

УДК544.723;541.136

Д. Г. КОРОЛЯНЧУК, В. Г. НЕФЕДОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В ТОНКИХ СЛОЯХ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Исследовано влияние температуры на электропроводность тонких слоев электролита на границе с воздухом. Показано, что перенос зарядов с максимальной скоростью идет не по наиболее упорядоченной структуре а по наиболее плотноупакованной. Высказано предположение, что перенос зарядов происходит по гигантским гетерофазным кластерам по поверхности жидкости.

Введение

Общеизвестным фактом является то, что с ростом температуры электропроводность растворов увеличивается. Для расчета удельной электропроводности растворов при температуре t , отличающейся от стандартной для растворов (25°C) применяется формула

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

где κ_t , κ_{25} — электропроводность растворов при

температурах t и 25°C , $\alpha = \frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{dt} \sim 0,013 - 0,03$

температурный коэффициент электропроводности, зависящий от природы растворенного вещества и его концентрации.

Удельная электропроводность растворов электролитов с увеличением температуры возрастает, что обусловлено рядом причин:

а) снижение вязкости растворов с повышением температуры ведет к росту подвижностей ионов;

б) с ростом температуры увеличивается запас энергии ионов;

в) уменьшение эффективных радиусов ионов вследствие частичной дегидратации при повышенных температурах также приводит к росту электропроводности и подвижностей [1].

Ранее нами была выявлена аномально высокая электропроводность в тонких слоях электролита на границе с воздухом при электролизе воды [2,3]. По нашему мнению это явление обусловлено, с одной стороны, образованием на электродах H^+ и OH^- ионов, способных взаимодействовать со структурой воды и участвовать в эстафетном механизме переноса зарядов, и с другой стороны — наличием на поверхности воды гигантских гетерофазных кластеров (ГГКВ) [4–6], обеспечивающих туннелирование заряда на большие расстояния. Кластеры непрерывно образуются и исчезают, за что получили название «мерцающих». Время их существования в объеме воды составляет от 10^{-10} с до 10^{-12} с. В поверхностном слое короткоживущие кластеры стабилизируются и время их жизни существенно возрастает [7]. С повышением температуры количество и размеры ГГКВ в воде уменьшаются [4,6]. Поскольку устойчивость гигантских кластеров снижается с повышением температуры, то изменение температуры неизбежно должно сказаться на расстоянии туннелирования заряда и величине аномальной электропроводности. Это и определило наш интерес к изучению температурной зависимости электропроводности в тонких слоях электролита на границе с воздухом.

Методика проведения экспериментов

Измерения электропроводности растворов проводились также как в работах [2,3], с использованием моста переменного тока и на постоянном токе по величине падения напряжения в слое электролита. Плоская ячейка для измерения электропроводности в тонких слоях электролита описана в [2]. В качестве источника постоянного тока применялся потенциостат ПИ-50-1,1 в режиме гальваностата. Регистрация падения напряжения осуществлялась на самопишущем приборе НЗ07/1 или на компьютере, подключенном через мультиметр УТ70В. Для измерения величины падения напряжения в электролите использовались капилляры Габера-Луггина с хлор-серебряными электродами сравнения. В некоторых экспериментах применялись платиновые индикаторные электроды диаметром 0,2 мм. Измерение объемной электропроводности производилось на переменном токе с помощью мостовой схемы. Температура раствора в измерительной ячейке поддерживалась постоянной с помощью термостата УТ-2. Регистрация температуры производилась с помощью мультиметра УТ70В. Для представления результатов экспериментов используется «коэффициент прироста электропроводности» K , который определяется как отношение электропроводности тонкого

слоя электролита к объемной электропроводности.

Экспериментальная часть

Была исследована температурная зависимость поверхностной и объемной электропроводностей для растворов серной кислоты, сульфата и гидроксида натрия концентрацией 1 г-экв/л, в диапазоне температур от 0 до 67°C. Показано, что величина объемной электропроводности серной кислоты совпадает с приведенными в литературе [8]. Из рисунка видно также, что зависимость объемной электропроводности кислоты от температуры имеет практически линейный характер, а температурный коэффициент электропроводности составляет 0,01385. По справочным данным, для 20°C температурный коэффициент составляет 0,014 [8], в полном соответствии с формулой (1). Это свидетельствует о том, что в отсутствие электролиза перенос зарядов осуществляется по классическому механизму для H^+ и OH^- ионов.

