

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Mo (VI) ON SOLID ELECTRODES IN ACETIC ACID SOLUTIONS

S. I. SAHRADIAN, P. K. AGHASSIAN and Ye. R. NIKOLAYEVA

The electrochemical behaviour of molybdenum (VI) on solid electrodes (Pt, Ni, C) in acetic acid media, in the range of pH values of 2—10 has been studied. Under these conditions a single reduction wave was observed on the cathode polarization curves of molybdenum (VI). During the cathode polarization of Ni and Pt electrodes, the latter are coated with a layer of molybdenum oxide. It has been found that no linear relation exists between the limit cathode current value and the concentration of Mo (VI). The oxidation processes of deposits formed on the electrodes during the cathode process depending upon the current magnitude, potential, accumulation time, pH values of the environment, and concentration of Mo (VI) have been investigated. No relation exists between $C_{Mo(VI)}$ and electrical and other parameters under investigation, although in all cases a single anode wave is observed on the anodic curves. The voltamperometric method for Mo (VI) determination in concentrations between $1 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-3}$ mole/l is of great use for analytical purposes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Ф. Сперанская, В. Е. Мерцалова, И. И. Кулев, Усп. хим., 35, 2129 (1966).
2. Х. З. Брайна, Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз, Изд. «Химия», М., 1972.

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 285—291 (1985 г.)

УДК 666.11.01

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛЮЮЩИХСЯ СИСТЕМ ПРИ СКОРОСТНЫХ СПОСОБАХ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ

В. П. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 IV 1984

Изучена закономерность изменения свойств жидкости при ее скоростном охлаждении. Рассчитаны параметры жидкости с учетом отставания структуры от равновесной.

Рис. 5, библиографические ссылки 3.

Экспериментальные исследования зависимости свойств стеклющихся систем от их температуры при скоростных способах охлаждения расплавов показали, что в некотором температурном интервале наблюдаются их резкие изменения. Температура, при которой происходит изменение вида температурной зависимости параметров вещества, была названа температурой стеклования образца. Она оказалась функцией скорости охлаждения расплава [1—3].

При скоростных способах охлаждения расплава в веществе создается структура, соответствующая его более высоким температурам. Такое отставание структуры от равновесной объясняется тем, что вещество не успевает отрелаксировать за время изменения температуры образца. Поэтому свойства вещества будут соответствовать более высоким температурам, называемым структурными температурами.

Настоящая работа посвящена определению параметров вещества, подвергающегося скоростному охлаждению.

В качестве основного параметра выберем такой, который линейно зависит от температуры. Таким параметром является относительное удлинение образца

$$X = \frac{\Delta l}{l}$$

где Δl и l — абсолютное удлинение и длина образца.

Изменение X в зависимости от температуры задается соотношением

$$X = X_0 + \alpha T, \quad (1)$$

где X_0 и α — величины, определяемые из опытных данных.

На рис. 1 приводится кривая изменения X от T , определяемая для жидкости, охлажденной со скоростью q , а затем нагретой с той же скоростью. Направление процесса указано стрелками. Прямая X_0CM соответствует равновесному состоянию жидкости. Отклонение наблюдаемой зависимости X от T от этой прямой связывается с отставанием структуры от равновесной. Каждой точке экспериментальной кривой (к примеру, точке A) соответствует своя структурная температура $T_{стр. A}$. Схема ее определения показана на рис. 1. Экспериментальные данные будут описываться с помощью другого равенства

$$X_q = X_0 + \alpha T_{стр}, \quad (2)$$

откуда

$$T_{стр} = \frac{1}{\alpha} (X_q - X_0) \quad (3)$$

Подставляя в последнее соотношение экспериментальные данные по относительному удлинению, можно найти изменение $T_{стр}$ от T , т. е. каждому значению T соответствует определенное X_q .

На рис. 2 приводится кривая 1 зависимости $T_{стр}$ от T для режима охлаждения расплава. Прямая 2 этого рисунка соответствует условию $T_{стр} = T$.

