

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВЕЛИЧИНУ АДсорбЦИИ ИОНОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТНО-ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина, Б.П. Шипунов

Алтайский государственный университет. г. Барнаул

E-mail: sbp@mc.dcn-asu.ru

Установлена зависимость емкости двойного электрического слоя на ртутно-пленочном электроде от частоты электромагнитного поля, воздействующего на систему электрод-электролит. На основе емкостных измерений построены изотермы адсорбции ионов тетрабутиламмония на ртутно-пленочном электроде и рассчитаны параметры изотермы Фрумкина. Показано существенное снижение степени заполнения поверхности электрода ионами поверхностно-активного вещества и изменение значений аттракционной постоянной и константы адсорбционного равновесия при воздействии электромагнитного поля.

Метод переменноточковой вольтамперометрии предоставляет значительные возможности для изучения строения двойного электрического слоя (ДЭС) и для исследований, касающихся адсорбции различных веществ на поверхности электродов [1, 2]. Такие возможности существуют, т.к. благодаря большой частоте напряжения, через цепь текут большие токи, связанные с зарядом и разрядом ДЭС:

$$I_c = C_d \frac{dE}{dt}, \quad (1)$$

где i_c – ток заряжения, C_d – дифференциальная емкость ДЭС.

Поскольку величина $\frac{dE}{dt}$ постоянна при линейной развертке потенциала, то ток, регистрируемый в отсутствие фарадеевского процесса, пропорционален дифференциальной емкости двойного слоя. Определив емкость электрода при различных потенциалах, можно рассчитать степень заполнения его поверхности молекулами или ионами адсорбата θ , а также найти зависимость степени заполнения от потенциала индикаторного электрода.

Величину степени заполнения поверхности рассчитывают по уравнению:

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'}, \quad (2)$$

где C_0 – емкость ДЭС в растворе фона, найденное при потенциале максимальной адсорбции; C – емкость в присутствии органического вещества промежуточной концентрации; C' – емкость ДЭС при предельном заполнении поверхности электрода частицами адсорбата [3]. Величина C' с достаточной степенью точности может быть найдена экстраполяцией кривой $1/C$ от $1/c$ при $\varphi = \varphi_{\max}$ к $1/c=0$, где c – концентрация поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Зная величину θ , можно рассчитать постоянные уравнения изотермы адсорбции Фрумкина, учитывающего взаимодействие молекул или ионов ПАВ в ДЭС с компонентами раствора и наиболее часто применяющегося для описания процессов адсорбции на электродах:

$$Vc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\theta), \quad (3)$$

где B – константа адсорбционного равновесия, a – аттракционная постоянная, принимающая значения от 0 до 2 [4].

Проведение подобных исследований позволяет получить наиболее полную информацию о процессах, происходящих на поверхности индикаторного электрода при введении в раствор ПАВ и воздействии на систему электрод-электролит электромагнитного излучения.

Целью данной работы явилось установление влияния высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на степень заполнения поверхности ртутно-пленочного электрода (РПЭ) ионами тетрабутиламмония (TBA^+), а также расчет параметров адсорбционного уравнения Фрумкина, что позволило бы подтвердить выдвинутую нами гипотезу о десорбирующем воздействии ВЧ поля.

Экспериментальная часть

Исследования проведены с помощью полярографа ПУ-1, Индикаторный электрод – РПЭ на серебряной подложке площадью $0,35 \text{ см}^2$, толщина ртутной пленки – 10 мкм. Электрод сравнения – хлорсеребряный. ВЧ поле налагали на ячейку с помощью генератора ГЗ-19А (диапазон частот 30...200 МГц, выходная мощность 1 Вт). Конструкция ячейки для проведения измерений в ВЧ поле не отличалась от описанной в [5].

Для приготовления фоновых растворов использовали реактивы марки «хч» и деминерализованную воду, удаление растворенного кислорода проводили путем барботажа газообразного азота, предварительно прошедшего систему очистки. Растворы ПАВ готовили путем растворения навески соли тетрабутиламмоний йодида (хч) в деминерализованной воде. Концентрация ПАВ в растворе составляла 0,05...0,4 ммоль/л.

