергии Гельмгольца. При постоянном давлении, если полная работа равна сумме максимально полезной работы и работы расширения системы, можно записать, что

$$A_{T, \max} = F_1 - F_2 = A'_{T, \max} + P(V_2 - V_1),$$

или

$$A'_{T, \max} = (F_1 + PV_1) - (F_2 + PV_2).$$

Так как правая часть этого уравнения является разностью свободных энергий Гиббса в двух состояниях системы, то

$$A'_{T, \max} = -\Delta G_T.$$

Таким образом, максимально полезная работа системы в изобарно-изотермных условиях равна убыли свободной энергии Гиббса. В общем случае следует считать, что

$$A'_{T,\max} \leq -\Delta G_T.$$

Полезная работа производится системой против каких-либо сил, отличающихся от сил внешнего давления (например, электрических). Если же эти силы отсутствуют, то полезная работа вообще совершаться не будет, и потому

$$\Delta G_T \leq 0.$$

Для бесконечно малого изменения системы можно записать

$$dG_T \leq 0.$$

Это выражение означает, что в системе, сохраняющей постоянными температуру и давление и не подверженной действию никаких сил, кроме сил давления, свободная энергия Гиббса или уменьшается (в самопроизвольном процессе), или остаётся постоянной (в равновесном процессе).

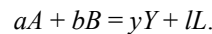
Данное свойство системы содержит критерии самопроизвольности процесса – убыль свободной энергии Гиббса ($dG_T < 0$) и равновесия системы – равенство нулю свободной энергии Гиббса ($dG_T = 0$) или её минимуму ($d^2G_T > 0$). Таким образом, критериями самопроизвольности и равновесия являются:

- в изолированной системе ($U = \text{const}$ и $V = \text{const}$)
 - $dS > 0$ – самопроизвольный процесс,
 - $dS = 0$ или $d^2S < 0$ – равновесный процесс;
- в неизолированной системе ($T = \text{const}$ и $V = \text{const}$)
 - $dF < 0$ – самопроизвольный процесс,
 - $dF = 0$ или $d^2F > 0$ – равновесный процесс;
- в неизолированной системе ($T = \text{const}$ и $P = \text{const}$)
 - $dG < 0$ – самопроизвольный процесс,
 - $dG = 0$ или $d^2G > 0$ – равновесный процесс.

1.8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ

Термодинамическое равновесие химических реакций изучают в изобарно-изотермных или изохорно-изотермных условиях. Чаще всего рассматривают систему при постоянном давлении и температуре, когда условием равновесия является равенство нулю свободной энергии Гиббса.

Рассмотрим химическую реакцию между идеальными газами:



Стандартное изменение свободной энергии Гиббса dG_T° отвечает превращению a и b молей реагентов в y и l молей продуктов реакции при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па).

Предположим, что в начальный момент времени система находится в неравновесных условиях. Тогда химическая реакция будет сопровождаться иным значением изменения свободной энергии Гиббса:

$$dG_T = dG_T^\circ + y dG_{T,Y} + l dG_{T,L} - a dG_{T,A} - b dG_{T,B}.$$

Поскольку все участники химической реакции – идеальные газы, изменение мольной свободной энергии Гиббса можно выразить так:

$$dG_{T,i} = RT \ln(P_i/P_1).$$

Считая первое состояние стандартным, примем: $P_1 = 1$ атм. Тогда

$$dG_{T,i} = RT \ln P_i.$$

Используя последнее соотношение, получим

$$dG_T = dG_T^\circ + y RT \ln P_Y + l RT \ln P_L - a RT \ln P_A - b RT \ln P_B,$$

или

$$dG_T = dG_T^\circ + RT \ln [P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{неравн.}}$$

Для практических целей важен случай, когда давления таковы, что реакция не сопровождается изменением свободной энергии Гиббса, то есть $dG_T = 0$. В этом случае говорят о равновесии химической реакции, а соответствующие данному состоянию давления называют равновесными $(P_i)_{\text{равн.}}$. В этих условиях

$$dG_T^\circ + RT \ln [P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{равн.}} = 0,$$

или

$$dG_T^\circ = -RT \ln [P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{равн.}}$$

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса является характерной величиной для данной реакции (при $T = \text{const}$). Поэтому и логарифм отношений равновесных давлений есть величина постоянная. Отсюда

$$[P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{равн.}} = \text{const} = K_{P, T}.$$

$K_{P, T}$ называют *константой равновесия* при заданной температуре.

Таким образом,

$$dG_T^\circ = -RT \ln K_{P, T}.$$

Это уравнение используется для термодинамического расчёта констант равновесия химических реакций и равновесных выходов продуктов.

Учитывая вышеизложенное, для определения изменения свободной энергии Гиббса получим уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа:

$$dG_T = RT \ln [P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{неравн.}} - RT \ln K_{P, T}.$$

Для изохорно-изотермных условий ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа принимает вид

$$F_{T, i} = F_{T, i}^\circ + RT \ln C_i.$$

Стандартное состояние реализуется при $C_i = 1$ моль/л.

Для изменения свободной энергии Гельмгольца при произвольных начальных концентрациях веществ получим:

$$dF_T = dF_{T, i}^\circ + RT \ln [C_Y^y C_L^l / (C_A^a C_B^b)]_{\text{неравн.}}$$

При равновесных значениях концентраций участников химической реакции изменение свободной энергии Гельмгольца равно его стандартному значению:

$$dF_T^\circ = -RT \ln [C_Y^y C_L^l / (C_A^a C_B^b)]_{\text{равн.}}$$

Так как $[C_Y^y C_L^l / (C_A^a C_B^b)]_{\text{равн.}}$ – это константа равновесия ($K_{C, T}$), выраженная через концентрации веществ с учётом стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции, то уравнение для расчёта стандартного изменения свободной энергии Гельмгольца можно записать в виде

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_{C, T}.$$

Константа равновесия не зависит от концентрации веществ, но является функцией температуры.

Состав реакционной массы в уравнении для константы равновесия выражают и через мольные доли компонентов (N_i):

$$K_{N, T} = P^{\Delta v} [N_Y^y N_L^l / (N_A^a N_B^b)]_{\text{равн.}},$$

где P – общее давление в системе; Δv – изменение числа молей.

Если реакция протекает без изменения числа молей, то

$$K_{P, T} = K_{C, T} = K_{N, T}.$$

Константа равновесия – безразмерная величина.

Полученные нами выражения полностью справедливы только для идеальных газов или растворов. На практике необходимо учитывать реальные свойства газовых смесей и растворов веществ.

1.9. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ

Влияние температуры на константу равновесия химической реакции можно определить, рассмотрев зависимость стандартной свободной энергии Гиббса от температуры.

Из уравнения Гиббса – Гельмгольца $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и того, что изменение энтропии есть частная производная изменения свободной энергии Гиббса по температуре при постоянном давлении, следует

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T(d\Delta G/dT).$$

Перегруппируем члены этого выражения и разделим его на T^2 :

$$(T d\Delta G - \Delta G_T dT)/T^2 = -(\Delta H_T/T^2) dT.$$

Левая часть последнего уравнения является дифференциалом дроби $\Delta G/T$, поэтому

$$d(\Delta G/T) = -(\Delta H_T/T^2) dT,$$

а для стандартных условий

$$d(\Delta G_T^\circ/T) = -(\Delta H_T^\circ/T^2) dT.$$

Используя связь стандартной свободной энергии Гиббса с константой равновесия, получим уравнение изобары химической реакции:

$$d \ln \Delta K_p^\circ / dT = \Delta H_T^\circ / (RT^2).$$

Уравнение изобары химической реакции было выведено Вант-Гоффом и носит его имя.

Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852 – 1911).

Родился 30 августа 1852 г. в Роттердаме. Нидерландский физикохимик.

Окончил Политехническую школу в Делфте (1871). Совершенствовал знания в Лейдене, Бонне, Париже и Утрехте. Доктор философии (1874). Профессор Амстердамского (с 1878), Лейпцигского (с 1887) и Берлинского (с 1896) университетов. Директор Института физической химии в Амстердаме (с 1888).

Один из основоположников физической химии и стереохимии. Первым развил теорию пространственного размещения атомов в молекулах органических соединений: стереохимическая гипотеза Вант-Гоффа (1874 – 1875). Разработал теорию разбавленных растворов. Вывел закон осмотического давления (закон Вант-Гоффа).

В признание огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах Вант-Гофф первым был удостоен Нобелевской премии по химии (1901).

Действительный член Прусской АН (1896). Иностраннный член-корреспондент Петербургской АН (1895). В 1893 г. получил медаль Г. Дэви.

Уравнение изобары Вант-Гоффа описывает влияние температуры на константу равновесия при постоянном давлении:

а) для экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) производная $(d \ln K_p) / dT$ отрицательна и константа равновесия уменьшается с увеличением температуры;

б) для эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) производная $(d \ln K_p) / dT$ положительна и константа равновесия реакции увеличивается с ростом температуры.

Используя экспериментальные значения констант равновесия при двух температурах, можно рассчитать тепловой эффект химической реакции по уравнению

$$\Delta H = RT_1 T_2 (T_2 - T_1)^{-1} \ln(K_2 / K_1).$$

Уравнение изобары Вант-Гоффа, выведенное из термодинамического рассмотрения равновесных процессов, является термодинамическим обоснованием принципа Ле Шателье – Брауна:

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать внешними силами, определяющими положение равновесия, то равновесие смещается в том направлении, при котором эффект произведённого воздействия уменьшается.

Этот принцип в частной форме высказал Я. Вант-Гофф (1884), а А. Ле Шателье в том же году сформулировал его в общем виде.

Анри Луи Ле Шателье (1850 – 1936).

Родился 8 октября 1850 г. в Париже. Французский физикохимик и металлург.

Учился в Политехнической школе (с 1869) и Высшей горной школе (Париж). Затем был горным инженером в Алжире и Безансоне. Профессор Высшей горной школы (1878 – 1919) и Коллеж де Франс (1898 – 1907). В 1907 – 1925 гг. работал в Парижском университете.

Исследования относятся к физической химии. Предложил оригинальный способ определения теплоёмкости газов при высоких температурах. Изучал химические процессы в металлургии. Вывел термодинамическое уравнение, устанавливающее количественную зависимость между растворимостью, температурой процесса растворения и теплотой плавления вещества (1894). В 1901 г. синтезировал аммиак.

Член Парижской АН (1907). Президент Французского химического общества (1931). Иностраннный член-корреспондент Петербургской АН (1913) и почётный член АН СССР (1926).

В 1887 году К. Браун теоретически обосновал принцип Ле Шателье и показал, что он является следствием второго закона термодинамики.

Карл Фердинанд Браун (1850 – 1918).

Родился 6 июня 1850 г. в Фульде. Немецкий физик.

Окончил Берлинский университет (1872). В 1872 – 1874 гг. работал в Вюрцбургском университете, в 1874 – 1876 гг. – в Лейпцигской гимназии. Профессор Марбургского (1876 – 1880), Страсбургского (1880 – 1883) университетов и Высшей технической школы в Карлсруэ (1883 – 1885). В 1885 – 1895 гг. – профессор Тюбингенского университета, в котором основал Физический институт. С 1895 г. – профессор Страсбургского университета и директор Физического института.

Работы относятся к радиотехнике и радиофизике. В 1909 г. за развитие беспроводной телеграфии был удостоен Нобелевской премии по физике (вместе с Г. Маркони).

Член-корреспондент Берлинской АН (1914).

Используя аналогичный подход для изохорно-изотермных условий проведения химической реакции, получим уравнение изохоры химической реакции Вант-Гоффа.

Для этого рассмотрим зависимость стандартной свободной энергии Гельмгольца от температуры.

Из уравнения $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ и того, что изменение энтропии есть частная производная изменения свободной энергии Гельмгольца по температуре при постоянном объеме, следует

$$\Delta F_T = \Delta U_T + T(d\Delta F/dT).$$

Перегруппируем члены этого выражения и разделим на T^2 :

$$(T d\Delta F - \Delta F_T dT) / T^2 = -(\Delta U_T / T^2) dT.$$

Левая часть последнего уравнения является дифференциалом дроби $\Delta F/T$, поэтому

$$d(\Delta F/T) = -(\Delta U/T^2) dT,$$

а для стандартных условий

$$d(\Delta F_T^\circ / T) = -(\Delta U_T^\circ / T^2) dT.$$

Используя связь стандартной свободной энергии с константой равновесия, придём к уравнению изохоры химической реакции:

$$d \ln K_C^\circ / dT = \Delta U_T^\circ / (RT^2).$$

Уравнение изохоры Вант-Гоффа показывает влияние температуры на константу равновесия химической реакции при постоянном объеме.

1.10. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Число молей компонентов термодинамической системы в ходе химического или физического процесса может изменяться. В гомогенной химической реакции число молей реагентов уменьшается, а число молей продуктов реакции увеличивается. В физическом процессе, например при испарении вещества, наблюдается переход молекул из одной фазы в другую. При этом изменяется их число в жидкой и газообразной фазах. Это обстоятельство требуется учитывать в термодинамическом описании физико-химических реакций.

Рассмотрим изобарно-изотермный процесс (идеальный газ). Значение свободной энергии Гиббса будет определяться давлением, температурой и числом молей (n_i) участников процесса:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

Полный дифференциал этой функции через частные производные можно представить в следующем виде:

$$dG = (\partial G / \partial T)_{p, m} dT + (\partial G / \partial p)_{T, m} dp + (\partial G / \partial n_1)_{p, T, n_j} dn_1 + (\partial G / \partial n_2)_{p, T, n_j} dn_2 \dots,$$

где n_i – число молей всех компонентов; n_j – число молей всех компонентов, кроме того, изменение которого рассматривается.

Третий и последующие члены этого уравнения отличаются друг от друга только рассматриваемым компонентом, число молей которого изменяется в ходе процесса.

Частная производная свободной энергии Гиббса по числу молей i -го компонента при постоянных давлении, температуре и числе молей остальных компонентов системы называется *химическим потенциалом*. Эта величина введена в химическую термодинамику Гиббсом. Обозначается химический потенциал символом μ .

В общем случае выражение для химического потенциала i -го компонента имеет вид

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j}.$$

Химический потенциал чистого вещества равен его свободной энергии Гиббса:

$$\mu_i = G_i.$$

При постоянных значениях температуры и давления полный дифференциал свободной энергии Гиббса записывается следующим образом:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i.$$

Для равновесного состояния термодинамической системы ($dG = 0$) получим

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = 0 \quad \text{или} \quad \sum (\mu_i dn_i)_{p, T} = 0.$$

Аналогичное выражение получается и при постоянных объёме и температуре:

$$dF_{v, T} = \sum (\mu_i dn_i)_{v, T}.$$

При достижении равновесия полный дифференциал энергии Гельмгольца также равен нулю:

$$\sum (\mu_i dn_i)_{v, T} = 0.$$

Таким образом, для термодинамических систем с переменным числом молей веществ критерии самопроизвольности и равновесия можно выразить через химические потенциалы реагентов и продуктов реакции.

Если известна зависимость химического потенциала от температуры и давления, то можно выразить равновесные свойства чистых газов и их смесей через параметры состояния.

Для чистого газа при постоянной температуре полный дифференциал свободной энергии Гиббса равен

$$dG = d\mu = v dp.$$

Интегрирование последнего уравнения приводит к выражению

$$\mu = \text{const} + \int v dp,$$

где v – объём одного моля чистого газа; const – константа интегрирования, зависящая от давления.

Учитывая уравнение Менделеева – Клапейрона для одного моля идеального газа $p v = RT$, запишем

$$d\mu = RT p^{-1} dp.$$

При изменении давления от p_1 до p_2 получим

$$\Delta\mu = RT \ln(p_2/p_1).$$

При $p_1 = 1$ атм и $p_2 = p$ выражение для химического потенциала идеального газа примет вид

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p,$$

где μ° – стандартный химический потенциал идеального газа при $p = 1$ атм.

В смеси идеальных газов химический потенциал некоторого газа (μ_i) будет равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i,$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал i -го идеального газа; p_i – парциальное давление i -го идеального газа.

Если парциальное давление идеального газа изменяется от $p_{i, 1}$ до $p_{i, 2}$, то изменение химического потенциала можно представить в виде

$$\Delta\mu_i = RT \ln(p_{i, 2}/p_{i, 1}).$$

На практике мы имеем дело с реальными газами, поэтому необходимо учитывать зависимость их объёма от давления и температуры. Согласно Льюису, для этого необходимо в уравнении для вычисления химического потенциала идеального газа давление (парциальное давление) заменить переменной величиной, называемой летучестью или фугитивностью (f).

Фугитивность – это величина, которую подставляют в выражение для химического потенциала идеального газа, чтобы получить действительное значение его для реального газа.

Таким образом, для реального газа можно записать

$$\mu = \mu^* + RT \ln f, \quad \Delta\mu = RT \ln(f_2/f_1);$$
$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i, \quad \Delta\mu_i = RT \ln(f_{i,2}/f_{i,1}),$$

где μ^* – стандартный химический потенциал реального газа; μ_i^* – стандартный химический потенциал i -го компонента реального газа в газовой смеси при парциальной летучести его равной единице.

Отношение фугитивности к давлению реального газа называют *коэффициентом фугитивности* (γ):

$$\gamma = fp.$$

Для смеси газов используют парциальные значения коэффициента фугитивности (γ_i):

$$\gamma_i = f_i/p_i.$$

Коэффициент фугитивности является безразмерной величиной (фугитивность имеет ту же размерность, что и давление).

Коэффициент фугитивности реального газа можно вычислить, используя принцип соответственных состояний: *при одинаковых приведённых параметрах все газы обладают близкими свойствами.*

Приведённым параметром называют отношение данного параметра к его критическому значению.

Приведённое давление (π) рассчитывается по формуле

$$\pi = p/p_{\text{крит.}}$$

где $p_{\text{крит.}}$ – критическое давление.

Приведённая температура (τ) вычисляется по уравнению

$$\tau = T/T_{\text{крит.}}$$

где $T_{\text{крит.}}$ – критическая температура.

Коэффициент фугитивности приближённо определяют графическим путём при разных значениях приведённой температуры. График строится в координатах $(\lg\gamma)_\tau - (\lg\pi)_\tau$.

Перейдём к рассмотрению вопроса о химическом потенциале веществ в идеальных и реальных растворах.

Величина химического потенциала i -го компонента в жидком или твёрдом растворе зависит от его концентрации (молярная доля, моляльность, молярность).

Например, зависимость химического потенциала i -го компонента от его молярной доли в растворе примет вид

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i,$$

где μ_i° – химический потенциал чистого вещества при $N_i = 1$.

Реальные растворы отличаются по свойствам от идеальных растворов. В них наблюдаются различные межмолекулярные взаимодействия. В термодинамику понятие активности i -го компонента раствора (a_i) ввёл Г. Льюис.

Активность i -го компонента раствора – это величина, которую необходимо подставить в уравнение для химического потенциала вещества в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала рассматриваемого компонента в реальном растворе.

Отклонение свойств реального раствора i -го компонента от идеального можно учесть с помощью коэффициента активности этого компонента (γ_i).

Коэффициент активности i -го компонента – это отношение активности компонента к его концентрации.

При расчёте коэффициента активности можно пользоваться различными способами выражения концентрации:

$$\gamma_N = a_N/N; \quad \gamma_m = a_m/m; \quad \gamma_c = a_c/c,$$

где N – молярная доля вещества в растворе; m – моляльность раствора; c – молярность раствора.

В общем случае можно записать выражения для расчёта химического потенциала следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \quad \Delta\mu_i = RT \ln(a_{i,2}/a_{i,1}),$$

где μ_i^* – стандартный химический потенциал i -го компонента в реальном растворе при его активности, равной единице.

Стандартное состояние в случае двух взаимно неограниченно растворимых жидкостей: $\gamma_N = 1$ и $a_N = 1$ (чистая жидкость). Такое состояние называют *первым стандартным состоянием*.

Для растворённого вещества (электролита или неэлектролита) пользуются вторым стандартным состоянием:

$$N = 1, \gamma_N = 1, a_N = 1; \quad m = 1, \gamma_m = 1, a_m = 1; \quad c = 1, \gamma_c = 1, a_c = 1.$$

Если концентрация выражена в молярных долях, то используют термин «*рациональный коэффициент активности*», если же в молярности или моляльности, то употребляют термин «*практический коэффициент активности*».

Заменять значение концентрации вещества на значение активности необходимо уже при содержании его в растворе более 0,0001 М.

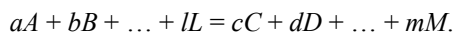
В сильно разбавленных растворах допустимо считать, что коэффициент активности равен единице.

Итак, нами рассмотрены вопросы термодинамики химических реакций (в некоторых условиях существования термодинамических систем), позволяющие определить термодинамическую вероятность их протекания, равновесный выход продуктов, влияние температуры процесса, давления или концентрации веществ на равновесие реакции.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

2.1. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим химическую реакцию, стехиометрическое уравнение которой в общем случае имеет вид



При постоянной температуре и постоянном давлении и заданной среде, в которой протекает химический процесс, скорость химического превращения, согласно Гульдбергу и Вааге, является функцией концентрации реагентов:

$$v = k[A]^a [B]^b \dots [L]^l,$$

где v – скорость химической реакции; $[A], [B], \dots, [L]$ – концентрации реагентов; a, b, \dots, l – стехиометрические коэффициенты уравнения химической реакции; k – константа скорости химической реакции.

Сумма стехиометрических коэффициентов для реагентов химической реакции называется *формальным порядком* или *молекулярностью* химической реакции.

Като Максимилиан Гульдберг (1836 – 1902).

Родился 11 августа 1836 г. Норвежский физикохимик и математик.

Окончил университет в Кристиании (1859). Преподавал математику в средней школе, в Королевской военной академии (1861), в университете Кристиании (с 1867; с 1869 – профессор математики). Основные работы – в области химической кинетики и термодинамики. Вместе с П. Вааге открыл закон действующих масс (1864 – 1867). Член Норвежской АН (1867).

Петер Вааге (1833 – 1900).

Родился 29 июня 1833 г. в Флеккефьорде. Норвежский физикохимик и минералог.

Учился медицине и минералогии в университете Кристиании (1854 – 1858), затем – химии во Франции и Германии.

С 1861 г. работал в университете Кристиании (с 1862 – профессор). Основные научные работы относятся к химической кинетике и термодинамике. Исследования проводил совместно с К.М. Гульдбергом. Член Норвежской АН (1863).

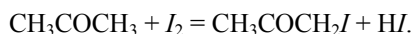
Однако уравнение Гульдберга и Вааге выполняется не всегда. На практике скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов, взятым в степенях n_i , отличающихся от стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции.

