

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

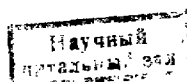
СКОРОБОГАТОВ ВЛАДИМИР АНДРЕЕВИЧ

УДК 541.135

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРООСАДКОВ МЕТАЛЛОВ И  
ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В  
МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

Автореферат диссертации  
на соискание ученой  
степени кандидата  
химических наук



Челябинск - 1994

Работа выполнена на кафедре химии Тюменского индустриального института, г. Тюмень. (с мая 1994 г. - Тюменский государственный нефтегазовый университет).

Научные руководители: - доктор химических наук,  
профессор В.В. Пнев;  
- кандидат химических наук,  
доцент Ю.Н. Жихарев

Официальные оппоненты - доктор химических наук,  
профессор Захаров М.С.  
- кандидат химических наук  
доцент Попов Г.Н.

Ведущая организация -химический факультет Московского  
Государственного Университета

Защита состоится "26" сентября 1994 г., в 14 часов на заседании специализированного совета Д-053.13.03 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Челябинском государственном техническом университете по адресу: 454080, г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "22" сентября 1994 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат физико-математических наук



В.И.Бескачко.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

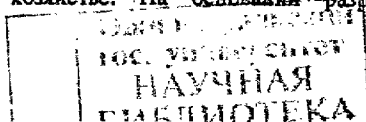
**АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ.** Важной задачей является разработка методов изучения начальных стадий образования новой фазы, выявления более широкого спектра характеристик и определения этих физико-химических характеристик непосредственно в растворе в специфических электрохимических условиях. Довольно чувствительным и информативным является метод инверсионной вольтамперометрии. Представляет интерес разработка теории этого метода для определения характеристик микроосадков металлов и малорастворимых ионных соединений (солей) на твердых электродах по параметрам процесса электрорастворения.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ.** Основной задачей диссертационной работы является теоретическая разработка модели электрорастворения микроосадков металлов и ионных соединений с учетом количественных энергетических и размерных факторов, а также определение этих физико-химических характеристик осадков на твердых электродах по экспериментальным данным исследований методами инверсионной вольтамперометрии.

**НАУЧНАЯ НОВИЗНА.** Разработана теоретическая модель электрорастворения микроосадков металлов с учетом их энергетических и размерных характеристик. Получены уравнения, позволившие из экспериментальных данных определять краевую энергию, число и размер димерных зародышей металлов, поверхностную энергию, число и размер объемных зародышей металлов. Выдвинутые в данной работе предположения о необходимости учета краевой, поверхностной энергии и ее зависимости от размеров в теории образования и растворения зародышей позднее подтверждены в работах зарубежных авторов. В них указано, что расчеты по предлагаемой теории значительно лучше согласуются с экспериментальными данными, чем исходная теория зародышеобразования без учета влияния поверхностных и размерных эффектов.

Впервые предложены новые инверсионно-вольтамперометрические независимые способы определения произведения растворимости ионных соединений по параметрам стационарного процесса электроосаждения и по параметрам вольтамперограммы растворения при линейно-меняющемся потенциале.

**НАУЧНОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТЫ.** Результаты диссертационной работы предлагаются для использования в научных исследованиях и в народном хозяйстве. На основании разработанных



критериев проведения анализа процессов роста гальванических осадков по димерному или трехмерному механизму, способов определения количественных, размерных характеристик осадков металлов возможно влияние на процессы формирования осадков на разных стадиях. Разработанные методы изучения ионных соединений на металлах позволяют определять потенциал, при котором скорость их образования максимальна, определять произведение растворимости и состав пассивирующей пленки. Получение информации о физико-химических характеристиках микроосадков металлов и ионных соединений важно при изучении и использовании их в гальванотехнике, коррозии и пассивации металлов, ультрадисперсных системах, тонкопленочной технологии.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ.** Результаты работы представлялись на: Научной конференции Тюменского областного управления ВХО им. Д.И.Менделеева (Тюмень, 1985г.); II Всесоюзной конференции по электрохимическим методам анализа (Томск, 1985г.); Всесоюзной межвузовской конференции по проблемам защиты металлов от коррозии (Казань, 1985г.); IX Всесоюзном совещании по электрографии (Усть-Каменогорск, 1987г.); IX Всесоюзной научно-технической конференции по электрохимической технологии "Гальванотехника-87" (Казань, 1987г.); VII Всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы, 1988г.); Всесоюзной научно-практической конференции "Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования" (Барнаул, 1990г.); Научной конференции Тюменского областного управления ВХО им. Д.И.Менделеева (Тюмень, 1991г.).

