*На правах рукописи*

***Куташова Елена Анатольевна***

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2005

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ**: доктор химических наук, профессор Карбаинов Ю. А

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ**: доктор химических наук, профессор Мамаев А. И.

доктор химических наук, профессор Ковалева С. В.

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ**: Восточно-сибирский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится « 28 » апреля 2005 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 49, ТГУ, 6 корпус, химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34 а

Автореферат разослан « 25 » марта 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук, доцент Слижов Ю. Г.

**Актуальность работы.** Электрохимические технологии являются одним из перспективных направлений в решении проблемы рационального использования природных ресурсов. Технология электрохимической активации (ЭХА) позволяет без применения химических реагентов направленно, в широких пределах изменять свойства разбавленных водных растворов и использовать их вместо традиционных растворов химических реагентов. Это дает возможность существенно ускорить, упростить и удешевить традиционные технологии при одновременном повышении качества конечного продукта и уменьшении загрязненности сточных вод и других видов отходов производства.

В настоящее время ЭХА широко используется в медицине, пищевой промышленности, сельском и коммунальном хозяйствах, в аналитической химии в процессах пробоподготовки, в микроэлектронике для очистки твердых поверхностей. До сих пор исследования в области ЭХА были направлены, главным образом, на изучение действия активированных растворов на различные объекты и освоение новых областей их применения. Для дальнейшего развития этого метода необходимо всестороннее изучение механизма ЭХА. В связи с этим изучение физико-химических процессов протекающих в растворе при активации, включая структурные и энергетические преобразования растворов, является актуальным направлением исследований.

**Целью диссертационной работы** является исследование закономерностей процесса электрохимической активации сульфатсодержащих растворов в двухкамерном мембранном электролизере, включая структурные преобразования и адсорбционные процессы на электродах.

**Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи**:

- Описать экспериментальные зависимости адсорбции, полученные при электролизе серной кислоты на сетчатом платиновом аноде ($1.5\ \text{В} < E_a < 2.5\ \text{В}$);
- Изучить изменение величин теплоемкости, теплоты растворения, температуры замерзания раствора сульфата калия после электрохимической активации;
- Изучить изменение вязкости и оптической плотности раствора сульфата калия после электрохимической активации;
- Определить диапазоны релаксационных изменений вязкости, теплоты растворения и теплоемкости раствора сульфата калия;
- Определить «активационный вклад» для теплоты растворения и теплоемкости исследуемого раствора;

**Научная новизна работы:**

- Впервые показано, что в процессе ЭХА растворов серной кислоты на сетчатом аноде из поликристаллической платины при потенциале $E_a = 2.3$ В адсорбция ионов $HSO_4^-$ описывается уравнением Дубинина - Астахова.
- Получено выражение для скорости образования адсорбционного слоя $H_2O_{адс}$ на платиновом аноде при $1.5 \le E_a \le 2.2$ В. Доказано, что адсорбция молекул

воды из растворов серной кислоты в рассматриваемых условиях также описывается уравнением изотермы Дубинина – Астахова. Получено выражение для плотности тока на электрод.

- Показано, что в области меньших значений потенциалов $1.23 \le E_a \le 1.6$ В, зависимость плотности тока от активной концентрации молекул воды в растворе серной кислоты не описывается уравнением Дубинина – Астахова и уравнениями других известных изотерм и носит ступенчатый характер, связанный с наличием в растворе гидратов «вода – серная кислота». Экспериментальную зависимость плотности тока от активной концентрации молекул воды в рассматриваемых условиях впервые предложено использовать для определения состава гидратов в растворе серной кислоты. Квантово-химическими методами рассчитаны значения энергии образования и геометрические параметры этих гидратов.
- Изучено влияние величины подаваемого напряжения в процессе активации на изменение теплоемкости, теплоты растворения и температуры замерзания раствора сульфата калия. Доказано, что увеличение этих параметров с ростом напряжения, происходит вследствие образования новой структуры раствора.
- Показана возможность оценки структурных изменений в активированных растворах методом вискозиметрии, и возможность описания полученных экспериментальных кривых с использованием метода нелинейной экстраполяции.

**Практическое значение работы.** Обоснованы возможности практического использования ЭХА для модификации поверхности кварцевой оболочки эксиламп, глубокой очистки воды, очистки поверхности твердых материалов.

**Положения выносимые на защиту:**

- Закономерности адсорбции ионов $HSO_4^-$ на сетчатом платиновом аноде из растворов серной кислоты при потенциалах $E_a = 2.3$ В, подчиняющиеся изотерме Дубинина – Астахова;
- Краевая задача для скорости образования адсорбционного слоя $H_2O_{адс}$ при потенциалах $1.5 \le E_a \le 2.2$ В. Закономерности адсорбции $H_2O_{адс}$ из растворов серной кислоты, подчиняющиеся изотерме Дубинина – Астахова;
- Закономерности адсорбции $H_2O$ из растворов серной кислоты при потенциалах анода $1.23 \le E_a \le 1.6$ В. Электрохимический метод определения состава гидратов в растворе серной кислоты;
- Обоснование изменения таких физико-химических параметров электрохимически активированного раствора сульфата калия, как теплоемкость, теплота растворения, температура замерзания;
- Обоснование изменения вязкости на основе структурных преобразований в электрохимически активированном растворе сульфата калия.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы в период их выполнения докладывались на региональных и международных конференциях: «III Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» Томск, ТПУ, 2–4 сентября 2004 г; VII

конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск 2004 г, 11 – 16 октября 2004 г; 11th International Symposium on Solubility Phenomena Including Related Equilibrium Processes, Aveiro, Portugal, July 24-29, 2004; Российская научно-практическая конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, ТГУ, 21-22 октября 2004 г; Symposium Svante Arrhenius. Present State of Dissociation Theory and Reaction Kinetics, Sweden, Uppsala, November 27-29, 2003.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 161 наименований и приложений. Работа содержит 117 страниц машинописного текста, включая 5 таблиц и 16 рисунков.

## Основное содержание работы

В первой главе рассмотрены теории строения растворов электролитов и их преобразования в процессе активации. Основная часть работ по изучению структурного строения растворов электролитов подтверждает их способность откликаться на внешние, даже весьма слабые воздействия различной природы, в результате чего возникает особое метастабильное «активированное состояние». Значительная часть работ содержит экспериментальные данные, подтверждающие, структурные изменения активированных растворов: изменение ориентации молекул относительно друг друга, объединение частиц в кластеры различного размера. При исследовании механизма процессов ЭХА одним из центральных является вопрос о природе метастабильного состояния разбавленных растворов обработанных переменным и постоянным токами. Однако в области исследования физико-химических закономерностей процессов ЭХА наблюдается еще много факторов, не находящих должного объяснения в существующих теориях и гипотезах, что создает предпосылки для дальнейшего, изучения структурных и физико-химических изменений водных растворов электролитов в процессах активации. Рассмотрены области применения ЭХА растворов.