Часто встречаются химические реакции, для которых справедливо выражение

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} \dots [L]^{n_i}.$$

Это уравнение называется кинетическим уравнением химической реакции, а сумма частных порядков ($n = \sum n_i$) носит название «кинетический порядок химической реакции» или «порядок реакции».

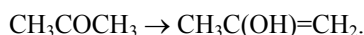
Если кинетический порядок химической реакции равен формальному порядку, то кинетическое и стехиометрическое уравнения реакции соответствуют друг другу. Такое соответствие встречается в простых реакциях, но чаще его не наблюдается. Рассмотрим, например, бимолекулярную реакцию ацетона с йодом:



Экспериментально установлено, что её скорость зависит только от концентрации ацетона:

$$v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Скорость данной реакции не зависит от концентрации йода, так как самой медленной стадией процесса является первая стадия (*енольного* перехода):



Самая медленная стадия химической реакции определяет скорость химического превращения в целом и называется *лимитирующей стадией*.

Кинетическое уравнение химической реакции обладает особенностями, отличающими его от других зависимостей, используемых в химической кинетике:

- вид кинетического уравнения, константа скорости и порядок реакции не зависят от того, протекает ли процесс в замкнутой или открытой системе;
- результаты исследования кинетики в открытой системе могут быть перенесены на процессы в замкнутой системе;
- кинетическое уравнение не зависит от начальных условий и справедливо для широкого интервала экспериментальных данных.

2.2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Множитель k в кинетическом уравнении показывает, с какой скоростью протекает процесс при концентрациях реагентов равных единице, и называется *константой скорости химической реакции*.

Выведем выражения для аналитического расчёта констант скорости реакций 1, 2 и 3-го порядков.

Для этого разделим переменные в дифференциальном уравнении, описывающем скорость реакции соответствующего порядка, и возьмём определённый интеграл, считая, что в начальный момент времени концентрация реагента равна C_0 .

Тогда для реакции первого порядка будем иметь:

$$-dC/dt = k_1 C; \quad -C^{-1} dC = k_1 dt; \quad -\int_{C_0}^C C^{-1} dC = \int_0^t k_1 dt;$$

$$\ln C_0 - \ln C = k_1 t; \quad k_2 = t^{-1} \ln(C_0/C).$$

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность с^{-1} .

Для реакции второго порядка при одинаковых значениях начальных концентраций реагентов получим:

$$-dC/dt = k_2 C^2; \quad -C^{-2} dC = k_2 dt; \quad -\int_{C_0}^C C^{-2} dC = \int_0^t k_2 dt;$$

$$C^{-1} - C_0^{-1} = k_2 t; \quad k_2 = t^{-1} (C^{-1}/C_0^{-1}).$$

Константа скорости реакции второго порядка имеет размерность

$\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В случае реакции третьего порядка будем иметь:

$$-dC/dt = k_3 C^3; \quad -C^{-3} dC = k_3 dt; \quad -\int_{C_0}^C C^{-3} dC = \int_0^t k_3 dt;$$

$$C^{-2} - C_0^{-2} = 2k_3 t; \quad k_3 = t^{-1} (C^{-2} - C_0^{-2})/2.$$

Константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность $\text{М}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $\text{дм}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Сравнение констант скоростей реакций различных порядков бессмысленно, так как это различные физические величины.

2.3. ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ

Время, в течение которого расходуется половина исходного количества реагента, называют периодом полупревращения.

Исходя из данного определения, получим уравнения для расчёта периода полупревращения реагента в реакциях различных порядков:

$$t_{1/2} = k_1^{-1} \ln 2; \quad t_{1/2} = (k_2 C_0)^{-1}; \quad t_{1/2} = 1,5 (k_3 C_0^2)^{-1}.$$

Как следует из полученных уравнений, период полупревращения для реакции:

- 1-го порядка – не зависит от концентрации реагента;
- 2-го порядка – обратно пропорционален концентрации реагента;
- 3-го порядка – обратно пропорционален квадрату начальной концентрации реагента.

2.4. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Кинетический порядок химической реакции можно определить несколькими способами.

1. Определяют мгновенные скорости химической реакции (dC_i/dt) графическим путём и вычисляют порядок реакции по уравнению (способ был предложен Вант-Гоффом)

$$n = \frac{\ln(dC_1/dt) - \ln(dC_2/dt)}{\ln C_1 - \ln C_2}.$$

2. Подставляют экспериментальные данные в уравнения константы скорости химической реакции различных порядков; порядок химической реакции соответствует уравнению, расчёты по которому дают постоянное значение константы скорости реакции.

3. Графическим путём определяют зависимость периода полупревращения от начальной концентрации; порядок реакции определяется по характеру зависимости $t_{1/2} = f(C)$ в соответствии с материалом, изложенным в разделе 2.3 настоящей главы.

2.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Вант-Гофф Я.Х. установил, что скорость химической реакции зависит от температуры: при увеличении температуры на десять градусов скорость химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза. Объяснение этому факту дал С.А. Аррениус.

Он предложил теорию активных столкновений, согласно которой химическому превращению подвергаются лишь те из сталкивающихся молекул, которые обладают достаточной для этого энергией.

Наименьшая энергия, необходимая сталкивающимся молекулам реагентов для вступления в химическую реакцию, называется энергией активации.

Сванте Август Аррениус (1859 – 1927).

Родился 19 февраля 1859 г. в имении Вейк (близ Упсалы). Шведский физикохимик.

Окончил Упсальский университет (1878). Совершенствовал образование в Физическом институте Королевской шведской АН в Стокгольме (1881 – 1883). Работал в Упсальском университете (1884 – 1885), в Рижском политехническом институте у В. Ф. Оствальда (1886), в университетах Вюрцбурга и Граца (1886 – 1887), в Амстердамском университете в лаборатории Я. Х. Вант-Гоффа (1888). С 1891 г. – в Стокгольмском университете (1895 – профессор, с 1897 – ректор). В 1905 – 1927 гг. – директор Нобелевского института в Стокгольме.

Один из основоположников физической химии. Основные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций. Ряд работ относятся к космологии и астрофизике.

В признание особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии в 1903 г. награждён Нобелевской премией по химии.

Член Королевской шведской АН (1901). Иностраннный член-корреспондент Петербургской АН (1903). Почётный член АН СССР (1926).

В большинстве случаев зависимость константы скорости химической реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp[-E^*/(RT)],$$

где T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная; E^* – энергия активации; k_0 – постоянная, равная k при $T \rightarrow \infty$.

Поскольку концентрации реагирующих веществ практически не зависят от температуры (особенно, если концентрации выражены в моляльностях), то и уравнение для зависимости скорости химической реакции от температуры получается такого же вида:

$$v = v_0 \exp[-E^*/(RT)],$$

где v_0 – скорость химической реакции при $\lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) = 0$.

Для простых реакций параметр E^* показывает, какой наименьшей энергией (в расчёте на один моль) должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. Частицы, энергия которых больше или равна E^* , называются *активными*.

Энергию активации и предэкспоненциальный множитель можно определить аналитическим или графическим путём, прологарифмировав уравнение Аррениуса. Сначала рассчитывают энергию активации по данным измерения константы скорости реакции при двух температурах:

$$E^* = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

а затем – логарифм предэкспоненциального множителя:

$$\ln k_0 = \ln k + E^*/(RT).$$

Для определения указанных величин графическим способом необходимо построить график в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной (E^*/R), а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен логарифму предэкспоненциального множителя ($\ln k_0$).

Для сложных реакций уравнение Аррениуса может оказаться неприменимым. Более того, оно не строго и для простых реакций, хотя отклонения наблюдаются лишь при очень точных измерениях. Заметим, что, когда полагают k_0 или v_0 и E^* зависящими от T , функцию E^* также называют энергией активации. В этом случае пользуются уравнением

$$E^* = RT^2(d \ln k / dT) = RT^2(d \ln v / dT).$$

Например, энергия активации для реакции полимеризации метилметакрилата уменьшается примерно в три раза в интервале температур от 298 до 228 К.

В сложных реакциях, состоящих из нескольких стадий, E^* не имеет такого простого физического смысла, а является некоторой функцией энергий активации отдельных стадий. Часто говорят об энергии активации и в этом случае, но правильное название – эффективная или эмпирическая энергия активации.

Для оценки влияния температуры на скорость реакции используют также коэффициент Вант-Гоффа (γ), показывающий, во сколько раз изменяется скорость химической реакции при увеличении температуры на десять градусов: $\gamma = v_{T+10} / v_T$. Коэффициент Вант-Гоффа можно вычислить по уравнению $\gamma = \exp\{10 E^* / [RT(T + 10)]\}$.

2.6. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Как уже упоминалось, химические реакции протекают в несколько стадий. Каждая стадия может рассматриваться как элементарный акт химической реакции. В любом элементарном акте химической реакции принимает участие

совокупность атомов. В начале процесса они сгруппированы в исходные частицы (молекулы, ионы, радикалы и т.п.), а к концу процесса – в продукты химической реакции.

Например, в реакции $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ в элементарном акте химической реакции участвует система, состоящая из девяти атомов углерода, водорода и кислорода, которые сначала входили в молекулы диоксида углерода и водорода, а в конце процесса – в молекулы воды и метанола. В ходе элементарного акта химической реакции система атомов проходит через ряд промежуточных состояний.

Последовательность промежуточных состояний, через которые проходит система атомов в ходе элементарного акта, называется путём реакции.

Независимо от того, каким путём проходил элементарный акт химической реакции $AB + C \rightarrow A + BC$, система переходит из состояния $AB + C$ в промежуточное состояние с образованием ABC . При этом происходит некоторое возрастание энергии. Потенциальная энергия в точке перевала обозначается E_a и отсчитывается от уровня $AB + C$ (рис. 2.1).

Затем система переходит в состояние $A + BC$, и её энергия понижается. В этом случае говорят, что система в ходе элементарного акта преодолевает потенциальный барьер. Состояние системы атомов ABC , соответствующее E_a , называется переходным состоянием или активированным комплексом.

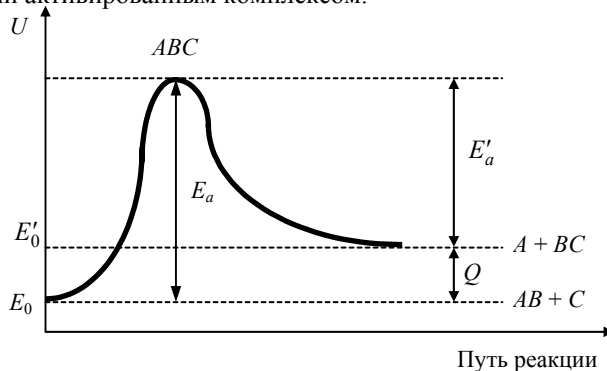


Рис. 2.1. Изменение энергии в ходе элементарного акта реакции

Предположим, что система атомов совершает гармонические колебания. Тогда на основании квантово-механической теории можно считать, что энергия колебаний E в молекулах не может быть меньше чем $(h\nu)/2$ для отдельного колебания. Отсюда полная энергия системы атомов в исходном состоянии не может быть меньше некоторой нулевой энергии:

$$E_0 = h(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_i)/2,$$

где h – постоянная Планка; ν_i – частота колебаний атомов в исходном состоянии.

Активированный комплекс обладает дополнительными колебаниями с энергией не меньшей

$$(E_0^\ddagger)' = h(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_j)/2,$$

где ν_j – частота колебаний атомов активированного комплекса.

Следовательно, полная энергия активированного комплекса не может быть меньше его нулевой энергии:

$$E_0^\ddagger = E_0 + (E_0^\ddagger)'.$$

Отсюда, для протекания элементарного акта химической реакции система атомов должна обладать энергией, не меньшей нулевой энергии активированного комплекса. Разность нулевых энергий системы в исходном и переходном состояниях называют истинной энергией активации и обозначают E_a .

Истинной энергией активации элементарного акта химической реакции называется минимальная энергия, которой должна обладать исходная система атомов сверх своей нулевой энергии для осуществления химического превращения.

Для обратной реакции (превращение продуктов реакции в исходные вещества) истинная энергия активации E'_a равна разности нулевой энергии активированного комплекса и нулевой энергии продуктов реакции. Учитывая вышеизложенное, можно прийти к выводу, что в ходе обратимой реакции высвобождается энергия при абсолютном нуле температуры в расчёте на один моль:

$$Q = E'_a - E_a = E_0 - E'_0.$$

Эта энергия является тепловым эффектом химической реакции при абсолютном нуле температуры (рис. 2.1).

Любой химический процесс является экзотермическим в одном направлении и эндотермическим в обратном направлении.

Истинную энергию экзотермического процесса называют активационным барьером (E^).*

С учётом этого определения для экзо- и эндотермического направлений химической реакции будем иметь

$$E_{a, \text{экз.}} = E^*; \quad E_{a, \text{энд.}} = E^* + Q.$$

2.7. ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость, константу скорости и энергию активации химической реакции обычно определяют экспериментально при некоторых заданных условиях. Если при расчёте кинетических параметров химических реакций использованы экспери-

ментальные результаты для другой реакции или той же реакции в иных условиях, то получают относительные значения скорости химической реакции.

Практический интерес представляет расчёт абсолютных значений скорости химической реакции, исходя из свойств реагирующих частиц (атомов, молекул, ионов и т.д.).

Уравнение для расчёта абсолютных скоростей химических реакций выведено Эйрингом и Поляни.

Майкл Поляни (1891 – 1976).

Родился 12 марта 1891 г. в Будапеште. Английский физикохимик и философ.

Окончил Будапештский университет (доктор медицины, 1913). Изучал химию в Высшей технической школе в Карлсруэ. Работал в Будапеште и Берлине (1919 – 1933), в Манчестерском университете (1933 – 1958; до 1948 – профессор физической химии, затем – общественных наук), в Оксфордском университете (1959 – 1961). С 1962 г. он жил и работал в США.

Основные работы посвящены химической кинетике и изучению кристаллических структур. Совместно с И. Хорвату разработал молекулярную модель элементарного акта электрохимической реакции (1935).

Член Лондонского королевского общества (1944).

Генри Эйринг (1901 – 1981).

Родился 20 февраля 1901 г. в Колонии-Юарец (Мексика). Американский физикохимик.

Окончил университет штата Аризона (1924). Работал там же (1924 – 1925), в Калифорнийском университете в Беркли (1925 – 1927) и в Висконсинском университете (1927 – 1928). В 1931 – 1946 гг. преподавал в Принстонском университете (с 1938 – профессор), в 1946 – 1967 гг. – в университете штата Юта.

Основные работы относятся к квантовой химии и химической кинетике. Одним из первых применил методы квантовой механики в химии. Ввёл в химию термин «активированный комплекс» (1935). Автор (1935, вместе с М. Поляни и М.Г. Эвансом) теории абсолютных скоростей реакций, включающей метод переходного состояния.

Член Национальной АН США (1945). Член Американской академии искусств и наук (1958). Президент Американского химического общества (1962).

Рассмотрим предложенный ими метод активированного комплекса.

Система атомов в ходе элементарного акта образует активированный комплекс (см. раздел 2.6), который неизбежно переходит в продукты реакции, так как энергия активированного комплекса больше его нулевой энергии (если бы эта энергия была меньше, то система не достигла бы переходного состояния).

Число частиц, обладающих необходимой для этого энергией, определяется законом распределения Максвелла – Больцмана.

Считаем, что скорость элементарного акта реакции

$$v = c^{\ddagger}/t,$$

где c^{\ddagger} – число частиц, преодолевающих активационный барьер в ходе элементарного акта химической реакции; t – время прохождения элементарного акта химической реакции.

Изменение энергии Гиббса в элементарном акте реакции может быть описано уравнением

$$\Delta G_0^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} - T\Delta S_0^{\ddagger},$$

где ΔG_0^{\ddagger} – свободная энергия активации; ΔH_0^{\ddagger} – теплота (энтальпия) активации; ΔS_0^{\ddagger} – энтропия активации.

Тогда для константы скорости элементарного акта получим

$$k = (kT/h) \exp[(T\Delta S_0^{\ddagger} - \Delta H_0^{\ddagger})/(RT)],$$

где k – постоянная Больцмана.

Людвиг Больцман (1844 – 1906).

Родился 20 февраля 1844 г. в Вене. Австрийский физик-теоретик.

Окончил Венский университет (1866). Профессор университетов в Граце (1869 – 1873 и 1876 – 1889), Вене (1873 – 1876, 1894 – 1900 и с 1903), Мюнхене (1889 – 1894) и Лейпциге (1900 – 1902).

Один из основоположников классической статистической физики. Основные работы посвящены кинетической теории газов, термодинамике и теории излучения. Вывел в 1866 г. закон распределения газовых молекул по скоростям (статистика Больцмана). Применяя статистические методы к кинетической теории идеальных газов, вывел (1872) основное кинетическое уравнение газов. Связал энтропию физической системы с вероятностью её состояния (1872) и доказал статистический характер второго начала термодинамики, опровергнув гипотезу тепловой смерти Вселенной.

Член Австрийской АН (1895), член-корреспондент Петербургской АН (1899).

Важным практическим вопросом химической кинетики является нахождение энтальпии, энтропии и истинной энергии активации по экспериментальным значениям константы скорости элементарного акта.

Эмпирическая энергия активации может быть рассчитана из данных зависимости константы скорости реакции от температуры.

С учётом теории активированного комплекса можно записать

$$E^* = RT^2(d \ln k/dT) = RT + \Delta G_0^{\ddagger} + T\Delta S_0^{\ddagger} = RT + \Delta H_0^{\ddagger}.$$

Отсюда для расчёта энтальпии активации получим уравнение

$$\Delta H_0^\ddagger = E^* - RT.$$

Рассчитать энтропию активации элементарного акта реакции можно с использованием экспериментального значения k_0 :

$$\Delta S_0^\ddagger = R (\ln k_0 - \ln k - \ln T + \ln h).$$

Такой подход к определению энтропии и энтальпии активации широко используется в химической кинетике.

Определение истинной энергии активации затруднено, так как теплоёмкость активированных комплексов измерить нельзя, и неизвестна форма потенциальной поверхности, отвечающей пути реакции. Поэтому оценить истинную энергию активации можно лишь приближённо с погрешностью до 1,5 кДж/моль.

Однако этой точности вполне достаточно для практических целей, так как экспериментально величина эмпирической энергии активации определяется с большей погрешностью (3 ... 4 кДж/моль).

До сих пор мы считали, что система атомов активированного комплекса неизбежно превращается в продукты реакции. Но, согласно теории вероятности, в «перевальной точке» потенциальной кривой возможен процесс превращения активированного комплекса в исходные частицы. Вероятность такого процесса учитывается *трансмиссионным коэффициентом* χ , величина которого лежит в пределах от нуля до единицы. Уравнение для расчёта константы скорости химической реакции приобретает вид

$$k = (\chi kT/h) \exp[(\Delta S_0^\ddagger - \Delta H_0^\ddagger)/(RT)].$$

Трансмиссионный коэффициент также называют *коэффициентом перехода*.

Рассмотренные в главе 2 вопросы являются основой для глубокого изучения кинетики химических реакций.

Подробно с практическим использованием кинетического описания химических реакций сложных типов (односторонних и двусторонних моно-, би- и тримолекулярных, цепных, каталитических, фотохимических и т.п.), протекающих в закрытых и открытых системах, читатель может познакомиться в книге «Курс химической кинетики» Н.М. Эмануэля и Д.Г. Кнорре [2].

Николай Маркович Эмануэль (1915 – 1984).

Родился 1 октября 1915 г. в Тиме (Курская область). Физикохимик.

Окончил Ленинградский политехнический институт (1938). С 1938 г. работал в Институте химической физики АН СССР, одновременно (с 1944) – в МГУ (с 1950 – профессор).

Основные работы посвящены исследованию кинетики химических реакций и биологических процессов. Внёс крупный вклад в теорию и практику процессов жидкофазного окисления органических веществ, в изучение механизма действия ингибиторов, гомогенных и гетерогенных катализаторов этих процессов, в исследование кинетики деполимеризации и стабилизации полимеров.

Академик АН СССР (1966). Главный редактор журнала «Успехи химии» (1971). Академик-секретарь Отделения общей и технической химии АН СССР (1975). Герой Социалистического Труда (1981). Член многих академий наук.

Дмитрий Георгиевич Кнорре

Родился 28 июля 1926 г. в Ленинграде. Химик и биохимик.

Окончил Московский химико-технологический институт (1947). Работал в Институте химической физики АН СССР, с 1961 г. – в Институте органической химии СО АН СССР (Новосибирск), одновременно (с 1961) преподаёт в Новосибирском университете. С 1984 г. – директор Института биоорганической химии СО АН СССР.

Работы относятся к химической кинетике и молекулярной биологии. Исследовал цепные вырожденно-разветвлённые реакции (до 1961). Предложил метод аффинного мечения функциональных центров рибосомы.

Академик АН СССР (1981). Академик-секретарь Отделения биохимии, биофизики и химии физиологически активных соединений (1990). Ленинская премия (1990).

3.1. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Согласно С. Аррениусу, при растворении в растворителе (например, в воде) электролиты диссоциируют на ионы: катионы и анионы. Перенос электричества в растворах электролитов обеспечивается ионами. Анионы в растворе электролита перемещаются к положительно заряженному электроду, а катионы – к отрицательно заряженному электроду (рис. 3.1).

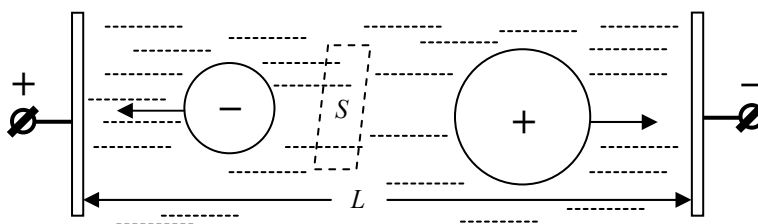


Рис. 3.1. Схема движения ионов электролита в электрическом поле

Допустим, что в растворе находятся несколько различных сортов ионов. Обозначим скорость движения i -го иона в электрическом поле – v_i , м/с; его концентрацию – c_i , кмоль-экв/л; расстояние между электродами – L , м; разность электрических потенциалов между электродами – U , В; площадь поперечного сечения столба раствора электролита – S , м²; t – время, с.

