

## РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА, ОСЛОЖНЕННОЕ КОНКУРЕНТНОЙ АДсорбЦИЕЙ АНИОНОВ И АКТИВАЦИЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

© 2011 И. Д. Зарцын, Д. О. Федянин

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 24.06.2011 г.

**Аннотация.** Растворение металлов подгруппы железа, осложненное конкурентной адсорбцией анионов и активацией анодного процесса кислородсодержащими окислителями, описано с помощью метода кинетических диаграмм. Анодный процесс на железе представлен механизмом Бокриса, а также параллельно протекающими реакциями с участием анионов. Взаимосвязь реакций ионизации металла и восстановления кислородсодержащего окислителя обусловлена наличием общих промежуточных поверхностных ионов гидроксила. Получены уравнения анодных поляризационных кривых и определены порядки реакций по компонентам электролита. Показано, что активация поверхности электрода в процессе восстановления окислителя не меняет форму поляризационной кривой, но приводит к ее смещению в область отрицательных потенциалов и больших токов. Влияние состава раствора на активирующее действие окислителя представлено как следствие нейтрализации поверхностных гидроксил-ионов, а также их вытеснения с поверхности анионами электролита.

**Ключевые слова:** конкурентная адсорбция, кислородсодержащие окислители, метод кинетических диаграмм.

### ВВЕДЕНИЕ

Растворение металла обычно представляет собой совокупность последовательных и параллельных стадий. В этих стадиях могут принимать участие различные анионы [1]. Причем каждый анион может оказывать как активирующее, так и ингибирующее действие на процесс ионизации металла. Новый аспект влияния состава раствора на кинетику ионизации появляется в том случае, когда электродные реакции сопряжены за счет общих поверхностных частиц [2]. Например, сопряжение анодных и катодных реакций реализуется в присутствии в растворе кислородсодержащих окислителей [3]. В процессе их восстановления образуются ионы гидроксила, активирующие ионизацию металла [4]. Наличие общих промежуточных частиц для различных электродных реакций можно трактовать как химическое сопряжение [2]. Эти анодно-активные частицы конкурируют с компонентами электролита за места на поверхности электрода и участвуют в процессе анодного растворения металла, что приводит к зависимости скорости анодного процесса от состава электролита. Действительно, изменение концентрации

анионов и pH раствора могут значительно влиять на активирующее действие кислородсодержащих окислителей, а иногда и полностью его подавлять [3—5]. При объяснении данного явления можно исходить из влияния строения двойного электрического слоя на скорость электрохимических реакций, используя уравнения равновесной электростатической адсорбции компонентов электролита [5]. Однако поверхностная концентрация анионов, скорее всего, определяется: скоростями их адсорбции, десорбции, а также расходом их в процессе растворения. Если считать, что анодно-активные частицы расположены на внутренней плоскости Гельмгольца, то их адсорбция должна быть обусловлена специфическим адсорбционно-химическим взаимодействием с поверхностью электрода. Поэтому представлений о равновесной электростатической адсорбции недостаточно для описания этих явлений.

Целью данной работы является построение кинетической модели растворения металла подгруппы железа, осложненного конкурентной адсорбцией анионов и ионов гидроксила, а также активацией кислородсодержащими окислителями.

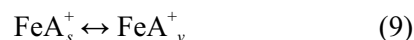
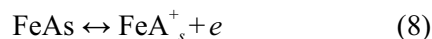
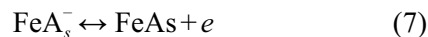
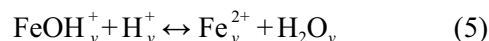
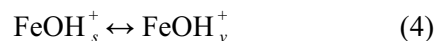
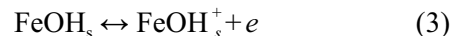
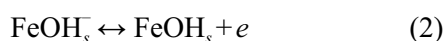
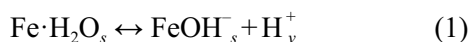
**КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

В основу модели положены представления о конкурентной адсорбции компонентов электролита. При этом полагали, что изменения в строении двойного электрического слоя не оказывают определяющего влияния на исследуемые закономерности. Экспериментальную основу составили следующие факты [3—5]: анионы электролита (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) могут как ускорять, так и замедлять ионизацию металла; порядок реакции относительно концентрации анионов, как правило, нецелочисленный; введение в раствор кислородсодержащих окислителей приводит к резкому (на несколько порядков) увеличению скорости анодного растворения. В исследуемой области потенциалов (вблизи потенциала коррозии) кислородсодержащие окислители восстанавливаются в предельном диффузионном режиме. Увеличение концентрации анионов (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы) приводит к подавлению активирующего действия кислородсодержащих окислителей. Активация наблюдается в определенном интервале кислотности раствора. Сделаем следующие допущения: система находится в стационарном состоянии; адсорбированные на поверхности электрода частицы не взаимодействуют друг с другом; энергия адсорбции постоянна при изменении доли занятой поверхности; скорости всех элементарных стадий описываются кинетическими уравнениями первого порядка относительно поверхностных концентраций:

$$v_{ij} = k_{ij}N_i - k_{ji}N_j = N(k_{ij}\theta_i - k_{ji}\theta_j),$$

где  $v_{ij}$  — скорость стадии, при которой вещество  $i$  на поверхности заменяется на  $j$ ,  $k_{ij}$  — соответствующие константы скорости,  $\theta_i$  — степень заполнения поверхности электрода веществом  $i$ . Она равна  $\theta_i = N_i/N$ , где  $N_i$  — число адсорбированных частиц сорта  $i$ ,  $N$  — общее число мест на поверхности, доступных для адсорбции.

Для растворения металлов подгруппы железа предложено несколько механизмов [6]. Кинетическая модель на основе вышеприведенных предположений может быть построена для любого из них. Наиболее известными для железа являются механизмы Бокриса и Хойслера. Остановимся на первом из них. Первоначально рассмотрим влияние конкурентной адсорбции анионов A<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup> на анодное растворение железа, описываемое следующим механизмом:



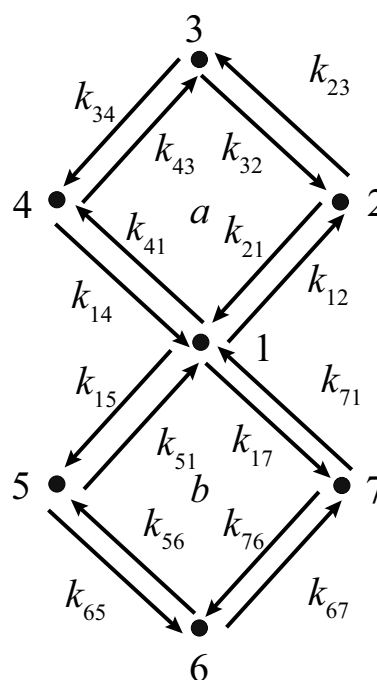
Символ  $s$  относится к поверхности,  $v$  — к прилегающему слою электролита. Полагаем, что стадии (5) и (10) протекают в приэлектродном слое, квазиобратимы и в дальнейшем при построении модели не учитываются.

Поверхностные состояния пронумеруем: Fe·H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> — 1, FeOH<sub>s</sub><sup>-</sup> — 2, FeOH<sub>s</sub> — 3, FeOH<sub>s</sub><sup>+</sup> — 4, FeA<sub>s</sub><sup>-</sup> — 5, FeA<sub>s</sub> — 6, FeA<sub>s</sub><sup>+</sup> — 7 и представим их в виде кинетической диаграммы (рис. 1).

Для нахождения  $\theta_i$  составим систему уравнений:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \sum_j (\theta_j k_{ji} - \theta_i k_{ij}),$$

индексы  $i$  и  $j$  принимают значения от одного до семи. В стационарных условиях эти уравнения превращаются в алгебраические, решение которых дает  $\theta_i$  как функцию констант скоростей  $k_{ij}$ , а затем



**Рис. 1.** Кинетическая диаграмма растворения железа, осложненного конкурентной адсорбцией анионов

находим скорости всех элементарных стадий  $v_{ij}$ . Соотношения для  $k_{ij}$  определяются в соответствии с законами химической и электрохимической кинетики. Например, для стадий (1—4):

$$k_{12} = k_{12}^0, \quad k_{21} = k_{21}^0 C_{H^+}, \quad k_{23} = k_{23}^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right),$$

$$k_{32} = k_{32}^0 \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right),$$

где  $k_{ij}^0$  — величина, не зависящая от состава раствора и потенциала электрода. В дальнейшем полагаем, что для всех стадий коэффициенты переноса  $\alpha$  и  $\beta$  равны 0,5.

Для решения вышеприведенных уравнений воспользуемся методом диаграмм [7—9], приняв скорость ионизации железа равной сумме скоростей десорбции ионов  $FeOH^+$  и  $FeA^+$ . Тогда

$$v_{71} = J_b, \quad v_{41} = J_a, \quad i_{Fe} = 2F(v_{71} + v_{41}) =$$

$$= 2F(J_b + J_a) = i_{A^-} + i_{OH^-}, \quad (11)$$

где  $i_{A^-} = 2FJ_b$ ,  $i_{OH^-} = 2FJ_a$

$$J_a = \frac{\Sigma_a}{\Sigma} (k_{12}k_{23}k_{34}k_{41} - k_{14}k_{43}k_{32}k_{21}), \quad (12)$$

$$J_b = \frac{\Sigma_b}{\Sigma} (k_{15}k_{56}k_{67}k_{71} - k_{17}k_{76}k_{65}k_{51}), \quad (13)$$

$$\Sigma_a = k_{56}k_{67}k_{71} + k_{76}k_{65}k_{51} + k_{67}k_{71}k_{51} + k_{65}k_{51}k_{71},$$

$$\Sigma_b = k_{43}k_{32}k_{21} + k_{23}k_{34}k_{41} + k_{34}k_{41}k_{21} + k_{32}k_{21}k_{41}.$$