Во второй главе описаны аппаратурное оформление и методики проведения электрохимической активации и экспериментов по определению теплоты растворения, теплоемкости, температуры замерзания, вязкости и оптической плотности.

В третьей главе рассмотрены процессы электровыделения кислорода из растворов серной кислоты на платиновом аноде.

Показано, что в процессе электрохимической активации растворов серной кислоты на платиновом аноде при $E_a > 2.2$ В, когда основными реакциями, протекающими на аноде, являются первые две реакции:

$$HSO^{-}_{4\text{адс}} \rightleftarrows HSO_{4\text{адс}} + \overline{e} \qquad (1)$$

$$HSO_{4\text{адс}} + HSO_{4\text{адс}} \rightarrow H_2S_2O_8 \qquad (2)$$

$$HSO_{4\text{адс}} + HSO^{-}_{4\text{адс}} \rightarrow H_2S_2O_8 + \overline{e} \qquad (3)$$

экспериментально полученная зависимость плотности тока от активной концентрации ионов $HSO_4^-$ (при $E_a$ = 2.3 В):

$$\frac{i}{2F} = f(C_{HSO_4^-}) \tag{4}$$

может быть описана уравнением Дубинина-Астахова, включающим два слагаемых (рис. 1.), учитывающих специфическое и электростатическое взаимодействие ионов $HSO_4^-$ с адсорбатом:

$$a = a_{01}\exp\left[-(A/E_e)^m\right] + a_{02}\exp\left[-(A/E_d)^l\right] \tag{5}$$

$$a_0 = \frac{W_0}{V^*}$$

$$A = RT\ln(C_S/C)$$

где $a_{01}$ и $a_{02}$ - предельная адсорбция ионов $HSO_4^-$, за счет сил электростатического и неэлектростатического взаимодействия с адсорбатом, соответственно, г/моль;

$C$ - равновесная активная концентрация $HSO_4^-$ в растворе $H_2SO_4$, моль/дм$^3$;

$C_s$ - предельная активная концентрация $HSO_4^-$ в растворе $H_2SO_4$, моль/дм$^3$;

$W_o$ - предельный объем адсорбционного пространства или объем микропор, см$^3$/г;

$V^*$ - мольный объем адсорбата, см$^3$/моль;

$E$ - характеристическая энергия адсорбции, где индексы $d$ и $e$ относятся соответственно к специфическим и электростатическим силам, Дж/моль;

$l$, $m$ - параметры, характеризующие упорядоченность молекул или ионов в адсорбированном состоянии.

Используя методы оптимизации и опытные данные, найдены значения параметров $l$, $m$, $E$:

$$a = 7.23\cdot10^{-8}\cdot\exp\left[-\left(\frac{A}{1122}\right)^{3.58}\right] + 8.12\cdot10^{-8}\cdot\exp\left[-\left(\frac{A}{2310}\right)^{1.62}\right] \tag{6}$$

В области потенциалов анода $2.2 \geq E_a \geq 1.5$ В, где в качестве основных были приняты реакции разложения адсорбированных молекул воды (7) и электровыделение кислорода (8):

$$H_2O_{адс} \rightleftarrows OH_{адс} + H^+ + \bar{e} \tag{7}$$

$$OH_{адс} \rightleftarrows O_{адс} + H^+ + \bar{e} \tag{8}$$

адсорбция на аноде описывается зависимостью плотности тока от активной концентрации воды в растворе серной кислоты:

$$\frac{i}{2F} = f(C_{H_2O}) \tag{9}$$

Такая зависимость была получена при потенциале $E_a$ = 1.8 В .

Адсорбция молекул воды в изученных условиях также хорошо описывается уравнением Дубинина-Астахова, состоящим из двух слагаемых (рис. 2.):

$$a = a_{01}\exp\left[-(A/E_d)^l\right] + a_{02}\exp\left[-(A/E_e)^m\right] \qquad (10)$$

где $a_{01}$, $a_{02}$ - предельная адсорбция молекул $H_2O$ за счет сил неэлектростатического и электростатического взаимодействия с адсорбатом, соответственно, г/моль

$C$ - равновесная активная концентрация $H_2O$ в растворе $H_2SO_4$, моль/дм$^3$;

$C_S$- предельная активная концентрация $H_2O$ в растворе $H_2SO_4$, моль/дм$^3$;

Найдены значения параметров $l$, $m$, $E$:

$$a = 1,43\cdot10^{-8}\exp\left[-\left(\frac{A}{82}\right)^{0,45}\right] + 4,84\cdot10^{-9}\exp\left[-\left(\frac{A}{6738}\right)^{3,56}\right] \qquad (11)$$

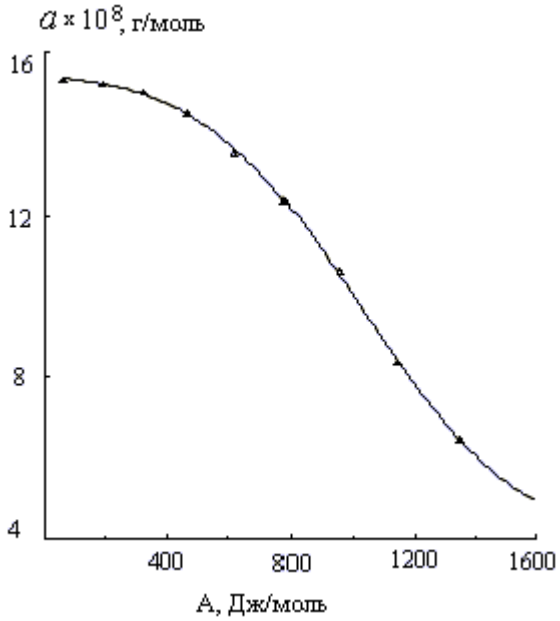



Рис. 1. Адсорбция ионов $HSO_4^-$ при электролизе растворов серной кислоты на поликристаллической платине при потенциале анода $E_a$ = 2.3 В. Средний доверительный интервал при ($P$ = 0.95) ± $0.1\cdot10^{-8}$ г/моль

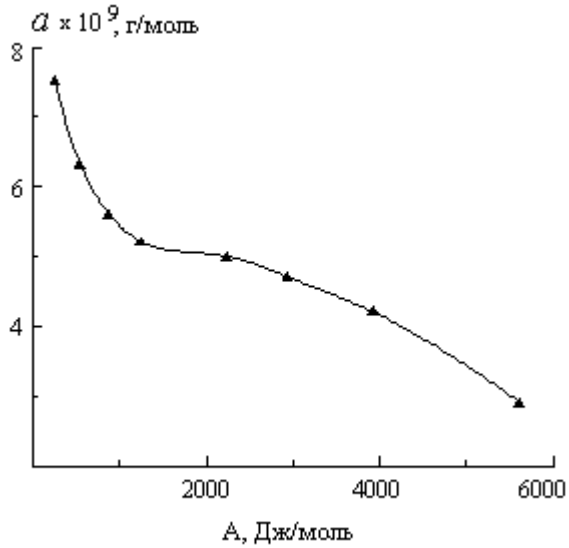



Рис. 2. Адсорбция молекул воды при электролизе растворов серной кислоты на поликристаллической платине при потенциале анода $E_a$ = 1.8 В. Средний доверительный интервал при ($P$ = 0.95) ± $0.1\cdot10^{-9}$ г/моль

Для скорости образования адсорбционного слоя в работе решена соответствующая краевая задача.