Температурная зависимость поверхностной электропроводности нелинейная, в отличие от объемной. Максимум электропроводности приходится на температуру 4–5°C, после чего удельная эффективная поверхностная электропроводность быстро уменьшается. В диапазоне температур 10–40°C поверхностная электропроводность остается примерно постоянной, а при температуре 40–50°C на кривой зависимости поверхностной электропроводности от температуры наблюдается новый подъем и выход на стационарную величину. Аналогичные зависимости наблюдаются и для растворов сульфата натрия и гидроксида натрия.

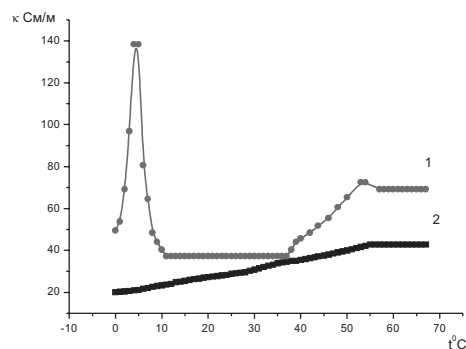


Рис. 1. Зависимость удельной поверхностной (1) и объемной (2) электропроводности от температуры.

Электролит 1 н. H_2SO_4

Форму кривой (1) мы объясняем температурными изменениями структуры воды в кластерах. В диапазоне температур от 0 до 4°C в воде происходит разрушение гексагональной (или тетраэдрической, по другим мнениям) структуры типа лед-1 и заполнение пустот в искажающемся каркасе молекулами воды [9]. При температуре 4–10 и до 40°C происходит разрушение льдоподобного каркаса. При 40°C свойства воды снова меняются. Начинает увеличиваться теплоемкость [10], меняется ход зависимости температурного коэф-

фициента электропроводности. В [11] отмечается, что температурный интервал 40–50°C можно рассматривать как начало структурного изменения, облегчающего реорганизацию молекул, усиление их трансляционного движения, что способствует образованию «дырок» в структуре, необходимых для передвижения ионов. В [12] также отмечается, что в так называемой точке Кюри при 35°C наблюдается скачкообразное изменение свойств воды. Аномальность свойств воды в пределах 30–50°C, по мнению авторов, связана с поляризационным магнетизмом, зависящим от характера распределения электронной плотности и очень чувствительным к изменению взаимодействия частиц в системе.

Можно предположить, что с ростом температуры происходит не только нарушение ближнего порядка расположения молекул, их структуры, но и структуры гигантских кластеров.

Судя по зависимости поверхностной электропроводности от температуры можно сделать вывод, что для всех 3х исследуемых растворов (NaOH, Na₂SO₄, H₂SO₄) перенос заряда проходит не по наиболее упорядоченной структуре, а по наиболее плотно упакованной.

На рис. 2 приведена зависимость прироста эффективной электропроводности слоя раствора серной, имеющего границу с воздухом, от температуры. Аналогичный вид имеют и растворы сульфата и гидроксида натрия, у которых величина прироста достигает, соответственно, 8-и и 12-и кратной величины.

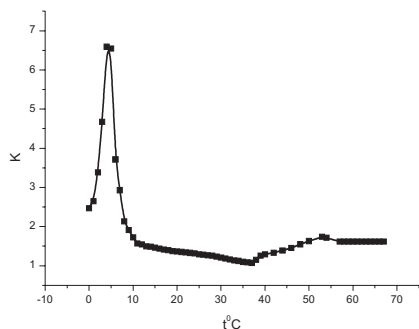


Рис. 2. Зависимость коэффициента прироста эффективной электропроводности раствора серной кислоты от температуры

Из полученных данных можно сделать вывод, что для данного эффекта более корректно говорить не об электропроводности какого-либо электролита, а о скорости переноса H⁺ и OH⁻ ионов в фоновом электролите с разной структурой раствора, зарядом поверхностного слоя и строением кластеров у поверхности раздела фаз.

Для выяснения сути процессов, благодаря которым происходят изменения электропроводности, были рассчитаны энергии активации для объемной и поверхностной электропроводности.

Для расчета величины энергии активации была использована интегральная форма уравнения Вант-Гоффа- Аррениуса, которая применительно к электропроводности имеет вид:

$$\kappa = A_0 \exp(E_a/RT)$$

где A₀ – предэкспоненциальный множитель

Логарифмирование данного уравнения дает:

$$\ln \kappa = \ln A - E_a/RT$$

Из полученного выражения видно, что lnκ линейно зависит от обратной абсолютной температуры. Это дает возможность определения энергии активации графическим методом, который описан в [13]. Значение E_a можно находят по тангенсу угла наклона, рис. 3.

