

Д.В. БОНДАРЬ, ДВНЗ УДХТУ, г. Днепропетровск

В.Г. НЕФЕДОВ, докт. техн. наук, ДВНЗ УДХТУ, г. Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ

Досліджено вплив іонного складу та температури на аномальну електропровідність поверхневого шару електроліту при електролізі води. Було показано, що підвищення температури руйнує поверхневу структуру води і зменшує аномальну електропровідність. Введення неорганічних іонів до розчину також зменшує аномальну електропровідність розчину в порівнянні з дистильованою водою. Існує кореляція між аномальною електропровідністю та поверхневим натягом розчинив.

Determination of temperature and ion composition on anomalous electrolytic conductivity of gas-liquid interface was investigated. It was show, increase of temperature destroy surface structure of water and decrease anomalous electrolytic conductivity. Inorganic ions decrease anomalous electrolytic conductivity too. It is correlation between electrolytic conductivity and surface tension.

В [1] было показано, что в тонких слоях растворов гидроксида натрия, серной кислоты и сульфата натрия величина эффективной удельной электропроводности превышает электропроводность в объёме электролита в $1,5 \div 2,5$ раза, в зависимости от состава электролита. Было предположено, что причиной аномально высокой электропроводности является упорядоченное расположение диполей воды у границы раздела фаз газ-жидкость и возможность эстафетного механизма переноса заряда без изменения ориентации диполей воды. Поэтому введение сильно гидратирующихся ионов или повышение температуры уменьшает упорядоченность границы раздела фаз и величину эффективной электропроводности, а также сказываться на изменении поверхностного натяжения растворов.

Для измерения электропроводности тонких слоёв жидкости на границе с газом k_s , использовались кондуктометрический метод и ячейки, как в [1]. В качестве электролитов применялись растворы гидроксидов лития, натрия, калия, аммония; серной, фосфорной и азотной кислоты. Концентрацией от 0,01 г-экв/л до 2 г-экв/л. Электролиз проводился в гальваностатическом режиме с длительностью импульса тока 2 с. Для регистрации величины падения напряжения между электродами сравнения применялся цифровой мультиметр UT70B с выходом на компьютер. Электропроводность слоя

электролита рассчитывалась по закону Ома и затем, по отношению к электропроводности в объеме раствора k_V определялся коэффициент увеличения электропроводности $K = k_S / k_V$.

На первом этапе было определено изменение эффективной поверхностной электропроводности «равновесной» дистиллированной воды в слое толщиной 1мм. Эффективная электропроводность превышала электропроводность в объеме примерно в 16 раз. Сравнивая полученный прирост электропроводности дистиллированной воды с приростом электропроводности солей, кислот и щелочей, который составляет от 1,5 до 2,5 раз для той же толщины слоя электролита [1], можно сказать, что все использовавшиеся ионы, независимо от их природы, снижают аномально высокую проводимость поверхности раздела фаз.

Для всех исследованных растворов с ростом температуры выше 10 °С наблюдается уменьшение прироста эффективной электропроводности электролитов. Это явление логично вписывается в предполагаемый механизм аномальной электропроводности: повышение температуры и усиление теплового движения приводит к разрушению упорядоченных структурных мостиков, по которым осуществляется перенос зарядов. При относительно низких температурах монотонность изменения зависимости нарушается, как показано на рисунке.

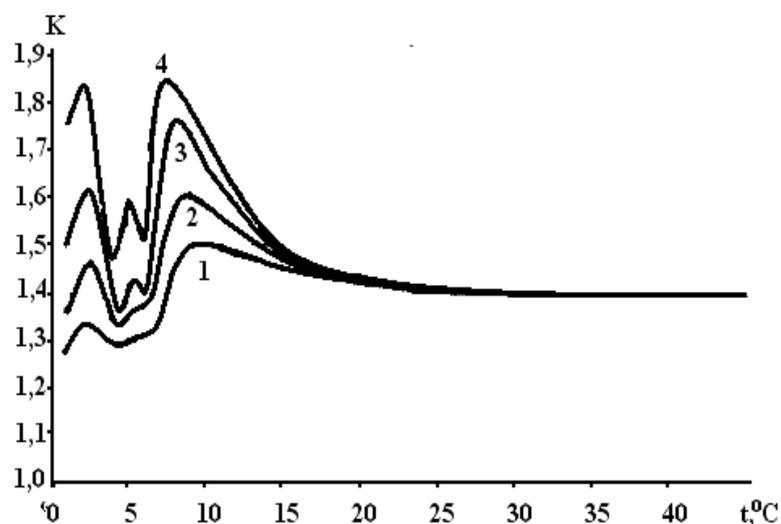


Рисунок – Влияние температуры на величину коэффициента прироста удельной электропроводности растворов KOH. Концентрация, г-экв/л:
1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,25; 4 – 0,125.