По материалам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, получено 2 авторских свидетельства на изобретения.

**ОБЪЕМ РАБОТЫ.** Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, содержит 21 рисунок, 14 таблиц, список цитируемой литературы из 148 наименований. Общий объем работы 169 страниц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, изложены цель и новизна исследования.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены теоретические модели процессов осаждения и растворения микроосадков на твердых электродах.

По литературному обзору сделаны выводы, что применяющиеся для исследования этих процессов методы инверсионной вольтамперометрии:

- 1) обладают высоким пределом обнаружения элементов в растворах, в основном разрабатываются и используются в приложении к аналитической химии;
- 2) недостаточно используются для определения физико-химических характеристик микроосадков металлов и ионных соединений;
- 3) в кинетических уравнениях процессов электроосаждения микроосадков металлов не учитывают краевую энергию и ее изменение с размерами димерных зародышей металлов и также не учитывают поверхностную энергию и ее изменение с размерами объемных зародышей металлов; не проведены расчеты по этим уравнениям;
- 4) не разработаны теоретически и экспериментально для определения произведения растворимости и состава микроосадков ионных соединений.

Во второй и третьей главах разрабатывается теория инверсионной вольтамперометрии димерных микроосадков металлов и объемных микроосадков металлов.

В работе показано, что микроосадок на твердом электроде на начальных стадиях может формироваться в виде зародышей.

По сравнению с ранее предлагавшимися моделями электроосаждения микроосадка для зародышей металла в кинетические уравнения введена поверхностная энергия  $\sigma$  для объемных зародышей и краевая энергия  $l$  для димерных зародышей.

Плотность тока растворения при этом выражается уравнением для объемных зародышей:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \beta f \eta + \beta V \left( \frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_m^0} \right) \right] - \frac{c^s}{c^0} \exp \left[ -\alpha f \eta - \alpha V \left( \frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_m^0} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

где 
$$V = 2\sigma \frac{V}{RT} \quad (2)$$

для димерных зародышей:

$$i = i_0 \left\{ \frac{\Theta}{\Theta_0} \exp \left[ \beta f \eta + \beta D \left( \frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_m^0} \right) \right] - \frac{c^s}{c^0} \frac{(1-\Theta)}{(1-\Theta_0)} \exp \left[ -\alpha f \eta - \alpha D \left( \frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_m^0} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

где 
$$D = \frac{lS_m}{RT} \quad (4)$$

$$\text{В уравнениях (1), (2): } C^S = C^0 + \frac{1}{\sqrt{\pi D_u}} \int_0^t \frac{i(t') dt'}{\pi F \sqrt{t - \tau}}, \quad i_0$$

плотность тока обмена,  $C^S$  - концентрация ионов у поверхности электрода,  $C^0$  - концентрация ионов в объеме раствора,  $D_u$  - коэффициент диффузии ионов в растворе,  $\eta$  - перенапряжение,  $r_m$  - наиболее вероятный радиус зародыша металла на электроде. Остальные обозначения общеприняты.

Учет плотности тока и меняющейся площади растворяющихся зародышей в любой момент времени приводит в интегральному уравнению для тока растворения.

Расчеты по интегральным уравнениям, включающим поверхностную энергию, не зависящую от размера объемных зародышей и краевую энергию, не зависящую от размера димерных зародышей, показали, что теоретические кривые в форме пиков имеют резко обрывающуюся нисходящую ветвь пика после достижения максимума функции тока. Это объясняется принятой независимостью поверхностной энергии объемных зародышей и независимостью краевой энергии димерных зародышей от их размеров. На практике, однако, экспериментальные кривые имеют более пологую нисходящую ветвь и не обрываются, достигают нулевого значения своей составляющей тока после полного растворения осадка.

