

V. STRESZCZENIE.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu stałego pola magnetycznego (s.p.m.) na kinetykę i mechanizmy elektrochemicznych reakcji redoks wybranych związków nieorganicznych i organicznych, określenie warunków i czynników decydujących o wpływie s.p.m. na elektrochemiczne reakcje redoks oraz zaproponowanie mechanizmu działania s.p.m. na procesy elektrochemiczne.

Do badań zastosowałem metodę chronowoltamperometrii cyklicznej, zalecaną przez wielu autorów do badań kinetyki elektrodowej i procesów elektrodowych związków organicznych i nieorganicznych.

Obiektami moich badań był układ redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ o stężeniach $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ w roztworze odpowiednio $0,5 \text{ mol/dm}^3$ i $0,25 \text{ mol/dm}^3$ kwasie chlorowym (VII), dwa rodniki nitroksylowe o nazwach: 4-hydroksy-2,2,4,6,6-pentametylo-piperidyno-1-oksyl i 4-(p-nitrofenylohydrazono)-2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksyl w roztworze $0,5 \text{ mol/dm}^3$ chloranie (VII) sodu oraz mieszaninach rozpuszczalników wody i acetonitrylu o ułamku molowym z przedziału $(0 \div 1) \text{ mol/mol}$, a także anilina o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ w roztworze kwasu chlorowego (VII) o stężeniu 1 mol/dm^3 .

Procesy elektrochemicznego utleniania i redukcji prowadziłem na elektrodach płytkowych: złotej i platynowej, nieizolowanej i izolowanej z jednej strony teflonem, o powierzchniach skierowanych zarówno prostopadle jak i równoległe do linii sił s.p.m. Elektroda odniesienia była elektroda srebrowa lub kalomelowa. Podczas tych procesów oddziaływałem zewnętrznym s.p.m. o różnej indukcji magnetycznej o wartości z przedziału $0 \div 1500 \text{ mT}$ ($0 \div 15000 \text{ Oe}$).

Układ pomiarowy zbudowany był z elementów pozwalających na zastosowanie chronowoltamperometrii cyklicznej z dodatkowym elementem wytwarzającym s.p.m. czyli elektromagnesem. W naczynku pomiarowym zawarty był trójelektrodowy układ elektrochemiczny: elektroda pomiarowa (złota lub platynowa), elektroda odniesienia (srebrowa lub kalomelowa) i elektroda pomocnicza (platynowa, siatkowa).

Na podstawie badań stwierdziłem, że reakcje elektrochemiczne przebiegające w moich warunkach pomiarowych mieszczą się w przedziale dla reakcji quasiodwracalnych. Nie ma bezpośredniego wpływu s.p.m. na reakcje elektrochemiczne jako alternatywy dla wpływu prądu elektrycznego. Mechanizm wpływu zewnętrznego s.p.m. na reakcje elektrochemiczne redoks, przy kierunku indukcji magnetycznej skierowanej równoległe do powierzchni elektrody oparty jest na powstawaniu efektu magnetohydrodynamicznego (MHD) czyli zmianie szybkości transportu reagujących substancji do elektrody, magnetohydrodynamicznym ruchu elektrolitu, zmianie kinetyki procesów elektrodowych. Mechanizm wpływu zewnętrznego s.p.m. przy kierunku indukcji magnetycznej prostopadłym do powierzchni elektrody na procesy elektrochemiczne można rozpatrywać na podstawie oddziaływania pola magnetycznego z trwałymi lub indukowanymi momentami magnetycznymi cząstek. Na wielkość oddziaływania s.p.m. na procesy elektrochemiczne ma wpływ kierunek i zwrot indukcji magnetycznej do powierzchni elektrody, kierunek i zwrot natężenia pola elektrycznego względem kierunku i zwrotu indukcji magnetycznej. Istnieje również wpływ własności magnetycznych (paramagnetyczne, diamagnetyczne) i własności elektrycznych (ładunek ujemny, dodatni) cząstek biorących udział w reakcji elektrochemicznej na wielkość oddziaływania s.p.m. Zmiany stałych szybkości reakcji elektrochemicznych na skutek działania zewnętrznego s.p.m. wynosiły maksymalnie dla układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ do ok. 5 %, dla rodników nitroksylowych do ok. 50 % i dla polimeryzacji aniliny do ok. 30 %. Są również możliwości zwiększenia efektów oddziaływania s.p.m. na reakcje elektrochemiczne.