Исследование влияния катионов Li^+ , Na^+ , K^+ при общем анионе OH^-

показало, что прирост аномальной электропроводности для щелочей уменьшается в ряду катионов Na^+ , K^+ , Li^+ . Это представляется достаточно неожиданным, поскольку энергия гидратации иона и деструктурирующее действие на окружающую воду должны уменьшаться по мере увеличения кристаллографического радиуса. В то же время, самым большим поверхностным натяжением, при прочих равных условиях, обладает гидроксид натрия [2], а ds/dC уменьшается в последовательности Na^+ , K^+ , Li^+ . Необходимо также отметить, что существует корреляция между приростом эффективной электропроводности и энтальпией ионов [3].

Влияние анионов оценивалось в одно-, двух- и трёхосновных кислотах HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , а также в растворах галогенидов натрия. В растворах серной и фосфорной кислот в области низких концентраций прирост электропроводности достаточно значителен и снижается с ростом концентрации кислоты. Напротив, в растворах азотной кислоты в области низких концентраций прирост невелик (в 1,1 раза) и имеет тенденцию к повышению с ростом концентрации.

Изменение поверхностного натяжения растворов кислот с ростом концентрации также имеет корреляцию с величиной прироста эффективной электропроводности.

В диапазоне концентраций от 0 до 3 г-экв/л поверхностное натяжение серной кислоты увеличивается, а у фосфорной сначала увеличивается, а при концентрациях больше 0,5 г-экв/л – начинает уменьшаться.

Поверхностное натяжение азотной кислоты уменьшается во всем отмеченном диапазоне концентраций.

Можно отметить, что для анионов также наблюдается связь между коэффициентом прироста электропроводности и энтальпией ионов; однако, с ростом энтальпии прирост электропроводности увеличивается, а не уменьшается, как в случае катионов. Скорее всего, это связано с разным электрическим зарядом этих ионов и их взаимодействием с отрицательно заряженной поверхностью воды.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект № Ф25/561-2007.

Список литературы: 1. Нефедов В.Г., Зюбенко Т.О., Бондарь Д.В. Аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух-электролит при электролизе воды // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2007. – № 3. – С. 120 – 125.

2. Техническая энциклопедия, справочник физических, химических и технологических величин / Под ред. Л.К. Мартенс. – Т. 10. – М.: Сов. энциклопедия. – 1933. – 1020 с. 3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия. – 1983. – 232 с.

Поступила в редколлегию 14.04.08.

УДК 541.138.2

В.П. ЧВІРУК, докт. техн. наук, **О.М. ВАЩЕНКО**, НТУУ „КПІ“, м. Київ

ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В СЕНСОРНИХ СИСТЕМАХ З ГАЗОДИФУЗІЙНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ

Проведено теоретичне дослідження перехідних процесів в сенсорних системах з газодифузійними електродами. Виділено фактори, що визначають тривалість перехідних процесів. Поставлено задачі для подальших детальних експериментальних досліджень перехідних процесів з метою підвищення швидкодії існуючих сенсорів для моніторингу повітряного середовища.

Theoretical research of transient processes in sensor systems with gas-diffusion electrodes is carried out. The factors determining duration of transient processes are allocated. It is supplied problems for further detailed experimental researches of transient processes with purpose of increase in response time of existing sensors for monitoring air-slaked medium.

Вступ. У літературі відсутні відомості щодо перехідних процесів в сенсорних системах, які необхідні для підвищення швидкодії сенсорів моніторингу повітряного середовища [1]. Коректна постановка задачі дослідження потребує визначення деякої фізичної величини, що корелює з величиною тривалості перехідного процесу і при цьому кількісно пов'язана з фундаментальними законами функціонування амперометричних сенсорів

Теоретична частина. З принципу роботи амперометричного сенсора слідує, що кількість визначуваної речовини, яка на граничному дифузійному струмі електрохімічно перетворюється на робочому електроді, прямо пропорційна кількості генерованої сенсором електрики. Оскільки закон Фарадея для водних розчинів є абсолютним, то має сенс розглянути кореляцію кількості електрики і тривалості перехідних процесів.