Из рисунка видно, что $T_{стр} \geq T$. Изменение $T_{стр}$ от T представляется плавной кривой, переходящей от одной линейной части к другой. Температурный коэффициент этой кривой в некотором интервале температур от T_2 до T_1 должен постепенно уменьшаться от 1 до некоторого постоянного значения «а» (рис. 3). Эта кривая может быть описана соотношением:

$$\frac{dT_{стр}}{dT} = a + (1 - a) / \{1 + \exp [a_0 (T_{c. q} - T)]\} \quad (4)$$

Параметр a_0 может быть определен из условия, вытекающего из рис. 3:

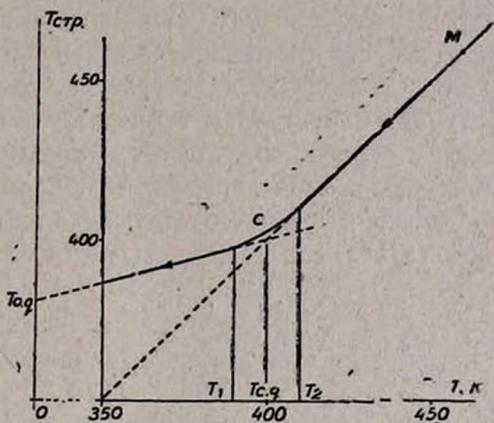
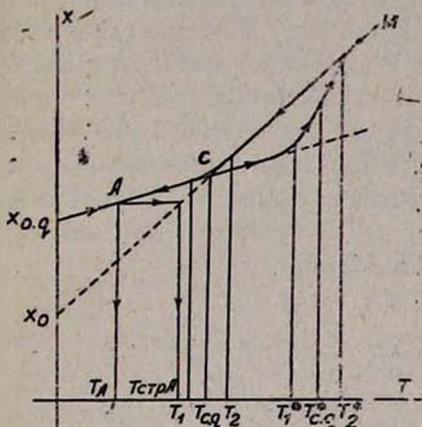
$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dT_{стр}}{dT} \right)_{T=T_{c,q}} = (1-a)/(T_2 - T_1) \quad (5)$$

Подставляя в последнее равенство соотношение (4), найдем:

$$a_0 = 4/(T_2 - T_1) \quad (6)$$

Интегрируя равенство (4), получим:

$$T_{стр} = T_{0,q} + aT + \frac{1-a}{a_0} \ln \{ 1 + \exp [q_0(T - T_{c,q})] \} \quad (7)$$



сительного удлинения от температуры образца при заданной скорости изменения его температуры.

температуры от температуры образца при его охлаждении.

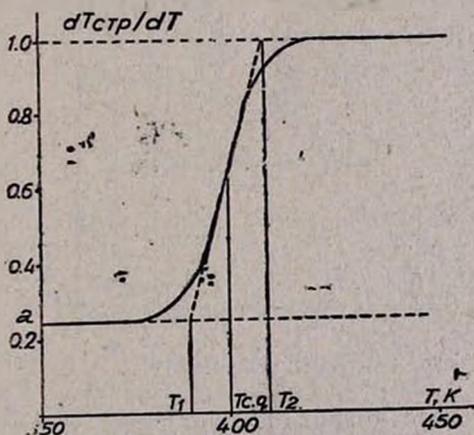


Рис. 3. Кривая температурного изменения $dT_{стр}/dT$.

Постоянная интегрирования $T_{0,q}$ получена из следующего условия: при $T \rightarrow 0$ величина $T_{стр} = T_{0,q}$. Температура $T_{c,q}$ является температурой стеклования образца и зависит от q . Кривые рис. 2 и 3 построены при помощи приведенных соотношений и при следующем

выборе величин обычно реализуемым в эксперименте: $T_{c,q} = 300$ К, $a = 0,25 \text{ град}^{-1}$, $T_2 - T_1 = 20^\circ$, $e_0 = 0,2 \text{ град}^{-1}$ и $T_{c,q} = 400$ К.

Нагревание предварительно охлажденного до низких температур образца сопровождается более сложными процессами, чем его охлаждение. Действительно, охлаждение может происходить с высоких температур, когда система находится в равновесном состоянии. Нагревание же происходит с состояния, когда в системе уже создалась неравновесная структура. Степень отклонения структуры системы от равновесной зависит от скорости ее предварительного охлаждения. Следовательно, свойства вещества при его нагревании будут определяться предьсторией образца.

При нагревании в системе начнется процесс изменения структуры в обратном направлении. Отставание структуры от равновесной будет постепенно уменьшаться, а при температуре $T_{c,q}$ система достигнет равновесного состояния. С дальнейшим нагреванием образца в системе будет создаваться структура, соответствующая его низким температурам. Структурная температура при этом окажется меньше температуры образца. Вместе с тем нагревание приведет к уменьшению времени релаксации системы. В области высоких температур оно станет настолько малым, что структура всегда будет успевать отрелаксировать за времена изменения температуры образца.

