

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 неомагнитными растворами (рис.1), температуры излома зависимости I_c-T 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. Безносок

Целью данного исследования является обсуждение 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 Cd от частоты при наложении электромагнитного поля на стадию электроконцентрирования. Аналитический сигнал Cd 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 Cd 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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

обе стадии равен сумме токов, регистрируемых при его воздействии на отдельные стадии. Различная степень ускорения катодного и анодного процессов, очевидно, связана с природой растворителя (вода, ртуть), в котором происходит диффузия электроактивных частиц, его физическими и химическими свойствами.

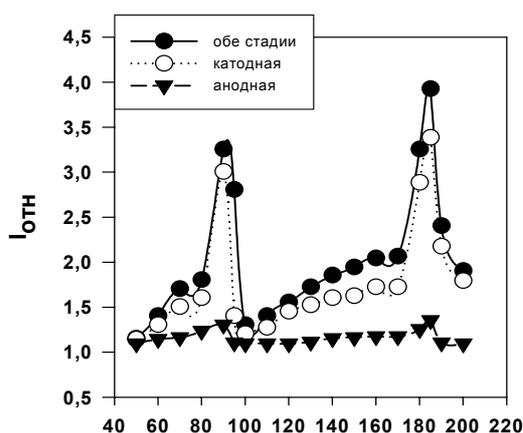


Рисунок 1 – Зависимость относительного увеличения тока пика Cd от частоты ВЧ-поля, $C = 2 \cdot 10^{-5}$ М

Одновременно с увеличением тока пика происходит смещение потенциала пика и уменьшение ширины полупика. Полиэкстремальная зависимость параметров анодного пика свидетельствует об увеличении скорости и селективности электрохимического процесса в целом и возможности управления процессом путем варьирования параметрами ВЧ-поля [4].

Согласно параметрической теории А.Г. Стромберга [5] величина анодного тока пропорциональна коэффициенту электролиза K_3 и коэффициенту анодного пика K_a . Так как установлено, что ВЧ-поле ускоряет обе стадии электродного процесса, то следует ожидать увеличения K_3 и K_a в ВЧ-поле на различных частотах. Коэффициент электролиза по физическому смыслу характеризует скорость доставки ионов к электроду, в общем случае

$$K_3 = \varphi(z, D_{ox}, E_3, U),$$

где U – интенсивность конвективного перемешивания раствора на границе с поверхностью электрода. Другими словами возможны два способа увеличения скорости транспортной стадии: более интенсивное перемешивание раствора или увеличение подвиж-

ности электроактивных частиц. Поскольку конвекции при воздействии ВЧ-поля на систему не обнаружено, то, очевидно, ток пика при наложении поля на стадию предэлектролиза возрастает вследствие увеличения коэффициента диффузии D_0 . Расчет K_3 , таким образом, позволяет сравнить степень интенсификации доставки вещества к поверхности электрода в случае применения электромагнитного поля и традиционно используемых способов перемешивания раствора: мешалок различной конструкции, барботажа инертного газа и т.д.

Определение K_3 и K_a проведено при воздействии на ВЧ-поля на обе стадии электродного процесса. В табл.1 приведены значения коэффициентов электролиза и коэффициентов анодного пика, а также значения их относительного увеличения ρ_{K_3} и ρ_{K_a} для Cd ($C = n \cdot 10^{-5}$ М) при различных частотах. Зависимость ρ_{K_3} и ρ_{K_a} Cd от частоты представлена также на рис. 2. Полученные данные подтверждают преимущественное влияние ВЧ-поля на скорость катодного процесса в методе ИВ.