Принимая что, скорость адсорбции молекул воды определяется величиной диффузионного потока в поверхностном слое электрода получено выражение:

$$\int_0^t D_l \frac{\partial C_l(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=l} dt = \Gamma_t = \frac{\sqrt{D_l}C_l^o}{\sqrt{\pi}}\cdot 2\sqrt{t} \qquad (12)$$

Учитывая, что адсорбция молекул воды на сетчатом платиновом аноде из растворов серной кислоты при $2.2 > E_a \geq 1.5$ В описывается изотермой

Дубинина-Астахова и принимая в (12), что адсорбционное равновесие на поверхности платинового анода достигается при времени $t$=τ, для адсорбции можно записать:

$$\Gamma_\tau = a = a_{01}\exp\left[-\left(\frac{A}{E_d}\right)^l\right] + a_{02}\exp\left[-\left(\frac{A}{E_e}\right)^m\right] \tag{13}$$

Выражение для плотности тока на электрод при постоянном потенциале анода имеет вид:

$$i = zFD_l\frac{\partial C_l(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=l} \tag{14}$$

$$D_l\frac{\partial C_l(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=l} = k_1^{'}\frac{\Gamma_\tau}{\Gamma_\tau^\infty}\exp\left[(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\left(E_a - E^{\circ}\right)\right] \tag{15}$$

где $k_1^{'} = k_1 \cdot C_l^{\circ}$, откуда:

$$i = k\cdot\theta\cdot\exp\left[(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\left(E_a - E^{\circ}\right)\right], \tag{16}$$

где $k = k_1^{'}\cdot z\cdot F$, и $\theta = \frac{\Gamma_\tau}{\Gamma_\tau^\infty}$.

Согласно этому уравнению, зависимость тока от степени заполнения поверхности электрода молекулами воды (θ) представляет собой прямую линию. Это показано на рис. 3 для случая описания адсорбции молекул воды на платиновом аноде уравнением изотермы Дубинина-Астахова. Коэффициент корреляции для этой прямой составил r = 0.999.

Методом наименьших квадратов рассчитана приведенная константа из уравнения (16):

$$k_{np} = k\cdot\exp\left[(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\left(E_a - E^{\circ}\right)\right] = 0.00369\ \text{А}/\text{см}^2 \tag{17}$$

Расчет аналогичных зависимостей по другим уравнениям изотерм адсорбции (Генри, Лэнгмюра, Кисарова, Фрумкина, БЭТ и др.) не носит линейный характер, что подтверждает правильность выбора расчета изотермы адсорбции молекул воды на платиновом аноде по теории объемного заполнения микропор.

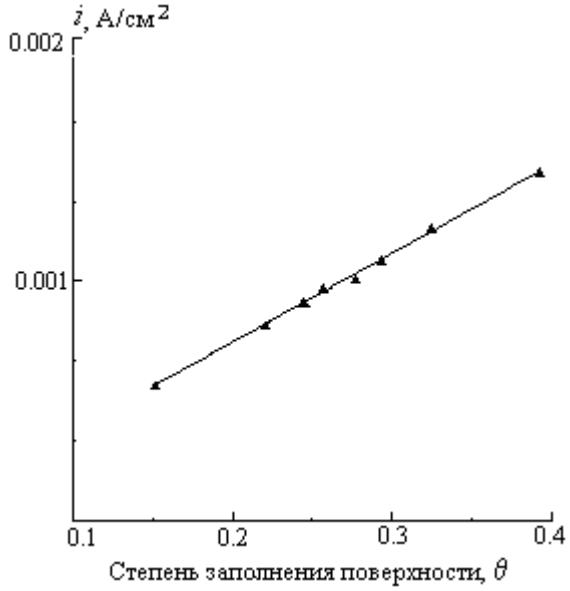



Рис. 3. Зависимость плотности анодного тока от степени заполнения поверхности платинового сетчатого электрода молекулами воды при электролизе растворов серной кислоты при потенциале анода $E_a$=1.8 В (СВЭ)

Показано, что в области меньших потенциалов (1.23 В $\leq E_a \leq$ 1.6 В) зависимость плотности тока от активной концентрации молекул воды не подчиняется ни одному из известных уравнений адсорбции и носит ступенчатый характер. Такая зависимость, полученная при потенциале анода 1.6 В, приведена на рис. 4. Она представляет скачкообразную зависимость с образованием плат.

Сделано предположение, что, наличие каждого плато обусловлено существованием в растворе серной кислоты гидратов различного состава и механизм выделения кислорода при низких потенциалах зависит от энергии связи серной кислоты с молекулой воды, которая и будет адсорбироваться на электроде. На графике зависимости предельный ток – концентрация отмечены участки существования моно-, ди-, тетра- и гексагидратов серной кислоты (рис. 4.). Для доказательства предложенного механизма были рассчитаны геометрические параметры (длины связи, углы, наличие водородных связей) гидратов, которые приведены на рис. 5.

Расчет молекулы дигидрата серной кислоты указывает на недоступность данного комплекса к образованию межмолекулярных связей. Разрушение этого комплекса в электрическом поле затруднено, что соответствует низким значениям предельного тока на кривой. Переход от дигидрата к тетрагидрату происходит на кривой состав-свойство плавно. Очевидно, в этой области образуются тригидраты, указанные в литературе, но эти структуры весьма неустойчивы в силу несимметричности и могут переходить как в ди-, так и в тетрагидраты.

Расчет тетрагидратов показывает, что данные частицы являются более объемными, чем дигидраты. В молекуле тетрагидрата происходит увеличение угла между кислородом, связанным двойной связью с серой и кислородом, связанным с водородом кислоты. В отличие от предыдущих молекул, происходит выравнивание длин водородных связей.

