

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*
**Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, г. Иваново, 7153000, Россия*

Введение

Хорошо известно, что действие тлеющего разряда на раствор электролита, используемый в качестве катода, приводит к изменению кислотности и электропроводности растворов [1]. Эффект, наблюдаемый при горении тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе, чаще всего связывается с окислением азота в зоне плазмы над раствором и последующим растворением образующихся оксидов [2], хотя имеются сведения о том, что этот процесс не является единственной причиной изменений рН [3]. Изменения рН и электропроводности растворов, наблюдаемые в широком диапазоне их значений, качественно согласуются друг с другом, то есть при значении рН ~ 7 наблюдается минимум электропроводности [4]. Это подтверждает достаточно очевидное предположение о том, что изменение электропроводности вызвано прежде всего взаимосвязанными изменениями концентраций ионов гидроксония и гидроксила. В то же время количественные сопоставления экспериментальных изменений электропроводности раствора с ожидаемыми при условии выполнения указанного механизма нам не известны. Очевидно, что согласие измеренных и рассчитанных величин возможно только в том случае, если газоразрядное воздействие на раствор не меняет подвижности ионов в растворе, которые могут быть связаны с его структурными характеристиками. Проверка этого предположения и явилась целью настоящей работы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Растворы NaOH, H₂SO₄ и Na₂SO₄ с концентрацией от 10⁻³ до 0,01 моль/л обрабатывались тлеющим разрядом в ячейках открытого типа, в которых раствор электролита служил катодом. Схема ячейки представлена на рис. 1. Погружаемый в раствор катод и расположенный над раствором анод были выполнены из графита. Ток разряда составлял 40 мА. Измерения кислотности и электропроводности растворов производились периодически с помощью рН-метра И-500 и кондуктометра IonLab непосредственно в ячейке после стабилизации температуры раствора.

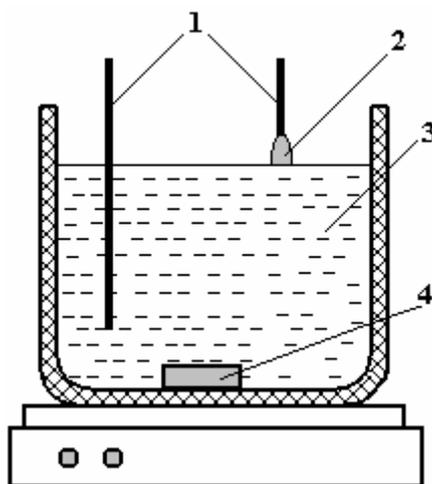


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки открытого типа. 1 – электроды; 2 – зона разряда; 3 – раствор электролита; 4 – магнитная мешалка

Электропроводность растворов также рассчитывали, используя измеренные значения кислотности и исходных величин концентрации соли, которые предполагались не меняющимися в ходе газоразрядной обработки. Значения ионных электропроводностей и их зависимости от концентрации ионов были взяты из работы [5]. Для того чтобы более корректно проанализировать влияние на электропроводность плазменной обработки, табличные значения ионных электропроводностей были скорректированы так, чтобы начальные величины электропроводности, измеренные в исходном не обработанном разрядом растворе, совпадали с расчетными. Найденные таким образом измеренные и рассчитанные значения электропроводности соли, кислоты и щелочи приведены на рис. 2.

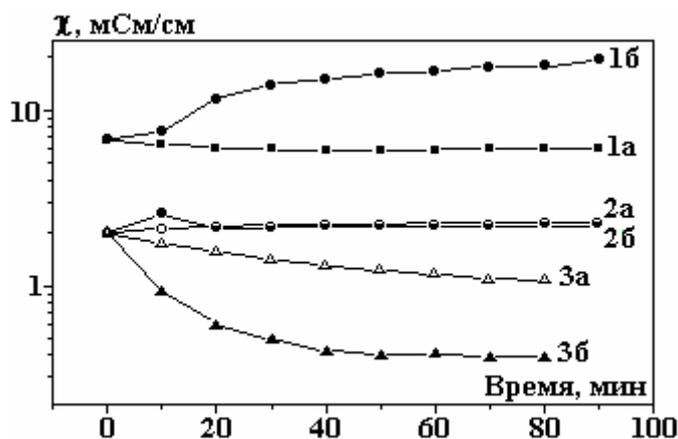


Рис. 2. Влияние времени воздействия разряда на изменение электропроводности водных растворов H_2SO_4 (1), Na_2SO_4 (2), $NaOH$ (3): а – экспериментальные данные, б – расчетные