Под воздействием электрического поля через поперечное сечение S за время t переместится $v_i S c_i t$ ионов i -го сорта. Учитывая закон М. Фарадея (1 моль-экв ионов переносит 96484,56 Кл электричества), можно рассчитать количество электричества q_i , переносимое i -ми ионами за время t :

$$q_i = F v_i S c_i t. \quad \text{у}$$

Общее количество электричества, переносимое всеми ионами за 1 с, есть сила тока – I , А:

$$I = q_i / t; \quad I = F \sum_{i=1}^z (v_i S c_i).$$

Как известно, скорость движения ионов пропорциональна напряжённости электрического поля (U/L):

$$v = uU/L,$$

где u – абсолютная подвижность иона, м²·В⁻¹·с⁻¹).

Отсюда

$$I = F \sum_{i=1}^z (u_i S c_i U/L).$$

Учитывая закон Ома ($U = IR = I\rho L/S$, где ρ – удельное сопротивление, Ом·м), получим

$$\rho^{-1} = F \sum_{i=1}^z (u_i c_i).$$

Величина ρ^{-1} называется *удельной электропроводностью* и обозначается κ .

Удельная электропроводность раствора электролита – это электропроводность его столба длиной 1 м и площадью поперечного сечения 1 м².

Удельная электропроводность имеет размерность Ом⁻¹·м⁻¹ (См/м).

Скорость движения ионов увеличивается с ростом температуры, и поэтому растёт удельная электропроводность. Эмпирическое уравнение зависимости удельной электропроводности от температуры имеет вид

$$\kappa_t = \kappa_{25} [1 + a(t - 25)],$$

где $a = 0,016$ (сильные кислоты), $a = 0,019$ (сильные основания), $a = 0,022$ (соли).

3.2. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Произведение $u_i F$ называют эквивалентной электропроводностью (подвижностью) i -го иона и обозначают λ_i . Размерность эквивалентной электропроводности – Ом⁻¹·м² моль-экв⁻¹.

Эквивалентная электропроводность – это электропроводность раствора, содержащего один килоэквивалент электролита и помещённого между электродами, находящимися на расстоянии один метр.

Для 1-1 валентного сильного электролита имеем:

$$\kappa = F(u_+ + u_-)C_i; \quad \kappa = (\lambda_+ + \lambda_-)C_i \quad \text{или} \quad \kappa = \lambda/V,$$

где $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$; $V = 1/C_i$.

Слабые электролиты диссоциируют частично.

Доля молекул, распавшихся на ионы, от всех растворённых молекул называется степенью диссоциации (α).

Степень диссоциации слабого электролита изменяется в пределах от нуля до единицы. Учитывая это, можно записать уравнение, связывающее удельную электропроводность с эквивалентной:

$$\kappa = (\lambda_+ + \lambda_-)\alpha C_i, \quad \text{или} \quad \kappa = \lambda\alpha C_i.$$

Скорость движения ионов, их абсолютная подвижность и эквивалентная электропроводность зависят от концентрации ионов. Эта зависимость определяется электростатическим взаимодействием ионов между собой и молекулами растворителя, сопровождающимся образованием ионных атмосфер, ионных двойников, тройников и т.д. Во внешнем электрическом поле ионная атмосфера движется в направлении, обратном движению иона. Наблюдающееся при этом замедление движения ионов называется электрофоретическим торможением. Старая ионная атмосфера при движении иона разрушается, а ион, продолжая своё движение в электрическом поле, создаёт новую ионную атмосферу. Время, необходимое иону для восстановления ионной атмосферы, называют временем релаксации.

Замедление движения иона, возникающее из-за процессов разрушения и создания ионной атмосферы, называют релаксационным торможением.

По мере разбавления раствора эти эффекты уменьшаются, и в сильно разбавленных растворах электролитов ими можно пренебречь. При бесконечном разведении раствора электролита u_i и λ_i принимают максимальные значения и обозначаются: $u_{\infty, i}$, $\lambda_{\infty, i}$.

Эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении равна (закон Кольрауша)

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty, +} + \lambda_{\infty, -}.$$

Эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов может быть рассчитана по уравнению Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C},$$

где A – постоянная, зависящая от температуры и типа растворителя.

Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (1840 – 1910).

Родился 14 октября 1840 г. в Ринтельне (Нижняя Саксония). Немецкий физик и физикохимик.

Окончил Гёттингенский университет (1863). Работал во Франкфуртском университете (1863 – 1866). Профессор Гёттингенского университета (с 1866), Высшей технической школы в Цюрихе (с 1870), Вюрцбургского (с 1875), Страсбургского (с 1888) университетов. Директор Физико-технического института в Берлине (1895 – 1905).

Работы в области физической химии посвящены изучению электролитов. Предложил эмпирическое уравнение, выражающее зависимость электропроводности растворов сильных электролитов от их концентрации (1885).

Член Берлинской АН (1895). Иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1894).

Дебай, Хюккель и Онсагер учли электрофоретический и релаксационный эффекты и привели уравнение Кольрауша к виду

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\lambda_{\infty})\sqrt{C}.$$

Петер Йозеф Вильгельм Дебай (1884 – 1966).

Родился 24 марта 1884 г. в Маастрихте. Голландский физик и химик.

Окончил Высшую техническую школу в Ахене (1905) и Мюнхенский университет (1910). Профессор Цюрихского (1911 и 1920), Утрехтского (с 1912), Гёттингенского (с 1914), Лейпцигского (с 1927), Берлинского (1935) университетов. В 1935 – 1940 гг. – директор Института физики кайзера Вильгельма в Берлине. С 1940 г. – профессор, с 1950 г. – почётный профессор Корнельского университета в Итаке (США).

Основные исследования относятся к физике и химии конденсированных состояний, структурной химии. Совместно с Э.А. Хюккелем разработал теорию сильных электролитов (теория Дебая – Хюккеля, 1923).

В 1936 г. получил Нобелевскую премию по химии за открытие и исследование дипольных моментов и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах и за вклад в науку о структуре молекул. Иностранный член АН СССР (1924). Член Берлинской АН (1947), Национальной АН США (1947).

Эрих Арманн Артур Йозеф Хюккель (1896 – 1980).

Родился 9 августа 1896 г. в Берлине. Немецкий физик и химик-теоретик. Ученик П.Й.В. Дебая.

Окончил Гёттингенский университет (доктор философии, 1921). Работал там же, в Высшей технической школе в Цюрихе (1925 – 1929), в Высшей технической школе в Штутгарте (1930 – 1937). В 1937 – 1962 гг. – профессор Марбургского университета. Основное направление исследований в области химии – разработка теории сильных электролитов и квантово-химических методов изучения строения молекул. Предложил объяснение устойчивости ароматического секстета на основе метода молекулярных орбиталей (правило Хюккеля, 1930).

Ларс Онсагер (1903 – 1976).

Родился 27 ноября 1903 г. в Осло. Американский физик-теоретик и физикохимик.

Окончил Высшую техническую школу в Тронхейме (1925). Учился в Цюрихском университете (1925 – 1928). С 1928 г. работал в США: в университетах Балтимора, Провиденса, Йельса. В 1945 – 1972 гг. – профессор университета штата Флорида в Майами.

Основные работы посвящены термодинамике необратимых процессов, теории фазовых переходов, теории электролитов. Установил, что предложенная в 1923 г. П. Дебаем и Э. Хюккелем теория сильных электролитов применима лишь к разбавленным растворам. Предложил соотношения, выражающие зависимость электрической проводимости, активности и некоторых других параметров электролита от его концентрации (уравнения Онсагера, 1926). Определил истинную степень диссоциации сильных электролитов (1928). Открыл принцип симметрии кинетических коэффициентов (теорема Онсагера, 1931). Выполнил теоретическое исследование эффекта Вина в растворах слабых электролитов, предложил уравнение для расчёта поверхностного натяжения электролитов.

В 1968 г. Л. Онсагер получил Нобелевскую премию по химии за открытие соотношений взаимности в необратимых процессах, названных его именем, которые имеют принципиально важное значение для термодинамики необратимых процессов.

Член Национальной АН США (1947). Член Американской академии искусств и наук (1949).

Эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении можно найти графически: экстраполируя на ось ординат прямую, построенную по экспериментальным значениям в координатах $\lambda - \sqrt{C}$.

Для сильных электролитов ($\alpha = 1$) по экспериментальным данным можно найти коэффициент активности: $\gamma_{\pm} = \lambda / \lambda_{\infty}$.

Для слабых электролитов ($\gamma_{\pm} = 1$) находят значение степени диссоциации: $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$.

Измерения электропроводности растворов слабых электролитов позволяют определить константу диссоциации (по закону разбавления Оствальда), тепловой эффект и изменение энергии Гельмгольца в процессе диссоциации.

Например, для реакции $AB = A^+ + B^-$ при степени диссоциации α будем иметь в равновесном состоянии:

$$[A^+] = [B^-] = \alpha C;$$

$$[AB] = (1 - \alpha)C;$$

$$K_{\text{дисс., } T} = \alpha^2 C / (1 - \alpha), \text{ или } K_{\text{дисс., } T} = \lambda^2 C / [\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)];$$

$$\Delta F_T = -RT \ln K_{\text{дисс., } T};$$

$$\Delta H = [RT_1 T_2 / (T_1 - T_2)] \ln(K_{\text{дисс., } T1} / K_{\text{дисс., } T2}).$$

Теория растворов электролитов имеет большое прикладное значение. На её основе разработаны методы аналитического определения концентрации растворов, исследования кинетики химических реакций, обнаружения и определения характера взаимодействия ионов при образовании ионных двойников, тройников, ион-дипольных ассоциатов с растворителем и т.д.

Важное значение для теории и практики имеет исследование поведения ионных жидкостей – расплавов электролитов.

Расплавы электролитов используют в химических источниках электрического тока и в атомной энергетике. Получение алюминия, магния, кальция, натрия, калия, свободных галогенов, а также рафинирование металлов осуществляют в расплавах электролитов.

Электропроводность расплавленного электролита обычно примерно в 100 раз выше электропроводности его водного раствора. Высокая электропроводность расплавов обусловлена тем, что основной составляющей их являются ионы.

Электропроводность расплавов электролитов, как правило, увеличивается с ростом температуры. В ряде случаев оказывается справедливым уравнение

$$\lambda = \lambda_{\infty} \exp[-E^*/(RT)],$$

где E^* – энергия активации процесса перескока ионов в вакансию.

В расплавах электролитов не возникает градиент концентрации. Этим расплавы отличаются от растворов электролитов. Поэтому в расплавах можно изучать лишь самодиффузию ионов.

3.3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СЛОЕ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В ОТСУТСТВИЕ СТАДИИ РАЗРЯДА – ИОНИЗАЦИИ

3.3.1. Физическая модель колебательных процессов

В переменном электрическом поле двойного электрического слоя ионы испытывают воздействие способное заставить их колебаться. Возможная в этих условиях схема перемещения гидратированных ионов показана на рис. 3.2

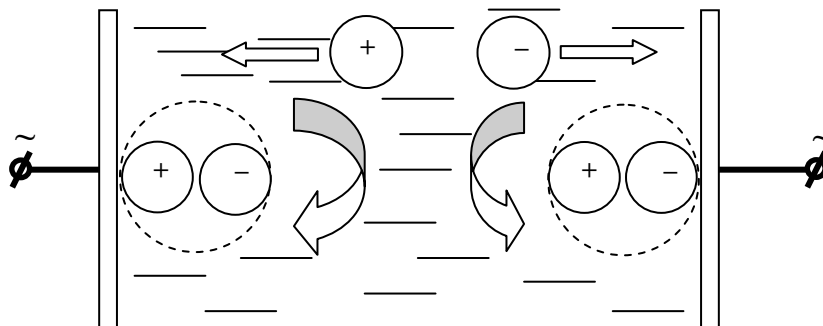


Рис. 3.2. Схема перемещения ионов в двойном электрическом слое и в растворе 1,1-валентного электролита

В такт с изменением заряда поверхности электрода ионная обкладка двойного электрического слоя перестраивается: гидратированные катионы заменяются гидратированными анионами. При этом гидратированные ионы перемещаются у поверхности электродов в первом приближении по криволинейным траекториям близким к круговым. В случае ионов с примерно одинаковым радиусом это допущение должно выполняться наиболее точно.

При совпадении частоты налагаемого на электроды переменного тока с собственной частотой колебаний гидратированных ионов наступает резонанс. Так как гидратированные ионы имеют различную массу, то им должны соответствовать индивидуальные резонансные частоты колебаний в двойном электрическом слое.

Рассмотрим некоторые физико-химические свойства растворов электролитов.

Растворы электролитов, как известно, представляют собой проводники электрического тока второго рода. Носители тока – катионы и анионы в растворах окружены ионной атмосферой и при своём движении под действием электрического поля тормозят взаимное перемещение. Возникают так называемые электрофоретические и релаксационные эффекты, приводящие к кажущемуся понижению концентрации растворов электролитов. Учитывают эти эффекты путём замены концентрации растворов на произведение среднего ионного коэффициента активности (γ_{\pm}) и концентрации (m). При движении гидратированных ионов в электрическом поле через условно выбранную границу часть тока переносится анионами, а часть – катионами. Учёт этого явления в расчётах осуществляется с помощью чисел переноса (t_a и t_k). При образовании водных растворов электролитов происходит гидратация ионов. Число молекул воды первой и второй гидратных сфер, увлекаемых ионами при своём движении, необходимо рассчитывать с использованием значений обобщённых потенциалов (V_i) ионов. Масса колеблющейся системы гидратированных ионов может рассматриваться как среднегеометрическая величина (по аналогии с взаимной индуктивностью цилиндрических катушек индуктивности, расположенных коаксиально). На скорость движения гидратированных ионов оказывает влияние и вязкость раствора электролита, увеличение которой должно понижать резонансную частоту колебаний системы. Кроме того, значение резонансной частоты рассматриваемых взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов может определяться соотношением подвижностей анионов и катионов.

Растворы электролитов по своим свойствам находятся между плазмой и проводниками электрического тока первого рода. Действительно, плазма – это разреженный ионизированный газ. Электрический ток в нём переносится электронами и ионами. Водный раствор электролита представляет собой систему взаимодействующих гидратированных ионов и молекул воды – электрический ток в растворах электролитов переносится ионами. В металлах электрический ток переносится валентными электронами (электронный газ), а анионы металла находятся в узлах кристаллической решётки.

Этот подход можно использовать при определении резонансных частот вынужденных колебаний гидратированных ионов растворов электролитов, образующих ионные обкладки двойного электрического слоя, когда не осуществляются процессы разряда – ионизации.

Как известно, в двойном электрическом слое наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости воды от 81 до 2...3.

Это явление обуславливает увеличение сил взаимного притяжения противоположно заряженных ионов в двойном электрическом слое по сравнению с силами, действующими между ионами, находящимися в отдалении от него.

Колебательный процесс в двойном электрическом слое возбуждается внешним источником переменного тока. При этом ионы испытывают то тормозящее, то ускоряющее их движение действие электрического поля электродов, перезаряжаемых в такт с частотой переменного тока. Такая физическая картина позволяет уподобить кондуктометрическую ячейку двум колебательным контурам, соединённым между собой раствором электролита. Причём эти «колебательные контуры» имеют «конденсатор» – двойной электрический слой и «индуктивность», появление которой связано с инерционными свойствами движения гидратированных ионов, обеспечивающих протекание переменного электрического тока, аналогично электронам в проводниках электрического тока первого рода.

Показанной на рис. 3.2 схеме перемещения гидратированных ионов соответствует эквивалентная электрическая схема (рис. 3.3).

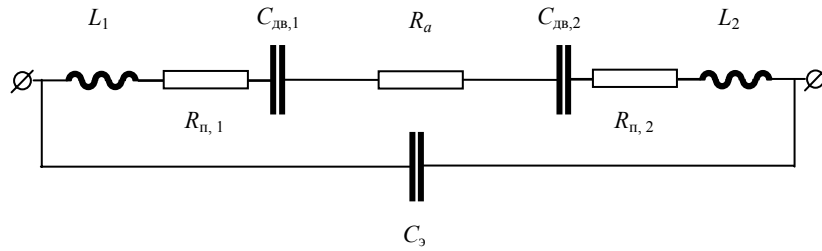


Рис. 3.3. Эквивалентная электрическая схема кондуктометрической ячейки

Правомерность использования этой схемы замещения кондуктометрической ячейки будет показана в подразделе 3.3.5.

3.3.2. Математическая модель процессов

Итак, считаем, что растворы электролитов в первом приближении могут рассматриваться как плазма. Согласно Ленгмюру, в плазме происходят колебания ионов с круговой частотой

$$\omega = [(4\pi n_i z^2 e^2) / (M_i)]^{0,5},$$

где n_i – плотность ионов; z – заряд иона; M_i – масса заряженной частицы; e – заряд электрона.

Преобразуем формулу Ленгмюра для случая движения гидратированных ионов в растворах сильных электролитов, считая, что в такт с изменением амплитуды налагаемого переменного тока происходит взаимосвязанное перемещение гидратированных катионов и анионов обкладки двойного электрического слоя. Плотность зарядов заменим на активность раствора электролита $\gamma_{\pm} m = (t_a \gamma_{\pm} m_{-} + t_k \gamma_{\pm} m_{+})$, так как $t_a + t_k = 1$; заряд электрона – на постоянную Фарадея F ; корень квадратный из массы заряженной частицы на среднегеометрическую молекулярную массу системы гидратированных анионов и катионов $(M_a \cdot M_k)^{0,5}$; полученный результат разделим на кинематическую вязкость раствора электролита μ .

С учётом этих замен для расчёта круговой резонансной частоты колебаний гидратированных ионов в растворах сильных электролитов получаем формулу

$$\omega_{\pm} = \mu^{-1} k F [4\pi \gamma_{\pm} m \Lambda_{\rightarrow,+} / (M_a M_k \Lambda_{\rightarrow,-})]^{0,5},$$

где $k = 3,16228 \cdot 10^4$ при μ – кинематическая вязкость раствора электролита, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; v_{-}, v_{+} – числа анионов и катионов в молекуле электролита; F – постоянная Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности раствора; m – молярная концентрация раствора электролита, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; $\Lambda_{\rightarrow,-}, \Lambda_{\rightarrow,+}$ – предельные подвижности анионов и катионов, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$; M_a, M_k – массы гидратированных анионов и катионов, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В переменном электрическом поле на перемещающийся ион должны влиять не только ближайшие дипольные молекулы растворителя, число которых соответствует координационному числу, но и более удалённые. Их число можно определить, используя значения обобщённых потенциалов ионов растворённого электролита (V_i). Количество молекул воды, влияющих на поведение гидратированных ионов в переменном электрическом поле, будет также определяться и активностью раствора электролита. Учёт этих явлений приводит к формуле для расчёта массы колеблющегося гидратированного иона:

$$M_i = A_i + M_{\text{H}_2\text{O}} [V_i / (M_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\pm} m \sum V_i)]^{0,5},$$

где A_i – атомная масса катиона (аниона), $\text{кг} \times \text{моль}^{-1}$; V_i – обобщённый потенциал катиона (аниона), В; γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности раствора электролита; m – концентрация раствора электролита, $\text{моль}/\text{кг}$; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молекулярная масса воды, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Так как $\omega_{\pm} = 2\pi f_{r,\pm}$, выражение для расчёта средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов принимает вид

$$f_{r,\pm} = \mu^{-1} k F [\gamma_{\pm} m \Lambda_{\rightarrow,+} / (\pi M_a M_k \Lambda_{\rightarrow,-})]^{0,5}.$$

Если в этой формуле кинематическую вязкость заменить отношением динамической вязкости к плотности раствора, то уравнения для расчёта средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов примет вид

$$f_{r,\pm} = \eta^{-1} \rho k F [\gamma_{\pm} m \Lambda_{\rightarrow,+} / (\pi M_a M_k \Lambda_{\rightarrow,-})]^{0,5},$$

где $k = 0,0316228$ при η , $\text{мПа} \cdot \text{с}$ и ρ , $\text{кг}/\text{дм}^3$.

Значения средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов хлорида калия в растворах с концентрацией 0,1...0,6 моль/кг, рассчитанные по последнему уравнению при двух температурах, приведены в табл. 3.1

3.1. Расчётные значения средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов в растворах KCl

T, К	m, моль/кг					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
298	1438	2595	3645	4627	5538	6439
313	2169	3885	5374	6815	8026	9281

Величина средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов возрастает с увеличением концентрации и температуры раствора хлорида калия (рис. 3.4).

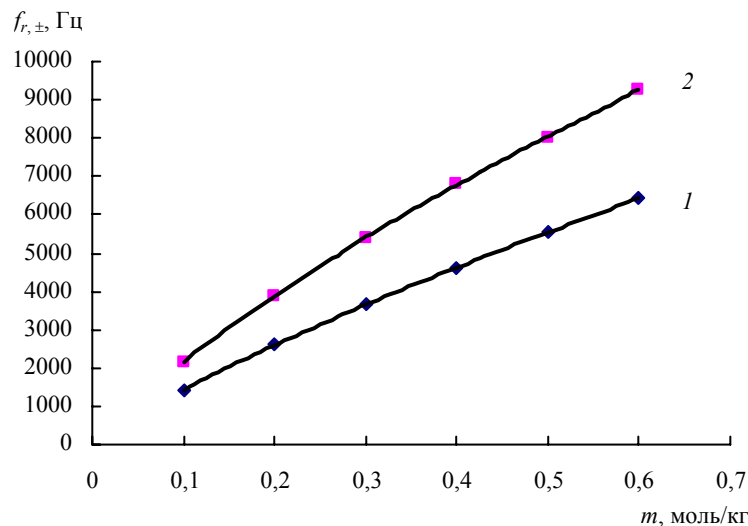


Рис. 3.4. Зависимость средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов раствора хлорида калия от концентрации при температурах: 1 – 298 К; 2 – 313 К

3.3.3. Экспериментальное определение средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов и реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки

Метод нахождения реактивной составляющей импеданса основан на измерении ёмкости кондуктометрической ячейки с помощью моста переменного тока, имеющего в измерительном плече последовательно включенные магазины активных сопротивлений и ёмкости.

Подготовка кондуктометрической ячейки к измерениям является важной составляющей этого метода.

3.3.3.1. Методика подготовки кондуктометрической ячейки к измерениям

Для получения воспроизводимых результатов необходимо выполнить следующие операции с кондуктометрической ячейкой:

- тщательно промыть ячейку дистиллированной водой для удаления следов растворимых в воде солей;
- последовательно обработать ячейку в горячих растворах перманганата калия и щавелевой кислоты с промежуточной промывкой дистиллированной водой;
- промыть небольшими порциями бидистиллированной воды и исследуемого раствора;
- заполнить весь объём ячейки исследуемым раствором;
- отсеки ячейки закрыть шлифованными пробками для предотвращения уноса растворителя.