Методика проведения исследований в условиях переменноточковой вольтамперометрии заключалась в следующем. После предварительного удаления из раствора растворенного кислорода на электроды подавали постоянное напряжение $E = -0,1 \text{ В}$ и одновременно переменное поляризующее напряжение с амплитудой 10 мВ. Регистрировали ток заряжения при линейной развертке потенциала со скоростью

60 мВ/с. Развертку потенциала проводили до $-1,5$ В. После получения 3–5 воспроизводимых кривых заряжения делали добавку ПАВ и регистрировали изменение положения кривой. Затем включали ВЧ генератор и регистрировали вольтамперные кривые, последовательно изменяя частоту от 30 до 200 МГц с шагом 10 МГц. Из полученных кривых по ур. (1) рассчитывали дифференциальную емкость электрода. Полученные значения умножали на коэффициент, полученный из результатов калибровки самопишущего потенциометра с использованием конденсатора с известной емкостью (4 мкФ).

Величину степени заполнения поверхности θ при различных концентрациях ионов ТБА рассчитывали по ур. (2) и строили изотермы адсорбции при отсутствии ВЧ воздействия и при частоте налагаемого поля 150 МГц, т.к., как показали эксперименты, при этой частоте эффективность действия электромагнитного поля хорошо выражена.

Далее определяли аттракционную постоянную a и константу адсорбционного равновесия Фрумкина B (ур. 3) при $f=0$ и $f=150$ МГц. Для того, чтобы по форме адсорбционной изотермы, рассчитанной с помощью ур. (2), определить аттракционную постоянную, поступали следующим образом. Прежде всего, из графика зависимости θ от a определяли концентрацию органического вещества, соответствующую $\theta=0,5$, а затем полученную опытную изотерму представляли в координатах $\theta-y$ (где $y=C/C_\theta=0,5$).

Использование относительных концентраций связано с тем, что в этом случае в изотерму Фрумкина не входит величина B . Из ур. (3) при $\theta=0,5$ следует:

$$B_{\theta=0,5} = \exp(-a). \quad (4)$$

Разделив ур. (3) на ур. (4), получим:

$$y = \frac{C}{C_{\theta=0,5}} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp[a(1-2\theta)]. \quad (5)$$

Решая ур. (5) относительно a , находим:

$$a = \frac{2,3}{1-2\theta} \lg \left[\frac{y(1-\theta)}{\theta} \right].$$

Подставляя в это соотношение значения θ и y из опытной θ, y -кривой, получали ряд значений аттракционной постоянной, из которых определяли среднее арифметическое [3].

Результаты и их обсуждение

Известно, что адсорбция ПАВ на поверхности ртути приводит к снижению дифференциальной емкости ДЭС в определенной области потенциалов [3, 4], что обусловлено увеличением толщины ДЭС (расстояния между обкладками конденсатора d) вследствие относительно больших размеров адсорбированных поверхностно-активных катионов по сравнению с размерами катионов фона:

$$C_d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d}.$$

Рассчитанные из значений тока заряжения ДЭС значения дифференциальной емкости в отсутствие ионов ТБА и в их присутствии показали, постепенное снижение емкости ДЭС по мере увеличения концентрации ПАВ, что подтверждают теоретические представления и экспериментальные результаты, полученные ранее на р.к.э. [6–8]. Воздействии ВЧ поля на систему электрод-электролит приводило к возрастанию емкости ДЭС, что является прямым доказательством десорбции ионов ПАВ с поверхности электрода. В таблице в относительных координатах (C_f/C_0 , где C_0 – емкость ДЭС в отсутствие ПАВ и при $f=0$, а C_f – емкость ДЭС при $C_{ТБА}=0,4$ ммоль/л и частоте ВЧ поля f) представлены данные по изменению емкости ДЭС при введении в раствор ПАВ и при ВЧ воздействии.

