

Химические науки

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Гольц Л.А.

Томский политехнический университет,
Томск

В данной работе разработаны теоретические основы оценки фазового состава бинарных электролитических осадков методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Так как масса осадка на поверхности электрода мала, то фазовый состав структур, окисление которых обуславливает эти процессы, оценить экспериментально затруднительно.

Известно, что электроокисление компонента из бинарного сплава приводит иногда к изменению потенциалов анодных пиков элементов, а также появлению на вольтамперных кривых одного или нескольких анодных пиков, потенциал которых отличается от потенциала электроокисления компонента из чистой фазы металла.

Экспериментально установлено, что характер вольтамперных кривых при электроокислении электролитических осадков зависит от фазовой структуры осадка, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно. Так при селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, когда компоненты образуют одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС), потенциал анодного пика отличается от потенциала анодного пика компонента, окисляющегося из фазы чистого компонента. Однако он остается постоянным и не зависит от мольной доли компонента в сплаве (системы: ртуть-платина, ртуть-родий и др.). При селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, образующего на электроде твердый раствор, потенциал анодного пика является функцией мольной доли компонента в сплаве (системы: ртуть-золото, медь-золото и др.). Если компоненты сплава образуют эвтектическую смесь, то окисление компонентов сплава протекает независимо, а потенциалы анодных пиков совпадают с потенциалами анодных пиков чистых фаз или электроокисление компонентов сплава происходит при потенциале электроокисления

более электроположительного компонента (системы рений-серебро, рений-золото).

Нами разработан термодинамический подход, позволяющий предсказывать величину смещения потенциала анодного пика металла при его селективном электроокислении из сплава, представляющего собой твердый раствор или ИМС. При этом учитывалось, что образование сплава приводит к изменению свободной энергии компонентов из-за выигрыша теплоты смешения. Смещение потенциала пика (ΔE) электроокисления компонента сплава рассчитывалось из соотношения:

$$\Delta \bar{G}_{см} = -N_i z F \Delta E$$

где N_i – мольная доля компонента в сплаве; $\Delta \bar{G}_{см}$ – изменение парциальной молярной свободной энергии Гиббса при смешении компонентов в сплаве;

$$\Delta \bar{G}_{см} = \Delta \bar{H}_{см} - T \Delta \bar{S}_{см}$$

Теплота смешения $\Delta \bar{H}_{см}$ при образовании электрохимического сплава рассчитывалась с помощью корреляционного уравнения Полинга:

$$\Delta \bar{H}_{см} = E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) + 100(X_A - X_B)^2 - 6,5(X_A - X_B)^4$$

где E_{A-A} и E_{B-B} – энергии разрыва связей металл-металл, X_A и X_B – электроотрицательности компонентов. Изменение энтропии при смешении $\Delta \bar{S}_{см}$ оценивалось по уравнению:

$$\Delta \bar{S}_{см} = -R [N_i \ln N_i + (1 - N_i) \ln (1 - N_i)]$$

Проведено сравнение теоретически рассчитанных значения смещения потенциала анодного пика электроокисления компонента из различных фаз с экспериментальным значением.

Работа представлена на III научную конференцию с международным участием «Фундаментальные и прикладные исследования. Образование, экономика и право» 3-10 сентябрь 2005г. Римини (Италия). Поступила в редакцию 20.07.05г.