

7. Туник Е.Е., Жаров В.Т. Химическое и фазовое равновесие в системе изопропанол – муравьиная кислота – вода – изопропилформиат // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. – 1979. – Вып. 3 (№ 16). – С. 113.

8. Панов М.Ю., Матукова Т.Б. Термодинамика алкоголиза сложных эфиров. V. Коэффициенты

активности // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Физика, химия. – 1989. – Вып. 1 (№ 4). – С. 47-51.

9. Фролова Е.И., Петров А.А., Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Исследование химического равновесия в системе муравьиная кислота – этиловый спирт – этилформиат – вода // Журн. прикл. химии. – 1991. – № 2. – С. 2524-2529.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Б.П. Шипунов, Н.Н. Ускова

Вода, как уникальный по своим свойствам объект, уже не первое десятилетие привлекает внимание широкого круга исследователей. Однако до настоящего времени практически не существует прямого метода позволяющего фиксировать и объяснять структурные изменения и фазовые переходы в воде и водных растворах. Из широкого диапазона концентраций именно разбавленные растворы электролитов отвечают по своей структуре наименьшему возможному изменению структуры воды. В этой связи изучение свойств водных растворов электролитов представляет несомненный научный интерес в связи с чем изучение изменения свойств, связанных с изменением структуры разбавленных водных растворов электролитов, под воздействием факторов окружающей среды представляет предмет наших исследований. Ранее нами был предложен способ измерения емкостного тока методом вольтамперометрии [1]. Емкостная природа, измеряемой нами компоненты тока, доказана наличием линейной зависимости данной компоненты от скорости развертки потенциала. Также для 13 растворов (LiCl, NaCl, KCl, CsCl, KClO₄, RbClO₄, Mg(ClO₄)₂, NaF, KF, KBr, KI, NaI, Na₂SO₄), различных по природе ионов и концентрации (10⁻¹-10⁻⁴ моль/л), была изучена зависимость емкостного тока от потенциала. Полученные и неоднократно воспроизведенные данные хорошо коррелируются с известными из литературы физическими характеристиками, например, подвижность ионов, разность кристаллографических радиусов ионов, плотность молекул воды вокруг ионов, коэффициенты активности воды в растворах [2]. Полученный экспериментальный базис по-

зволил произвести выбор нескольких растворов, имеющих принципиальные различия по величине емкостного тока.

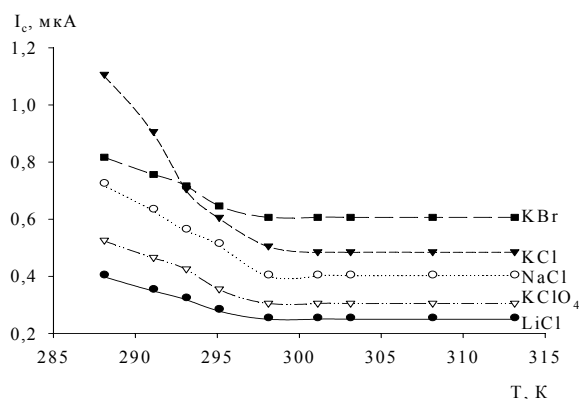


Рисунок 1 – Зависимость емкостного тока от температуры для неомагнитических растворов: концентрации растворов 0,1 моль/л, E=-0,5 В

Для дальнейших исследований были выбраны растворы LiCl, NaCl, KCl, KBr, KClO₄, Na₂SO₄ концентрации 10⁻¹ моль/л. Растворы содержат ионы с положительной (Li⁺, Na⁺, SO₄²⁻) и отрицательной (K⁺, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻) гидратацией, одно- и двухзарядные ионы, различающиеся по склонности к специфической сорбции на поверхности электрода. Для выбранного ряда растворов была исследована зависимость емкостного тока, зарегистрированного в растворе, от температуры раствора. Ячейка термостатировалась, с точностью ±0,5 К.

Из рис. 1 видно, что с понижением температуры ниже 25°C емкостной ток пропорционально возрастает. При температуре вы-

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

ше 25°C для неомагниченных растворов температурное влияние вырождается практически полностью и, как следует из рис. 1, справедливо для всех изученных растворов.