Для приведения теории в соответствие с экспериментальными данными в работе введена зависимость поверхностной энергии объемных зародышей от их размера:

$$\sigma = \sigma_x \frac{\Gamma}{\Gamma + \lambda_3} \quad (5)$$

где  $\sigma_x$  - поверхностная энергия микроосадка,  $\lambda_3$  - константа порядка молекулярного размера объемных зародышей.

Подобные зависимости получены в физике ультрадисперсных частиц, однако, при растворении микроосадков в теории инверсионной вольтамперометрии не учитывались.

Аналогично введена зависимость краевой энергии димерных зародышей от их размера:

$$l = l_x \frac{\Gamma}{\Gamma + \lambda_2} \quad (6)$$

где  $l_x$  - краевая энергия больших димерных зародышей,  $\lambda_2$  - константа порядка молекулярного размера димерных зародышей.

Выражаем меняющиеся радиус и площадь определенного числа  $N$ , растворяющихся зародышей через количество осадка на электроде  $Q$ .

Для объемных зародышей с учетом уравнения (5), подставленного в уравнение (2) и (1), ток растворения в любой момент времени определяется уравнением:

$$J = gfwQ_0^{1/3} \left[ Q_0 - \int_0^t J(\tau) d\tau \right]^{2/3} \Phi_3(x) \quad (7)$$

где  $g = nF(fw)^{-1/2} D_s^{1/2} c^0 \gamma Q_0^{-1/3}$ ,  $x = fwt$ ,  $f = \frac{nF}{RT}$

$\gamma$  - коэффициент, учитывающий количество и геометрию зародышей.

$\Phi_3(x)$  - есть решение интегрального уравнения:

$$\begin{aligned} a_3 \Phi_3(x) \exp \left\{ -\beta x - \beta B_1 \left[ \frac{1}{1 + B_2 Q^{1/3}} - \frac{1}{1 + B_2 Q_0^{1/3}} \right] \right\} = \\ = 1 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} J_1 - \exp \left\{ -x - B_1 \left[ \frac{1}{1 + B_2 Q^{1/3}} - \frac{1}{1 + B_2 Q_0^{1/3}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

где  $B_1 = \frac{2\sigma_s V}{RT\lambda_3}$  (9)  $B_2 = (K_1^{1/3} N^{1/3} \lambda_3)^{-1}$  (10)

$a_3 = \frac{gfwQ_0^{1/3}}{\gamma i_0}$  (11)  $Q = Q_0 - \int_0^t J(\tau) d\tau$  (12)

Объединив уравнения (7), (8), получаем:

$$\Psi_3(x) = g\Phi_3(x) \left\{ 1 - \frac{1}{3} g \left[ \Phi_3(x) - 2\sqrt{\frac{\pi}{x}} \right]^2 \right\} \quad (13)$$

Решая систему уравнений (8), (13), получаем уравнение для тока растворения объемных зародышей металла:

$$J = \Psi_3(x) fw Q_0 \quad (14)$$

Для димерных зародышей с учетом уравнения (6), подставленного в уравнение (4) и (3), ток растворения в любой момент времени определяется уравнением:

$$J = \Theta_0 fw \left[ Q_0 - \int_0^t J(\tau) d\tau \right]^{2/3} \Phi_2(x) \quad (15)$$

$\Phi_2(x)$  - есть решение интегрального уравнения:

$$\frac{i}{c} \Phi_1(x) \exp\left\{-\beta x - \beta D_1 \left[ \frac{1}{1 + D_1 Q^{1/2}} - \frac{1}{1 + D_1 Q_0^{1/2}} \right]\right\} = 1 - J_1 - (1 + a_1 J_2) \left(1 + J_1 \frac{1}{b}\right) \exp\left\{-x - D_2 \left[ \frac{1}{1 + D_2 Q^{1/2}} - \frac{1}{1 + D_2 Q_0^{1/2}} \right]\right\} \quad (16)$$