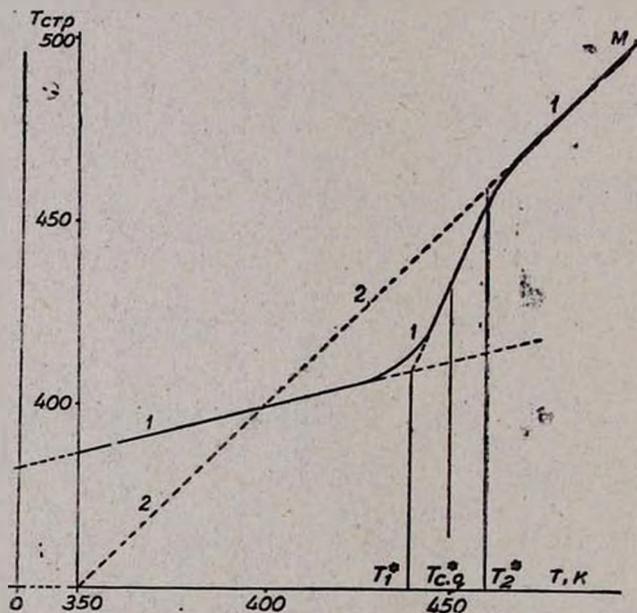


Рис. 4. Кривая зависимости $T_{стр}^*$ от T .

Описанный процесс можно наблюдать по кривой рис. 4. Кривая 1 этого рисунка может быть описана с помощью соотношения:

$$T_{стр}^* = T_{c,q} + x(T)(T - T_{c,q}), \quad (8)$$

где $x(T)$ — некоторая функция, изменяющаяся от a^* до 1 при изменении температуры от T_1^* до T_2^* . Условимся звездочками обозначать величины, относящиеся к процессам нагревания образца.

Изменение $\alpha(T)$ можно выразить соотношением:

$$\alpha(T) = a^* + (1 - a^*) / \{1 + \exp [a_0^* (T_{c,q} - T)]\} \quad (9)$$

где

$$a_0^* = 4/(T_2^* - T_1^*) \quad (10)$$

Кривая 1 рис. 4 построена в предположении, что $T_{c,q}^* = 450$ К. Остальные параметры выбраны такими же, как и при описании температурного изменения величин, относящихся к процессу охлаждения образца.

Полученные для $T_{стр.}$ и $T_{стр.}^*$ соотношения позволяют рассчитать все параметры, характеризующие свойства системы для процессов скоростных изменений температуры образца.

Для этого необходимо знать закономерности изменения свойств от температуры образца для его равновесных состояний. Функциональная зависимость параметра от температуры получается при подстановке вместо T величины $T_{стр.}$ и $T_{стр.}^*$.

К примеру, известно, что коэффициент вязкости жидкости изменяется с температурой образца согласно соотношению:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{u}{kT} \quad (11)$$

где η_0 и u — постоянные, определяемые из опытных данных. Величины η_q и η_q^* определяются, если вместо T подставить $T_{стр.}$ и $T_{стр.}^*$, соответственно.

Такой способ определения температурных изменений параметров вещества применим для функций, находящихся в явной зависимости от температуры образца. В случае дифференциальных параметров их определение для указанных случаев окажется возможным лишь при известных первоначальных функциях.

Рассмотрим в качестве примера определение теплоемкости вещества. Известно, что для жидкостей C_p линейно растет с T , т. е. задается равенством:

$$C_p = C_{p,0} + \nu T \quad (12)$$

где $C_{p,0}$ и ν — постоянные. Последнее равенство позволяет определить энтальпию системы:

$$H = \int C_p dT = C_{p,0} T + \frac{1}{2} \nu T^2 \quad (13)$$

Постоянная интегрирования равна нулю, т. к. при $T = 0$ величина $H = 0$. Для процессов охлаждения и нагревания системы эта величина определяется при подстановке вместо T величин $T_{стр.}$ и $T_{стр.}^*$.