Подобный характер зависимости позволил нам предположить, что метод ВА в режиме измерения емкостного тока позволяет фиксировать изменения, происходящие в структуре раствора при изменении температуры. А тот факт, что точка вырождения температурной зависимости не зависит от природы ионов, позволяет сделать предположение, что мы фиксируем изменения структуры именно воды. Чтобы подтвердить или опровергнуть данное предположение были проведены дополнительные эксперименты. Известно, что под воздействием постоянного магнитного поля происходит изменение объема замороженной воды и водных растворов, а при увеличении времени омагничивания воды уменьшается тепловой эффект растворения. Это говорит о том, что магнитная обработка приводит к образованию ажурной структуры льда и уменьшению водородных связей. При этом добавление электролита с

положительно гидратируемыми ионами (Li^+ , Na^+ , SO_4^{2-}) приводит к увеличению числа водородных связей и частичному разрушению ажурной структуры. Добавление электролита с отрицательно гидратируемыми ионами (K^+ , Cl^- , Br^- , ClO_4^-) не изменяет существенно структуру воды. На основе приведенных данных изученные растворы дополнительно подвергались обработке магнитным полем в течение 24 часов. Затем вновь проводилось исследование зависимости емкостного тока, зарегистрированного в растворе, обработанном магнитным полем, от температуры раствора. На рис. 2 приведены вольтамперометрические кривые, зарегистрированные в растворе LiCl , при различном времени магнитной обработки. Видно, что абсолютное значение емкостного тока для раствора, обработанного магнитным полем, выше, чем для неомагниченного раствора, что подтверждает предположение о возможности индикации вольтамперометрическим методом воздействия магнитного поля на воду и водные растворы электролитов.

Таблица 1

-lgC	I_c , мкА ($E = -0,5$ В, $T = 25^\circ\text{C}$) для растворов фона												
	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	KClO ₄	RbClO ₄	NaF	KF	KI	NaI	KBr	Mg(ClO ₄) ₂	Na ₂ SO ₄
1	0,25	0,40	0,50	0,54	0,30	0,32	0,78	0,85	0,65	0,80	0,60	0,40	0,44
2	0,22	0,35	0,40	0,46	0,25	0,28	0,65	0,70	0,55	0,30	0,55	0,30	0,28
3	0,20	0,30	0,30	0,32	0,20	0,26	0,52	0,62	0,40	0,17	0,40	0,30	0,23
4	0,18	0,30	0,20	0,25	0,15	0,20	0,40	0,50	0,40	0,14	0,35	0,25	0,18

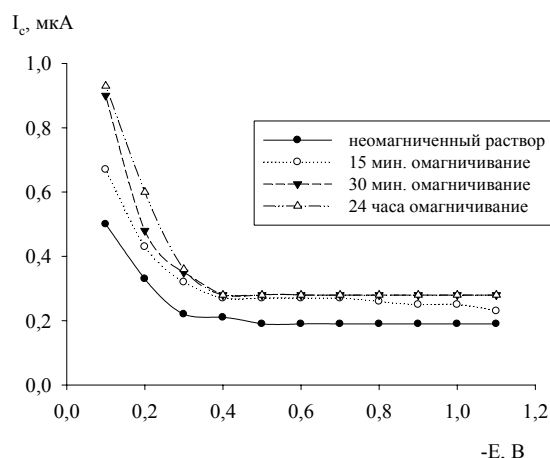


Рисунок 2 – Зависимости емкостного тока от потенциала, зарегистрированные в растворе LiCl ($C(\text{LiCl}) = 10^{-1}$ М, $W = 50$ мВ/с, $T = 295$ К)