где  $D_1 = \frac{l_x S_\mu}{RT \lambda_2} \quad (17) \quad D_2 = \left( \frac{S_\mu}{n F \alpha_2 N \lambda_2^2} \right)^{1/2} \quad (18)$

$$c = \frac{i_0}{fw Q_0} \quad (19) \quad a_2 = \frac{q_0 \left( \frac{fw}{D_2} \right)^{1/2}}{n F c^2} \quad (20)$$

$$J_1 = \int_0^x \Phi_2(y) dy \quad (21) \quad J_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \frac{\Phi_2(y) dy}{\sqrt{x-y}} \quad (22)$$

Объединив уравнения (15), (16), получаем:

$$\Psi_2(x) = \Theta_0 \Phi_2(x) \exp\left\{-\int_0^x \Theta_0 \Phi_2(y) dy\right\} \quad (23)$$

Решая систему уравнений (16), (23), получаем уравнение для тока растворения димерных зародышей металла:

$$I = \Psi_2(x) fw Q_0 \quad (24)$$

Решение системы уравнений (8), (13) и (16), (23) проводилось численным методом на ЭВМ серии ЕС-1022 и ЕС-1036. Для расчетов составлена программа на языке PL/I. Незвестная функция аппроксимировалась методом Губера и решение трансцендентного уравнения в каждой расчетной точке находилось методом последовательных приближений.

Расчеты показали, что теоретические кривые растворения по форме и параметрам пиков тока хорошо согласуются с экспериментом.

Дифференцируя уравнения необратимых процессов растворения металлов, включающие кулонометрические измерения, для точки максимума тока, где производная равна нулю, получаем уравнения:

для объемных зародышей

$$\left( 2Q_m^{-1/3} - 3\beta fw \frac{Q_m^{2/3}}{J_m} \right)^{-1/2} = (\beta V_1 V_2)^{-1/2} + \left( \frac{B_2}{\beta V_1} \right)^{1/2} Q_m^{1/3} \quad (25)$$

для димерных зародышей



$$\left( 2Q_m^{-1/2} - 2Q_m^{1/2} \frac{\beta f w}{j_{in}} \right)^{-1/2} = (\beta D_1 D_2)^{-1/2} + \left( \frac{D_2}{\beta D_1} \right)^{1/2} Q_m^{1/2} \quad (26)$$

При выполнении прямолинейной графической зависимости левой части уравнения (25) от  $Q_m^{1/2}$  реализуется модель растворения объемных зародышей металла и тангенс угла наклона этой прямой равен  $\left( \beta B_2 / B_1 \right)^{1/2}$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,  $(\beta B_1 B_2)^{-1/2}$ . Из этих двух величин рассчитывались параметры  $B_1$  и  $B_2$ . Величина коэффициента переноса определяется из уравнения для ширины восходящей ветви полупика вольтамперограммы растворения.

Из параметров  $B_1$  и  $B_2$ , используя уравнения (9) и (10), рассчитывались характеристики объемных зародышей металла: поверхностная энергия, число зародышей, наиболее вероятный радиус зародышей.

При выполнении прямолинейной графической зависимости левой части уравнения (26) от  $Q_m^{1/2}$  реализуется модель растворения димерных зародышей металла и тангенс угла наклона этой прямой равен  $\left( \frac{D_2}{\beta D_1} \right)^{1/2}$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,  $(\beta D_1 D_2)^{-1/2}$ . Из этих двух величин рассчитывались параметры  $D_1$  и  $D_2$ . Величина коэффициента переноса определяется из уравнения для ширины восходящей ветви полупика вольтамперограммы растворения.

Из параметров  $D_1$  и  $D_2$ , используя уравнения (17) и (18), рассчитывались характеристики димерных зародышей металла: краевая энергия, число зародышей, наиболее вероятный радиус зародышей.

В четвертой главе рассмотрена используемая аппаратура и методика проведения экспериментальных исследований. При осаждении и растворении микроосадков на рабочих электродах использовалась трехэлектродная схема отечественного полярографа ПУ-1 и венгерского полярографа ОН-102 с автоматической записью вольтамперных кривых. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались насыщенные каломельные электроды.

