

между  $\eta$ ,  $\Delta E$  и всеми остальными характеристиками ( $\alpha$ ,  $[H^+]$ -содержащих частиц, посчитанных из  $pK_{ai}$ ],  $j_c$ ,  $pK_{ai}$ ).

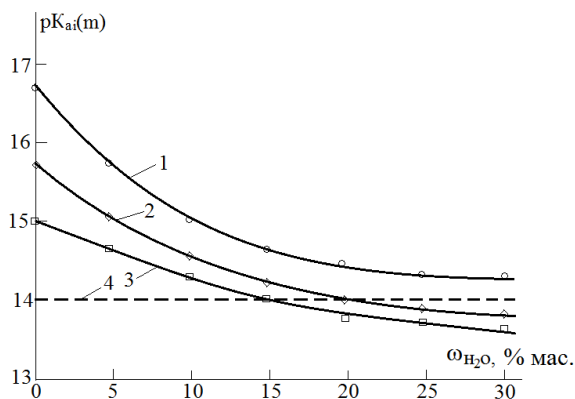


Рис. 2. Зависимости:  $pK_{ai}(m) - \omega_{H_2O}$  при  $T=298,0$  К. Обозначения: 1 –  $CH_3OH$ , 2 –  $(CH_2OH)_2$ , 3 –  $(CH_2OH)_2HCOH$ , 4 –  $H_2O$ .

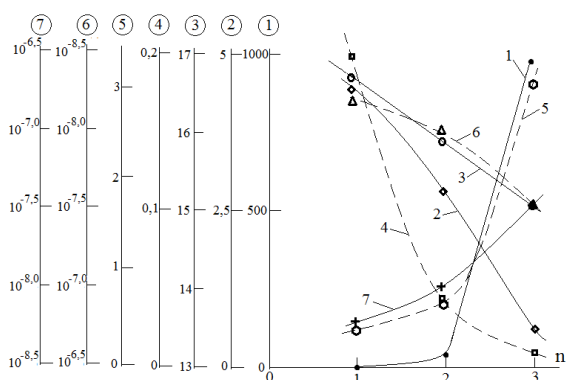


Рис. 3. Характер изменения физико-химических и электрохимических параметров алифатических спиртов различной атомности при  $T=298,3$  К. Обозначения: 1 –  $\eta \cdot 10^3$  (динамическая вязкость), Па·с; 2 –  $\alpha \cdot 10^{-7}$  (удельная электропроводность),  $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ ; 3 –  $pK_{ai}$  (константа автоионизации); 4 –  $j_c \cdot 10^4$  (предельный ток), А/см<sup>2</sup>; 5 –  $\Delta E_k$  (поляризация розряда), В ( $i_k=0,015 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>); 6 –  $[H^+] \cdot 10^x$  (содержание автопротонированных молекул спирта), г/моль; 7 –  $[H^+] \cdot 10^x$  (обратная зависимость по n. 6), г/моль.

Необходимо заметить, что зависимости 3 и 6 ( $pK_{ai} - n$  и  $[H^+] - n$ ) отражают фактически увеличение концентрации частиц, определяющих природу  $j_c$ , и должны быть симбатны характеру изменения величин  $\eta$  и  $\Delta E$ . Для убедительности шкала 6 перестроена в 7 и зависимость 7 получила реальное вы-

ражение. В этих условиях закономерно возникает вопрос: почему с увеличением концентрации протонированных частиц с ростом  $n$  спиртов электрохимический параметр –  $j_c$  снижается? Высказано предположение, что это связано с изменением (уменьшением) коэффициента диффузии электроактивных частиц, величина которого зависит от ряда физико-химических параметров (плотности, динамической вязкости ( $\eta$ ), диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), удельной электропроводности ( $\alpha$ ) и др.). Все перечисленные параметры ( $\rho$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ), за исключением  $\alpha$ , с ростом  $n$  спиртов имеют жесткую тенденцию к увеличению, а  $\alpha$  в интервале  $n=1 \div 3$  снижается с  $4,4 \cdot 10^{-7}$  до  $0,64 \cdot 10^{-7}$  ( $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

Известно [5], что  $j_c = zFDC_0/\delta$ , где  $z$  – заряд протонированной частицы,  $F$  – число Фарадея,  $D$  – коэффициент диффузии,  $C_0$  – концентрация протонированных частиц в объеме католита,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя. Отсюда:  $D = j_c \cdot \delta / zFC_0$ . Предварительные расчеты  $D$  для чистых спиртов показали, что с увеличением атомности ( $n$ ) спиртов величина  $D$  существенно снижается, что практически объясняет снижение  $j_c$  с ростом  $n$ .

#### Заключение

В результате сопоставления зависимостей:  $j_c - \omega_{H_2O}$  и  $pK_{ai} - \omega_{H_2O}$  для алифатических спиртов в интервале их атомности  $1 \div 3$  установлено, что эти зависимости имеют противоположный характер. Антитатный характер их объяснен увеличением динамической вязкости спиртов и существенным торможением диффузионного процесса доставки разряжающихся частиц в зону электрохимической реакции.

#### Список литературы:

1. Ларин В.И. Кинетика катодных процессов на ниобии в растворах спиртов с добавками воды / В.И. Ларин, О.В. Сидоренко, Н.С. Опалева // Вісник Харк. нац. ун-ту ім. В.Н. Каразіна, № 648, Хімія. Вип. 12(35), 2005. – С. 170 – 174.
2. Александров В.В. Кислотность неводных растворов / В.В. Александров – Харьков: Вища школа. Из-во при Харьк. ун-те. 1981. – 152 с.
3. Александров В.В. Ионные произведения смешанных растворов / В.В. Александров, А.А. Киреев, Б.Н. Безпалый // М.: Журн. физ. химии. – т. 56. – №7. – 1988. – С. 1644 – 1647.
4. Фиалков Ю.Я. Электровыделение металлов из неводных растворов / Ю.Я. Фиалков, В.Ф. Гриценко // Киев: Наук. Думка, 1985. – 240 с.
5. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – М.: Химия, Колос С, 2008. – 672 с.

#### ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF ALIPHATIC ALCOHOLS WITH WATER ADDITIVES

V.D. Kalugin, A.A. Kireev, N.S. Opaleva, O.V. Sidorenko, M.V. Kustov

Antibatic character of dependences  $j_c - \omega_{H_2O}$  and  $pK_{ai} - \omega_{H_2O}$  for aliphatic alcohols of atomnet ( $n$ ) from 1 3 is attributed to increase in the dynamic viscosity of alcohols ( $\omega_{H_2O}=0$ ) and significant inhibition of diffusion of the delivery process of discharging particles into the zone of electrochemical reactions.

Keywords: aliphatic alcohols, atomnet  $n=1 \div 3$ , the current limit, additives  $H_2O$  autoionization, protonation.