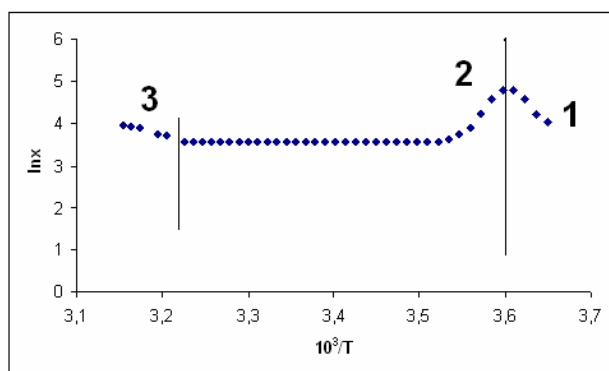


Рис. 3. Аррениусская зависимость электропроводности от температуры, участок: 1 – 0–4°C; 2 – 5– 9°C; 3 – 37–45°C. Электролит 1 н. NaOH

На зависимости можно выделить несколько участков. Для участка от 1 до 4°C энергия активации составляет 163,054 кДж/моль; для 5–9°C –163,9188 кДж/моль, для диапазона 37–45°C – 43,35 кДж/моль. Для сравнения была рассчитана энергия активации электропроводности в объеме электролита, которая составляет – 19,5379 кДж/моль.

Можно отметить, для щелочи, что энергии активации поверхностной электропроводности составляют соответственно 163 и –163 кДж/моль, а объемная –19 кДж/моль. Знак энергии активации показывает в каком направлении протекает процесс. Т.е. если стоит «+» то можно утверждать о том, что на протекание процесса нужно затрачивать энергию, а знак «–» о том, что реакция идет с выделением энергии, т.е. самопроизвольно. Если учесть также тот факт, что 19 кДж/моль энергия активации электропроводности в объеме то оставшиеся 144 кДж/моль это энергия образования и разрушения кластеров, что хорошо согласуется с литературными данными. [6]. Это подтверждает наши предположения, что пере-

нос заряда в тонких слоях электролита на границе с воздухом происходит по гигантским гетерофазным кластерам, которые образованы на поверхности раздела фаз газ – воздух. Энергия активации для участка 40–50⁰С составляет – 43 кДж/моль.

Выводы

Перенос заряда в тонких слоях электролита идет по гигантским гетерофазным кластерам на поверхности жидкости. Согласно экспериментальным данным, можно предположить, что перенос заряда происходит не по наиболее правильной структуре а по наиболее плотноупакованной. Установленные значения энергий активации подтверждаются литературными данными существования гигантских гетерофазных кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Электрохимия: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов. – М. Высш. шк., 1987. – 295 с.
2. *Влияние* толщины слоя электролита на его электропроводность / В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев, Д.Г. Короланчук, А.А. Вчерашняя // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2010. – № 1. – С.194-198.
3. *Нефедов В.Г., Бондарь Д.В.* Оценка факторов, влияющих на аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух-электролит // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2007. – № 4. – С.121-126.
4. *Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В.* Кластерная структура тяжелой, обычной и легкой воды // *Укр. хим. журн.* – 2009. – Т.75. – № 6. – С.80–85.
5. *Кластеры* и гигантские гетерофазные кластеры воды / В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин, В.В. Маляренко // *Химия и технология воды.* – 2007. – Т.29. – № 1. – С.3-17.
6. *Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В.* Влияние температуры на кластеры воды // *Химия и технология воды.* – 2008. – Т.30. – № 2 – С.150-158.
7. *Фурмаков Е.Ф.* Исследование гидродинамических параметров и молекулярного состава длительно существующей водной поверхности / *Фундаментальные проблемы естествознания и техники.* – 2005. – Вып. 30.
8. *Справочник по электрохимии* / Ред. А.М. Суходина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
9. *Самойлов О.Я., Носова Т.А.* Структурные особенности воды // *Журн. структурной химии.* – 1965. – Т.6. – № 5. – С.798-898.
10. *Краткий справочник по химии* / Ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наук. думка, 1987. – 828 с.
11. *Памфилов А.В., Долгая О.М.* Электропроводность водных растворов электролитов в зависимости от температуры и ее связь со структурой воды // *Журн. физической химии.* – 1963. – Т.37. – № 8. – С.1800-1804.
12. *Класен В.И.* Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
13. *Физическая химия.* Теоретическое и практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.

Поступила в редакцию 26.12.2011