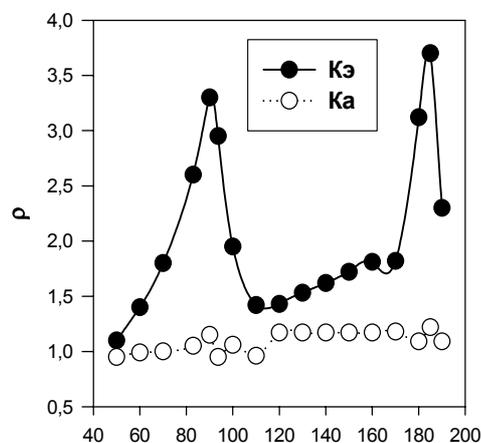


Рисунок 2 – Зависимость относительного увеличения коэффициента электролиза (1) и коэффициента анодного пика (2) кадмия от частоты ВЧ-поля ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ М, фон 0,1, $t_3 = 1$ мин., $E_3 = -1,0$ В)

Коэффициенты электролиза процессов, протекающих под воздействием поля, превосходят значения K_3 , вычисленные в отсутствие поля. При экстремальных частотах для Cd – 88 и 186 МГц ρ_{K_3} составляет 3,3 и 3,7 соответственно, тогда как величина ρ_{K_a}

возрастает лишь на 20%. При других частотах ρ_{K_3} равно 1,4-3,0, а ρ_{K_a} – 1,05–1,15.

Полученные значения ρ_{K_a} свидетельствуют о том, что степень ускорения доставки вещества к поверхности электрода сравнима со степенью его ускорения при использовании для перемешивания на стадии предэлектролиза магнитной мешалки – 3-4 раза.

Перемешивание раствора газообразным азотом позволяет увеличить K_3 в 4-8 раз [7], использование циркуляционного электролизера - на порядок и более [8], т.е. при концентрации определяемого элемента порядка 10^{-5} М применение ВЧ-поля менее эффективно.

Снижение концентрации ионов кадмия на порядок приводит к более заметному увеличению Кд в ВЧ-поле.

В таблице 1 приведены значения коэффициента электролиза Cd ($C=3 \times 10^{-6}$ М), полученные при электролизе из неперемешиваемого раствора в отсутствие поля, из раствора перемешиваемого газообразным азотом, при электролизе в ВЧ-поле и при одновременном наложении ВЧ-поля и перемешивании азотом.

Таблица 1
Способы увеличения коэффициента электролиза кадмия. Фон 0,1М KCl, $C=3 \times 10^{-6}$ М, $t_3=2$ мин.,
 $E=-1,0$ В

Способ интенсификации	K_3	ρ_{K_3}
Неперемешиваемый раствор	54,0	1,0
Воздействие поля частотой 186 МГц	454	8,4
Перемешивание газообразным азотом	344	6,4
Воздействие поля частотой 186 МГц и перемешивание газообразным азотом	462	8,7

Измерение коэффициентов диффузии ионов в растворе было проведено в работе [8] по методике [8,9] установлено, что D_i исследованных ионов в электромагнитном ВЧ-поле больше, чем значения D_i в отсутствие поля.

Согласно формуле Стокса-Эйнштейна увеличение коэффициента диффузии может быть обусловлено уменьшением радиуса движущейся электроактивной частицы. Нами было получено удовлетворительное совпадение значений коэффициентов диффузии ионов в растворе (D_0), рассчитанных по фор-

муле, куда были подставлены значения кристаллографических радиусов, вместо радиусов сольватированных ионов, с измеренными на опыте. Уменьшение радиуса иона может быть объяснено только процессами десольватации, связанными с реорганизацией растворителя, что подтверждается аналогичными исследованиями [10].

Для подтверждения гипотезы о дегидратации ионов под воздействием внешнего поля важно разобраться с энергетикой процесса. При электромагнитном облучении разбавленных водных растворов в систему подается очень малое количество энергии. Сравнительные данные говорят, что энергия водородной связи равна 25 кДж/моль, энергия сольватации разных ионов составляет $n10^2$ - $n10^3$ кДж/моль, энергия кванта на использованных нами частотах составляет $n10^{-2}$ кДж/моль $\langle\langle(3/2)kT$, что явно недостаточно для преодоления энергетического барьера. По-видимому, изменение структуры воды и ионных сольватов возможно лишь при условии аккумуляции системой энергии электромагнитного поля, что принципиально возможно для электрохимических систем [11].

В подтверждение гипотезы говорит наличие релаксационных эффектов (рис. 3) и данных по измерению энергии активации диффузионно-контролируемых процессов, представленных в таблице 2. Эти данные свидетельствуют о возможности возникновения резонанса при наложении на систему ВЧ-поля оптимальных частот, что и проявилось в полиэкстремальной зависимости параметров анодных пиков от частоты поля, представленной выше.