Следующее плато на кривой состав-свойство соответствует гексагидрату серной кислоты. Расчет указывает на огромный размер данной молекулы,

недоступность ее к образованию межмолекулярных водородных связей, что на кривой состав-свойство приводит к возрастанию предельного тока. Средняя длина водородных связей, в отличие от других молекул, наименьшая. А увеличение количества молекул воды в цикле приводит к дальнейшему возрастанию угла O = S – O.

Таким образом, с увеличением концентрации молекул воды происходит удлинение водородных связей между молекулами $H_2SO_4$ и $H_2O$, а длина водородной связи между молекулами воды уменьшается. Это приводит к образованию менее устойчивых гидратных комплексов.

Значения энергии образования рассмотренных гидратов, рассчитанные как сумма полной энергии связи гидрата, приведены в таблице 1. С возрастанием числа молекул воды общая энергия гидратообразования возрастает, однако расчет энергии гидратообразования на одну молекулу воды приводит к уменьшению энергии связи. Увеличение гидратного числа серной кислоты приводит к уменьшению энергии водородной связи до значения энергии водородной связи димера воды.

Таблица 1. Изменение энергии образование ΔE для некоторых гидратов

| Реакции образования гидратов | Значения энергии образования ($\Delta E$), кДж/моль | Значения энергии образования ($\Delta E$), в пересчете на одну молекулу $H_2O$, кДж/моль |
|---|---|---|
| $H_2SO_4+H_2O=H_2SO_4\cdot H_2O$ | -62.13 | -62.13 |
| $H_2SO_4+2H_2O=H_2SO_4\cdot 2H_2O$ | -113.60 | -56.82 |
| $H_2SO_4+4H_2O=H_2SO_4\cdot 4H_2O$ | -210.37 | -52.59 |
| $H_2SO_4+6H_2O=H_2SO_4\cdot 6H_2O$ | -280.33 | -46.47 |
| $H_2O+H_2O=2H_2O$ | -23.22(-24.02)* | -23.22 |

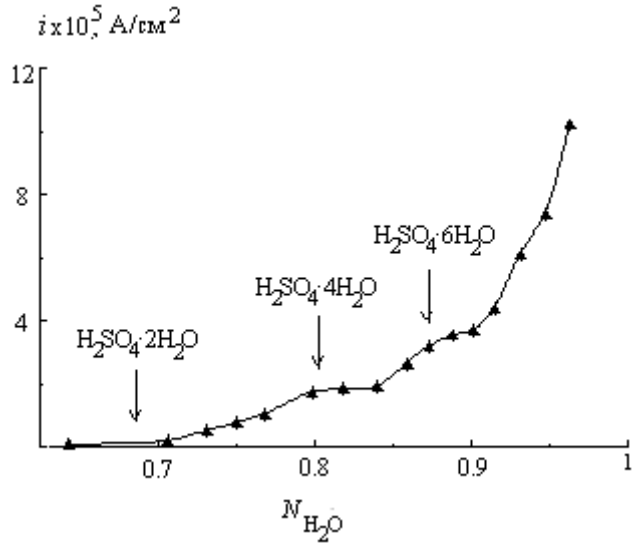
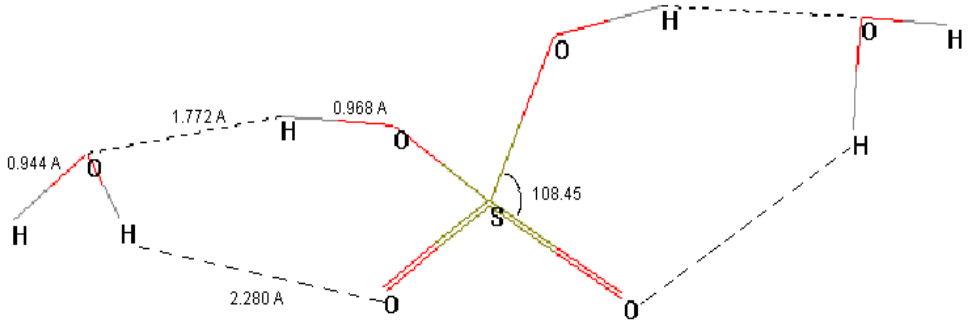
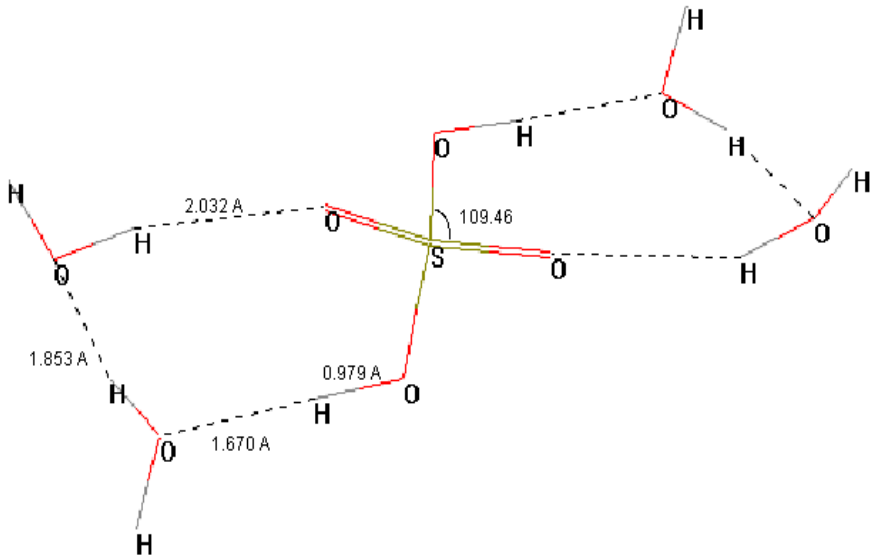



Рис. 4. Зависимость плотности тока от активной концентрации молекул воды при потенциале анода $E_a$ = 1.6 В. Средний доверительный интервал (при $P = 0.95$) $\pm 0.4\cdot 10^{-5}$ А/см$^2$