В пятой главе развиваемая в работе теория растворения микроосадков в виде зародышей металла применена для расчета их характеристик по экспериментальным данным растворения олова, меди, свинца, серебра на графитовых электродах. Результаты приведены в таблице 1.

Вычисленные значения поверхностной и краевой энергии указанных металлов согласуются по порядку величины со значениями, полученными другими методами. Число зародышей и их радиус согласуются с определенными на электронном микроскопе.

Таблица 1.  
Характеристики микросадков металлов в условиях эксперимента

Металл	Sn		Cu		Pb	Ag
Концентрация металла в растворе, М	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$
Фоновый электролит	1 М HCl	1 М HCl	0,5 М KNO <sub>3</sub>	0,5 М KNO <sub>3</sub>	0,1 М KNO <sub>3</sub>	0,1 М KNO <sub>3</sub>
Электрод	графит	графит	графит	графит	стекло углерод	стекло углерод
Потенциал осаждения, В (нас. к.э.)	-1,0	-0,9	-0,7	-0,7	-1,0	0,1
Потенциал пика растворения, В (нас. к.э.)	-0,53	-0,20	-0,05	0,20	0,51	0,24
Вывод в форме зародышей по уравн. (25), (26)	объемн.	димерн.	объемн.	димерн.	объемн.	объемн.
Поверхностная энергия $\sigma_{\text{ст}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	413	---	1350	---	510	1140
Краевая энергия $\gamma \cdot 10^{11}$ , Дж/м	---	6,9	---	9,28	---	---
Число зародышей $N \cdot 10^{-10}$ , /см <sup>2</sup>	3,66	2,08	2,95	4,95	0,17	0,18

В шестой главе излагается теоретическая и экспериментальная разработка двух инверсионно-вольтамперометрических методов определения произведения растворимости микросадков ионных соединений, полученных на металлическом электроде.

При анализе процесса стационарного осаждения анионов на металлическом электроде и последующего электрорастворения микроосадка образовавшегося труднорастворимого ионного соединения (соли) в работе получена взаимосвязь характеристик микроосадка с параметрами этих процессов. Решение диффузионной задачи стационарного осаждения дает следующее уравнение для определения произведения растворимости  $L$ .

$$\lg L = b_n U_{\text{ан}} + n \lg C_A^0 - 0,30m \quad (27)$$

$$\text{где } b_n = \frac{mnF}{2,3RT}, \quad U_{\text{ан}} = E_{\text{ан}} - E_1^0$$

$E_{\text{ан}}$  - потенциал электросаждения соединения, при электрорастворении которого ток пика максимален,  $E_1^0$  - стандартный потенциал электрода первого рода (металла электрода),  $C_A^0$  - концентрация анионов в растворе.

На основании уравнения (27) нами предложен способ определения произведения растворимости, на который получено авторское свидетельство на изобретение.

Для реализации предложенного способа анионы последующего соединения при различных фиксированных потенциалах осаждения на серебряном электроде, после каждого процесса электросаждения реструктурируются при катодной линейной развертке потенциала вольтамперограмма растворения полученного исследуемого соединения, фиксируются токи пиков. Строится график зависимости значений тока пика процесса электрорастворения от величины потенциала предшествующего электросаждения. По графику находится потенциал осаждения, при котором ток пика электрорастворения максимален. По уравнению (27) рассчитывается произведение растворимости исследуемого соединения.

Приведем результаты расчета произведения растворимости некоторых зонных соединений, полученных на серебряном электроде, по экспериментальным данным для стационарного процесса осаждения. В расчетах стандартный потенциал серебряного электрода принят равным 0,56 В.

Для соединения, полученного в 0,1 М растворе уксуснокислого натрия, содержащем  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М роданид-ионов имеем  $E_{\text{ан}} = 0,01$  В. По уравнению (27) получаем произведение растворимости  $\lg L = -12,67$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $\text{AgCNS}$ , равное -12,6.

Для соединения, полученного в 0,1 М растворе уксуснокислого натрия, содержащем  $6,0 \cdot 10^{-4}$  М бромид-ионов имеем  $E_{\text{ан}} = 0,01$  В. Из уравнения (27)

получаем  $\lg L = -13$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $\text{AgBr}$ , которое равно  $-12,83$ .