В рамках теории параметрического резонанса [12] наложение электромагнитного поля приводит к нарастанию малых первичных возбуждений, т.е. к самовозбуждению колебаний молекул, образующих сольватную оболочку иона, деполаризации этой оболочки. Одним из проявлений десольватации должно быть увеличение подвижности иона за счет "ломки" структуры воды на расстояниях в несколько диаметров от иона и десольватированные ионы, располагающиеся в полостях, гораздо быстрее мигрируют по окружающей их водной структуре, проскальзывая относительно контактирующих с ними молекул воды, из одной полости в другую.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

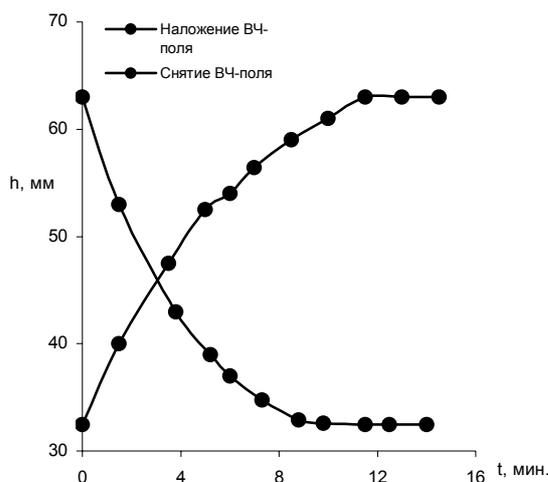


Рисунок 3 – Зависимость высоты анодного пика свинца от времени: $C=1 \cdot 10^{-4}$ М, фон 0,1 М КСl, $f^*=135$ МГц

Таблица 2
Уменьшение энергии активации реакций восстановления ионов Pb (II) и Zn (II) в ВЧ-поле

f, МГц	Pb	Cd
	ΔE , кДж/моль	ΔE , кДж/моль
0	0,0	0,0
50	3,7	2,0
60	3,8	–
70	3,7	4,3
79	–	6,2
95	1,7	–
100	1,6	5,3
110	1,9	4,5
120	1,9	4,8
133	5,0	4,4
139	–	7,6
150	4,2	6,9
160	4,1	–
170	4,6	7,6
180	4,2	5,1
190	4,0	5,9

Нами показано, что при наложении высокочастотного поля (ВЧ-поля) в диапазоне десятков и сотен МГц может наблюдаться значительное увеличение скорости электрохимических процессов.

Это явление трактуется как когерентность электрохимических и электродинамических процессов в электролитах [13].

Комплекс полученных результатов дает основания для рекомендаций практического использования ВЧ-поля в электрохимии: электроосаждение сплавов заданного состава из одного электролита, селективное травление сплавов, селективное выделение компонентов из растворов, интенсификация электросинтеза и др.

ЛИТЕРАТУРА

- Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Расширение аналитической возможности электрохимических методов //Журн. аналит. химии. – 1988. – N7.
- Брамин В.А., Стась И.Е., Каплин А.А. О влиянии внешних полей на параметры электрохимических процессов //Деп. ОНИИТЭХИМ. N458-хп-87, 1987.
- Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле // Журн. аналит. химии – 1988, – №4.
- Стась И.Е., Брамин В.А., Каплин А.А. Применение ВЧ-поля в инверсионно-вольтамперометрическом анализе //Получение и анализ чистых веществ. – Горький: Изд-во Горьковск. ун-та, 1988. – С.46-50.
- Стромберг А.Г. Параметрическая теория АПН// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1962. – Вып.5. – N12. – С.76-92.
- Каплин А.А., Пичугина В.Ф. К оценке константы электролиза при перемешивании газообразным азотом и магнитной мешалкой // Изв. ТПИ. – 1967. – Т.164. – С.137-140.
- Стромберг А.Г., Кулешов В.И., Конькова А.В. Исследование работы циркуляционного электролизера в методе АПН. Влияние различных факторов на константу электролиза// Изв. Томск. полит. ин-та. – 1967. – Т.164. – С.133-136.
- Брамин В.А., Стась И.Е. Влияние ВЧ-поля на параметры катодного процесса //Электронная обработка материалов, 1988. – N4.
- Чевных Н.Г., Ващенко В.В. Определение коэффициента диффузии металлов в амальгамах //Журн. физич. химии. – 1963. – Т.37. – N3. – С. 538-544.
- Савиных Б.В., Дьяконов В.Г., Усманов А.Г. Теплообмен и теплофизические свойства жидкостей в электромагнитных полях //Электронная обработка материалов. – 1988. – N1. – С. 50-53.