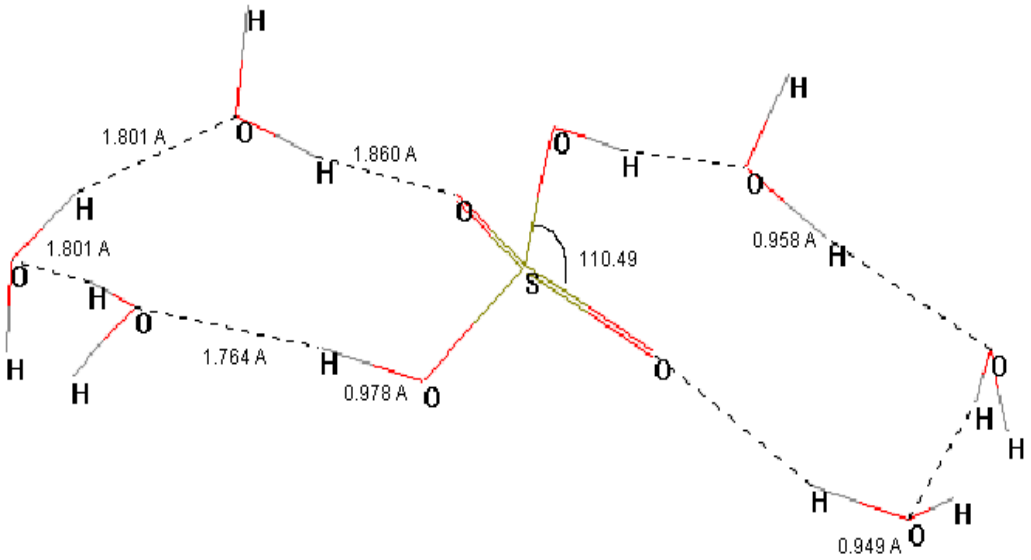
* В скобках приведено табличное значение энергии водородной связи димера воды (Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой – Л.: Химия, 1983. – 232 с.)




Дигидрат серной кислоты ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$)




Тетрагидрат серной кислоты ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$)




Гексагидрат серной кислоты ($H_2SO_4 \cdot 6H_2O$)

Рис.5. Структуры гидратов серной кислоты.

В четвертой главе изучено влияние активации на процессы структурного и энергетического преобразования растворов. Оценить подобные изменения на примере электрохимически активированного раствора серной кислоты трудно, вследствие образования большого количества окислителей на платиновом аноде и кислой среды самого раствора. Поэтому вклад активационной составляющей в процесс преобразования растворов был изучен на примере раствора сульфата калия, а платиновый анод был заменен на титановый. В качестве исследуемых параметров были выбраны теплота растворения, теплоемкость и температура замерзания растворов. Изменения величин исследуемых параметров оценивали по отношению к не активированному раствору сульфата калия.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о значительных структурных изменениях в растворе в процессе активации (рис.5, 6). Для обоих экспериментальных зависимостей наблюдается постепенное увеличение значений теплоты растворения и теплоемкости раствора сульфата калия в интервале от 30 до 80 В, причем можно выделить «плато» в области 70-80 В и резкое падение при напряжении 90 В. Значимых изменений при напряжении 20 В и менее не отмечено.

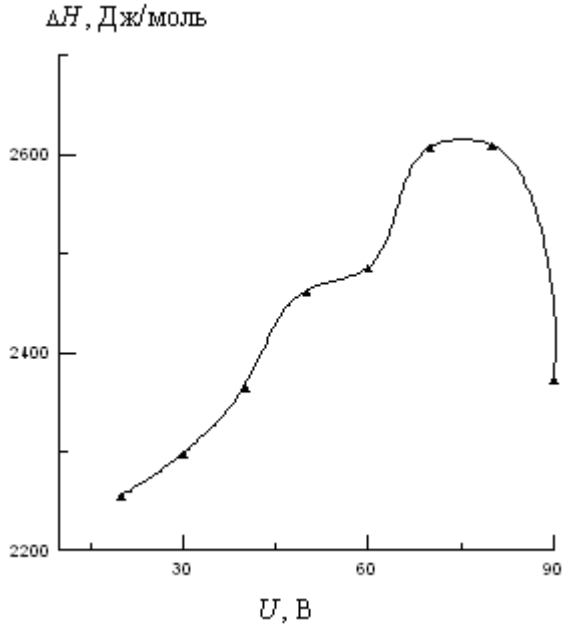



Рис. 5. Зависимость теплоты растворения раствора $K_2SO_4$ (1.5 г/дм$^3$) от величины подаваемого на электроды напряжения (при 20ºС). Средний доверительные интервал (при $P = 0.95$) ± 3 Дж/моль

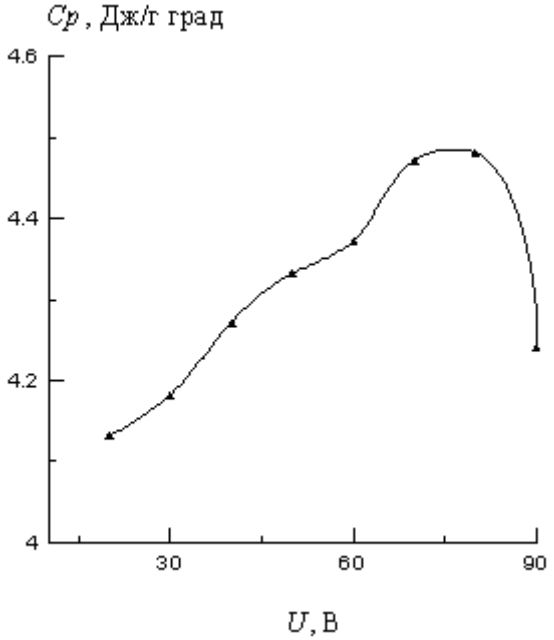



Рис. 6. Зависимость теплоемкости раствора $K_2SO_4$ (1.5 г/дм$^3$) от величины подаваемого на электроды напряжения (при 20ºС). Средний доверительные интервал (при $P = 0.95$) ± 0.03 Дж/(г·град)

Значение температуры замерзания до и после активации не изменяется, не зависит она и от величины подаваемого на ячейку напряжения (рис.7.). Необходимо, однако, отметить изменение протяженности плато и наклон, которые также могут являться следствием изменения структуры раствора.

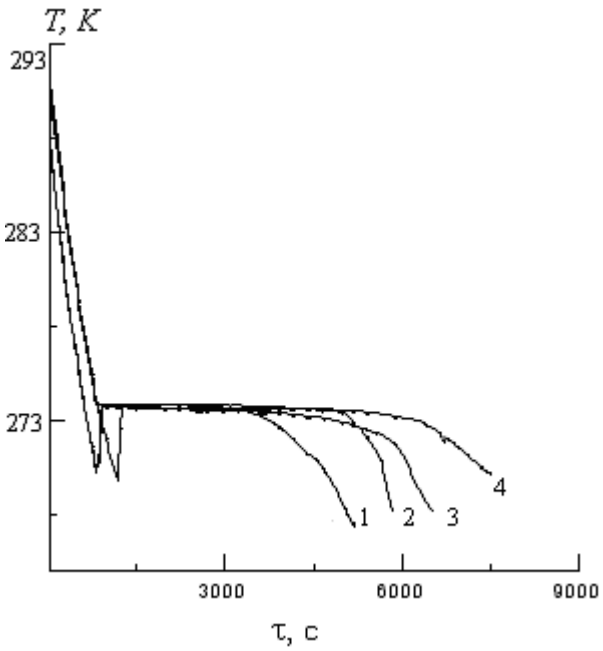



Рис. 7. Изменение температуры раствора $K_2SO_4$ (1.5 г/дм$^3$) при замерзании в зависимости от времени (1 – неактивированный раствор; 2 – активированный при напряжении 30 В; 3 – 50 В; 4 – 70 В). Средний доверительный интервал (при $P = 0.95$) ± 0.02ºС