Для соединения, полученного в  $0,1 \text{ M}$  растворе уксуснокислого натрия, содержащем  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  гидрид-ионов имеем  $E_{\text{зп}} = -0,11 \text{ В}$ . Из уравнения (27) получаем  $\lg L = -16,47$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $\text{AgJ}$ , которое равно  $-16,76$ .

Для соединения, полученного в  $0,02 \text{ M}$  растворе тетрабората натрия, содержащем  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  арсенит-ионов имеем  $E_{\text{зп}} = -0,05 \text{ В}$ . Из уравнения (27) получаем  $\lg L = -31,5$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , которое равно  $-31,1$ .

Для соединения, полученного в  $0,02 \text{ M}$  растворе тетрабората натрия, содержащем  $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  арсенат-ионов имеем  $E_{\text{зп}} = -0,19 \text{ В}$ . Из уравнения (27) получаем  $\lg L = -24,6$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , которое равно  $-22,2$ .

Для соединения, полученного в растворе  $0,1 \text{ M}$  гидроксида калия, содержащем  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  сульфид-ионов, имеем  $E_{\text{зп}} = -0,62 \text{ В}$ . В указанном растворе преимущественно находятся ионы  $\text{HS}^-$ , но имеются также ионы  $\text{S}_2^{2-}$  и недиссоциированные молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ . При электроосаждении возможно образование сульфида серебра в виде  $\text{Ag}_2\text{S}$  или в виде  $\text{AgHS}$ .

Если осадок образуется в виде  $\text{AgHS}$ , то  $\lg L = -24,7$ ; а если осадок образуется в виде  $\text{Ag}_2\text{S}$ , то  $\lg L = -44,7$ . В таблицах произведения растворимости найдено, что для соединения  $\text{AgHS}$  величина  $\lg L = -26,05$ , а для  $\text{Ag}_2\text{S}$  эта величина равна  $-50,1$ . Следовательно, в данном случае на электроде образуется осадок в виде соединения  $\text{AgHS}$ .

Рассмотрим процесс растворения. Для ионных соединений, ввиду высокой проводимости по катионам, лимитирующей стадией электрорастворения является отвод анионов, определяемых их диффузией, в глубину раствора от достаточно крупного зародыша соединения и на нее мало влияет величина поверхностной энергии соединения.

Интегральные уравнения, описывающие процесс электрорастворения зародышей ионных соединений при отмеченных предположениях, совпадают с уравнениями процесса электрорастворения зародышей металла в диффузионно-контролируемых условиях без учета поверхностной энергии зародышей ионного соединения.

На основании решения уравнения (13) и известного уравнения для равновесного потенциала труднорастворимого ионного соединения (соли) состава  $\text{M}_m\text{A}_n$  получаем уравнение для расчета произведения растворимости

по измеряемому потенциалу  $E_m$  пика тока и ширина полуширины  $h_{m/2}$  вольтамперограммы растворения микроосадка исследуемого соединения:

$$\lg L = U_m b_R + n \lg C_A^0 + m D_R \quad (28)$$

$$\text{где } b_R = \frac{m n F}{2,3 R T}, U_m = E_m - E_1^0$$

$$D_R = -0,22 + 2,72 \left( \frac{n F}{R T} \right) h_{m/2}$$

На основании уравнения (28) нами предложен второй способ определения произведения растворимости труднорастворимого ионного соединения, на который получено авторское свидетельство на изобретение.

Реализация предложенного способа заключается в том, что после получения микроосадка электроосаждением анионов изучаемого соединения на металлическом электроде производится регистрация при катодной линейной развертке потенциала вольтамперограммы растворения полученного соединения, на вольтамперограмме фиксируется потенциал  $E_m$  пика тока, ширина  $h_{m/2}$  этого полуширины. По уравнению (28) рассчитывается произведение растворимости исследуемого соединения.

Приведем результаты расчета произведения растворимости некоторых ионных соединений серебра по параметрам экспериментальных вольтамперограмм растворения.

