

В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мошенская, Б.И. Кашкаров

Вячеслав Васильевич Слепушкин, Юлия Вячеславовна Рублинецкая, Елена Юрьевна Мошенская (✉)
Кафедра аналитической и физической химии, Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: physchem@samgtu.ru, lmos@rambler.ru (✉)

Борис Игоревич Кашкаров

Экспертно-исследовательское отделение №1, Экспертно-криминалистическая служба региональный филиал
центрального экспертно-криминалистического таможенного управления, 443051, Самара, ул. Алма-Атинская,
д. 29, корп. 41
E-mail: boris.kashkarov@gmail.com

АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ РАСТВОРЯЮЩЕЙСЯ ФАЗЫ ГЕТЕРОГЕННОГО СПЛАВА В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

В развитие предыдущих исследований процесса анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях локальной вольтамперометрии (ЛВА), представлены новые выражения для коэффициентов активности растворяющейся фазы и градуировочных характеристик $i=f(C)$.

Ключевые слова: локальная вольтамперометрия, коэффициенты активности, активность, анодное растворение, гетерогенные сплавы, градуировочные характеристики, парциальные токи

V.V. Slepushkin, Yu.V. Rublinetskaya, E.Yu. Moshchenskaya, B.I. Kashkarov

Vyacheslav V. Slepushkin, Yuliya V. Rublinetskaya, Elena Yu. Moshchenskaya (✉)
Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, 443100 Samara,
Molodogvardeyskaya Str., 244, Russia
E-mail: physchem@samgtu.ru, lmos@rambler.ru (✉)

Boris I. Kashkarov

Regional branch of forensic services, 443051, Samara, Alma-Atinskaya str., 29, block 41
e-mail: boris.kashkarov@gmail.com

ACTIVITY AND ACTIVITY COEFFICIENTS OF DISSOLVING PHASE OF HETEROGENEOUS ALLOY UNDER CONDITIONS OF LOCAL VOLTAMPEROMETRY

The new expressions for the activity coefficients of dissolving phase and for calibration curves $i=f(C)$ are presented as the result of development of previous studies of an anode dissolution process of heterogeneous alloys at the conditions of local voltammetry.

Key words: local voltammetry, activity coefficients, heterogeneous alloy, anode dissolution, calibration parameters, partial currents

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1-5] для определения коэффициентов активности фазы гетерогенного сплава расчет коэффициента активности осуществлялся по следующему уравнению:

$$f_i = \frac{N_i^{p-p}}{N_i^{cnl}}, \quad (1)$$

где N_i^{p-p} – молярная доля компонента в растворе (находится из гибридной вольтамперной кривой,

на третьей стадии поляризации [5]), N_i^{cnl} – молярная доля компонента в сплаве (заведомо известная величина). Способ отличается достаточной трудоёмкостью и длительностью осуществления.

С другой стороны [5-7] были предложены следующие уравнения для парциальных токов растворения фаз двухкомпонентного гетерогенного сплава (А-В):

$$i_A = I_A^{\max} \cdot N_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot N_B, \quad (2)$$

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{z_A}{z_B} \cdot (a \cdot C_A + b)}, \quad (3)$$

где N_A, N_B – молярная доля компонентов в сплаве; I_A^{\max}, I_B^{\max} – максимальный ток растворения чистых компонентов; C_A, C_B – содержание компонента в сплаве, %_{масс}; γ_A, γ_B – плотность компонентов, г/см³; a и b – эмпирические постоянные. Причем уравнение (2) описывало морфологию диаграмм «состав-ток» качественно, а уравнение (3) количественно. Чтобы уравнение (2) соответствовало реальным зависимостям парциального тока растворения от состава, в него необходимо ввести коэффициент активности (f_i) компонента. Тогда:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot N_A \cdot f_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot N_B \cdot f_B. \quad (4)$$

Объединяя (3) и (4), для коэффициента активности имеем следующее выражение:

$$f_A = \frac{C_A + C_B \cdot \frac{M_A}{M_B}}{C_A + C_B \cdot (a' \cdot C + b')}, \quad (5)$$

где M_A, M_B – молекулярные массы компонентов, г/моль; $a' = a \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$; $b' = b \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$. Если проанализировать уравнение (5), то при $C_A \rightarrow 100, f_A \rightarrow 1$, а при $C_A \rightarrow 0, f_A \rightarrow f_{0,A} = \frac{1}{b'} \cdot \frac{M_A}{M_B}$, то есть к постоянной