Исследуемые растворы следует приготовить из химически чистых солей и бидистиллированной воды. Хлориды калия и натрия перед приготовлением растворов необходимо тщательно высушить. Взвесить компоненты растворов на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Подготовленную к эксперименту кондуктометрическую ячейку установить в воздушный термостат и выдержать перед измерениями до достижения заданной температуры.

Измерения активного сопротивления и ёмкости осуществить с помощью моста переменного тока, например Р-568, на нескольких частотах. Частоту переменного тока контролируют с помощью частотомера. Для повышения точности измерения ёмкости фильтр индикатора нуля и частоту генератора установить таким образом, чтобы вблизи положения равновесия изменение ёмкости в плече моста приводило бы к повороту эллипса, а изменение сопротивления – к сжиманию эллипса на экране электронно-лучевой трубки. Запись значений ёмкости и активного сопротивления желательно проводить при температурах раствора, отличающихся от заданной величины не более чем на $\pm 0,25$ К.

3.3.3.2. Метод расчёта составляющих импеданса

Обычно импеданс физического колебательного контура рассчитывают по формуле

$$Z = [R_{\text{п}}^2 + (X_C - X_L)^2]^{0,5},$$

где Z – импеданс колебательного контура, Ом; $R_{\text{п}}$ – сопротивление потерь, Ом; X_C – ёмкостное сопротивление, Ом; X_L – индуктивное сопротивление, Ом.

Если сопротивление потерь скомпенсировано при балансировке моста магазином активных сопротивлений, то полученное значение реактивной составляющей (Z_i) равно разности ёмкостной ($X_{C,i}$) и индуктивной ($X_{L,i}$) составляющих импеданса:

$$Z_i = X_{C,i} - X_{L,i} = (2\pi f_i C_i)^{-1},$$

где C_i – ёмкость, Ф; f_i – частота, Гц.

Примем, что $X_{C,i} = (2\pi f_i C)^{-1}$ и $X_{L,i} = 2\pi f_i L$, тогда

$$(2\pi f_i C)^{-1} - 2\pi f_i L = (2\pi f_i C_i)^{-1} \quad \text{и} \quad C^{-1} - 4\pi^2 f_i^2 L = C_i^{-1}.$$

Заменив в последнем уравнении C^{-1} на A , а $4\pi^2 L$ на B , получим:

$$A - B f_i^2 = C_i^{-1}.$$

Измерив C_i на нескольких частотах переменного тока, рассчитываем значения ёмкости (C) и индуктивности (L) «колебательного контура» кондуктометрической ячейки. Определить искомые величины ёмкости и индуктивности можно и графическим методом.

Для этого строят график зависимости C_i^{-1} от f_i^2 .

Величину (C) находят экстраполяцией полученной прямой на ось ординат, а коэффициент (B) вычисляют по уравнению:

$$B = (C_2^{-1} - C_1^{-1}) / (f_2^2 - f_1^2)$$

Значения индуктивности, ёмкости, индуктивной и ёмкостной составляющих импеданса рассчитывают по уравнениям:

$$L = 0,25\pi^{-2} B;$$

$$C = A^{-1};$$

$$X_L = 2\pi f_{r,\pm} L;$$

$$X_C = 1/(2\pi f_{r,\pm} C).$$

Используя полученные значения C и L , находим резонансную частоту взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов по формуле

$$f_{r,\pm} = [2\pi (CL)^{0,5}]^{-1}.$$

Сопротивление потерь находят графическим методом по зависимости Z от f .

Второй вариант графического метода расчёта средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов состоит в следующем. Проводят горизонтальную линию 1 на высоте, равной удвоенному значению C_0^{-1} до пересечения с прямой 2, отвечающей зависимости C_0^{-1} от f_i^2 , и опускают прямую 3 на ось абсцисс (рис. 3.4). Точка пересечения этой прямой с осью абсцисс соответствует значению квадрата средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов.

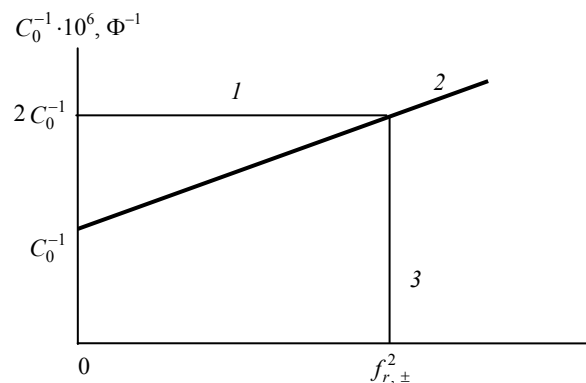


Рис. 3.4. График зависимости C_i^{-1} от f_i^2 для определения резонансной частоты по удвоенному значению C_0^{-1}

Графический метод определения резонансной частоты колебаний гидратированных ионов, индуктивности и ёмкости можно осуществить с помощью программы Microsoft Excel. Для этого строят диаграмму и выводят уравнение линии

тренда: «Формат линии тренда», «Параметры», «Показать уравнение на диаграмме». На диаграмму выводится уравнение вида

$$y = Bx + A,$$

где $y = C_i^{-1}$, мкФ⁻¹; $x = f^2$, кГц²; B – коэффициент, мкФ⁻¹ · кГц⁻²;

$A = C_0^{-1}$, мкФ⁻¹.

Используя численные значения A и B , находим величины индуктивности ($L = 0,25\pi^{-2}B$) и резонансной частоты ($f_{r,\pm} = (A/B)^{0,5}$).

Расчёты средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов по экспериментальным данным этими методами обработки опытных величин дают практически одинаковые результаты. Отклонение значений друг от друга лежит в пределах 0,2 %.

3.3.4. Влияние площади поверхности электродов на точность определения реактивных составляющих импеданса

Как известно, для кондуктометрических исследований применяют ячейки с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью. Это делается для того, чтобы увеличить точность определения активной составляющей импеданса. Ёмкостная составляющая компенсируется включением в измерительное плечо магазина ёмкостей. При измерениях в таких кондуктометрических ячейках мы не можем обнаружить индуктивной составляющей импеданса, так как в этом случае её значение пренебрежимо мало. Измерить индуктивную составляющую импеданса кондуктометрической ячейки можно лишь в ячейках с электродами, имеющими небольшую площадь поверхности. Ранее было показано, что график зависимости C_i^{-1} от f_i^2 прямолинеен. Угловым коэффициентом этой прямой определяется величина индуктивности: чем больше угловой коэффициент, тем больше значение индуктивности. Точность определения индуктивности определяется в значительной мере площадью поверхности электродов. Общая ёмкость двух последовательно включённых ёмкостей двойных электрических слоев рассчитывается по формуле

$$C = C_+ C_- / (C_+ + C_-),$$

где C_+ – ёмкость двойного электрического слоя с катионной обкладкой;

C_- – ёмкость двойного электрического слоя с анионной обкладкой.

Если $C_+ = 18$ мкФ/см² и $C_- = 36$ мкФ/см², то $C = 12$ мкФ/см².

Примем $s = 1$ см², тогда общая ёмкость двойных электрических слоев, образованных электродами кондуктометрической ячейки будет составлять 12 мкФ. Температурный коэффициент импеданса для растворов солей равен 0,022.

Ошибка приготовления раствора электролита с заданной концентрацией пренебрежимо мала, так как взвешивание проводят на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г.

Концентрация растворов, выраженная в моляльностях, не зависит от температуры.

В соответствии с выражениями для расчёта индуктивности (ε_L), ёмкости (ε_C) и резонансной частоты ($\varepsilon_{f_{r,\pm}}$) их относительные ошибки измерения могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$\varepsilon_L = (\delta_{C_2} / (3s) + \delta_{C_1} / (3s) + 2\delta_f / f_2 + 2\delta_f / f_1 + 0,022) \cdot 100 \%;$$

$$\varepsilon_C = (\delta_C / (6s) + 2\delta_f / f_2 + 2\delta_f / f_1 + 0,022) \cdot 100 \%;$$

$$\varepsilon_{f_{r,\pm}} = (\delta_{C_2} / (6s) + \delta_{C_1} / 6s) + 2\delta_f / f_2 + 2\delta_f / f_1 + \delta_C / (12s) + 0,022) \cdot 100 \%,$$

где δ_{C_i} – отклонение ёмкости от истинного значения, мкФ; δf_i – отклонение частоты от истинного значения, Гц; s – площадь поверхности электрода, см².

Результаты расчётов относительных ошибок при среднем отклонении ёмкости, равном одной единице последней декады измерительного моста, приведены в табл. 3.2.

Как следует из данных табл. 3.2, наименьшая ошибка определения резонансной частоты наблюдается, когда площадь поверхности электрода равна 0,5 см². Обращает на себя внимание равенство ошибок определения индуктивности и ёмкости при резонансной частоте. В реальном эксперименте воспроизводимость измерения ёмкости наблюдается с точностью 0,005 мкФ. В табл. 3.3 приведены расчётные данные для этого случая. Значения в табл. 3.2 и 3.3 приведены с точностью до третьего знака после запятой только для того, чтобы найти минимум погрешности резонансной частоты. Для практических целей следует ограничиваться значениями до второго знака после запятой.

Согласно данным табл. 3.3, минимальная ошибка определения резонансной частоты колебаний гидратированных ионов также соответствует площади поверхности электродов равной 0,5 см². Ошибка определения резонансной частоты возрастает незначительно (на 0,14 %) по сравнению с результатами расчёта, приведенными в табл. 3.2.

3.2. Относительные ошибки расчёта индуктивности, ёмкости и средней резонансной частоты колебаний
($\delta C_i = 0,001$ мкФ, $\delta f_i = 1$ Гц, $f_{r,\pm} = 1000$ Гц)

3.3. Относительные ошибки расчёта индуктивности, ёмкости и средней резонансной частоты колебаний
($\delta C_i = 0,005$ мкФ, $\delta f_i = 1$ Гц, $f_{r,\pm} = 1000$ Гц)

$s, \text{см}^2$	$\varepsilon_L, \%$	$\varepsilon_C, \%$	$\varepsilon_{f_{r,\pm}}, \%$	$s, \text{см}^2$	$\varepsilon_L, \%$	$\varepsilon_C, \%$	$\varepsilon_{f_{r,\pm}}, \%$
	2,607	2,767					
	2,613	2,683					
0,1	2,620	2,656	2,687	0,1	2,633	3,433	3,033
0,2	2,620	2,656	2,648	0,2	2,667	3,017	2,842
0,3	2,627	2,642	2,638	0,3	2,700	2,878	2,789
0,4	2,637	2,632	2,634	0,4	2,733	2,808	2,771
0,5	2,633	2,633	2,633	0,5	2,766	2,767	2,766
0,6	2,640	2,628	2,634	0,6	2,800	2,739	2,769
0,7	2,640	2,628	2,635	0,7	2,831	2,719	2,775
0,8	2,647	2,624	2,637	0,8	2,866	2,704	2,785
0,9	2,653	2,621	2,639	0,9	2,900	2,692	2,796
	2,660	2,618					

Средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов в растворах хлоридов калия и натрия лежат в области 1000...15 000 Гц. Расчёты значений ошибки определения реактивных составляющих импеданса в растворах при различных резонансных частотах в этом диапазоне дают минимальную величину ошибки вычисления средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов при $s = 0,5 \text{ см}^2$.

При увеличении площади поверхности электрода от значения $0,5 \text{ см}^2$, соответствующего минимуму ошибки расчёта резонансной частоты, ошибка определения индуктивной составляющей импеданса значительно возрастает, а ошибка нахождения ёмкостной составляющей импеданса уменьшается (табл. 3.4).

3.4. Относительные ошибки расчёта индуктивности, ёмкости и средней резонансной частоты колебаний
($\delta C_i = 0,005$ мкФ, $\delta f_i = 1$ Гц, $f_{r,\pm} = 1000$ Гц)

$s, \text{см}^2$	$\varepsilon_L, \%$	$\varepsilon_C, \%$	$\varepsilon_{f_{r,\pm}}, \%$
0,01	2,603	10,933	6,768
0,04	2,613	4,683	3,648
1,01	2,936	2,682	2,810
2,01	3,270	2,641	2,955
3,01	3,603	2,628	3,115
4,01	3,936	2,621	3,278
5,01	4,269	2,617	3,443
6,01	4,602	2,614	3,608
7,01	4,936	2,613	3,774
8,01	5,269	2,610	3,940

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением резонансной частоты колебаний ионов ошибка её определения снижается. Зависимость относительной ошибки расчёта средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов от частоты имеет нелинейный вид. Ошибка определения составляющих импеданса менее 5 % наблюдается при площади поверхности электродов от 0,04 до 7 см². Наиболее точные результаты расчёта получаются при использовании электродов с площадью поверхности 0,5 см², а приемлемыми для определения реактивных составляющих импеданса и резонансной частоты колебаний являются электроды с площадью поверхности 0,04...7 см². Выбор площади поверхности электрода ограничивается возможностью одновременного измерения активного и реактивного сопротивления имеющимся у экспериментатора мостом переменного тока.

3.3.5. Выбор конструкции кондуктометрической ячейки

В данном подразделе рассматривается вопрос о влиянии конструкции кондуктометрической ячейки на результаты измерения и расчёта активной и реактивной (ёмкостной и индуктивной) составляющих импеданса, а также средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов.

Для установления возможности применения кондуктометрических ячеек различной конструкции для нахождения средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов сильных электролитов были проведены измерения реактивной составляющей импеданса в ячейках, выполненных из стекла марки «Пирекс» (рис. 3.5).

Ячейка (1) содержит трубку с внутренним диаметром 2 мм, впаянную между двумя вертикальными коленами. В верхней части вертикальных колен в шарообразных утолщениях впаяны платиновые электроды диаметром 1 мм и длиной 10 мм. Длина рабочей части электрода составляет 3 мм. Ячейка закрывается пришлифованными пробками, выполненными из того же стекла. Расстояние между электродами и объём рабочей части ячейки фиксированы.

Ячейка (2) представляет собой U-образную трубку. В верхней части колен трубки установлены фторопластовые пробки, через которые вводятся платиновые электроды, впаянные в стеклянные трубки. Электроды могут устанавливаться на различной высоте. Такая ячейка позволяет исследовать влияние расстояния между электродами на значения составляющих импеданса.

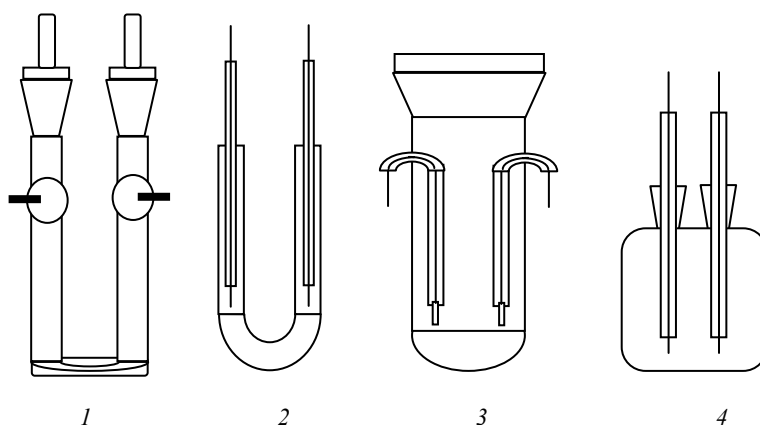


Рис. 3.5. Схематическое изображение конструкций ячеек

Ячейка (3) представляет собой пробирку с впаянными платиновыми электродами. Рабочая часть электродов выполнена из пластинок с площадью поверхности около 1 см². Ячейка герметично закрывается полиэтиленовой пробкой.

Ячейка (4) выполнена в виде плоскодонной колбы. Через фторопластовые пробки вводятся платиновые электроды, которые устанавливаются на постоянном расстоянии друг от друга.

Полученные зависимости C^{-1} от квадрата частоты налагаемого переменного тока показаны на рис. 3.6.

Анализ полученных данных показывает, что линейность зависимости $C^{-1} - f^2$ наблюдается только в ячейке первого типа. Наблюдающийся эффект может быть объяснён наличием в ячейке (1) сосредоточенного сопротивления на участке с малым внутренним диаметром трубки, который ослабляет взаимную связь двух колебательных контуров.

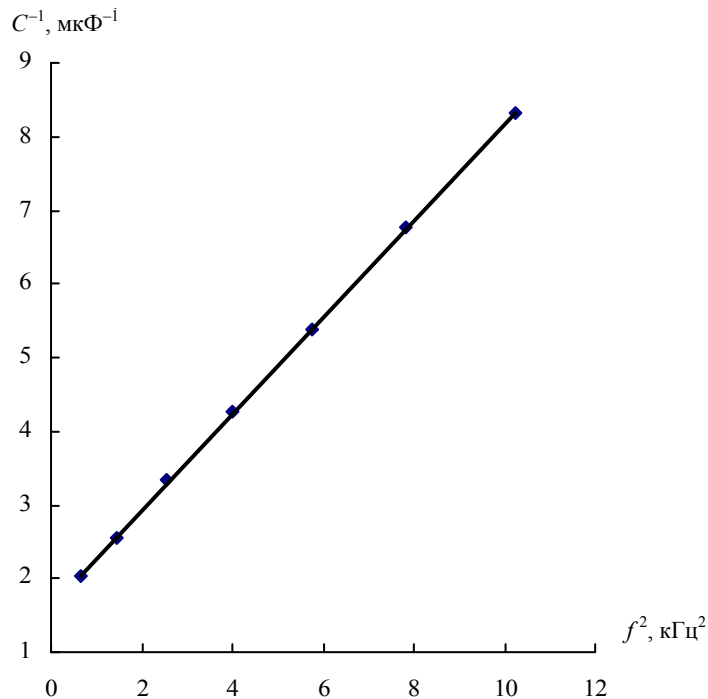


Рис. 3.6. Зависимость C^{-1} от f^2 :

ячейка 1; 0,1 *m* раствор KCl;

$L = 0,0166$ Гн, $C = 0,6164$ мкФ, $f_{r,\pm} = 1573$ Гц, 298 К

В остальных ячейках данная зависимость криволинейна. Это обстоятельство, по-видимому, свидетельствует о более сильном влиянии электродов друг на друга в ячейках второго, третьего и четвертого типа.

Результаты измерений в ячейке первого типа позволяют проводить расчёты реактивных составляющих импеданса и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов.

Полученная нами зависимость импеданса кондуктометрической ячейки от частоты переменного тока имеет минимум при значении резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлорида калия в 0,1 *m* растворе при 298 К (рис. 3.7). Такой вид зависимости импеданса от частоты наблюдается, как известно, в случае последовательного колебательного контура с наличием сопротивления потерь. В данном случае сопротивление потерь равно 334 Ом.

Таким образом, нами экспериментально подтверждена правомочность использования показанной на рис. 3.3 электрической схемы замещения кондуктометрической ячейки.

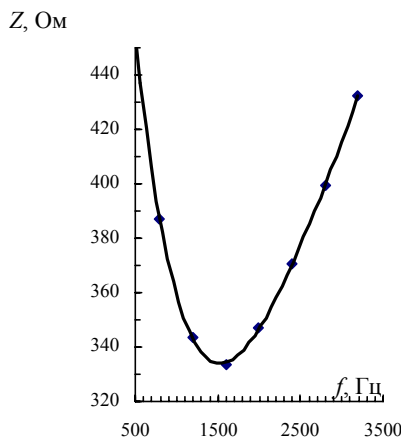


Рис. 3.7. Зависимость импеданса от частоты переменного тока (0,1 *m* KCl, 298 К)

3.3.6. Метрологическая оценка метода определения средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов

С целью нахождения доверительного интервала измерения ёмкости и ошибки расчёта ёмкости, индуктивности и средней резонансной частоты по экспериментальным данным была изготовлена физическая модель кондуктометрической ячейки (рис. 3.8), с использованием которой было произведено десять измерений ёмкости на частотах 998...4998 Гц.

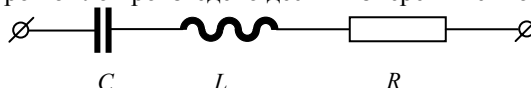


Рис. 3.8. Физическая модель кондуктометрической ячейки ($C = 0,5$ мкФ, $L = 488$ мкГн, $R = 240$ Ом)

На основании экспериментальные данные были вычислены средние значения ёмкости и отклонения отдельных значений ёмкости от среднеарифметической величины (табл. 3.5).

3.5. Измеренные значения ёмкости на различных частотах

f , Гц	998	1997	2997	3996	4998
c_i , мкФ	0,51056	0,52341	0,54826	0,58900	0,65258
	0,51032	0,5234	0,54828	0,58922	0,65263
	0,51025	0,52335	0,54837	0,58925	0,65268
	0,51052	0,52337	0,54816	0,58919	0,65251
	0,51063	0,52352	0,54829	0,58922	0,65243
	0,51067	0,52338	0,54833	0,58930	0,65255
	0,51044	0,52328	0,54835	0,58931	0,65261
	0,51037	0,5232	0,54825	0,58926	0,65268
	0,51049	0,52325	0,54819	0,5892	0,65272
	0,51055	0,52324	0,54821	0,58923	0,65270
$c_{\bar{}}$, мкФ	0,51048	0,52334	0,548269	0,589218	0,652609

Так как дисперсия неизвестна, то для её определения мы использовали общеизвестную формулу $S^2[c] = (\sum \rho_i^2) / (n-1) S^2[c]$.

Дисперсия действительного значения измеряемой величины связана с дисперсией ($S^2[c]$) уравнением $S^2[c] = S^2[\bar{c}] / n$.

Для нахождения доверительного интервала применены формулы

$$\bar{c}_n = \bar{c} \pm t_p(f) \text{ и } S[\bar{c}] = c \pm t_p(f) \{S[c] / n^{0,5}\}.$$

При доверительной вероятности $p = 0,95$ и числе степеней свободы $f = 10$ значение функции $t_p(f) = 2,2281$.

Значения искомых величин приведены в табл. 3.6.

В табл. 3.7 приведены данные измерения ёмкости модели ячейки (рис. 3.8) в широком диапазоне частот.