Для соединения, полученного в 0,1 М растворе азотнокислого калия, содержащем  $5,0 \cdot 10^{-6}$  М ионид-ионов, имеем  $E_m = 0,51$  В,  $h_{m/2} = 60$  мВ. По уравнению (28) получаем  $\lg L = -16,2$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $AgI$ , равному -16,76.

Для соединения, полученного в 0,1 М растворе уксуснокислого натрия, содержащем  $2,0 \cdot 10^{-5}$  М хлор-ионов, имеем  $E_m = -0,25$ ,  $h_{m/2} = 82$  мВ. По уравнению (28) получаем  $\lg L = -9,84$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $AgCl$ , равному -10,15.

Для соединения, полученного в 0,1 М растворе ацетата натрия, содержащем  $5 \cdot 10^{-6}$  теллурид-ионов, имеем  $E_m = -0,12$ ,  $h_{m/2} = 45$  мВ. По уравнению (28) получаем  $\lg L = -19,40$ . Полученное значение соответствует табличному для соединения  $Ag_2TeO_4$ , равному -20,60.

Из приведенных примеров видно, что сравнив расчетное и табличное значения произведения растворимости, возможно определение состава (вида) соединения, образовавшегося на металлическом электроде.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано методом численных расчетов на ЭВМ, что учет в кинетических уравнениях модели электрорастворения микроосадков металлов в виде димерных зародышей краевой энергии и ее изменения с размерами зародышей дает хорошее совпадение формы теоретических и экспериментальных кривых растворения при линейно-меняющемся потенциале электрода, получено интегральное уравнение процесса электрорастворения димерных зародышей с учетом их краевой энергии и размеров зародышей.

2. Получены уравнения для расчетов кинетических параметров процесса электрорастворения, краевой энергии, числа и размеров димерных зародышей металла.

3. Показана необходимость учета в уравнениях, моделирующих процесс электрорастворения объемных зародышей металла, поверхностной энергии и ее изменения с размерами зародышей, получено интегральное уравнение процесса, численно рассчитаны характеристики кривых растворения объемных зародышей при линейно-меняющемся потенциале.

4. Получены уравнения для расчетов кинетических параметров процесса электрорастворения, поверхностной энергии, числа и размеров объемных зародышей металла.

5. Показано на примерах электрорастворения микроосадков олова, меди, свинца, серебра на графитовых электродах, что метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять непосредственно в растворах важные характеристики зародышей металла на начальных стадиях роста осадка на электроде, определять объемный или димерный вид роста.

6. Показано, что метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять величины поверхностной энергии и краевой энергии соответственно для объемных или димерных зародышей, определять размер, число зародышей осадка на электроде.

7. Получены теоретические уравнения, позволяющие рассчитать произведение растворимости для микроосадка труднорастворимого ионного соединения или определять потенциал, при котором скорость пассивации максимальна, по известной величине произведения растворимости.

8. Предложен способ определения произведения растворимости ионного соединения по параметрам процесса стационарного электроосаждения. Определены произведения растворимости для некоторых соединений серебра.

9. Предложен способ определения произведения растворимости ионного соединения по параметрам пика вольтамперограммы растворения

микросадка. Определены произведения растворимости для некоторых соединений серебра.

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в работах:

1. Скоробогатов В.А. Процессы электрорастворения труднорастворимых солей при линейно-меняющемся потенциале // Химия и химическая технология: Тез. докл. научно-технической конф. - Тюмень, 1985. - С.107.
2. Пнев В.В., Скоробогатов В.А. Инверсионная хронопотенциометрия зародышей металлов и труднорастворимых солей // Электрохимические методы анализа: Тез. докл. 2-ой Всесоюзной конф. - Томск, 1985. - Т.2. - С.504.
3. Пнев В.В., Скоробогатов В.А. Изучение начальных стадий коррозии и пассивации металлов инверсионными электрохимическими методами // Проблемы защиты металлов от коррозии: Тез. докл. Всесоюзной междуз. конф. - Казань, 1985. - С.26.
4. Пнев В.В., Жихарев Ю.Н., Скоробогатов В.А., Пнева А.П. Теория инверсионной вольтамперометрии. 1. Образование осадка в стационарных условиях - Тюменский индустриальный инст-т. - Тюмень, 1987. - 16с. - Деп. в ОНИИТЭХим г.Черкассы 23.01.87, N 57-хп-87.
5. Скоробогатов В.А., Пнев В.В. Инверсионная вольтамперометрия осадков в виде монослоя // Полярография: Тез. докл. IX Всесоюзного совещания. - Усть-Каменогорск, 1987. - С.302-303.
6. Пнев В.В., Скоробогатов В.А. Теория инверсионной вольтамперометрии димерных зародышей. 1. Диффузионно-контролируемый процесс - Тюменский индустриальный ин-т. - Тюмень, 1987. - 29с. - Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 13.04.87., N 384-хп-87.
7. Пнев В.В., Скоробогатов В.А. Теория инверсионной вольтамперометрии димерных зародышей. 2. Необратимый процесс электрорастворения. - Тюменский индустриальный ин-т. - Тюмень, 1987. - 25с. - Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 13.04.87., N 416-хп-87.
8. Скоробогатов В.А., Пнев В.В. Влияние краевых эффектов на процессы электрокристаллизации // Гальванотехника - 87: Тез. докл. IX Всесоюзной научно-технической конф. по электрохимической технологии - Казань, 1987. - С.107-109.
9. Пнев В.В., Скоробогатов В.А. Теория инверсионной вольтамперометрии димерных зародышей. 3. Учет изменения граничной энергии в необратимых процессах электрорастворения. -

- Тюменский индустриальный ин-т. - Тюмень, 1988. - 25с. - Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 18.07.88., N 710-хл-88.
10. Пнев В.В., Скоробогатов В.А. Теория инверсионной вольтамперометрии димерных зародышей. 1. Необратимый процесс электрорастворения. - Тюменский индустриальный ин-т. - Тюмень, 1988. - 16с. - Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 22.09.88., N 979-хл-88.
  11. Пнев В.В., Жихарев Ю.Н., Захарова О.М., Скоробогатов В.А. Процессы электрокристаллизации металлов в тонких слоях соединений ионного типа // Электрохимия: Тез. докл. VII Всесоюзной конф. - Черновцы, 1988. - Т.1. Пленарн. докл. - С.219-220.
  12. А.С. N 1471116 СССР, МКИ G 01 N 27/48 Инверсионно-вольтамперометрический способ определения произведений растворимости / Пнев В.В., Пнева А.П., Скоробогатов В.А., Опубликовано 07.04.89. Бюл. N 13.
  13. А.С. N 1553892 СССР, МКИ G 01 N 27/48 Инверсионно-вольтамперометрический способ определения произведения растворимости / Пнев В.В., Пнева А.П., Скоробогатов В.А., Жихарев Ю.Н. Опубликовано 30.03.90. Бюл. N 12.
  14. Скоробогатов В.А., Пнев В.В. Теория необратимого процесса электрорастворения димерных зародышей металлов с учетом граничной энергии и ее зависимость от размеров зародышей // Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования: Тез. докл. Всесоюзной научно-практической конф. - Барнаул, 1990. - С.35.
  15. Пнев В.В., Жихарев Ю.Н., Скоробогатов В.А. Растворение зародышей металла при линейно-меняющемся потенциале // Электрохимия. - 1991. - Т.27, N 12. - С.1681-1683.
  16. Скоробогатов В.А. Электрорастворение димерных зародышей металлов с учетом граничной энергии и размеров // Химические проблемы отраслей народного хозяйства Тюменского региона и пути их решения: Тез. докл. Областной конф. - Тюмень, 1991. - С.113.
  17. Скоробогатов В.А. Размерные характеристики объемных зародышей металла при электрорастворении // Химические проблемы отраслей народного хозяйства Тюменского региона и пути их решения: Тез. докл. Областной конф. - Тюмень, 1991. - С.127.

*В.С.Козлов*



**Подписано в печать 14.09.94    Заказ № 115**  
**Объем 1 пл.    Тираж 100 экз.**  
**Ротапринт фирмы "Люкс"**  
**625003, г.Тюмень, ул.Кирова, 24.**