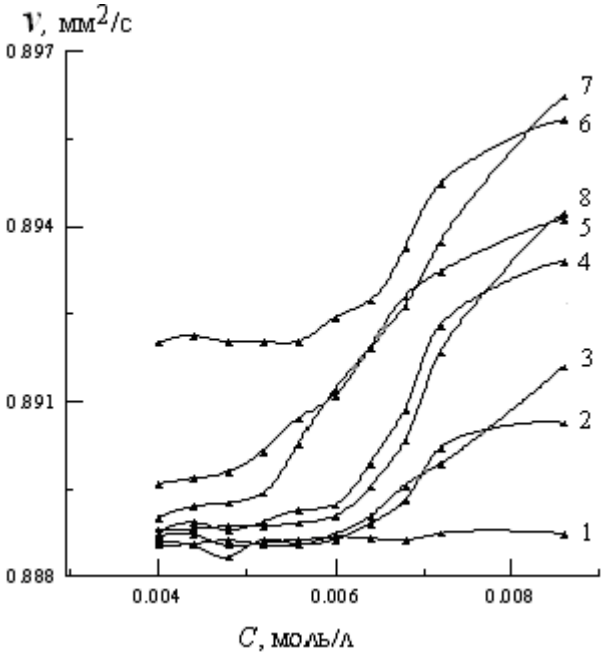



Рис. 8. Изменение вязкости активированного раствора $K_2SO_4$ в зависимости от разбавления.
( 1 – раствор активированный при напряжении 20 В; 2 – 30 В; 3 – 40 В; 4 – 50 В; 5 – 60 В; 6 – 70 В; 7 – 80 В; 8 – 90 В). Средний доверительный интервал (при $P = 0.95$) ± 0.0002 мм$^2$/с

Было сделано предположение, что во время электрохимической активации происходит разрыв имеющихся в объеме раствора водородных связей и по мере движения заряженных частиц (ионов $SO_4^{2-}$) в поле происходит ассоциация и «накручивание» на них молекул воды с образованием новых частиц, значительно большего размера. В некотором допущении эти частицы можно рассматривать как макромолекулы полимеров, с той лишь разницей, что эти частицы не могут представлять собой цепи. В каждой такой частице должен содержаться ион. Трехмерные водородные связи внутри частицы достаточно сильны, а между частицами водородные связи практически отсутствуют. Это приводит к повышению энергии раствора, увеличению вязкости и изменению общих характеристик свойств раствора.

Для изучения структурных изменений активированных растворов был использован метод вискозиметрии. Измерение вязкости проводили для растворов, приготовленных разбавлением активированного раствора сульфата калия в различных пропорциях. Результаты представлены на рис.8. Показано, что такие свойства активированных растворов различаются в зависимости от условий их получения (напряжение на электродах). В области от 30 до 80 В вязкость активированных растворов увеличивается, а при напряжении в 90 В падает.

Уравнения линейной экстраполяции, в том числе и уравнение Хаггинса, не применимы для описания полученных зависимостей от концентрации активных частиц. В результате оценки применимости тех или иных выражений, для описания полученных зависимостей было использовано уравнение нелинейной экстраполяции, выведенное эмпирическим путем для растворов полимеров и впервые предложенное в работах Е. Б. Чернова и А. Г. Филимошкина

Поскольку вязкость определяется как средняя мера всех межмолекулярных взаимодействий в системе, это уравнение включает как энергию притяжения, так и энергию отталкивания взаимодействующих частиц:

$$\eta_{уд} / c = a + b_1 \cdot \exp(-d_1 \cdot c) + b_2 \cdot \exp(-d_2 \cdot c) \qquad (18)$$

где $\eta_{уд}$ – приведенная вязкость раствора,

$$\eta_{уд} = \left(\eta_{раствора} - \eta_{растворителя}\right) \Big/ \eta_{растворителя}$$

Коэффициенты $a$, $b_1$, $b_2$ представляют собой некие параметры слабых взаимодействий компонентов рассматриваемой системы:

$a$ – электростатическая составляющая, она является функцией дипольного момента растворителя:

$a = a_{(0)} + a_{(1)}\mu + a_{(2)}\mu^2 + a_{(3)}\mu^3 + a_{(4)}\mu^4 + ....;$

$b_1$, и $b_2$ - константы, отражающие специфическое взаимодействие, зависящее от донорных ($DN$) и акцепторных чисел ($AN$) ($b_1$ - отражает силы отталкивания, $b_2$ - силы образования связей (силы притяжения):

$b = b_{(0)} + b_{(1)}AN + b_{(2)}DN + b_{(3)}AN^2 + b_{(4)}DN^2 + ...$

Коэффициенты $d_1$, $d_1$ - коррелируются с величинами, обратными акцепторным и донорным числам, соответственно.

Численные значения коэффициентов и параметров уравнения (18) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры уравнения $a$, $b_1$ и $b_2$, $d_1$ и $d_2$ и коэффициенты корреляции

| Коэффициенты уравнения | 30 В | 50 В | 60 В | 70 В | 80 В | 90 В |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ | 1.201 | 3.442 | 4.742 | 4.665 | 10.783 | 9.098 |
| $b_1$ | 67.931 | 59.450 | 32.657 | 75.763 | 16.593 | 31.117 |
| $d_1$ | 297.641 | 234.078 | 182.316 | 192.580 | 166.766 | 60.315 |
| $b_2$ | –65.413 | –58.801 | –33.117 | –74.880 | –25.298 | –40.706 |
| $d_2$ | 274.279 | 197.748 | 125.883 | 164.733 | 70.863 | 48.395 |
| Коэффициент корреляции | 0.939 | 0.960 | 0.968 | 0.901 | 0.998 | 0.904 |

Экспериментальные зависимости $\eta_{уд} / c$ обрабатывали методом нелинейной экстраполяции по уравнению (18). Концентрационные

зависимости приведенной вязкости от концентрации активных частиц в растворе представлены на рис. 9. Как видно из рисунка, уравнение (18) описывает полученные экспериментальные зависимости с минимумом дисперсии.