Полученные для H выражения позволяют определить C_p :

$$C_{p,q} = \frac{dH_q}{dT} = \frac{dH_q}{dT_{стр.}} \cdot \frac{dT_{стр.}}{dT} = (C_{p,0} + \nu T_{стр.}) \frac{dT_{стр.}}{dT} \quad (14)$$

и

$$C_{p,q}^* = \frac{dH_q^*}{dT} = \frac{dH_q^*}{dT_{стр}^*} \cdot \frac{dT_{стр}^*}{dT} = (C_{p,0} + \nu T_{стр}^*) \frac{dT_{стр}^*}{dT} \quad (15)$$

Производная $T_{стр}$ по T задается равенством (4), а из равенств (8) и (9) можно получить:

$$\frac{dT_{стр}^*}{dT} = x + a^* (T - T_{c,q}) (x - a_0^*) \frac{1 - x}{1 - a_0^*} \quad (16)$$

На рис. 5 приведены кривые температурного изменения величин $C_{p,q}$ (кр. 1) и $C_{p,q}^*$ (кр. 2) при выборе $C_{p,0} = 5$ кал/град·моль и $\nu = 0,005$ кал/град·моль. Как видно из приведенных кривых, $C_{p,q}$ плавно изменяется от одной линейной части к другой, а из кривых зависимости $C_{p,q}^*$ от T наблюдается максимум. Такие результаты наблюдаются на опыте [3].

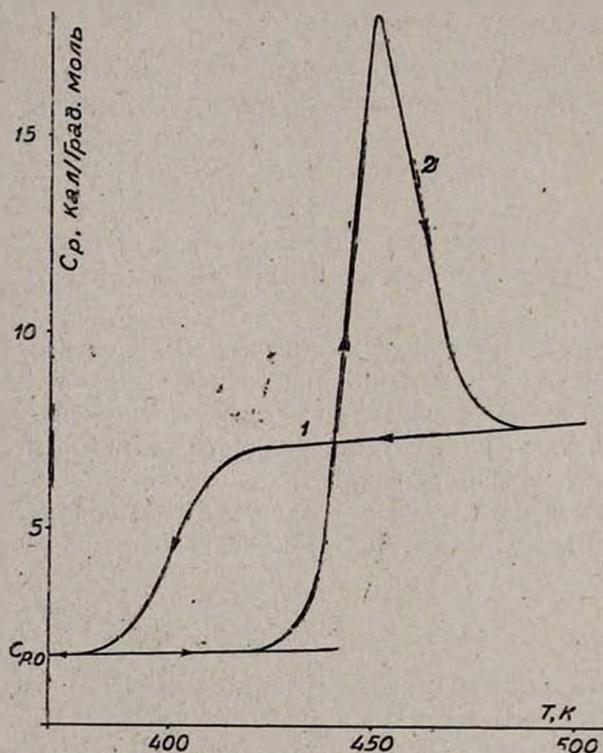


Рис. 5. Кривые изменения теплоемкостей $C_{p,q}$ (кр. 1) и $C_{p,q}^*$ (кр. 2) от температуры образца.

Таким образом, установление вида зависимости структурной температуры от температуры образца позволяет определить закономерности температурного изменения параметров системы для обоих температурных режимов при известной форме температурной зависимости равновесного состояния этих параметров.

В заключение автор выражает глубокую признательность О. В. Мазурину за интерес к работе и полезную дискуссию.

ԱՊԱԿԵՑՎՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՀԱՆՈՒՑՔՆԵՐԻ ԱՐԱԳԸՆԹԱՑ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հեղուկների հատկությունների ջերմաստիճանային փոփոխության օրինաչափությունն արագընթաց ջերմաստիճանային ուժիմների դեպքում: Հատկությունների փոփոխության մի մոնոտոնությունից մյուսին անցման ջերմաստիճանն ընդունված է որպես ապակեցման ջերմաստիճան: Հեղուկների հատկությունների փոփոխությունը նշված պայմանների դեպքում կապվում է հավասարակշռության վիճակից կառուցվածքի ետ մնալու հետ:

CHANGES IN PROPERTIES OF VITRIFIABLE SYSTEMS
INCASE OF HIGH-SPEED METHODS OF MELS COOLING

V. P. PETROSSIAN

The regularities of temperature changes in properties of liquids under rapidly proceeding temperature regimes have been investigated. The temperature transfer of properties from one monotonous state to the other has been taken as the vitrification temperature. The change in properties of liquids under mentioned conditions is related to the retardation of the sample structure from the equilibrium state.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. В. Мазурин, Стеклование и стабилизация неорганических стекол, Изд. «Наука», Л., 1978.
2. Г. М. Бартев, Ю. В. Зеленов, Курс физики полимеров, Изд. «Химия», Л., 1976.
3. Л. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 291—295 (1985 г.)

УДК 666.11.01

СТРУКТУРНОЕ СТЕКЛОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА

В. П. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 IV 1984

Изучена закономерность изменения температуры стеклования образца от скорости его охлаждения в условиях структурного стеклования вещества. Показано, что в веществе может создаваться неравновесное, но стабильное состояние.

Рис. 4, библи. ссылок 6.