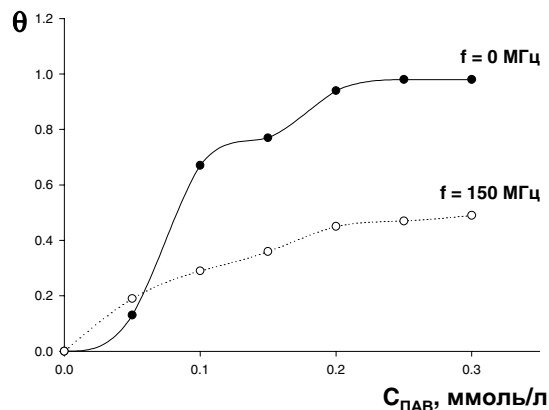
Таблица. Значения относительного изменения дифференциальной емкости ДЭС при облучении исследуемой системы ВЧ электромагнитным полем

Условия	C_f/C_0		
	0,1 М KF	0,1 М KCl	0,1 М KBr
$f=0$ $C_{ПAB}=0,2$ ммоль/л	0,84	0,74	0,52
$f=0$ $C_{ПAB}=0,4$ ммоль/л	0,81	0,65	0,42
$f=50$ МГц $C_{ПAB}=0,4$ ммоль/л	1,34	1,04	0,58
$f=80$ МГц $C_{ПAB}=0,4$ ммоль/л	1,41	1,23	0,86
$f=150$ МГц $C_{ПAB}=0,4$ ммоль/л	1,46	1,54	1,38

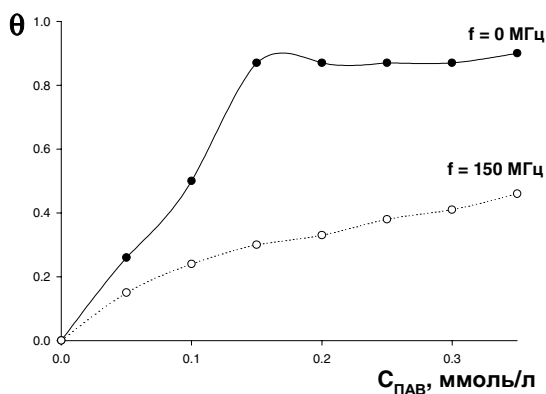
Используя результаты емкостных измерений на РПЭ в присутствии ионов ТБА⁺, мы рассчитали степени заполнения поверхности индикаторного электрода частицами адсорбата. Известно, что степень заполнения зависит от потенциала электрода. Расчеты проведены для области потенциалов, соответствующей горизонтальному участку на кривой заряжения, где дифференциальная емкость ДЭС имеет постоянное значение. На рис. 1, а, представлены экспериментальные изотермы адсорбции ТБА⁺ на поверхности РПЭ (фон 0,1 М KF) без облучения электрохимической ячейки и при облучении ВЧ полем частотой 150 МГц. Показано, что при увеличении концентрации ПАВ степень заполнения увеличивается, достигая постоянного значения при $C_{ПAB}=0,25...0,40$ ммоль/л. При облучении исследуемого раствора ВЧ полем характер зависимости сохраняется, но степень заполнения поверхности электрода ионами ТБА⁺ значительно уменьшается. На рис. 1, б, в, представлены изотермы адсорбции ионов ТБА⁺ на поверхности РПЭ при использовании в качестве фона 0,1 М KCl и 0,1 М KBr. В первом случае воздействие ВЧ поля приводило к уменьшению степени заполнения поверхности практически в 2 раза, а в случае KBr воздействие поля оказалось менее эффективным.

Таким образом, с увеличением поверхностной активности аниона фона разница максимальных

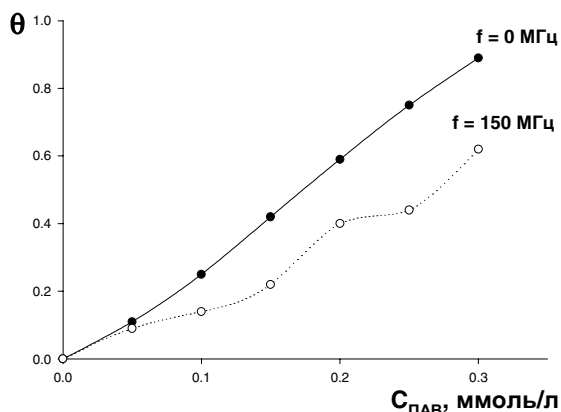
степеней заполнения поверхности электрода без облучения и при $f=150$ МГц уменьшается.