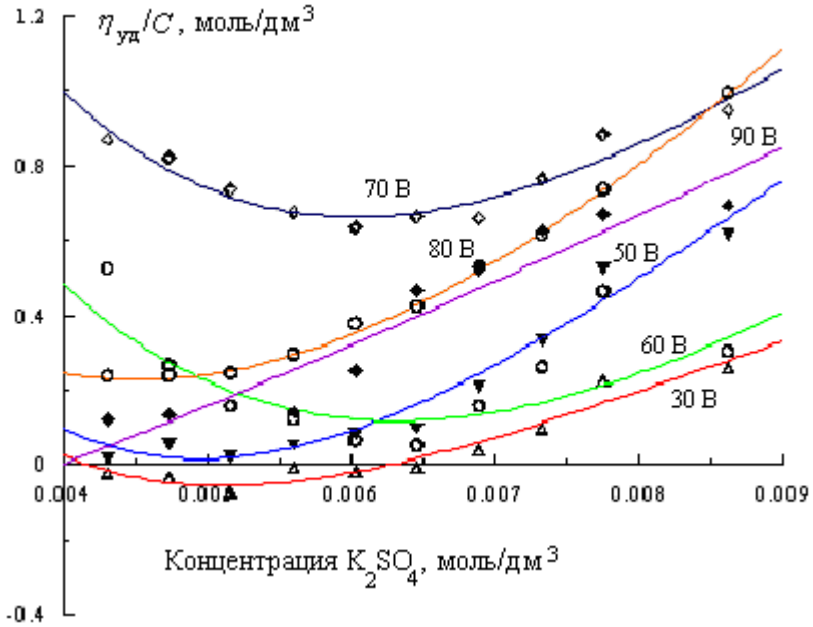



Рис. 9. Концентрационные зависимости приведенной вязкости от концентрации активных частиц в растворах, полученных при различном напряжении на электродах

Величины энергии сольватации, рассчитанные для исследуемой системы, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значение энергии сольватации активированной частицы растворителем.

| $\Delta G$, кДж/моль | 30В | 50В | 60В | 70В | 80В | 90В |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta G_{сольв}$ [1] | 16.286 | 14.806 | 14.144 | 10.916 | 29.143 | ∞ |
| $\Delta G_{ковалент}$ [2] | 24.057 | 93.366 | -131.819 | 68.567 | -6.958 | -6.317 |
| $\Delta G_{электростат}$ [3]. | 50.419 | 17.597 | 12.774 | 12.984 | 5.617 | 6.658 |

[1] $\Delta G_{сольв} = 24.45 \cdot (1/[\eta]) \cdot RT$

[2] Ковалентная составляющая энергии Гиббса:

$$\Delta G_{ковалент} = 24.45 \cdot \frac{RT}{(b_1 + b_2)}$$

[3] Электростатическая составляющая энергии Гиббса:

$$\Delta G_{электрост} = 24.45 \cdot \frac{RT}{a}$$

где 24.45 – мольный объем при 298 K, дм$^3$/моль;

$[\eta]$ - характеристическая вязкость, в которую переходит приведенная вязкость ($\eta_{уд}/c$) при $C \to 0$;

$1/[\eta]$ - безразмерная величина, связанная с энергией взаимодействия активированной частицы с растворителем.

Для подтверждения правильности выводов, сделанных на основании вискозиметрических данных, было изучено изменение оптической плотности активированного раствора сульфата калия. Увеличение оптической плотности подтверждает возможность образования ассоциатов.

Способность к релаксации является одним из основных признаков электрохимической активации растворов. Показано, что время релаксации для теплоты растворения и теплоемкости составляет около 5 суток ( рис. 10), релаксационные изменения вязкости раствора сульфата калия, активированного в тех же условиях, составляют 5-6 часов.

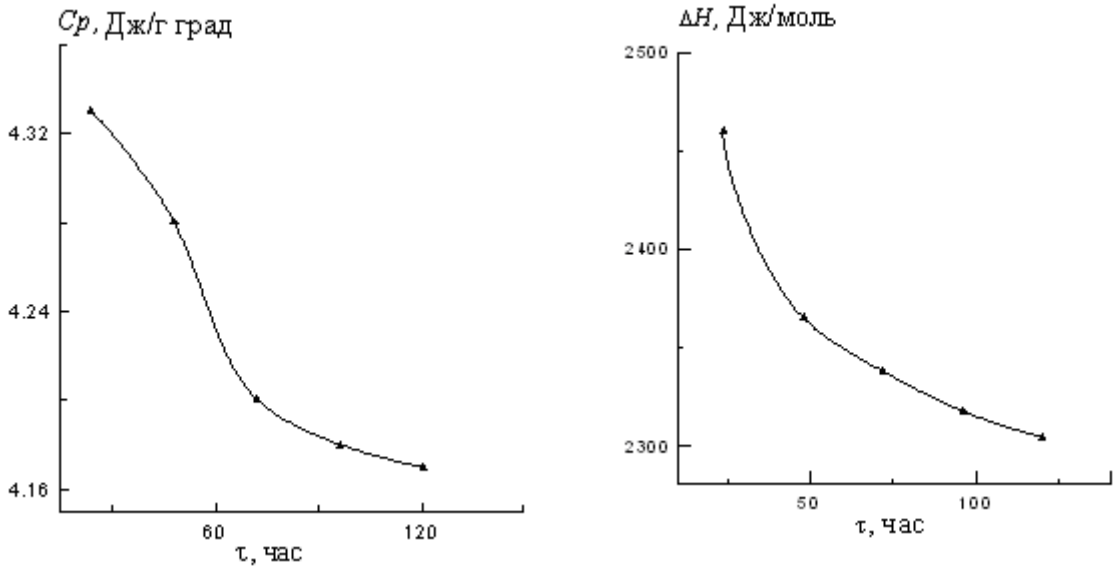



Рис. 10. Изменение теплоты растворения и теплоемкости раствора $K_2SO_4$ (1.5 г /дм$^3$), активированного при напряжении на электродах 50 В, от времени.

Для описания кривых на рис. 10 предложена кинетическая модель для определения зависимости теплоты растворения и теплоемкости от времени:

$$y = a + b\exp(-k\tau) \qquad (19)$$

где $a^*$ - величина термодинамического параметра (*C*p, Δ*H*) в начальный момент времени (сразу после активации);

$b^*$ - «активационный вклад» этих величин;

$k$ - константа скорости убыли активационного вклада;

$\tau$ - время, (24 часа).

[*] Единицы измерения величин *a* и *b* соответствуют единицам измерения теплоты растворения и теплоемкости .

Представленная зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными (коэффициент корреляции $r = 0.999$).

Оптимизационными методами рассчитаны кинетические параметры этого уравнения (таблица 4.4).