3.6. Величины ρ_i , $S^2[c]$, $S^2[\bar{c}]$ и c_n для различных частот

f , Гц	998	1997	2997	3996	4998
ρ_i , мкФ	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$-9 \cdot 10^{-6}$	$-22 \cdot 10^{-5}$	$-2,9 \cdot 10^{-5}$
	$-16 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	$-23 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$-11 \cdot 10^{-5}$	$-2,8 \cdot 10^{-5}$	$-9,9 \cdot 10^{-5}$
	$15 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$-18 \cdot 10^{-5}$
	$19 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$-5,9 \cdot 10^{-5}$
	$-4 \cdot 10^{-5}$	$-6 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
	$11 \cdot 10^{-5}$	$-14 \cdot 10^{-5}$	$-1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-5}$	$-9 \cdot 10^{-5}$	$-7,9 \cdot 10^{-5}$	$-1,8 \cdot 10^{-5}$	$11 \cdot 10^{-5}$
	$7 \cdot 10^{-5}$	$-10 \cdot 10^{-5}$	$-5,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$
$S^2[c]$, мкФ ²	$1,820 \cdot 10^{-8}$	$9,422 \cdot 10^{-8}$	$4,788 \cdot 10^{-8}$	$7,418 \cdot 10^{-8}$	$8,588 \cdot 10^{-8}$
$S^2[\bar{c}]$, мкФ ²	$1,820 \cdot 10^{-9}$	$9,422 \cdot 10^{-10}$	$4,788 \cdot 10^{-10}$	$7,418 \cdot 10^{-10}$	$8,588 \cdot 10^{-10}$
c_n , мкФ	$0,51048 \pm$	$0,52334 \pm$	$0,54827 \pm$	$0,58922 \pm$	$0,65261 \pm$
	$9,51 \cdot 10^{-5}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$	$6,07 \cdot 10^{-5}$	$6,53 \cdot 10^{-5}$

3.7. Экспериментальные данные измерений в диапазоне 2995...10196 Гц

f , Гц	f^2 , кГц ²	C , мкФ	C^{-1} , мкФ ⁻¹
----------	--------------------------	-----------	------------------------------

2995	8,970025	0,54750	1,826484018
3997	15,976009	0,58900	1,697792869
4996	24,960016	0,65405	1,528935097
5999	35,988001	0,75330	1,327492367
6999	48,986001	0,92470	1,081431816
7997	63,952009	1,25365	0,797670801
9000	81,000000	2,15000	0,465116279
9105	82,901025	2,21080	0,452324950
9202	84,676804	2,45020	0,408129949
9301	86,508601	2,70315	0,369938775
9498	90,212004	3,30315	0,302741323
9796	95,961616	5,20320	0,192189422
9995	99,900025	9,50320	0,105227713
10096	101,929216	15,51700	0,064445447
10196	103,958416	54,51700	0,018342902

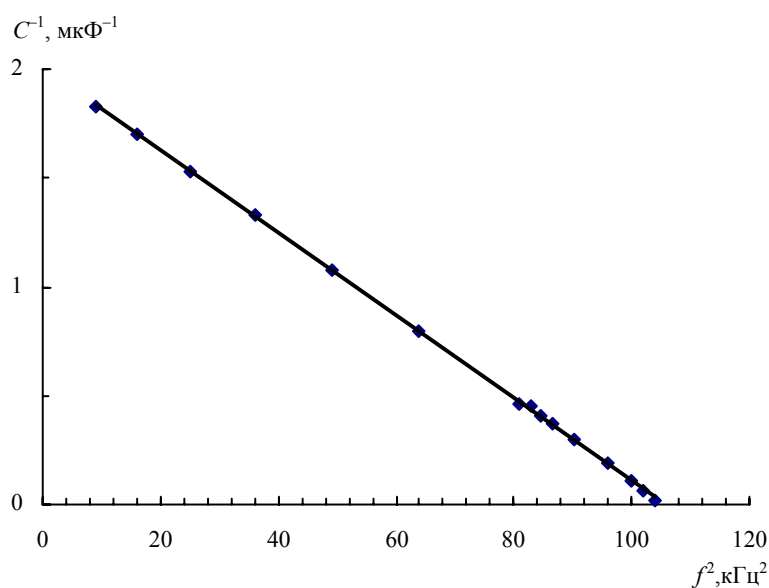


Рис. 3.9. Зависимость C^{-1} от f^2

Зависимость C^{-1} от квадрата частоты переменного тока показана на рис. 3.9 (для модели ячейки, показанной на рис. 3.8).

Эта зависимость (также как и для данных полученных при измерениях с использованием кондуктометрической ячейки (I) с растворами хлоридов щелочных металлов) линейна и описывается уравнением ($r^2 = 0,9998$)

$$C^{-1} = 2,0042 - 0,0189 f^2.$$

С использованием этого уравнения в соответствии с разработанной методикой (см. п. 3.3.3.2) рассчитаны значения ёмкости колебательного контура (0,499 мкФ), индуктивности (479 мкГн) и резонансной частоты (10298 Гц).

Резонансная частота колебательного контура (рис. 3.8), рассчитанная по формуле Томсона, равна 10189 Гц.

Относительные ошибки измерения ёмкости, индуктивности и резонансной частоты составили соответственно 0,20; 1,1 и 1,8 %.

Приведённые результаты расчётов показывают, что принятые нами допущения при разработке физической и математической модели колебательных процессов в двойном электрическом слое справедливы.

На рисунке 3.10 показана зависимость импеданса модельного колебательного контура от частоты переменного тока. Минимум полученной кривой соответствует частоте примерно 10700 Гц. Обращает на себя внимание хорошее совпадение значения резонансной частоты, определённое по минимуму этой кривой, со значением 10519 Гц, рассчитанным по усредненным величинам ёмкости (табл. 3.5). Расхождение этих данных составляет 1,7 %.

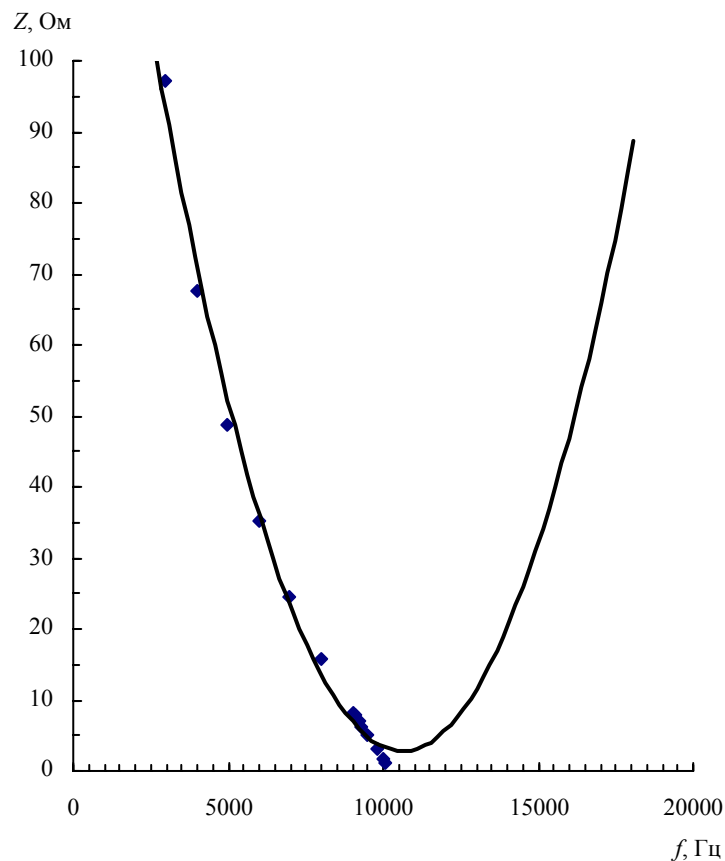


Рис. 3.10. Зависимость импеданса модели колебательного контура от частоты

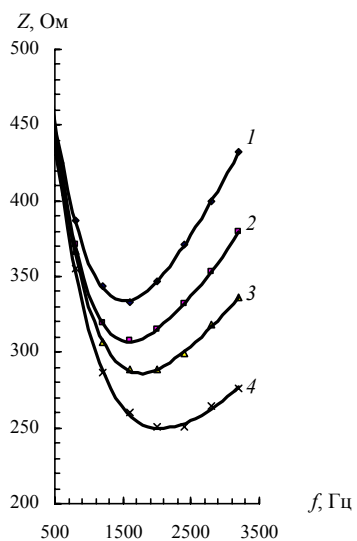
Таким образом, изложенный метод экспериментального определения реактивных составляющих импеданса и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов обладает достаточной для практики измерений точностью.

3.3.7. Влияние концентрации и температуры растворов электролитов на реактивные составляющие электродного импеданса и средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов

3.3.7.1. Влияние концентрации и температуры растворов хлорида калия на величины средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и реактивных составляющих импеданса

Согласно данным, приведённым ранее, концентрация и температура растворов электролитов оказывают заметное влияние на величину измеряемого импеданса.

Зависимость импеданса от частоты переменного тока имеет экстремальный вид (рис. 3.11).



**Рис. 3.11. Зависимость импеданса от частоты (0,1 м КСl) при различных температурах:
1 – 298, 2 – 303, 3 – 308, 4 – 313 К**

Минимум этих кривых соответствует средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и значению сопротивления потерь.

С увеличением температуры сопротивление потерь в колебательном контуре снижается, а средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов хлорида калия возрастает.

Величины сопротивлений потерь и средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов хлорида калия (0,1 m KCl), определённые графическим методом, приведены в табл. 3.8.

3.8. Резонансные частоты и сопротивления потерь

T, К	f_r, \pm , Гц	Rп, Ом
298	1515	334
303	1600	307
308	1770	286
313	2030	250

Зависимость сопротивления потерь от температуры имеет линейный вид (рис. 3.12.) и описывается уравнением

$$R_p = 1962,3 - 5,46 T.$$

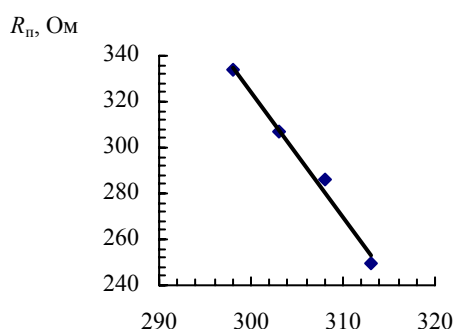


Рис. 3.12. Зависимость сопротивления потерь от температуры

Доверительная вероятность аппроксимации равна 0,9888.

Использование графика зависимости импеданса от частоты позволяет определить средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов лишь приблизительно, так как минимум этой кривой размыт.

Полученные нами [13] экспериментальные значения реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки с растворами хлорида калия и средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов калия и хлора при различных концентрациях и температурах приведены в табл. 3.9.

Согласно данным табл. 3.9, реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки и средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов калия и хлора по-разному изменяются с ростом концентрации. Графики зависимостей средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и индуктивности от концентрации показаны на рис. 3.13 и рис. 3.14. Средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов калия и хлора (рис. 3.13) увеличивается с ростом концентрации по степенному закону.

3.9. Индуктивность и ёмкость кондуктометрической ячейки и средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов калия и хлора

m , моль/кг	T, К	Диапазон частот f , Гц	L, Гн	C_0 , мкФ	f_r, \pm , Гц
0,1	298	1200...3200	0,017597	0,631512	1510
	303	1200...3200	0,015046	0,637959	1624
	308	1200...3200	0,012827	0,626292	1776
	313	1200...3200	0,009767	0,623752	2039
0,2	298	1200...3200	0,004899	0,695604	2726
	303	800...6000	0,004053	0,682128	3027
	308	800...6000	0,003412	0,678518	3309
	313	4000...6000	0,002872	0,652188	3677
0,6	298	1200...3200	0,000778	0,746157	6607
	303	800...6000	0,000605	0,742280	7508
	308	800...6000	0,000522	0,722648	8196
	313	4000...6000	0,000428	0,702198	9180
0,7	298	1200...3200	0,000618	0,701902	7641

	303	800...6000	0,000474	0,700378	8738
	308	800...6000	0,000400	0,704722	9477
	313	4000...6000	0,000329	0,703829	10 454
0,9	298	2000...4000	0,000382	0,756372	9357
	303	800...6000	0,000314	0,748839	10 378
	308	800...6000	0,000274	0,737409	11 206
	313	2800...6000	0,000223	0,719166	12 570
1,0	298	1600...4800	0,000377	0,670736	10 003
	303	4000...6000	0,000294	0,678518	11 272
	308	4000...6000	0,000228	0,675721	12 823
	313	4000...6000	0,000200	0,695991	13 486

Наблюдается существенное увеличение значений резонансной частоты с ростом температуры: для 0,1 м раствора КСl увеличение температуры на 15 К приводит к изменению средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов на 529 Гц; для 0,2 м раствора – на 951 Гц; для 0,6 м – на 2573 Гц; для 0,7 м – на 2813 Гц; для 0,9 м – на 3213 Гц; для 1,0 м – на 3483 Гц.

Уравнение, описывающее влияние температуры и концентрации на величину средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлора и калия имеет вид $f_{r, \pm} = (242,46 T - 62055) m + 0,8342$.

Индуктивность с ростом концентрации и температуры уменьшается (рис. 3.14).

$$f_{r, \pm}, \text{ Гц}$$

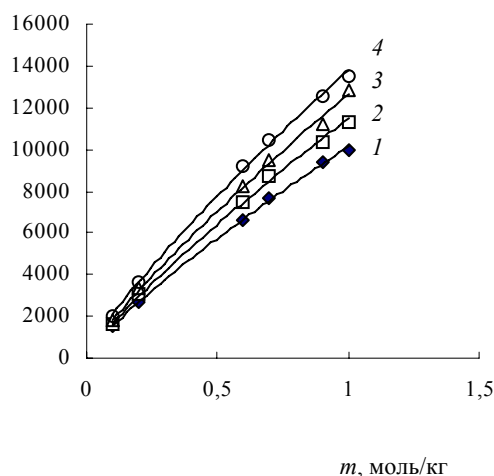


Рис. 3.13. Зависимости средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлора и калия от концентрации при различных температурах:
1 – 298 К; 2 – 303 К; 3 – 308 К; 4 – 313 К

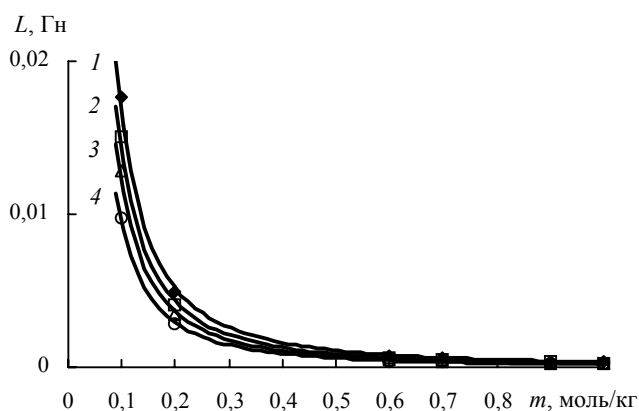


Рис. 3.14. Зависимости индуктивности от концентрации при различных температурах:
1 – 298 К; 2 – 303 К; 3 – 308 К; 4 – 313 К

Уравнения зависимостей L и $f_{r, \pm}$ от концентрации при различных температурах и величины достоверности аппроксимации приведены в табл. 3.10.

3.10. Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов калия и хлора от концентрации раствора

T, K	L = f(m), Гн	fr, ± = f(m), Гц	r ²	
			L	fr, ±
298	L = 0,0003 м 1,6931	fr, ± = 10137 м 0,8233	0,998	1,000
303	L = 0,0003 м 1,7291	fr, ± = 11491 м 0,8416	0,998	0,999
308	L = 0,0002 м 1,7410	fr, ± = 12646 м 0,8460	0,999	0,999
313	L = 0,0002 м 1,7085	fr, ± = 13793 м 0,8257	0,999	1,000

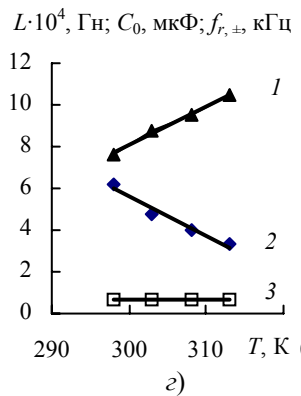
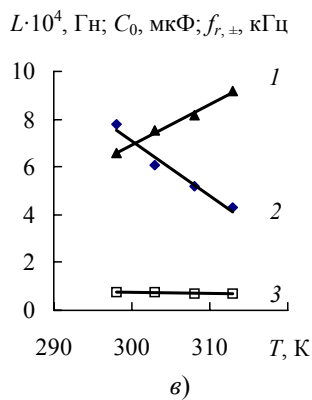
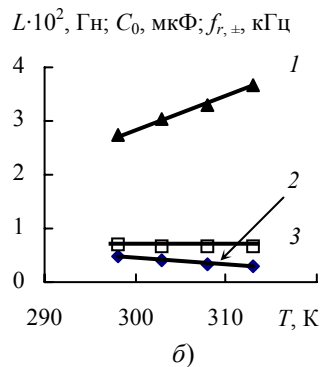
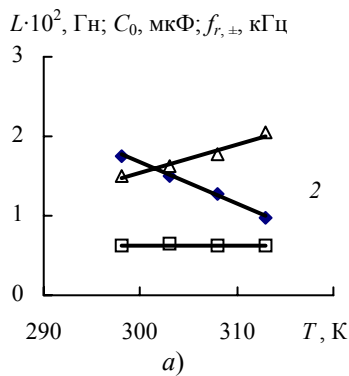
Такое поведение индуктивной составляющей импеданса и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов может быть объяснено значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и молекулярных масс гидратированных ионов хлора и калия с ростом концентрации раствора.

Графики зависимостей индуктивности, средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлорида калия и ёмкости от температуры приведены на рис. 3.15.

Показанные на рис. 3.15 зависимости имеют линейный вид. Средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов калия и хлора (прямые 1а...1е) увеличивается с ростом температуры, а индуктивная составляющая импеданса – уменьшается (2а...2е). Такое поведение индуктивной составляющей импеданса и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов может быть объяснено значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и увеличением подвижности ионов.

Обращает на себя внимание практически полное отсутствие влияния концентрации на значение ёмкости C₀ (прямые 3а...3е). Средняя величина её равна 0,68 мкФ. Это факт можно объяснить тем, что площадь поверхности электродов кондуктометрической ячейки из-за низких значений коэффициентов линейного и объёмного расширения платины постоянна.

Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов от температуры для растворов хлорида калия с различной концентрацией и величины достоверности аппроксимации r_L^2 и $r_{f_r, \pm}^2$ приведены в табл. 3.11.



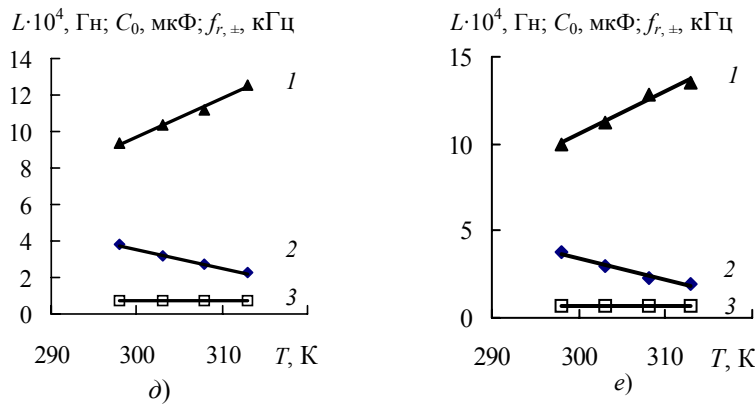


Рис. 3.15. Зависимости средней резонансной частоты колебаний (1) гидратированных ионов хлора и калия, индуктивности (2) и ёмкости (3) от температуры в растворах с концентрацией (моль/кг): а – 0,1; б – 0,2; в – 0,6; г – 0,7; д – 0,9; е – 1,0

3.11. Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов калия и хлора от температуры при различных концентрациях растворов хлорида калия

m, моль/кг	$L = f(T), \text{ Гн}$	$f_r, \pm = f(T), \text{ кГц}$	r_L^2	$r_{f_r}^2$
0,1	$(17,089 - 0,0514 T) \cdot 10^{-2}$	$0,0348 T - 8,888$	0,9	0,9
	$(4,488 - 0,0134 T) \cdot 10^{-2}$	$0,0627 T - 15,97$	0,9	0,9
0,2	$(75,059 - 0,2266 T) \cdot 10^{-4}$	$0,168 T - 43,494$	0,9	0,9
0,6	$(62,048 - 0,1882 T) \cdot 10^{-4}$	$0,1836 T - 47,00$	0,9	0,9
0,7	$(34,571 - 0,1034 T) \cdot 10^{-4}$	$0,209 T - 53,076$	0,9	0,9
0,9	$(39,224 - 0,1194 T) \cdot 10^{-4}$	$0,240 T - 61,424$	0,9	0,9
1,0				

В общем виде эти уравнения можно записать следующим образом:

$$L = \alpha - \beta T \quad \text{и} \quad f_r, \pm = \beta_1 T - \alpha_1.$$

Вид зависимостей коэффициентов α и β уравнения $L = f(T)$ от концентрации растворов хлорида калия показан на рис. 3.16.

Величина коэффициентов α и β для различных концентраций растворов хлорида калия может быть рассчитана по степенным уравнениям (величина достоверности аппроксимации равна 0,995 и 0,994 соответственно): $\alpha = 0,0033m^{-1,6779}$ и $\beta = 1 \cdot 0,00001m^{-1,674}$.