а



б

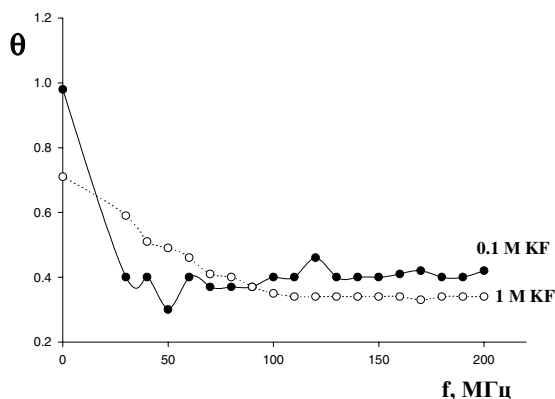


в

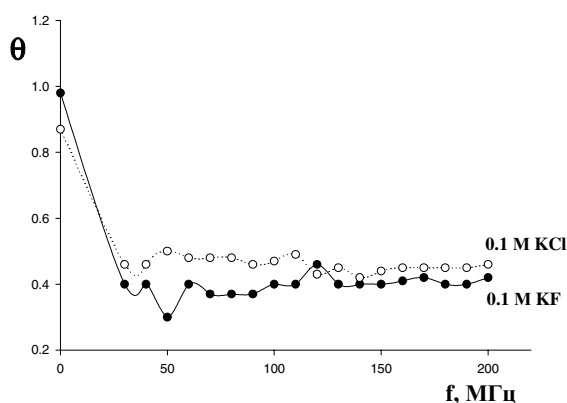
Рис. 1. Изотерма адсорбции ионов ТБА на РПЭ. $E = -0,6$ В... $-1,0$ В, $T = 293$ К. Фон $0,1$ М: а) КF, б) КСl, в) КBr

На рис. 2, а, представлены зависимости степени заполнения поверхности РПЭ частицами адсорбата от частоты налагаемого ВЧ поля, при двух концентрациях фона (KF). Как видно из данного рисунка, величина θ зависит от частоты ВЧ поля в интервале $30 \dots 100$ МГц, при более высоких частотах она принимает минимальное значение и не зависит от частоты. Следует отметить, что в более концентрированных фонах степень заполнения

поверхности электрода ионами адсорбата заметно ниже ($f=0$), что обусловлено действием сил отталкивания между катионами фона и ТБА⁺, препятствующими адсорбции ПАВ.



а



б

Рис. 2. Зависимость степени заполнения поверхности РПЭ ионами ТБА от частоты ВЧ поля: а) $0,1$ и 1 М KF, б) $0,1$ М KF и КСl. $C_{\text{ПАВ}} = 0,3$ ммоль/л, $E = -0,6$ В... $-1,0$ В

Как следует из данных, представленных на рис. 2, б, степень заполнения поверхности электрода ионами ПАВ зависит от природы аниона фона. В присутствии поверхностно инактивных F⁻-ионов она несколько выше, чем в присутствии Cl⁻-ионов, а эффективность ВЧ воздействия несколько ниже при использовании в качестве фона $0,1$ М КСl в интервале частот $30 \dots 110$ МГц. Характер же зависимости $\theta - f$ не зависит от природы фоновое электролита. Таким образом, установлено, что десорбирующее влияние ВЧ поля проявляется практически во всем изученном диапазоне частот, однако в максимальной степени выражено при $f > 100$ МГц.