Таблица 4.4. Значения кинетических параметров уравнения (19)

| Термодинамические параметры | Кинетические параметры | | |
|---|---|---|---|
| | $a^*$ | $b^*$ | $k(1/24\,\text{ч})$ |
| $C$р , Дж/ г град | 4.10 | 0.30 | 0.40 |
| $\Delta H$ , Дж/моль | 2178 | 363 | 1 |

Таким образом, «активационный вклад» для теплоты растворения составляет 363 Дж/моль, для теплоемкости 0.30 Дж/г·град.

В пятой главе показана возможность модификации кварцевой оболочки ксенон- и криптон-хлорных эксиламп ЭХА раствором кислоты для увеличения срока их службы по аналогии с ранее доказанной модификацией поверхности кремниевых полупроводников. Обоснованы возможности практического использования ЭХА в технологиях очистки воды и очистки поверхности твердых материалов.

**Выводы**

1. В растворе сульфата калия изучено влияние величины подаваемого напряжения в процессе ЭХА на изменение таких физико-химических параметров, как теплоемкость, теплота растворения. температура замерзания. Показано, что значения энтальпии системы и теплоемкость с ростом напряжения от 30 до 80 В постепенно увеличиваются, что может быть связано со структурными и энергетическими изменениями в растворе. Температура замерзания независимо от величины подаваемого напряжения практически не изменяется.
2. Определен «активационный вклад» изученных физико-химических параметров. Для теплоты растворения он составляет 363 Дж/моль, для теплоемкости 0.30 Дж/(г·град).
3. Показана возможность оценки структурных изменений в активированных растворах методом вискозиметрии. Показано, что уравнения линейной экстраполяции, в том числе и уравнение Хаггинса, не применимы для описания изменения вязкости ЭХА раствора сульфата калия в зависимости от разбавления. Было использовано уравнение нелинейной экстраполяции, выведенное для растворов полимеров. Получены расчетные значения величин энергии сольватации ассоциатов.
4. Показано, что адсорбция $HSO_4^-$ из растворов серной кислоты при потенциалах $E_a \geq 2.2$ В на платиновом аноде описывается изотермой Дубинина – Астахова. Показано, что доля специфического взаимодействия ионов $HSO_4^-$ с адсорбатом составляет 53 %, а электростатического – 47 %.
5. Показано, что адсорбция воды из растворов серной кислоты при потенциалах платинового анода $1.5 \leq E_a \leq 2.2$ В. описывается уравнением изотермы Дубинина – Астахова, специфическое взаимодействие молекул воды с адсорбатом составляет 75%, а электростатическое - 25%.

6. Решена краевая задача нестационарной диффузии процесса адсорбции молекул $H_2O$ из растворов $H_2SO_4$ на платиновом аноде при $E_a < 1.8$ В. Адсорбция $H_2O_{адс}$ подчиняется изотерме Дубинина – Астахова. Получено уравнение для плотности тока, которое связывает параметры уравнения Дубинина – Астахова и кинетические параметры электрохимической реакции. Дана количественная оценка степени заполнения поверхности анода, $\theta$, и приведенной константы скорости электрохимической реакции.
7. На основе опытных данных зависимости плотности от активной концентрации молекул $H_2O$ в растворе $H_2SO_4$ на платиновом аноде в области $1.23 \leq E_a \leq 1.6$ В, впервые предложено использовать электрохимический метод для определения состава гидратов в растворе $H_2SO_4$. Выполнены квантово-химические расчеты структуры гидратов, получены численные значения энергетических и геометрических параметров гидратов (длина связи, углы, наличие водородных связей).
8. Обоснованы возможности практического использования ЭХА растворов для модификации поверхности кварцевой оболочки эксилампы, технологии глубокой очистки воды, технологии очистки поверхности твердых материалов.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**


1. Карбаинов Ю.А., Е. Е. Чернова, Е. А. Куташова, Чернов Е.Б. Физико-химические закономерности процесса адсорбции воды на микропористом платиновом аноде из растворов $H_2SO_4$ при 2.2 В > $E_a \geq$ 1.5 В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2004. - Т 47. - № 4. - С. 50-52.
2. Chernova E.E., Karbainov Yu.A., Chernov E.B., Kutashova E.A. Study of the peculiarities of the electrochemical process on the gauze platinum anode in the solution of sulfuric acid. // Abstr. Int. Conf.: "203rd Meeting of the electrochemical society", Paris, France, april 27-may 2, 2003. A1-2609
3. Kutashova E.A., Chernova E.E., Karbainov Yu.A. Study of some physico-chemical properties of electrochemically activated solution of potassium sulphate // Proc. 11th International Symposium on Solubility Phenomena Including Related Equilibrium Processes, Aveiro, Portugal, July 24-29, 2004. P. 70
4. Куташова Е.А., Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А., Чернов Е.Б. Исследование изменения физико-химических свойств водного раствора сульфата калия после электрохимической активации. // Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» Томск, 2–4 сентября 2004 г. С.194
5. Куташова Е.А., Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А., Чернов Е.Б. Исследование изменения структуры водного раствора $K_2SO_4$ в процессе электрохимической активации. // Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» Томск, 2–4 сентября 2004 г. С.195

6. Чернова Е.Е., Куташова Е.А., Чернов Е.Б., Карбаинов Ю.А. Физико-химические закономерности электровыделения кислорода на поликристаллической платине из растворов серной кислоты. // Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» Томск, 2–4 сентября 2004 г. С.245
7. Чернова Е.Е., Куташова Е.А., Чернов Е.Б., Карбаинов Ю.А. Физико–химические закономерности процесса адсорбции воды на сетчатом платиновом электроде и их использование в аналитической химии // Тез. докл. VII регион. конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск 2004 г,11 – 16 октября 2004 г. Тезисы докл. т.1. С. 287.
8. Карбаинов Ю.А., Фофонова Т.М., Башкатова Н.В., Куташова. Е.А. Закономерности электродных процессов, контролируемых последующими химическими реакциями, в тонкопленочных системах в инверсионной вольтамперометрии. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2002. - Т.45. - № 3. – С 69-71.
9. Чернова Е.Е., Куташова Е.А., Е.Б. Чернов Е.Б., Карбаинов Ю.А. Использование электрохимического метода для определения структуры растворов серной кислоты //VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск 2004 г,11 – 16 октября 2004 г. Тезисы докл. т.1. С. 288.
10. Куташова Е.А., Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А., Чернов Е.Б. Влияние электрохимической активации на некоторые физико-химические свойства водных растворов сульфата калия. // Материалы Российской научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» Томск, 21–22 октября 2004 г. С. 99.
11. Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А., Куташова Е.А.// Обработка серной кислоты электрическим током. Влияние формы тока на выход окислителей. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2002. - Т.45. - № 3. – С 108-110.

**Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность научному консультанту – к.х.н., доценту Черновой Елене Евгеньевне за помощь при подготовке и написании диссертационной работы.**