

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ЖИДКОЙ
ФАЗЫ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Б. Ф. НАЗАРОВ, Л. Д. ВИШТАКАЛЮК

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

Вопрос о том, какова природа образующихся на поверхности электрода зародышей и каков механизм их возникновения, остается окончательно нерешенным до сих пор. Это объясняется трудностью экспериментального изучения процесса образования новой фазы: непосредственное наблюдение и подсчет зародышей практически невозможен в силу ничтожно малых размеров этих зародышей и быстрого изменения во времени. Поэтому те изменения, которые происходят в пересыщенных растворах до начала видимой кристаллизации, пока объясняются различными гипотезами [1—5]. Нет полной ясности относительно природы зародышей, в частности, их структуры [6—7].

Целью нашей работы является изучение механизма образования новой жидкой фазы на твердых электродах.

Условия эксперимента: потенциал электролиза — 0,6 в, объем рабочего раствора 10 мл, скорость изменения потенциала $16,6 \cdot 10^{-4}$ в/сек, фон — 0,1 М НСl. Работа выполнена на полярографе марки LP-7 (Чехословакия). В качестве определяемого элемента взята двухвалентная ртуть.

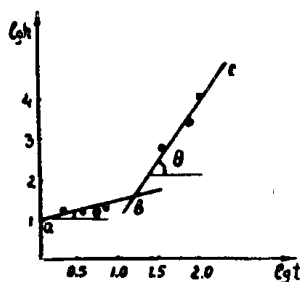


Рис. 1. Зависимость высоты анодного пика ртути от продолжительности электролиза в логарифмических координатах:

$$C_{Hg} = 0,005 \text{ г}$$

Изучена зависимость высоты анодных пиков двухвалентной ртути от продолжительности электролиза. На рис. 1 представлена зависимость анодного пика ртути от времени электролиза в логарифмических координатах. Из рис. 1 видно, что с увеличением времени электролиза зависимость $(\lg h - \lg t)$ образует перегиб в точке b , т. е. она образует два участка: ab и bc . По тангенсу угла наклона для обоих участков были найдены показатели степени функциональной зависимости $(i-t)$.

Для участка ab $\lg \Theta_1 = 0,3$, в точке b кривая резко меняет свой наклон, что говорит о смене механизма реакции.

Для участка bc $\lg \Theta_2 = 3$, т. е. в данном случае зависимость $i-t$ подчиняется уравнению типа

$$i = kt^3.$$

Это говорит о том, что здесь рост зародышей протекает по механизму, предложенному в работе [8]. А на участке ab происходит образование зародышей.

На рис. 2 представлена зависимость потенциала пика и ширины полупика от времени электролиза и концентрации ртути в растворе. Как видно из рис. 2, на всех кривых в определенных точках закономерно наблюдаются перегибы, причем время электролиза, при котором наблюдаются перегибы на кривых ($\varphi_n - t_0$), соответствует времени электролиза, при котором наблюдаются перегибы на кривых ($\Delta\varphi_{n/2} - t_0$), и соответствуют времени электролиза, при котором происходит перегиб на рис. 1.

Это еще раз подтверждает предположение, что в точке b (рис. 1) происходит смена механизма реакции.

Те же самые опыты были повторены на платиновом и золотом электродах. Результаты примерно совпадают с вышеописанными.

Полученная на золотом электроде зависимость ($h - t_0$) в логарифмических координатах также имеет излом и тангенс угла наклона равен: $\lg \Theta_1 = 0,6$; $\lg \Theta_2 = 2,9$.

Таким образом, на основании вышеизложенного материала можно считать, что образование новой фазы происходит в виде зародышей, а не в виде монослоев.

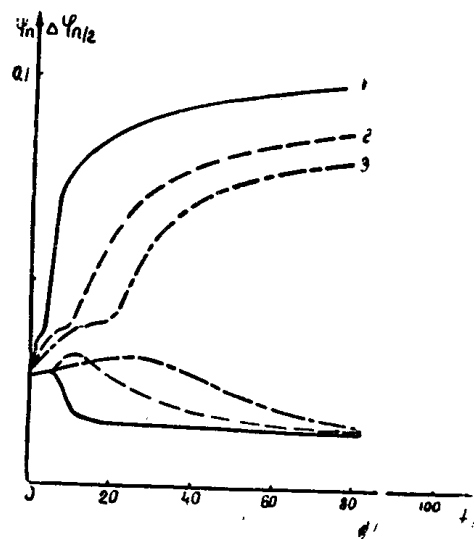


Рис. 2. Зависимость потенциала пика и ширины полупика от времени электролиза и концентрации ртути в растворе: кривая 1 — $C_{Hg} = 0,01 \gamma$; кривая 2 — $C_{Hg} = 0,005 \gamma$; кривая 3 — $C_{Hg} = 0,0045 \gamma$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Volmer M., Kinetik der Phasenbildung. Dresden Leipzig, Steinkopff, 1939.
2. И. Н. Странский, Р. Каишев. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей, Успехи физических наук, **21**, вып. 4, 408 (1939).
3. Л. Н. Матусевич. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., изд-во «Химия», 1968.
4. Bockrisy O'M., Damjanovic A., в книге «Modern Aspects of Electrochemistry», Bockrisy O'M., Conway B. E., eds., vol. 3, Butterworths, London, Washington, 1964.
5. Mott N. E., Waths-Tobin R. J., Electrochim. Acta, **4**, 19 (1961).
6. J. A. Christiansen, Z. phys. Chem., **28B**, 303, 1935.
7. Е. В. Хамский, Е. А. Подозерская, Б. М. Фрейдин, А. Н. Быкова, Н. Д. Седельникова. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ. Л., изд-во «Наука», 1969.
8. Е. М. Мальков. Кандидатская диссертация, Томск, ТГУ, 1969.