С использованием экспериментальных данных по степеням заполнения (θ), были рассчитаны величины аттракционных постоянных a и константы адсорбционного равновесия изотермы Фрумкина B без облучения и при облучении ВЧ полем. На фонах $0,1$ М KF и КСl значение аттракционной постоянной при облучении ВЧ полем существенно уменьшается, причем отрицательное значение a свидетельствует об отталкивательном взаимодействии между ионами адсорбата [7]. На фоне $0,1$ М

КВг, наоборот, под действием поля происходит незначительное увеличение аттракционной постоянной, т.е. в данном случае усиливается притяжение между адсорбированными ионами ТБА⁺.

Показано, что значение константы адсорбционного равновесия изотермы Фрумкина зависит от природы фонового электролита. С увеличением поверхностной активности анионов фона значение

В последовательно уменьшается, что хорошо согласуется с литературными данными.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ВЧ воздействие на систему электрод-раствор приводит к перераспределению потоков ионов к поверхности электрода, существенно изменяя адсорбционные характеристики вводимых в раствор ионов поверхностно-активного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
2. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 334 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983. – 400 с.
5. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Шабалина В.Н. Инверсионно-вольтамперометрическое определение микроколичеств свинца и меди в снеговых водах при обработке проб высокочастотным электромагнитным полем // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – Т. 66. – № 7. – С. 10–13.
6. Карпов С.И., Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. Кривые дифференциальной емкости в растворах, содержащих катионы тетраалкиламмония // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 4. – С. 507–512.
7. Дамаскин Б.Б., Расширение области адсорбции ТБА при уменьшении концентрации фона и повышении температуры // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 4. – С. 512–515.
8. Дамаскин Б.Б., Батурина О.А., Емец В.В. Адсорбционное поведение ионов ТБА на отрицательно заряженной поверхности электродов из Hg, Ga, сплавов In-Ga и Tl-Ga // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 5. – С. 563–568.
9. Боровая Н.А., Дамаскин Б.Б. Влияние природы и концентрации электролита фона на адсорбцию бутилового спирта на ртутном электроде // Электрохимия. – 1972. – Т. 8. – № 10. – С. 1529–1532.

УДК 536.24

УСЛОВИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПРИ НАТЕКАНИИ ГЕТЕРОГЕННОГО ПОТОКА

И.К. Жарова, Г.В. Кузнецов*, Е.А. Маслов

Томский государственный университет

*Томский политехнический университет

E-mail: fire@mail.tsu.ru

Представлена сопряженная постановка задачи о термомеханическом разрушении конструкционного материала под воздействием высокоскоростного высокотемпературного газового потока, содержащего частицы конденсированной фазы. Приведены результаты численного анализа условий взаимодействия частиц с поверхностью пластины из конструкционного материала, расположенной нормально к гетерогенному потоку. Установлен диапазон размеров частиц в потоке, при котором они вносят существенный вклад в теплообмен и трение на поверхности.

Введение

Необходимость исследования термомеханического разрушения конструкционных материалов, подвергающихся воздействию высокотемпературных гетерогенных струй, приобрело особую актуальность в связи с развитием новых технологий резки, перфорации, обработки материалов, а также при проектировании и создании энергетических установок и устройств, предназначенных для ликвидации последствий природных и техногенных катастроф, в том числе под водой. Возможность прогнозировать уровни тепловых потоков и значения касательных напряжений на поверхности материала и скорости его разрушения напрямую связана с анализом процессов, протекающих в пристенной области течения гетерогенной струи и в приповерхностном слое материала при их взаимодействии [1].

Известно [1, 2], что при высоких скоростях несущего газового потока наличие частиц даже при малой концентрации может приводить к разрушению материала. Это связано с тем, что достигающие поверхность частицы вносят существенный вклад в трение и теплообмен, взаимодействуя с материалом так же, как и молекулы газа – в режиме трения – скольжения [3]. Однако при определенных параметрах (температуре и скорости) газового потока не всегда наличие в нем частиц влияет на величину касательных напряжений на поверхности материала. Легкие частицы в силу малой инерционности могут не достигать поверхности. Следовательно, разрушение конструкционного материала под воздействием гетерогенного потока зависит от того, каковы размер и плотность материала частиц [1, 3].