11. Gutman F. Electrochemical pseudoinductance // J. Electrochem. Soc. – 1965. – v112. – N1. – pp. 94-107.

12. Бяков В.М., Петухов В.Р., Сухановская А.И. Поведение молекул сольватной оболочки иона в переменном электрическом поле. – М.: Изд-во ИТЭФ, 1985. – 24 с.

13. Безносюк С.А., Брамин В.А., Фомина Л.В. Синергизм электрохимических и электродинамических процессов в электролитах// Вестник ТГУ, Бюллетень оперативной научной информации, апрель 2005. – С.14-24.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В КЛЕТОЧНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ВОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А.А. Пережогин, С.А. Безносюк

В рамках методов квантово-полевой химии и термополевой динамики предложена модель захвата молекулярного водорода в клеточных наночастицах воды. Результаты моделирования позволяют дать интерпретацию известным экспериментальным данным получения клатратов молекулярного водорода при высоких давлениях.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при $T=251\text{ K}$ и повышении давления наблюдается постепенное накопление водорода в водной фазе [1]. При $P=0,5\text{ kbar}$ содержание водорода в клатратном состоянии около 0,3%. В области давлений около 1 kbar наблюдается резкое увеличение степени накопления водорода в клатратной фазе, повышаясь до 1,2%. Дальнейшее повышение давления приводит к постепенному накоплению водорода, повышаясь до 2% при давлении 1,8 kbar. Обратное изменение давления приводит к аналогичному ходу кривой, но со смещением в область низких давлений. Резкое изменение степени накопления водорода наблюдается при давлении порядка 0,8 kbar. Авторы объясняют эти изменения обратимым переходом гексагональной фазы льда (I_h) в клатратную фазу (SII).

В рамках квантово-полевой химии [2] и термополевой динамики [3] нами предложена модель гистерезиса обратимого накопления молекулярного водорода в клеточных наночастицах воды при высоких давлениях.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ

Квантово-полевые подходы [2,3] трактуют структуры конденсированных фаз воды как систему мультчастиц воды $(\text{H}_2\text{O})_n$. Внутренняя структура каждой такой супермолекулы $(\text{H}_2\text{O})_n$ описывается сеткой внутримолеку-

лярных водородных (O-H-O) когезионных α -связей, топология которых описывается молекулярным графом Бейдера. Сетки водородных α -связей формируют клеточное строение мультчастиц воды. Стенки клеток образованы гексагональными и пентагональными кольцевыми фрагментами (рис. 1).

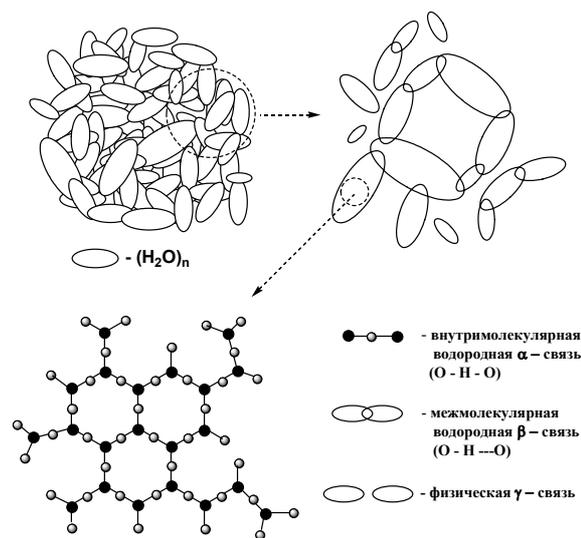


Рисунок 1 – Структура конденсированных фаз воды в квантово-полевой химии

Межмолекулярные водородные β -связи (O-H...O) между мультчастицами $(\text{H}_2\text{O})_n$ оп-