Явные изменения измеренной электропроводности раствора в ходе газоразрядной обработки наблюдались только для щелочи (уменьшение). В то же время нужно учитывать, что подкисление раствора в результате плазменной обработки приводит к некоторому возрастанию электропроводности кислоты и уменьшению электропроводности щелочи. Введение поправок на изменение кислотности приводит к систематическому расхождению расчетных и измеренных значений электропроводности растворов как кислоты (рис. 2, кривые 1,а и 1,б), так и щелочи (рис. 2, кривые 3,а и 3,б). Наряду с этим для растворов соли таких расхождений не наблюдалось. Эти данные можно трактовать как уменьшение подвижностей ионов гидроксония и уменьшение подвижности ионов гидроксила в результате газоразрядного воздействия на раствор. В то же время подвижность катиона и аниона соли не изменилась. Причина такого различия может заключаться в разном механизме транспорта указанных ионов. Перемещение ионов гидроксония и гидроксила носит эстафетный характер [6]. Поэтому их подвижность может быть более чувствительна к изменениям структурных характеристик раствора.

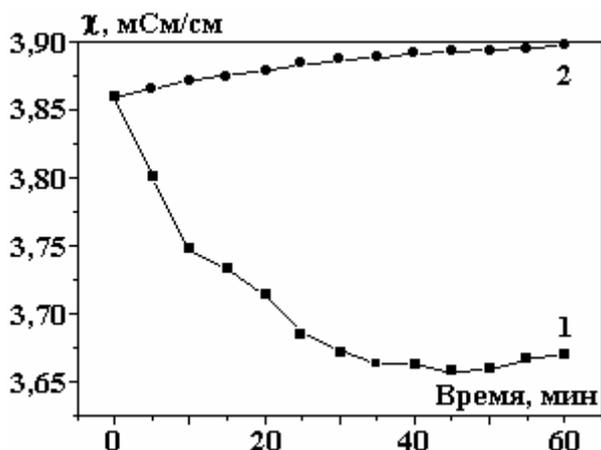


Рис. 3. Зависимость электропроводности раствора $NH_4Cl+HCl$ от времени воздействия разряда: 1 – эксперимент; 2 – расчет

В случае подкисленной соли $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ поведение электропроводности представлено на рис. 3. Вид кривой расчетной электропроводности напоминает вид кривой электропроводности для случая кислоты (рис. 2, кривая 1,а), но в то же время прямое измерение дает резкое уменьшение электропроводности, даже более резкое, чем для щелочи (рис. 2, кривая 3,б). Предполагается, что при расчете значений электропроводности для случая $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ не принимали во внимание влияние иона NH_4^+ , концентрация которого меняется в процессе воздействия разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов // ДАН. 1997. Т.357. № 6. С. 782–786.
2. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Влияние газофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, на свойства растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 148–152.
3. Brisset J.L., Lelive J., Doubla A., Amouroux J. Interactions with aqueous solutions of the air corona products // Revue Phys. Appl. 1990. 25. N 6. P. 535–543.
4. Трошенкова С.В., Хлюстова А.В., Максимов А.И. Влияние тлеющего разряда на кислотность растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 31–35.
5. Справочник химика. Т. 3. Химическая кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.; Л.: Химия, 1964.
6. Denaro A.R., Hough K.O. // Electrochim. Acta. 1972. 17. N 3. P. 549–559.

Поступила 18.05.07

Summary

The influence of atmospheric pressure glow discharge on the electroconductivity of H_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaOH solution as electrolyte cathode was investigated electroconductivity was calculated taking into account changes of pH solution. These values were compared with experimental one. The qualitative differences of experimental and calculated dependences were explained by the modification of structure features of solution under glow discharge action.