величине – коэффициенту активности компонента при бесконечно малой концентрации ($f_{0,A}$). Тогда становится ясным физический смысл эмпирической постоянной b в уравнении (3):

$$b = \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{M_A}{M_B}. \quad (6)$$

Кроме того очевидно, что коэффициенты активности компонентов можно рассчитать из соотношения (4), используя экспериментальные данные по токам растворения фаз сплава [5]:

$$f_A = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{i_A}{I_A^{\max}} \text{ и } f_B = \frac{1}{N_B} \cdot \frac{i_B}{I_B^{\max}} \quad (7)$$

Также очевидно, что значения коэффициентов активности компонентов, найденные по уравнениям (1), (5) и (7) для эвтектических сплавов Cd-Bi, Sn-Bi и Cd-Sn должны совпадать – рис. 1-3, табл. 1-3.

Зная коэффициенты активности, можно рассчитать активность (a_{ϕ_i}) растворяющейся фазы:

$$a_{\phi_i} = N_{\phi_i} \cdot f_{\phi_i} \quad (8)$$

Результат расчета представлен на рис. 2.

Из рис. 1-3 и табл. 1-3 очевидно, что гибридный способ ЛЭА [5] для систем сплавов Cd-Bi и Sn-Bi дает заниженные результаты по значениям активности и коэффициентам активности кадмия и олова.

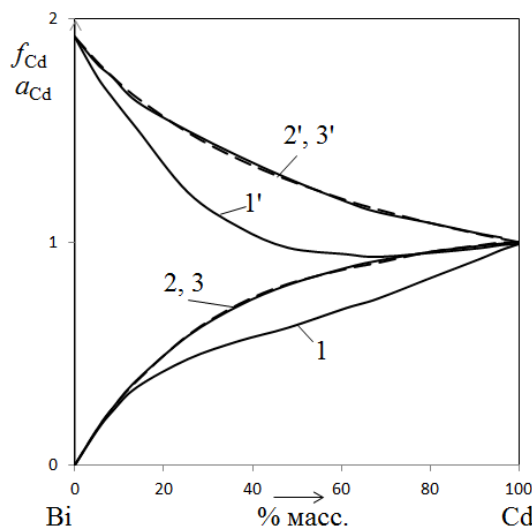


Рис. 1. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Cd в матрице сплавов Cd-Bi при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии – ур. (1), (5) и (7) соответственно

Fig. 1. Activity (1, 2, 3) and activity coefficients (1', 2', 3') of Cd in a matrix of Cd-Bi alloys at its dissolution in 1M NaClO₄ at the conditions of local voltammetry according to eq. (1), (5) and (7), respectively

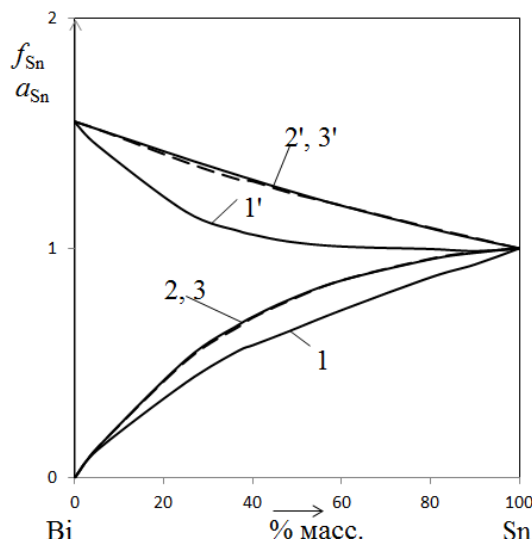


Рис. 2. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Sn в матрице сплавов Sn-Bi при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии; 1, 2, 3 – ур. (1) и (8), (5) и (8), (7) и (8) соответственно; 1', 2', 3' – ур. (1), (5) и (7) соответственно

Fig. 2. Activity (1, 2, 3) and activity coefficients (1', 2', 3') of Sn in matrix of Sn-Bi alloys at its dissolution in 1M NaClO₄ at the conditions of local voltammetry; 1, 2, 3 correspond to eq. (1) and (8), (5) and (8), (7) and (8), respectively; 1', 2', 3' correspond to eq. (1), (5) and (7), respectively

В то же время, активность и коэффициенты активности кадмия в системе Cd-Sn, рассчитанные по уравнениям (1) и (7), хорошо совпадают. Следовательно, можно сделать вывод о том, что более надежные результаты дают уравнения (7) и (8) соответственно.