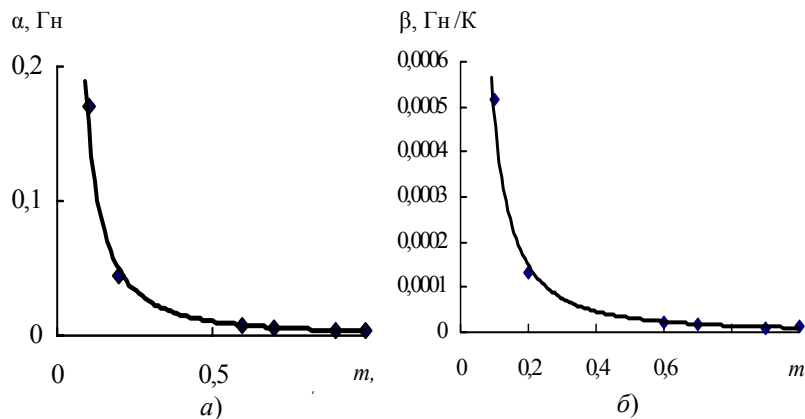


Рис. 3.16. Зависимости коэффициентов α (а) и β (б) уравнения $L = f(T)$ от концентрации растворов хлорида калия

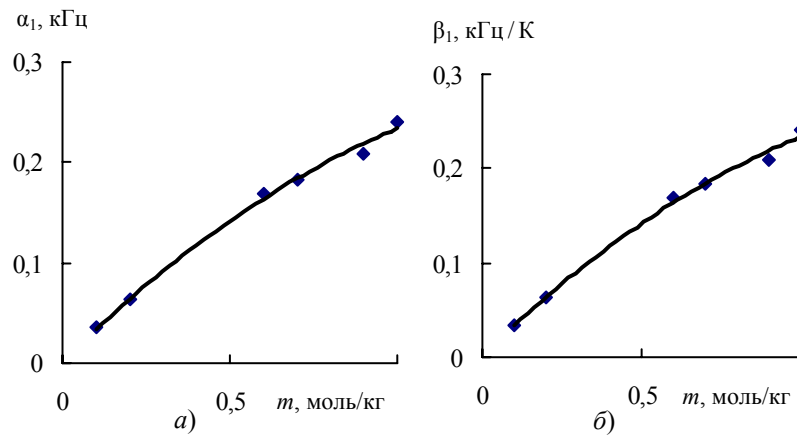


Рис. 3.17. Зависимости коэффициентов α_1 (а) и β_1 (б) уравнения $f_{r, \pm} = f(T)$ от концентрации растворов хлорида калия

Значения коэффициентов α_1 и β_1 уравнения зависимости $f_{r, \pm} = f(T)$ возрастают с увеличением температуры (рис. 3.17). Зависимости коэффициентов α_1 и β_1 от концентрации криволинейны и описываются следующими уравнениями (величины достоверности аппроксимации равны 0,994 и 0,995, соответственно):

$$\alpha_1 = 0,598 - 25,238 m^2 + 84,188 m \quad \beta_1 = 0,0032 - 0,0918 m^2 + 0,3222 m.$$

Уменьшение индуктивности и увеличение средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов связано со снижением массы колеблющихся гидратированных ионов при увеличении концентрации раствора. Этот вывод соответствует представлениям о влиянии концентрации раствора на количество молекул воды, увлекаемых ионом при движении в двойном электрическом слое.

Таким образом, получены уравнения зависимостей реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки (ёмкости C_0 и индуктивности L), средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов $f_{r, \pm}$ и коэффициентов α , β , α_1 и β_1 соответствующих уравнений от концентрации растворов хлорида калия при различных температурах. Характер зависимостей указанных величин от концентрации объяснен тем, что средний ионный коэффициент активности и масса гидратированных ионов уменьшаются с ростом концентрации раствора. Величина ёмкости C_0 практически не зависит от концентрации, так как площадь поверхности электрода из-за низких значений коэффициентов линейного и объёмного расширения платины существенно не изменяется.

3.3.7.2. Влияние концентрации и температуры растворов хлорида натрия на величины средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и реактивных составляющих импеданса

Полученные нами значения реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки с растворами хлорида натрия и средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов натрия и хлора при различных концентрациях и температурах, рассчитанные по результатам экспериментов [13], приведены в табл. 3.12.

Согласно данным табл. 3.12, реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки и средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов натрия и хлора по-разному изменяются с ростом концентрации. Графики зависимостей средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и индуктивности от концентрации показаны на рис. 3.18 и рис. 3.19.

3.12. Значения величин индуктивности, ёмкости и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов в водных растворах NaCl

m , моль/кг	T , К	L , Гн	C_0 , мкФ	$f_{r, \pm}$, Гц
0,1	298	0,02532	0,65872	1232
	303	0,02043	0,64779	1383
	308	0,01782	0,69104	1434
	313	0,01465	0,67774	1597
0,2	298	0,00480	1,03907	2253
	303	0,0048	0,92533	2388
	308	0,00439	0,83654	2628
	313	0,00406	0,79974	2792

0,3	298	0,00398	0,79283	2832
	303	0,00306	0,74355	3337
	308	0,00266	0,69842	3693
	313	0,00245	0,66155	3952
0,4	298	0,00219	0,72474	3996
	303	0,00208	0,73943	4064
	308	0,00173	0,71124	4534
	313	0,00146	0,67654	5066
0,5	298	0,00172	0,71398	4542
	303	0,00133	0,70289	5206
	308	0,00114	0,70038	5633
	313	0,00098	0,71429	6015
0,6	298	0,00123	0,68875	5460
	303	0,00102	0,6879	6006
	308	0,00087	0,69906	6458
	313	0,00070	0,67939	7303
0,7	298	0,00091	0,67367	6412
	303	0,00084	0,68809	6626
	308	0,00070	0,69955	7184
	313	0,00059	0,71587	7760
0,8	298	0,00079	0,67797	6887
	303	0,00065	0,68653	7543
	308	0,00052	0,69004	8428
	313	0,00041	0,71515	9348
0,9	298	0,00071	0,68648	7200
	303	0,00056	0,67349	8178
	308	0,00046	0,67627	9038
	313	0,00040	0,68199	9633
1,0	298	0,00060	0,6888	7894
	303	0,00045	0,68871	9057
	308	0,00039	0,69735	9619
	313	0,00031	0,70912	10664

Средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов хлора и натрия (рис. 3.18) увеличивается с ростом концентрации по степенному закону. Наблюдается также увеличение значений резонансной частоты с ростом температуры.

Уравнения зависимостей L и fr, \pm от концентрации при различных температурах и величины достоверности аппроксимации приведены в табл. 3.13. Зависимость fr, \pm от температуры и концентрации описывается уравнением $fr, \pm = (176,5T - 44487) m^{0,8238}$.

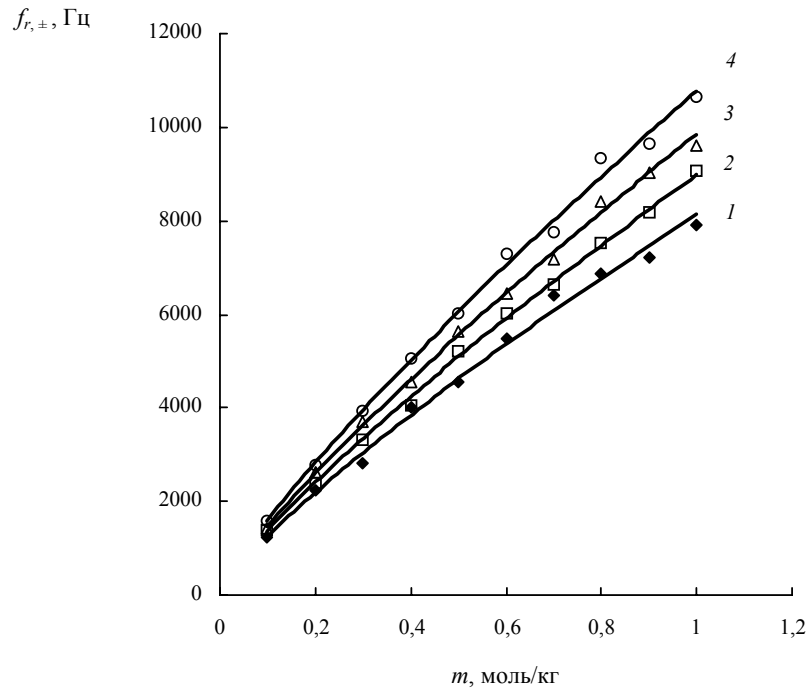
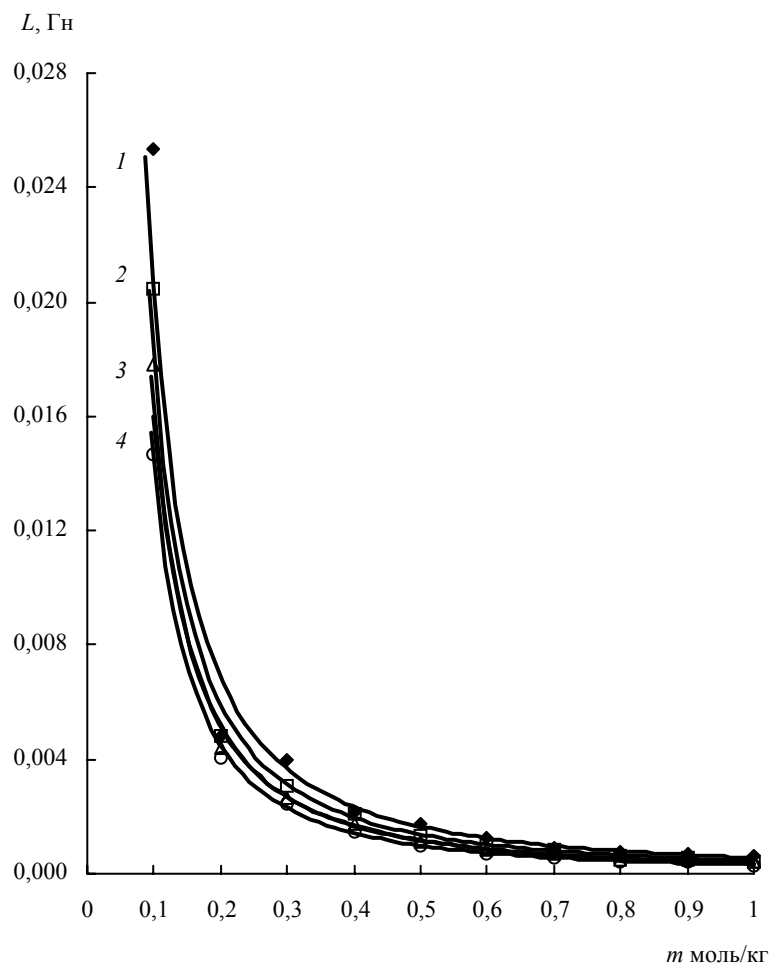


Рис. 3.18. Зависимости средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлора и натрия от концентрации при различных температурах: 1 – 298 К; 2 – 303 К; 3 – 308 К; 4 – 313 К

3.13. Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов натрия и хлора от концентрации раствора

$T, \text{ К}$	$L = f(m), \text{ Гн}$	$f_{r,\pm} = f(m), \text{ Гц}$	R_L^2	$R_{f_{r,\pm}}^2$
298	$L = 0,0006m^{-1,5576}$	$f_{r,\pm} = 8126,8m^{0,8165}$	0,983	0,996
303	$L = 0,0005m^{-1,594}$	$f_{r,\pm} = 8975,2m^{0,8185}$	0,994	0,999
308	$L = 0,0004m^{-1,626}$	$f_{r,\pm} = 9855,5m^{0,8298}$	0,997	0,999
313	$L = 0,0003m^{-1,6568}$	$f_{r,\pm} = 10775m^{0,8309}$	0,997	0,999

Такое поведение индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов может быть объяснено значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и молекулярных масс гидратированных ионов хлора и натрия. Индуктивность с ростом концентрации и температуры уменьшается (рис. 3.19).



**Рис. 3.19. Зависимости индуктивности от концентрации хлорида натрия при различных температурах:
1 – 298 К; 2 – 303 К; 3 – 308 К; 4 – 313 К**

Графики зависимостей индуктивности, средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлорида натрия и емкости от температуры приведены на рис. 3.20.

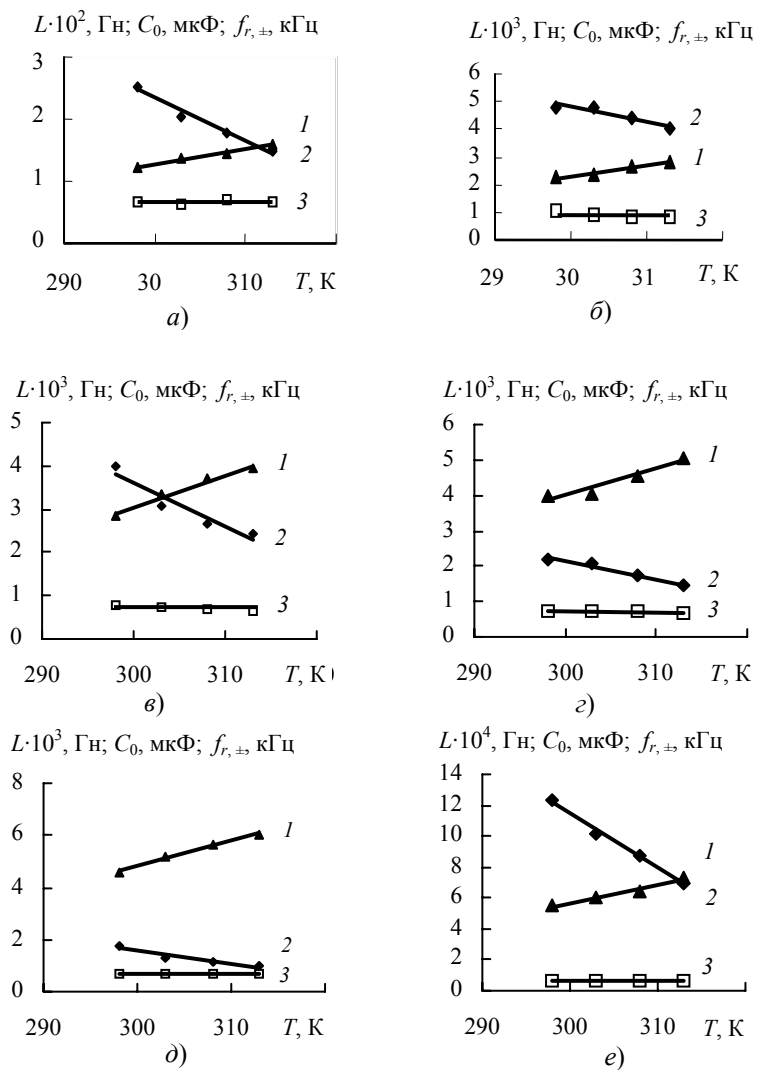


Рис. 3.20. Зависимости средней резонансной частоты колебаний (1) гидратированных ионов хлора и натрия, индуктивности (2) и ёмкости (3) от температуры в растворах с концентрацией (моль/кг): а – 0,1; б – 0,2; в – 0,3; г – 0,4; д – 0,5; е – 0,6

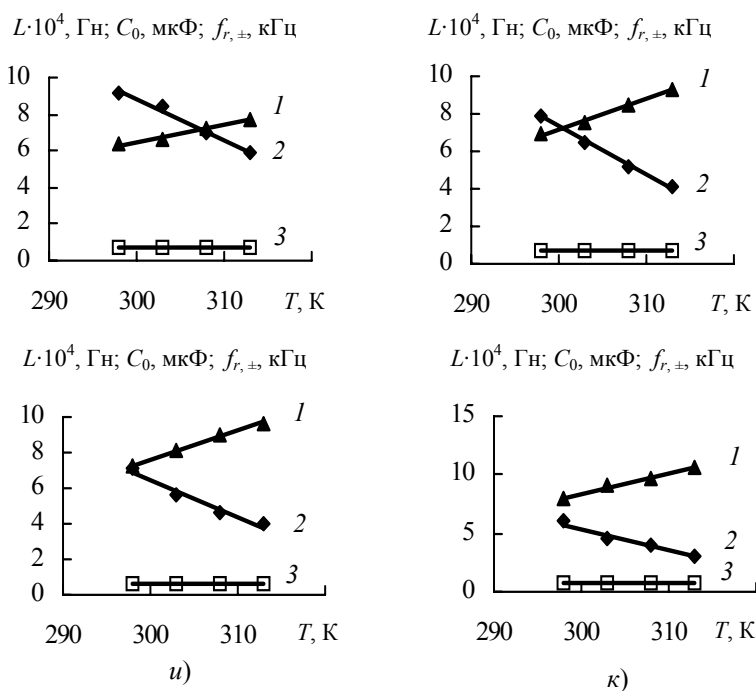


Рис. 3.20. Продолжение:
ж – 0,7; з – 0,8; и – 0,9; к – 1,0

Показанные на рис. 3.20 зависимости имеют линейный вид. Средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов натрия и хлора (прямые 1) увеличивается с ростом температуры, а индуктивная составляющая импеданса – уменьшается (прямые 2). Такое поведение индуктивной составляющей импеданса и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов может быть объяснено значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и увеличением подвижности ионов.

Обращает на себя внимание практически полное отсутствие влияния концентрации на значение ёмкости C_0 (прямые 3). Средняя величина её равна 0,7165 мкФ. Это факт можно объяснить тем, что площадь поверхности электродов кондуктометрической ячейки из-за низких значений коэффициентов линейного и объёмного расширения платины постоянна.

Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов от температуры для растворов хлорида натрия с различной концентрацией и величины достоверности аппроксимации R_L^2 и $R_{f_r, \pm}^2$ приведены в табл. 3.14.

3.4. Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов натрия и хлора от температуры при различных концентрациях растворов хлорида натрия

m, моль/кг	L = f (T), Гн	f _{r, ±} = f (T), кГц
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0	L = (23,108 – 0,0692 T) 10–2	f _{r, ±} = 0,0229 T – 5,591
	L = (20,582 – 0,0526 T) 10–3	f _{r, ±} = 0,0371 T – 8,831
	L = (33,526 – 0,0998 T) 10–3	f _{r, ±} = 0,0743 T – 19,25
	L = (17,384 – 0,0508 T) 10–3	f _{r, ±} = 0,0736 T – 18,07
	L = (16,018 – 0,0482 T) 10–3	f _{r, ±} = 0,0969 T – 24,26
	L = (115,86 – 0,3480 T) 10–4	f _{r, ±} = 0,1196 T – 30,24
	L = (74,81 – 0,2200 T) 10–4	f _{r, ±} = 0,0920 T – 21,123
	L = (83,522 – 0,2540 T) 10–4	f _{r, ±} = 0,1654 T – 42,470
	L = (68,258 – 0,2060 T) 10–4	f _{r, ±} = 0,1632 T – 41,340
	L = (61,198 – 0,1860 T) 10–4	f _{r, ±} = 0,1774 T – 44,900

В общем виде эти уравнения можно записать следующим образом:

$$L = \alpha - \beta T;$$

$$f_{r, \pm} = \beta_1 T - \alpha_1.$$

Величина коэффициентов α и β для различных концентраций растворов хлорида натрия может быть рассчитана по степенным уравнениям (величина достоверности аппроксимации равна 0,983 и 0,980, соответственно)

$$\alpha = 0,0052m - 1,5832;$$

$$\beta = 0,00002m - 1,5771.$$

Вид зависимостей коэффициентов α и β уравнения $L = f(T)$ от концентрации растворов хлорида натрия показан на рис. 3.21.

Значения коэффициентов α_1 и β_1 уравнения зависимости $f_{r, \pm} = f(T)$ возрастают с увеличением температуры (рис. 3.22).

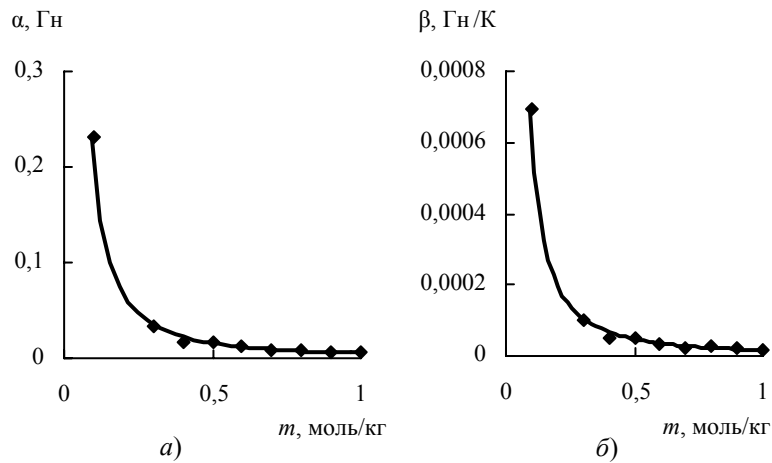


Рис. 3.21. Зависимости коэффициентов α и β уравнения $L = f(T)$ от концентрации растворов хлорида натрия (а и б, соответственно)

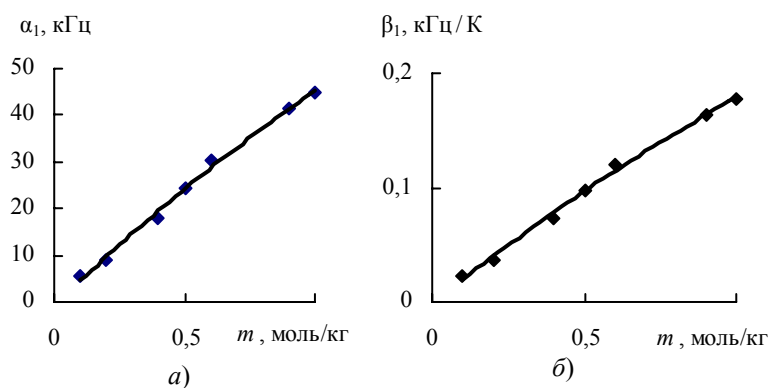


Рис. 3.22. Зависимости коэффициентов α_1 и β_1 уравнения $f_{r, \pm} = f(T)$ от концентрации растворов хлорида натрия (а и б, соответственно)

Зависимости коэффициентов α_1 и β_1 от концентрации криволинейны и описываются следующими уравнениями (величины достоверности аппроксимации равны 0,995 и 0,997, соответственно):

$$\alpha_1 = 0,6851 - 7,588 m^2 + 53,509 m \quad \text{и} \quad \beta_1 = 0,0012 - 0,0324 m^2 + 0,212 m.$$

Уменьшение индуктивности и увеличение средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов связано со снижением массы колеблющихся ионов при увеличении концентрации раствора. Измеренные значения средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и рассчитанные по уравнениям с учётом динамической или кинематической вязкости близки (табл. 3.15). Лучшее соответствие этих величин наблюдается в случае учёта кинематической вязкости.