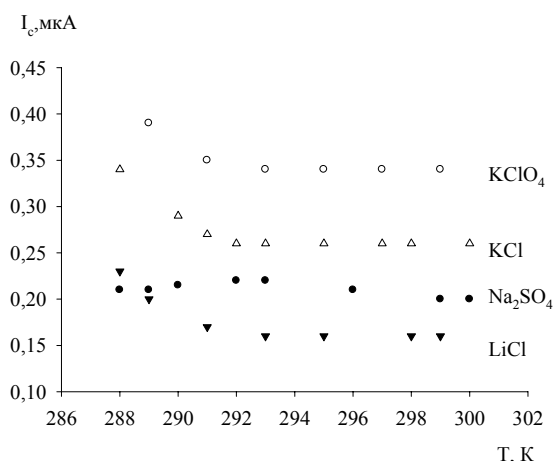


Рисунок 3 – Зависимость емкостного тока от температуры для растворов, обработанных магнитным полем: концентрации растворов 0,1 моль/л, $E = -0,5$ В

На рис. 3 отчетливо видно практически полное отсутствие температурной зависимости емкостного тока в растворах Na_2SO_4 и смещение на 5 К, по сравнению с неомагнитненными растворами (рис.1), температуры излома зависимости I_c -Т в область более низких температур. Тогда как для других растворов наблюдается как зависимость от магнитной обработки, так и от состава раствора. Таким образом, отчетливо видна взаимосвязь величины емкостного тока от структурных изменений в растворах, вызванных воздействием постоянного магнитного поля.

Обобщая изложенный материал, можно достаточно обоснованно утверждать, что изменение величины емкостного тока и смещение излома его температурной зависимости после магнитной обработки раствора, а также отсутствие такой температурной зависимости

для раствора Na_2SO_4 , подтверждает предположение о том, что метод ИВА в режиме измерения емкостного тока позволяет фиксировать изменения свойств растворов, вызванные изменением структуры воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шипунов Б.П., Ускова Н.Н. //Изв-я ВУЗов Химия и хим. технология, 2002. – Т.45. – Вып.6. – С. 200
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – Изд-во АН СССР. – М., 1957. – 182 с.
3. Шипунов Б.П., Селиков К.В. Исследование воздействия постоянного магнитного поля на некоторые свойства воды и водных растворов // Изв-я ВУЗов. Химия и хим. технология, 2005. – Т.48. – Вып.9. – С. 50.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.А. Брамин, С.А. Безносюк

Целью данного исследования является обоснование причин увеличения скорости и селективности электрохимических процессов под влиянием электромагнитного ВЧ-поля. В качестве метода исследования пригонялась инверсионная вольтамперометрия (ИВ), как достаточно чувствительный и экспрессный способ, позволяющий работать с малыми объемами электролита [1-3].

Экспериментальные данные, полученные для 12 элементов, говорят о том, что наложение ВЧ-поля на электрохимическую систему приводит к значительному увеличению предельного диффузионного тока, определяемого в ИВ как тока пика. Величина тока пика в ИВ зависит как от условий предэлектролиза, так и от условий анодной съемки полярограммы.

На рис.1 (катодная кривая) представлена зависимость относительного увеличения тока пика C_d от частоты при наложении электромагнитного поля на стадию электроконцентрирования. Аналитический сигнал C_d во

всем изученном диапазоне частот превышает сигнал в отсутствие поля ($I_{отн} > 1$). Максимальные значения $I_{отн}$ наблюдаются при частотах 88 и 186 МГц и составляют 3,0 и 3,5 соответственно. При наложении поля на стадию растворения амальгамы (анодная кривая) увеличение аналитического сигнала выражено гораздо слабее. Практически при всех частотах $I_{отн} = 1,1-1,2$. Лишь при $f = 88$ и 186 МГц $I_{отн} = 1,3-1,4$.

На суммарной кривой изображена зависимость тока пика C_d от частоты при воздействии ВЧ-поля как на процесс электроконцентрирования, так и на процесс анодного растворения металла из амальгамы. Максимальное увеличение тока в этом случае составляет 3,3 и 3,9 при частотах 88 и 186 МГц.

Таким образом, установлено, что увеличение аналитического сигнала при наложении на раствор ВЧ-поля происходит в основном из-за ускорения доставки вещества к поверхности электрода. Анодный процесс ускоряется незначительно. Ток при воздействии поля