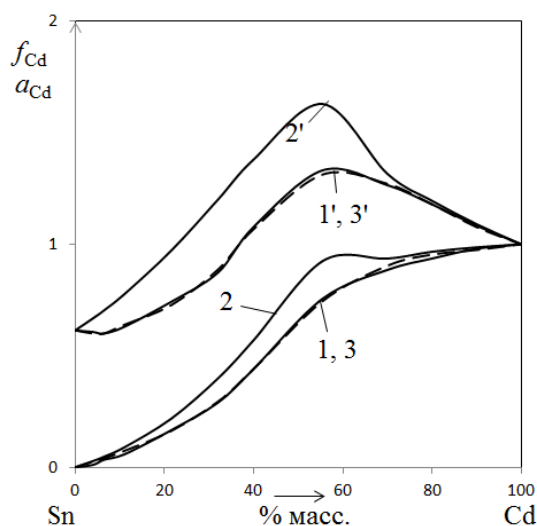


Рис. 3. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Cd в матрице сплавов Cd-Sn при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии; 1, 2, 3 – ур. (1) и (8), (5) и (8), (7) и (8) соответственно; 1', 2', 3' – ур. (1), (5) и (7) соответственно
Fig. 3. Activity (1, 2, 3) and activity coefficients (1', 2', 3') of Cd in matrix of Cd-Sn alloys at its dissolution in 1 M NaClO₄ at the conditions of local voltammetry; 1, 2, 3 correspond to eq. (1) and (8), (5) and (7), (8), respectively. 1', 2', 3' correspond to eq. (1), (5) and (7), respectively

Таблица 1

Коэффициенты активности кадмия в матрице сплавов кадмий-висмут при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии
Table 1. Activity coefficients of cadmium in a matrix of alloys of bismuth-cadmium at its dissolution in 1M NaClO₄ at the conditions of local voltammetry

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Молярная доля Cd в сплаве	Коэффициент активности кадмия, f_{Cd}		
		Ур. (1)	Ур. (5)	Ур. (7)
5,0	0,089	1,743	1,81	1,605
8,5	0,147	1,647	1,742	1,701
14,0	0,232	1,508	1,648	1,616
25,5	0,389	1,223	1,429	1,429
37,0	0,522	1,067	1,371	1,385
48,0	0,632	0,975	1,279	1,286
61,0	0,744	0,946	1,189	1,182
68,0	0,798	0,934	1,148	1,141
80,0	0,881	0,952	1,085	1,074
91,0	0,949	0,973	1,036	1,03
96,0	0,978	0,987	1,015	1,013

Примечание: $M_{Cd}=112,41$ г/моль, $M_{Bi}=208,98$ г/моль, $\gamma_{Cd}=8,65$ г/см³, $\gamma_{Bi}=9,79$ г/см³, $a'=-0,00126$ 1/%, $b'=0,28$, $f_{0,Cd}=1,921$

Note: $M_{Cd}=112.41$ g/mol, $M_{Bi}=208.98$ g/mol, $\gamma_{Cd}=8.65$ g/cm³, $\gamma_{Bi}=9.79$ g/cm³, $a'=-0.00126$ 1/%, $b'=0.28$, $f_{0,Cd}=1.921$

На основании вышеизложенного, можно предложить новые уравнения градуировочной кривой в локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов. Для двухкомпонентной системы А-В:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot a_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot a_B \quad (9)$$

Таблица 2

Коэффициенты активности олова в матрице сплавов олово-висмут при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии
Table 2. Activity coefficients of tin in a matrix of the tin-bismuth alloy at its dissolution in 1M NaClO₄ at the conditions of local voltammetry

Содержание Sn в сплаве, % масс.	Молярная доля Sn в сплаве	Коэффициент активности олова, f_{Sn}		
		Ур. (1)	Ур. (5)	Ур. (7)
5,0	0,085	2,369	1,522	1,368
25,0	0,369	1,122	1,392	1,371
37,0	0,508	1,094	1,317	1,293
40,0	0,540	1,070	1,300	1,292
48,0	0,619	1,030	1,253	1,244
60,0	0,725	1,008	1,187	1,187
80,0	0,875	0,997	1,087	1,090
90,0	0,940	0,988	1,042	1,045

Примечание: $M_{Sn}=118,71$ г/моль, $M_{Bi}=208,98$ г/моль, $\gamma_{Sn}=7,31$ г/см³, $\gamma_{Bi}=9,79$ г/см³, $a'=-0,00205$ 1/%, $b'=0,366$, $f_{0,Cd}=1,553$