3.15. Экспериментальные (*a*) и рассчитанные значения $f_{r,\pm}$ (*b*) и (*c*) по уравнениям с учётом динамической или кинематической вязкости и относительные отклонения расчётных величин от экспериментальных (b^*) и (c^*), соответственно

<i>T</i> , К	<i>m</i> , моль/кг	$f_{r,\pm}$, Гц			ε , %	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	b^*	c^*
298	0,1	1232	1165	1173	5,438	4,789
	0,2	2253	2113	2119	6,214	5,948
	0,3	2832	2989	3011	-5,540	-6,320
	0,4	3996	3790	3832	5,155	4,104
	0,5	4542	4557	4631	-0,330	-1,960
	0,6	5460	5280	5380	3,297	1,465
	0,7	6412	5948	6087	7,236	5,069
	0,8	6887	6607	6784	4,066	1,496
	0,9	7200	7229	7454	-0,400	-3,530
	1,0	7894	7823	8095	0,899	-2,550
303	0,1	1383	1291	1299	6,652	6,074
	0,2	2388	2338	2340	2,094	2,010
	0,3	3337	3309	3329	0,839	0,240
	0,4	4064	4193	4232	-3,170	-4,130
	0,5	5206	5043	5119	3,131	1,671
	0,6	6006	5844	5946	2,697	0,999
	0,7	6626	6579	6724	0,709	-1,480
	0,8	7543	7310	7495	3,089	0,636
	0,9	8178	8002	8240	2,152	-0,760
	1,0	9057	8662	8950	4,361	1,181

T, K	$m,$ МОЛЬ/КГ	$f_{r,\pm}, \text{Гц}$			$\varepsilon, \%$	
		a	b	c	b^*	c^*
308	0,1	1434	1417	1426	1,185	0,558
	0,2	2628	2563	2561	2,473	2,549
	0,3	3693	3629	3645	1,733	1,300
	0,4	4534	4594	4630	-1,320	-2,120
	0,5	5633	5530	5604	1,829	0,515
	0,6	6458	6408	6508	0,774	-0,770
	0,7	7184	7210	7357	-0,360	-2,410
	0,8	8428	8014	8202	4,912	2,682
	0,9	9038	8777	9024	2,888	0,155
	1,0	9619	9506	9806	1,175	-1,940
313	0,1	1597	1536	1545	3,820	3,256
	0,2	2792	2774	2767	0,645	0,895
	0,3	3952	3929	3939	0,582	0,329
	0,4	5066	4970	5000	1,895	1,303
	0,5	6015	5986	6057	0,482	-0,7
	0,6	7303	6938	7033	4,998	3,697
	0,7	7760	7801	7947	-0,530	-2,410
	0,8	9348	8676	8863	7,189	5,188
	0,9	9633	9510	9761	1,277	-1,330
	1,0	10664	10308	10612	3,338	0,488

Таким образом, получены уравнения зависимостей реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки (ёмкости C_0 и индуктивности L), средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов $f_{r,\pm}$ и коэффициентов α , β , α_1 и β_1 соответствующих уравнений от концентрации растворов хлорида натрия при различных температурах. Характер зависимостей указанных величин от концентрации определяется тем, что средний ионный коэффициент активности и масса гидратированных ионов уменьшаются с ростом концентрации раствора. Величина ёмкости C_0 практически не зависит от концентрации, так как площадь поверхности электрода из-за низких значений коэффициентов линейного и объёмного расширения платины существенно не изменяется.

4. ЭЛЕКТРОДИКА

4.1. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металлической пластинки в раствор, содержащий ионы этого металла.

Как известно, металл является проводником электричества первого рода (электрический ток переносится «валентными» электронами), а раствор электролита – проводником второго рода (электрический ток переносится ионами).

При погружении металлической пластинки в раствор электролита его поверхность может приобрести электрический заряд, например отрицательный. В этом случае со стороны раствора электролита к поверхности металла приблизятся катионы. Образуется так называемый двойной электрический слой.

Согласно законам электростатики, внутри металлической фазы между центрами электрических зарядов, расположенных в узлах кристаллической решётки, и электронами возникает скачок электрического потенциала. Также возникают скачки электрических потенциалов при переходе электронов из металлической фазы в вакуум и из вакуума к ионам в растворе электролита. Сумму всех скачков электрического потенциала называют электродным потенциалом.

Если потенциальная энергия ионов металла (меди) в металлической фазе будет больше потенциальной энергии ионов металла (меди) в растворе электролита, то пойдёт реакция окисления (анодный процесс):

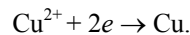


В этом случае установится анодный электродный потенциал E_a , и через границу раздела *металл – раствор электролита* потечёт анодный ток I_a .

В электрохимии принято приводить значения плотности тока, то есть электрического тока, отнесённого к единице поверхности электрода:

$$i_a = I_a / S_a.$$

Если потенциальная энергия ионов металла в растворе электролита больше их потенциальной энергии в металлической фазе, то будет наблюдаться процесс восстановления (катодный процесс):



В этом случае установится катодный электродный потенциал E_k и через границу раздела *металл – раствор электролита* потечёт катодный ток I_k при плотности катодного тока $i_k = I_k / S_k$.

Через некоторое время наступит динамическое равновесие между процессами окисления и восстановления.

Электродный потенциал, отвечающий равновесному протеканию электродной реакции, называется *обратимым электродным потенциалом* и обозначается E_0 .

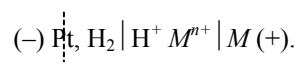
Электрический ток, протекающий через границу раздела *металл – раствор электролита*, называют током обмена I_0 . Плотность тока обмена обозначают $i_0 = I_0 / S_0$ (S_0 – площадь поверхности изучаемого электрода).

Электродная система изображается следующим образом:

$M^{n+} M$	– ионно-металлический электрод;
$H^+ H_2, Pt$	– водородный электрод;
$OH^- O_2, Pt$	– кислородный электрод;
$Cl^- AgCl, Ag$	– хлорсеребряный электрод;
$OH^- HgO, Hg$	– оксидно-ртутный электрод.

4.2. ДИФFUЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Соберём электрохимическую цепь из двух разных электродов – водородного и ионно-металлического:



Вертикальной штриховой чертой изображена граница раздела между растворами этих электродов. Подвижность ионов электролитов различна, и на границе раздела электролитов возникает разность электрических потенциалов, называемая диффузионным потенциалом. Диффузионный потенциал E_d можно рассчитать по уравнению

$$E_d = \frac{RT(\lambda_{\infty,-} - \lambda_{\infty,+})}{F(\lambda_{\infty,-} + \lambda_{\infty,+})} \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

Диффузионный потенциал может достигать очень больших значений (десятки и сотни милливольт), поэтому его необходимо устранять. Диффузионный потенциал будет равен нулю, если: $\lambda_{\infty,-} = \lambda_{\infty,+}$.

Для элиминирования диффузионного потенциала между растворами разных электролитов устанавливают солевой мостик, заполненный агар-агаром в насыщенном растворе хлорида калия, нитрата аммония или другой соли, ионы которой имеют близкие значения подвижности.

4.3. ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

На границе раздела *металл – раствор индифферентного электролита* возникает двойной электрический слой, образованный, например, электронами на поверхности металла (отрицательно заряженная обкладка воображаемого конденсатора) и сольватированными (гидратированными) катионами в растворе (положительно заряженная обкладка). Такая система обладает электрической ёмкостью.

Заряд поверхности металла зависит от электродного потенциала. При равенстве заряда поверхности металла нулю ориентирующее действие электрода исчезает и двойной электрический слой разрушается.

Электродный потенциал, отвечающий незаряженной поверхности металла, называется потенциалом нулевого заряда металла и обозначается $E_{н.з.}$.

Потенциал нулевого заряда поверхности металла является специфической величиной для каждого металла. Он может быть определён различными методами, но всегда следует учитывать, что при измерении потенциала нулевого заряда через границу раздела *металл – раствор* не должен протекать электрический ток, связанный с восстановительными или окислительными процессами.

На границе раздела *металл – раствор* должны осуществляться только процессы переориентации двойного электрического слоя, то есть при изменении полярности заряда поверхности металла к ней перемещаются ионы противоположного знака.

Кроме того, следует помнить, что различные грани металла имеют разные значения работы выхода электрона, и поэтому значения потенциалов нулевого заряда для различных граней монокристалла будут отличаться друг от друга и от потенциала нулевого заряда поликристаллического образца.

Например, серебро имеет следующие значения потенциалов нулевого заряда: грань $\{100\}$ – $E_{н.з.} = -0,65$ В, грань $\{110\}$ – $E_{н.з.} = -0,77$ В, грань $\{111\}$ – $E_{н.з.} = -0,46$ В. Потенциал нулевого заряда поликристаллического серебра равен: – 0,67 В.

4.4. ШКАЛА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Электродный потенциал состоит из ряда скачков электрического потенциала, рассчитать которые с необходимой точностью для практического использования (0,001 В) невозможно. Действительно, скачок электрического потенциала в металлической фазе в настоящее время не умеют рассчитывать; скачок электрического потенциала на границе раздела *металл – вакуум* определяется экспериментально с точностью до 0,1...0,2 В; скачок потенциала на границе вакуум – раствор электролита может быть рассчитан с точностью до нескольких сотых вольта. Поэтому измерение электродных потенциалов проводится относительно некоторого электрода сравнения.

В качестве электродов сравнения используют различные электроды: водородный, хлорсеребряный, каломельный, ртутно-сульфатный, оксидно-ртутный и др. Водородный электрод принят за стандартный электрод сравнения. Он состоит из платинированной платиновой проволоочки или пластинки, которая погружена в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода равной единице и омывается водородом с парциальным давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па при температуре 298 К. Его обратимый электродный потенциал (E_{H^+/H_2}) принят равным нулю.

Стандартными условиями для окислительно-восстановительных электродов являются: $a_i = 1$; $P_i = 1$; $T = 298$ К (a_i – активности потенциалопределяющих ионов и молекул; P_i – парциальные давления потенциалопределяющих молекул газов).

Потенциалы, измеренные относительно стандартного водородного электрода сравнения в стандартных условиях, называются *стандартными электродными потенциалами* (E_i°).

Значения стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных реакций приводятся в справочниках относительно стандартного водородного электрода сравнения (н. в. э.).

На практике чаще используют более простые в изготовлении и эксплуатации электроды сравнения: хлоридсеребряный, ртутно-сульфатный, каломельный и оксидно-ртутный.

При использовании величин электродных потенциалов необходимо указывать электрод сравнения, относительно которого они измерены.

Значение электродного потенциала, измеренное относительно стандартного водородного электрода сравнения, записывают, например, так: 0,250 В (н. в. э.).

В случае хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором КСl указывают название этого электрода: – 0,402 В (нас. х. с. э.).

4.5. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, в которой за счёт протекающих химических реакций совершается электрическая работа, в честь итальянского учёного Луиджи Гальвани называют *гальваническим элементом*.

Электрический ток в цепи, составленной из двух разных ионно-металлических, газовых и иных электродов, будет протекать только в том случае, когда на границе раздела *металл – раствор электролита* станет возможным процесс смены носителя тока, то есть электрохимическое окисление вещества на одном электроде (аноде) и электрохимическое восстановление вещества на другом электроде (катоде).

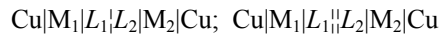
Таким образом, гальванический элемент представляет собой комбинацию электронных и ионных проводников.

При схематическом изображении гальванического элемента граница между металлом и раствором обозначается вертикальной сплошной чертой, а между растворами – вертикальной штриховой чертой.

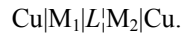
В случаях, когда используется солевой мостик для устранения диффузионного потенциала, граница между растворами изображается двумя вертикальными штриховыми чертами.

Гальванический элемент называется *правильно разомкнутым*, если на обоих его концах подключён один и тот же металл.

Различают гальванические элементы с переносом ионов:



и без переноса ионов:

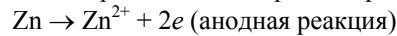


Разность обратимых электродных потенциалов на полюсах правильно разомкнутого гальванического элемента называется *электродвижущей силой* (э.д.с.).

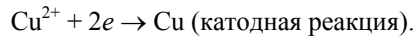
Гальванические элементы применяются для исследования свойств веществ и их растворов (ΔH , ΔG , ΔS , a , $K_{\text{дисс.}}$, pH), в полярографическом и потенциометрическом анализе, при исследовании кинетики электродных процессов.

Разработаны и производятся химические источники электрического тока (сухие элементы, щелочные и кислотные аккумуляторы, топливные элементы).

В гальваническом элементе Даниеля – Якоби протекают электродные реакции:



и



Согласно закону М. Фарадея при прохождении через гальванический элемент 96484,56 Кл на электродах преобразуется по одному моль-эквиваленту веществ.

Майкл Фарадей (1791 – 1867).

Родился 22 ноября 1791 г. в Лондоне. Английский физик и химик.

Учился самостоятельно. С 1813 г. работал в лаборатории Г. Дэви в Королевском институте в Лондоне (с 1825 – её директор), с 1827 г. – профессор Королевского института.

Один из основателей электрохимии. Установил количественные законы электролиза (1833 – 1836). Ввёл понятие диэлектрической проницаемости.

Член Лондонского королевского общества (1824). Иностранный член Петербургской АН (1831).

В обратимых условиях электрическая работа, совершаемая за счёт протекающих в гальваническом элементе химических реакций, максимальна и равна изменению энергии Гиббса.

Если изменение энергии Гиббса представить в электрических единицах, то мы получим уравнение:

$$\Delta G_T = -nFE_0,$$

где n – число электронов, участвующих в электродном процессе при окислении или восстановлении одного моля вещества; E_0 – электродвижущая сила гальванического элемента.

Изменение энергии Гиббса, сопровождающее превращение исходных веществ в конечные ($\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$; $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$), равно

$$\Delta G_T = -RT \ln K + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}]} = -nFE_0.$$

Решение этого уравнения относительно E_0 (при $[\text{Zn}] = [\text{Cu}] = 1$) имеет вид

$$E_0 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Для электродных потенциалов медного и цинкового электродов можно записать:

$$E_{0, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^{2+}];$$
$$E_{0, \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Zn}^{2+}].$$

В общем виде уравнение для расчёта обратимых электродных потенциалов (уравнение Нернста) записывается так:

$$E_{0,i} = E_i^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

где $E_i^\circ = [RT/(nF)] \ln K$ – стандартный электродный потенциал; $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ – концентрации окисленной и восстановленной формы вещества, соответственно.

Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864 – 1941).

Родился 25 июня 1864 г. в Бризене (ныне – Вомбжезьно, Польша). Немецкий физик и физикохимик.

Учился в университетах Цюриха, Берлина, Граца и Вюрцбурга (1883–1887). С 1887 г. – ассистент В. Ф. Оствальда в Лейпцигском университете. Служил в Гёттингенском (1890–1905, с 1891 – профессор) и Берлинском (с 1905) университетах. Одновременно – директор Института химии (1905–1922) и директор Института экспериментальной физики при этом институте (1924–1933).

Основные работы, относящиеся к химии, посвящены теории растворов и кинетике химических реакций. Получил Нобелевскую премию по химии за исследования по термохимии (1920). Член Берлинской АН (1926). Президент Немецкого химического общества (1908). Иностранный член АН СССР (1926).

Уравнение Нернста справедливо для разбавленных растворов электролитов. Для растворов с концентрацией выше 0,0001 М необходимо в уравнении Нернста заменять значения концентраций веществ на их активности.

Э.д.с. гальванического элемента зависит от температуры.

Экспериментальное значение температурного коэффициента э.д.с., равное производной э.д.с. по температуре (dE/dT), позволяет рассчитать изменения энтропии и энтальпии гальванического элемента:

$$\Delta S_T = nF(dE/dT);$$

$$\Delta H_T = [T(dE/dT) - E]nF.$$

Температурный коэффициент э.д.с. может принимать различные значения (отрицательное, положительное и равное нулю). Если

$$dE/dT = 0, \text{ то } nFE = -\Delta H_T.$$

В этом случае гальванический элемент работает за счёт убыли энтальпии реакции, протекающей в нём.

Если $dE/dT > 0$, то $nFE > -\Delta H_T$.

В изотермических условиях такой гальванический элемент работает за счёт поглощения энергии из окружающей среды, а в адиабатических условиях гальванический элемент охлаждается.

Теплота, поглощаемая гальваническим элементом в адиабатическом процессе, рассчитывается по уравнению

$$Q_P = nFE + \Delta H_T.$$

Если $dE/dT < 0$, то $nFE < -\Delta H_T$.

В изотермических условиях такой гальванический элемент выделяет теплоту в окружающую среду, а в адиабатических условиях гальванический элемент нагревается.

В этом случае количество теплоты, выделяющееся в окружающую среду, равно

$$Q_P = -\Delta H_T - nFE.$$

Таким образом, измерение электродных потенциалов и расчёты тепловых эффектов электродных реакций на их основе позволяют определить термодинамическую вероятность протекания электродных процессов в заданном направлении; учесть вклад электродных процессов в тепловой баланс электролизёра и решить вопрос о необходимости подвода или отвода тепла для термостатирования электролизёра.

При расчёте теплового баланса в электролизёре также учитывается «джоулево» тепло (Q), определяемое сопротивлением раствора электролита (R), электрическим током (I), протекающим через него и временем (t):

$$Q = I^2 R t.$$

Рассмотренные вопросы теории гальванических элементов явились основой для создания химических источников тока (аккумуляторы, топливные элементы, «сухие» элементы и т.д.) и хемотронных приборов – электрохимических преобразователей для восприятия, переработки, воспроизведения, хранения и передачи информации в электронно-вычислительных и управляющих устройствах.

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Рассмотрим электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, нагруженных на внешнее сопротивление (электродвигатель, светодиод и т.п.). В этой электрохимической цепи потечёт электрический ток, отличный от токов обмена электродных реакций. Равновесие на электродах нарушится, и напряжение на концах электрохимической цепи станет меньше, чем её э.д.с.

Это явление связано с тем, что в электродном процессе происходит смена носителя электричества:

1) в катодном процессе молекула или ион присоединяют электроны, поступающие из внешней электрической цепи; электроны поступают со скоростью света, а процесс электрохимического восстановления протекает медленно – вследствие этого электродный потенциал катода (E_k) смещается в отрицательную сторону от его обратимого значения;

2) в анодном процессе электроны «уходят» во внешнюю электрическую цепь со скоростью света, а ионы, атомы или молекулы перемещаются в раствор электролита со значительно меньшей скоростью, поэтому электродный потенциал анода смещается в положительную сторону от его обратимого значения.

Величина смещения электродного потенциала от его обратимого значения называется поляризацией электродного процесса (катодного или анодного).

Напряжение на электродах нагруженного гальванического элемента ($E = E_k - E_a$) будет меньше его э.д.с. ($E_0 = E_{0, k} - E_{0, a}$) на сумму абсолютных значений поляризации катодного и анодного процессов

$$\Delta E = |\Delta E_k| + |\Delta E_a|.$$

Перейдём к рассмотрению процессов в электролизёре – электрохимической цепи, состоящей из двух электродов и источника постоянного тока. При включении источника постоянного тока в электролизёре возникнет электрический ток, превышающий токи обмена обоих электродов. Потенциал катода сместится в отрицательную сторону, так как скорость электродного процесса меньше скорости поступления электронов из внешней цепи; потенциал анода сместится в положительную сторону из-за разницы скоростей электродного процесса и отвода электронов во внешнюю цепь. В этом случае катодный потенциал станет отрицательнее анодного, но по-прежнему на катоде будет протекать процесс восстановления, а на аноде – окисления.

Электродные потенциалы необходимо измерять с использованием тонко оттянутого капилляра Луггина – Габера максимально приближенного к электроду, чтобы избежать включения в измеряемую величину падения напряжения между электродом и кончиком капилляра.

Величина отклонения напряжения на электродах электролизёра от значения э.д.с. называется перенапряжением (η).

Часто абсолютное значение поляризации отдельного электродного процесса (катодного или анодного) также называют перенапряжением.

Электрический ток в электрохимической цепи связан с осуществлением электродного процесса (*фарадеевский ток*) и с зарядением двойного электрического слоя (*ток зарядения*).

Если свойства поверхностного слоя не изменяются во времени, то протекающий через электрод ток определяется только скоростью самого электродного процесса и размерами электрода. В таких условиях плотность тока (i) служит мерой скорости электрохимической реакции. Поляризация электрода обусловлена скоростью электрохимического процесса, и потому она является функцией плотности тока.

Функциональная зависимость поляризации электродного процесса от плотности тока или плотности тока от поляризации называется поляризационной характеристикой, а графическое изображение её – поляризационной кривой.

Задачей электрохимической кинетики является установление общих закономерностей электродных процессов, знание которых необходимо для сознательного управления скоростью электродных реакций.

Нахождение факторов, влияющих на протекание реакций на электродах и вблизи них, чрезвычайно важно для практического использования электрохимических систем, поскольку принудительное уменьшение поляризации при заданной плотности тока позволяет существенно повысить коэффициент полезного использования электроэнергии.

Электрохимическая реакция протекает на границе раздела между поверхностью электрода и раствором электролита, поэтому она является гетерогенной. Как любой гетерогенный процесс, электродная реакция может состоять из ряда последовательных и параллельных стадий: стадии доставки вещества к поверхности электрода (стадия массопереноса); стадии адсорбции вещества на электроде; стадии переноса электронов или ионов через границу раздела *электрод – раствор электролита* (стадия разряда – ионизации); стадии адсорбции продукта восстановления или окисления на поверхности электрода; стадии создания новой твёрдой фазы на поверхности электрода; стадии отвода продукта электродного процесса от поверхности электрода вглубь раствора или материала электрода (стадия массопереноса).

Кроме указанных стадий встречаются электрохимические процессы, в которых принимает участие или продукт химической реакции между веществами в объёме раствора (она предшествует стадии переноса заряда – *предшествующая химическая реакция*), или продукт электродной реакции после стадии переноса заряда и вещество, подходящее из объёма раствора электролита (*последующая химическая реакция*).

Стадия образования новой фазы встречается в процессах электроосаждения металлов (образуются кристаллические зародыши), получения полимерных покрытий (при электрохимическом инициировании полимеризации), получения нерастворимых органических и неорганических веществ, электрохимического выделения газов (стадия зарождения пузырьков газа). В ходе электрохимического процесса может происходить перемещение частиц на поверхности электрода от центров, где осуществляется разряд, до некоторых других участков, на которых продукту электродной реакции находиться энергетически более выгодно (стадия поверхностной диффузии). Если поверхность электрода имеет заряд того же знака, что и разряжающаяся частица, то электрическое поле двойного электрического слоя будет препятствовать адсорбции этой частицы. В этом случае учитывают стадию вхождения реагирующей частицы в двойной электрический слой. Скорость процесса ограничивается скоростью самой медленной из последовательных стадий (лимитирующая стадия). Для нахождения лимитирующей стадии необходимо сравнить закономерности исследуемого электродного процесса с закономерностями протекания его отдельных стадий. После определения лимитирующей стадии, соответствующим образом задавая условия электродного процесса, можно изменить его скорость в желательном направлении.

Изменение условий проведения процесса нередко приводит к смене лимитирующей стадии. В этом случае варьирование параметра, от которого ранее сильно зависела скорость электродного процесса, перестаёт оказывать на неё заметное влияние.

Таким образом, для управления скоростью электродного процесса необходимо определить лимитирующую стадию и закономерности, которым она подчиняется.

5.2. ДИФFUЗИОННАЯ КИНЕТИКА

Раздел электрохимической кинетики, в котором рассматриваются закономерности протекания стадии массопереноса, называют диффузионной кинетикой.