Note: $M_{Sn}=118.71$ g/mol, $M_{Bi}=208.98$ g/mol, $\gamma_{Sn}=7.31$ g/cm³, $\gamma_{Bi}=9.79$ g/cm³, $a'=-0.00205$ 1/%, $b'=0.366$, $f_{0,Cd}=1.553$

Таблица 3

Коэффициенты активности кадмия в матрице сплавов кадмий-олово при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии
Table 3. Activity coefficients of cadmium in a matrix of cadmium-tin alloys at its dissolution in 1M NaClO₄ at the conditions of local voltammetry

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Молярная доля Cd в сплаве	Коэффициент активности кадмия, f_{Cd}		
		Ур. (1)	Ур. (5)	Ур. (7)
4,0	0,042	0,262	0,668	0,500
6,5	0,068	0,500	0,704	0,541
11,0	0,115	0,504	0,775	0,639
21,5	0,224	0,742	0,970	0,727
32,0	0,332	0,873	1,199	0,886
40,0	0,413	1,179	1,380	1,068
55,5	0,568	1,332	1,629	1,313
70,0	0,711	1,245	1,316	1,270
80,0	0,808	1,157	1,195	1,180
90,0	0,906	1,083	1,090	1,076

Примечание: $M_{Cd}=112,41$ г/моль, $M_{Sn}=118,71$ г/моль, $\gamma_{Cd}=8,65$ г/см³, $\gamma_{Bi}=7,31$ г/см³, $a'=-0,026$ 1/%, $b'=1,543$ (при 0-70% масс Cd), $a'=-0,0019$ 1/%, $b'=0,293$ (при 70-100% масс Cd)

Note: $M_{Cd}=112.41$ g/mol, $M_{Sn}=118.71$ g/mol, $\gamma_{Cd}=8.65$ g/cm³, $\gamma_{Bi}=7.31$ g/cm³, $a'=-0.026$ 1/%, $b'=1.543$ (at 0 - 70% mass. Cd), $a'=-0.0019$ 1/%, $b'=0.293$ (at 70-100% mass. Cd)

Или с учетом выведенного ранее [5, 8] уравнения:

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot K \left(1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_A\right)}, \quad (10)$$

где $K=b$; σ – параметр, характеризующий распределение фаз в матрице сплава, имеем:

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot (1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_A)} \quad (11)$$

Очевидно, что уравнение (11) не содержит эмпирических постоянных a и b , то есть более корректно описывает градуировочную кривую $i=f(C)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) по проекту "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем

ЛИТЕРАТУРА

1. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Муковнина Г.С., Гаркушин И.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 6. С. 149-151;
Rublinskaya Yu.V., Slepushkin V.V., Mukovnina G.S., Garkushin I.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 6. P. 149-151 (in Russian).
2. Рублинецкая Ю.В. // Изв. Самарск. научн. центра РАН. Спец. вып. Химия и хим. технология. 2004. С. 40-48;
Rublinskaya Yu.V. // Izv. Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. Spets. vyp. Khimiya i khim. tekhnologiya. 2004. P. 40-48 (in Russian).
3. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В., Муковнина Г.С., Коврига Ю.П., Назмутдинов А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 80-82;
4. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Муковнина Г.С., Коврига Ю.П., Назмутдинов А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 83;
Rublinskaya Yu.V., Slepushkin V.V., Mukovnina G.S., Kovriga Yu.P., Nazmutdinov A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 5. P. 83 (in Russian).
5. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физматлит. 2010. 312 с.;
Slepushkin V.V., Rublinskaya Yu.V. Local electrochemical analysis. M.: Fizmatlit. 2010. 312 p. (in Russian).
6. Слепушкин В.В., Суськина Е.М., Ильиных Е.О., Рублинецкая Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 101-102;
Slepushkin V.V., Sus'kina E.M., Il'nykh E.O., Rublinskaya Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 6. P. 101-102 (in Russian).
7. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электрохимические методы. М.: Химия. 1988. 239 с.;
Braiynina Kh.Z., Neiman E.Ya., Slepushkin V.V. Inversion electrochemical methods. M.: Khimiya. 1988. 239 p. (in Russian).
8. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Ильиных Е.О., Суськина Е.Л. // Изв. вузов. Сев-Кавказ. рег. Естеств. науки. Спец. вып. Проблемы электрохимии и экологии. 2008. С. 81-83.;
Rublinskaya Yu.V., Slepushkin V.V., Il'nykh E.O., Sus'kina E.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev-Kavkaz. reg. Estestvennye nauki. Spets. vyp. Problemy elektrokhimii i ekologii. 2008. P. 81-83 (in Russian).