Перенос вещества в электрохимическом процессе может осуществляться за счёт:

- молекулярной диффузии под действием градиента концентрации;
- миграции (перемещения заряженных частиц в электрическом поле, возникающем при прохождении через раствор электрического тока);
- конвекции (переноса вещества с потоком раствора).

Градиент концентрации всегда возникает у поверхности электрода при протекании электрохимического процесса. Другие механизмы массопереноса могут накладываться на процесс диффузии или отсутствовать. Так, вводя в раствор избыток индифферентного электролита, можно практически полностью элиминировать миграцию; а обеспечив у поверхности электрода ламинарное движение раствора, можно снизить и конвективный вклад в процесс массопереноса.

Допустим, что миграция и конвекция устранены. Тогда диффузия реагирующего вещества будет происходить за счёт градиента концентрации, вызванного стадией разряда. Будем считать, что диффузия происходит вдоль одной координаты x , перпендикулярно поверхности электрода. Количество вещества, переносимого в единицу времени через единичную площадку, (поток диффузии) определяется первым законом Фика:

$$J_d = -D(\partial C/\partial x),$$

где J_d – поток диффузии; D – коэффициент диффузии; C – концентрация вещества.

Если всё вещество, доставляемое к поверхности электрода, сразу же вступает в электрохимическую реакцию, то это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является стадия массопереноса (диффузии).

Учитывая закон Фарадея, получим первое основное уравнение диффузионной кинетики:

$$i = -nF(J_d)_{x=0} = nF D(\partial C/\partial x)_{x=0}.$$

Вторым основным уравнением диффузионной кинетики является уравнение Нернста:

$$E_0 = E^\circ + [RT/(nF)] \ln(C_{o,x}^s/C_{red}^s) E_0,$$

где $C_{o,x}^s$ и C_{red}^s – поверхностные концентрации окисленной и восстановленной формы вещества.

Разница значений поверхностных и объёмных концентраций веществ вызывает сдвиг величины электродного потенциала от равновесного значения.

Для электрода первого рода (например, ионно-металлического) можно записать

$$\Delta E = E - E_0 = [RT/nF] \ln(C_{s,i}/C_{o,i}).$$

Поляризация электродного процесса, вызванная лимитирующей стадией массопереноса, называется концентрационной поляризацией.

Таким образом, основные уравнения диффузионной кинетики связывают ток и концентрационную поляризацию с распределением вещества у поверхности электрода.

Чтобы найти распределение вещества у поверхности электрода, необходимо решить дифференциальное уравнение, выражающее второй закон диффузии Фика:

$$\partial C_i/\partial t = D_i(\partial^2 C_i/\partial x^2).$$

В стационарном режиме диффузии частная производная концентрации по времени равна нулю и, следовательно, вторая производная концентрации по расстоянию также равна нулю. В результате получим

$$\partial C_i/\partial x = \text{const} = (C_{o,i} - C_{s,i})/\delta,$$

где δ – толщина диффузионного слоя.

Первое основное уравнение диффузионной кинетики (с учётом последнего выражения) можно записать в виде:

$$i = nFD_i (C_{o,i} - C_{s,i}) / \delta.$$

Из полученного уравнения следует, что плотность тока может расти лишь до некоторого предела, пока поверхностная концентрация не обратится в нуль. Это значение плотности тока называется *предельной диффузионной плотностью тока* и вычисляется по уравнению:

$$i_d = nFD_i C_{o,i} / \delta.$$

Разделим почленно уравнение для расчёта диффузионной плотности тока на уравнение для расчёта предельной диффузионной плотности тока.

Подставив полученный результат в уравнение для расчёта концентрационной поляризации, получим:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right)$$

В ряде случаев это выражение используют для расчёта плотности тока в виде:

$$i = i_d \{ 1 - \exp[nF \Delta E / (RT)] \}.$$

Теория диффузионной кинетики используется в вольтамперометрии для аналитических целей и выяснения механизма электродных реакций. В эксперименте используют ртутный капельный электрод (РКЭ) и вращающиеся дисковые электроды (ВДЭ), сделанные из других металлов. Нередко применяют амальгамированные электроды.

Для описания полярограмм, снятых на РКЭ, справедливо уравнение катодной полярографической волны Гейровского – Ильковича:

$$i = i_d / \{ 1 + \exp[nF(E - E_{1/2}) / (RT)] \},$$

где $E_{1/2}$ – потенциал полуволны.

Потенциал полуволны является величиной индивидуальной для каждого вещества, а величина предельного тока часто прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося вещества. Эти свойства и определяют использование полярографии в аналитических целях.

Гейровский Ярослав (1890 – 1967).

Родился 29 декабря 1890 г. в Праге. Чешский химик.

Учился в Пражском университете (1909) и Лондонском университетском колледже (1910 – 1913). С 1922 г. – профессор Пражского университета (в 1926 работал в Сорбонне). В 1950 – 1967 гг. – директор Государственного полярографического института в Праге.

Создатель полярографического метода исследования электрохимического поведения веществ. Совместно с японским учёным М. Шикатой сконструировал полярограф – первый автоматический прибор для аналитических лабораторий (1925). Заложил основы осциллополярографии. На основе работ Гейровского созданы полярографические методы определения всех химических элементов (1950 – 1960).

В 1959 г. за введение и развитие полярографического метода анализа Я. Гейровскому была присуждена Нобелевская премия по химии.

Член Чехословацкой АН (1952). Иностраный член АН СССР (1966). Государственному полярографическому институту в Праге присвоено в 1964 г. имя Я. Гейровского.

Полярографический метод позволяет определить наличие или отсутствие замедленной стадии массопереноса.

Если предельный диффузионный ток прямо пропорционален корню квадратному из высоты ртутного столба, то скорость электродного процесса определяется стадией массопереноса.

Если предельный ток не зависит от корня квадратного из высоты ртутного столба, то лимитирующая стадия не связана с подводом или отводом вещества.

Кроме того, график зависимости предельного тока от концентрации восстанавливающегося вещества должен быть прямолинейным и проходить через начало координат.

У поверхности вращающегося дискового электрода распределение концентрации реагирующего вещества обусловлено его диффузией в движущейся жидкости. Решение первого основного уравнения диффузионной кинетики для этого случая имеет вид

$$i = 0,62 \cdot 10^5 \cdot nFD_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (C_{o,i} - C_{s,i}),$$

где коэффициент $0,62 \cdot 10^5$ соответствует: i – плотности тока, А/м²; D_i – коэффициенту диффузии, м²/с; ω – угловой скорости, рад/с; ν – кинематической вязкости раствора, м²/с; $C_{o,i}$ и $C_{s,i}$ – концентрации, моль/м³.

Несмотря на приближённый характер решения первого основного уравнения диффузионной кинетики для вращающегося дискового электрода, совпадение с экспериментальными данными получается хорошим (расхождение около 1 %).

Вольтамперограммы на ВДЭ также имеют вид волны с предельным током, величина которого может быть рассчитана по уравнению

$$I_d = 0,62 \cdot 10^5 n F D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_i.$$

Вращающийся дисковый электрод используют для аналитических целей, определения коэффициента диффузии, лимитирующей стадии процесса и числа электронов, участвующих в электродной реакции.

Для обнаружения промежуточных веществ и определения их свойств А.Н. Фрумкин и Л.Н. Некрасов предложили использовать дисковый электрод с кольцом.

Диск и кольцо размещены коаксиально и отделяются друг от друга тонким слоем изоляционного материала.

Образующийся на диске промежуточный продукт относится потоком жидкости на кольцо, где регистрируется электрический ток его окисления или восстановления.

Информация, получаемая этим методом, даёт возможность разобраться в механизме сложных многостадийных электродных процессов.

Так, если промежуточный продукт устойчив, то отношение тока на кольце I_k к току на диске I_d – постоянное число N . Если же промежуточный продукт неустойчив, то это отношение меньше N , так как часть промежуточного продукта за счёт химических превращений расходуется с образованием электрохимически неактивных веществ.

Количественная теория вращающегося дискового электрода с кольцом позволяет рассчитывать константу нестойкости промежуточного вещества и определять его природу [5].

5.3. ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА – ИОНИЗАЦИИ

В любом электрохимическом процессе имеется стадия переноса заряженных частиц через границу раздела *раствор – электрод*, которая протекает с конечной скоростью (медленная стадия). Эта стадия называется *стадией разряда – ионизации*.

Количественная теория замедленного разряда на примере процесса электрохимического восстановления ионов гидроксония была предложена М. Фольмером и Т. Эрдеи-Грузом (1930), а в 1933 году А.Н. Фрумкин развил её – учёл влияние электрического поля двойного электрического слоя на перенос в нём заряженных частиц.

Макс Фольмер (1885 – 1965).

Родился 3 мая 1885 г. в Хильдене. Немецкий физикохимик. Окончил Лейпцигский университет (1910). Работал там же. В 1920 – 1922 гг. – профессор Гамбургского университета. В 1922 – 1945 гг. – профессор Высшей технической школы в Берлине и одновременно – директор Института физической химии и электрохимии. Работал в СССР (1945 – 1955). Основные работы посвящены теоретическому и экспериментальному исследованию поверхностной диффузии, процессам образования новых фаз и кинетике электродных процессов.

Член Германской АН в Берлине (1934). Член АН ГДР, её президент (1955 – 1958) и вице-президент (1958 – 1963). Иностранный член АН СССР (1958).

Тибор Эрдеи-Груз (1902 – 1976).

Родился 27 октября 1902 г. в Будапеште. Венгерский физикохимик и государственный деятель. Учился в Будапештском университете (1920 – 1924), Мюнхенском университете и Высшей технической школе в Берлине (1928 – 1931). Основные работы относятся к электрохимии (в том числе труды по кинетике электродных процессов). Министр высшего образования ВНР (1952 – 1956), председатель Совета науки и высшей школы при Совете Министров ВНР (1961 – 1964). Член Венгерской АН (1948), её президент (1970 – 1976). Иностранный член АН СССР (1966).

Александр Наумович Фрумкин (1895 – 1976).

Родился 24 октября 1895 г. в Кишинёве. Советский электрохимик. Окончил Новороссийский университет в Одессе (1915). Работал на металлургическом заводе в Одессе (1916), в Новороссийском университете (1917 – 1920), в Физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова (1922 – 1946). С 1930 г. – профессор МГУ, одновременно – директор Института физической химии АН СССР (1939 – 1949) и созданного им Института электрохимии АН СССР (1958 – 1976).

Один из основоположников современного учения об электрохимических процессах. Создал методы исследования двойного электрического слоя (1919), доказал приложимость уравнения Гиббса к реальным абсорбционным явлениям. Вывел уравнение состояния адсорбированного слоя (изотерма Фрумкина – Шлыгина, 1935) и разработал количественную теорию влияния электрического поля на адсорбцию молекул. Ввёл понятие о нулевой точке как константе, характеризующей свойства металлов, правильно решив «проблему Вольты» (1927). Ввёл в электрохимию представление о потенциале нулевого заряда (1934). Объединил учение об электродвижущих силах и электродных потенциалах с теорией электрокапиллярности, что явилось основой электрохимической кинетики. Основатель школы советских электрохимиков.

Академик АН СССР (1932). Член многих академий наук и научных обществ. Герой Социалистического труда (1965). Лауреат премии имени В. И. Ленина (1931), Государственной премии СССР (1941, 1949, 1952). Имя А. Н. Фрумкина присвоено Институту электрохимии АН СССР (1983).

Итак, считаем, что в электродном процессе $Ox + ne \leftrightarrow Red$ замедленной является стадия разряда.

Скорость восстановления окисленной формы вещества (i) будет равна разности скоростей катодного и анодного направлений реакции:

$$i = i_k - i_a.$$

При протекании электродного процесса, например, слева направо, нарушается электродное равновесие, и уравнение Нернста для расчёта электродного потенциала становится непригодным.

Для скорости прямого и обратного процессов на основе теории абсолютных скоростей реакций можно записать уравнения:

$$i_k = n F k_k C_{ад, о., x} \exp[-\Delta G_k^\ddagger / (RT)];$$

$$i_a = n F k_a C_{ад, red} \exp[-\Delta G_a^\ddagger / (RT)],$$

где ΔG_k^\ddagger и ΔG_a^\ddagger – стандартные свободные энергии активации для катодного и анодного процессов соответственно; k_k и k_a – константа скорости катодного или анодного процессов; $C_{ад}$ – концентрации веществ в адсорбированном состоянии (в плотной части двойного электрического слоя или на границе его плотной и диффузной частей).

Любая электрохимическая реакция приводит к изменению заряда реагирующей частицы и, вследствие этого, к переориентации диполей растворителя, окружающих эти частицы. Эти явления описываются теорией реорганизации растворителя.

Согласно Брэнстеду, изменение свободной энергии активации вычисляют по формуле с учётом коэффициент перехода (α):

$$d(\delta G^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta U),$$

Фрумкин А.Н. использовал соотношение Брэнстеда в теории замедленного разряда – ионизации. Концентрация адсорбированной на электроде частицы рассчитывается по уравнению Больцмана:

$$C_{ад, i} = C_{о., i} \exp[(g_i - z_i F \psi_1) / (RT)],$$

где g_i – стандартная свободная энергия специфической адсорбции компонента; z_i – заряд компонента с учётом знака; ψ_1 – потенциал в месте нахождения компонента.

Для скорости прямой реакции имеем

$$i = n F C_{о., ox} k_{о., x} \exp\left\{[(1 - \alpha) g_{ox} + \alpha g_{red} + (\alpha n - z_{red}) F \psi_1 - \alpha n F E] / (RT)\right\},$$

где $k_{о., x} = k \exp[-\Delta G^\ddagger / (RT)]$ – абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции.

Абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции зависит только от природы электродной реакции и растворителя и не зависит от материала электрода.

С учётом обратной реакции для скорости процесса получим:

$$i = i_o \{ \exp[\alpha n F \eta / (RT)] - \exp[-(1 - \alpha) n F \eta / (RT)] \},$$

где $\eta = E_o - E$ – перенапряжение электродного процесса.

Последнее уравнение можно применять в упрощённом виде:

- 1) $i = i_o n F \eta / (RT)$ – при $|\eta| < 25$ мВ;
- 2) $i = i_o \exp[\alpha n F \eta / (RT)]$ – при $|\eta| > RT / (nF)$.

Прологарифмируем уравнение 2) и решим его относительно $|\eta|$:

$$\ln i = \ln i_o + \alpha n F \eta / (RT);$$

$$\eta = -[RT / (\alpha n F)] \ln i_o + [RT / (\alpha n F)] \ln i.$$

Обозначив первый член полученного выражения буквой a , а предлогарифмический множитель второго члена – буквой b , придём к уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \ln i.$$

Тафель Ю. вывел это уравнение в 1905 году на основе экспериментальных данных процесса электрохимического выделения водорода.

Подробно теория замедленного разряда рассмотрена в [6, 7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в учебном пособии теоретические основы химической и электрохимической термодинамики и кинетики являются научной базой для выполнения студентами курсовых и дипломных работ.

Термохимические законы протекания химических реакций и критерии самопроизвольности и равновесия реакций в различных условиях существования термодинамических систем могут быть использованы при проектировании технологического оборудования и определении эффективных режимов их осуществления. Применение принципа Ле Шателье – Брауна позволяет разработчику химико-технологического процесса установить влияние температуры и давления (концентрации) на выход целевого продукта и смещение равновесия термодинамически разрешённой реакции в желательную сторону. Для решения проблем интенсификации химико-технологических процессов и сознательного управления ими полезно также использовать основные понятия и теории кинетики химических реакций, рассмотренные во втором разделе.

Сведения о колебательных процессах в двойном электрическом слое при наложении переменного электрического тока в отсутствие стадии разряда – ионизации и методы отдельного определения реактивных составляющих импеданса и расчёта средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов могут быть полезны при исследовании механизмов электродных реакций и определении концентрации растворов с помощью частотных кондуктометров. Материалы третьего раздела являются теоретической основой для разработки способов нахождения чисел молекул растворителя, увлекаемых ионами при перемещении в поле переменного тока, кинематической и динамической вязкости растворов электролитов, обобщённых потенциалов ионов и их радиусов в растворах. Данные о влиянии площади поверхности электродов и конструкции кондуктометрической ячейки на точность определения реактивных составляющих импеданса позволяют разрабатывать хемотронные приборы различного назначения.

Прикладное значение теоретических основ электрохимической кинетики, помещённые в пятом разделе, определяется возможностью их использования, в частности, для разработки технологических процессов переработки органических и неорганических веществ в очистных аппаратах систем жизнеобеспечения автономных объектов различного назначения. Кроме этого, большие перспективы имеют разработки экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических веществ с замкнутым циклом использования воды.

ЧАСТИЦЫ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Атом

Атом состоит из положительно заряженного ядра и электронов. Валентные электроны участвуют в химических превращениях. Ядра атомов при этом не претерпевают изменений. Состояние электрона в атоме однозначно охарактеризовано, если задана атомная орбиталь электрона и спиновое квантовое число.

Два электрона, находящиеся на одной атомной орбитали, имеют противоположно ориентированные спины и называются *спаренными электронами*.

Если на атомной орбитали находится один электрон, то его называют *неспаренным электроном*.

Если электронный слой атома целиком заполнен, то электроны этого слоя не могут принимать участия в химических реакциях.

Молекула

Молекула представляет собой образование, состоящее из одинаковых или различных атомов, способное к длительному существованию в виде индивидуального химического вещества.

Атомы в молекуле удерживаются силами химических связей. Образование химической связи происходит в результате взаимодействия электронов внешних электронных слоёв атомов.

Химические процессы, сопровождающиеся разрывом имеющихся и образованием новых электронных пар, называются *гомолитическими*.

Химические процессы, в которых образование и разрушение двухэлектронных связей идёт без образования и разрыва электронных пар, называются *гетеролитическими*.

Свободный радикал

Частица, имеющая неспаренные *p*-электроны, называется *свободным радикалом*.

Свободные частицы обладают высокой реакционной способностью (продолжительность их существования – менее секунды).

Ионы

При гетеролитическом разрыве ковалентной связи образуются ионы: анион (часть молекулы, к которой отходит пара электронов) и катион (часть молекулы, которая лишается электрона).

Ион-радикал

Ион, обладающий свободной валентностью (неспаренным *p*-электроном), называется *ионом-радикалом*.

Комплексы (координационные соединения)

Комплексы – это сложные вещества, образовавшиеся в результате соединения нескольких частиц, сохраняющих в известной мере свою индивидуальность. Центральный ион и лиганды удерживаются координационной связью.

Промежуточные частицы

Частицы, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходуемые в других стадиях, называются *промежуточными частицами*.

Промежуточные вещества

Достаточно устойчивые промежуточные частицы, способные к существованию как индивидуальное вещество, называются *промежуточным веществом*.

Лабильными промежуточными частицами

Промежуточные частицы, не накапливающиеся в количестве соизмеримом с количеством реагентов и продуктов реакции, называются *лабильными промежуточными частицами*.

Стабильные промежуточные вещества

Промежуточные вещества, накапливающиеся в значительных количествах, называются *стабильными промежуточными веществами*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия: Теоретическое и практическое руководство : учебное пособие для вузов / под ред. В.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – 880 с.
2. Эммануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М. : Высш. шк., 1974. – 400 с.
3. Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М. : Высш. шк., 1978. – 239 с.
4. Двойной слой и электродная кинетика / под ред. В.Е. Казаринова. – М. : Наука, 1981. – 376 с.
5. Тарасевич, М.Р. Вращающийся дисковый электрод с кольцом / М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущёва, В.Ю. Филиновский. – М. : Наука, 1987. – 248 с.
6. Фрумкин, А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода / А.Н. Фрумкин. – М. : Наука, – 1988. – 240 с.
7. Фрумкин, А.Н. Избранные труды: Электродные процессы / А.Н. Фрумкин. – М. : Наука, 1987. – 336 с.
8. Жуховицкий, А.Г. Физическая химия : учебник для вузов / А.Г. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgy, 1987. – 688 с.
9. Выдающиеся химики мира : биограф. справ. / В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова ; под ред. В.И. Кузнецова. – М. : Высш. шк., 1991. – 656 с.
10. Храмов, Ю.А. Физики : биограф. справ. / Ю.А. Храмов. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Наука, 1983. – 400 с.
11. Биографии великих химиков / пер. с нем. ; под ред. К. Хайнига ; пер. В.А. Крицмана ; под ред. Г.В. Быкова, С.А. Погодина. – М. : Мир, 1981. – 386 с.
12. Фрумкин, А.Н. Потенциалы нулевого заряда / А.Н. Фрумкин – М.: Наука, 1979. – 260 с.
13. Килимник, А.Б. Методы определения и расчёта реактивных составляющих импеданса и средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов : монография / А.Б. Килимник, В.В. Ярмоленко – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	5
1.1. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	5
1.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	7
1.3. ТЕРМОХИМИЯ	8
1.4. ФОРМУЛА КИРХГОФА	11
1.5. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	12
1.6. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ПОСТУЛАТ ПЛАНКА)	15
1.7. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА (F) И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА (G)	16
1.8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ ...	20
1.9. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ	22
1.10. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ	26
2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	31
2.1. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	31
2.2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ...	33
2.3. ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ	34
2.4. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	34
2.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	34
2.6. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА	37
2.7. ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	39
3. ИОНИКА	43
3.1. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	43
3.2. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ	44
3.3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СЛОЕ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В ОТСУТСТВИЕ СТАДИИ РАЗРЯДА – ИОНИЗАЦИИ	49
3.3.1. Физическая модель колебательных процессов	49
3.3.2. Математическая модель процессов	51
3.3.3. Экспериментальное определение средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов и реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки	54
3.3.3.1. Методика подготовки кондуктометрической ячейки к измерениям	54
3.3.3.2. Метод расчёта составляющих импеданса	55
3.3.4. Влияние площади поверхности электродов на точность определения реактивных составляющих импеданса	57
3.3.5. Выбор конструкции кондуктометрической ячейки	60
3.3.6. Метрологическая оценка метода определения средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов	62
3.3.7. Влияние концентрации и температуры растворов электролитов на реактивные составляющие электродного импеданса и средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов	67
3.3.7.1. Влияние концентрации и температуры растворов хлорида калия на величины средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и реактивных составляющих импеданса	67
3.3.7.2. Влияние концентрации и температуры растворов хлорида натрия на величины средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и реактивных составляющих импеданса	75
4. ЭЛЕКТРОДИКА	85
4.1. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ	85
4.2. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ	86

4.3. ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА	87
4.4. ШКАЛА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ	87
4.5. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА	88
5. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ	93
5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	93
5.2. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА	95
5.3. ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА – ИОНИЗАЦИИ	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
ПРИЛОЖЕНИЕ. ЧАСТИЦЫ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106