Нормирующий множитель  $\Sigma$  содержит 32 слагаемых, каждое из которых представляет собой произведение шести констант скоростей. Соотношения (11—13) — решение задачи описания кинетики ионизации железа, в предположении, что скорости всех стадий сравнимы между собой. В методе диаграмм величины  $J_a$  и  $J_b$  называются циклическими потоками. Рассмотрим физико-химический смысл этих потоков. Каждому циклу на кинетической диаграмме (рис. 1) соответствует определенная последовательность образующих его стадий. Каждый цикл представляет один из возможных маршрутов протекания реакции. Циклический поток определяет вклад данного маршрута в общую скорость процесса. Циклический поток  $J_a$  определяет скорость ионизации железа с участием  $OH^-$ , а  $J_b$  — с участием  $A^-$  ионов. Отметим, что два слагаемых в уравнении (11) не являются независимыми друг от друга. В выражение для  $J_a$  входят константы скорости стадий, образующих цикл  $b$  ( $\Sigma_a$ ) и, соответственно, в выражение для  $J_b$  — кон-

станты скорости стадий, дающих цикл  $a$  ( $\Sigma_b$ ). Кроме того, знаменатель содержит константы скоростей всех стадий. Соотношения  $\frac{\Sigma_a}{\Sigma}$  и  $\frac{\Sigma_b}{\Sigma}$ , обуславливающие взаимозависимость величин  $i_{A^-}$  и  $i_{OH^-}$ , описывают конкурентную адсорбцию  $OH^-$  и  $A^-$  ионов.

Упростим выражение (11) на основе следующих предположений: концентрация ионов железа в растворе мала и скоростью обратного процесса их восстановления можно пренебречь ( $k_{43}, k_{76} = 0$ ); наиболее медленными стадиями являются (3) и (8), ( $k_{34}, k_{67} \ll k_{ij}$ ); концентрации всех адсорбированных частиц малы по сравнению с единицей, а  $\theta_1 \approx 1$ . При этом будем иметь:  $\Sigma_a = k_{65}k_{51}k_{71}$ ,  $\Sigma_b = k_{32}k_{21}k_{41}$ ,  $\Sigma = k_{65}k_{51}k_{71}k_{32}k_{21}k_{41}$ . Подставляя эти выражения, а также значения для  $k_{ij}$  в уравнение (11) получим скорость анодного растворения железа:

$$i_{Fe} = 2F(K_{A^-}C_{A^-} + K_{OH^-}C_{OH^-}) \exp\left(\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right), \quad (14)$$

где  $K_{A^-} = K_{15}^0 K_{56}^0 k_{67}^0$ ,  $K_{OH^-} = K_{12}^0 K_{23}^0 k_{34}^0 / K_w$ ,  $K_{ij}^0 = \frac{k_{ij}^0}{k_{ji}^0}$ ,  $K_w$  — ионное произведение воды. Это уравнение представляет ионизацию железа как результат двух параллельных независимых реакций. Порядок по каждому аниону равен 1, конкурентная адсорбция не оказывает влияния на скорость ионизации. В полулогарифмических координатах уравнение (14) описывается прямой линией с наклоном 0,04 В.

Далее рассмотрим конкурентную адсорбцию  $A^-$  и  $OH^-$ . Примем, что  $\theta_2 + \theta_5 + \theta_1 \approx 1$ . Преобразуя соотношения для  $\Sigma_a$ ,  $\Sigma_b$ ,  $\Sigma$ , приведем (11) к виду (для удобства концентрацию гидроксил ионов заменим на концентрацию ионов водорода):

$$i_{Fe} = 2F \left[ \frac{K_1 + K_2 C_{H^+} C_{A^-}}{K_3 + K_4 C_{H^+} C_{A^-} + K_5 C_{H^+}} \right] \times$$

$$\times \exp\left(\frac{3\alpha F\phi}{RT}\right), \quad (15)$$

где  $K_1 = k_{12}^0 k_{23}^0 k_{34}^0 k_{41}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$ ,  $K_2 = k_{15}^0 k_{56}^0 k_{67}^0 k_{71}^0 k_{32}^0 k_{21}^0 k_{41}^0$ ,  $K_3 = k_{32}^0 k_{41}^0 k_{12}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$ ,  $K_4 = k_{32}^0 k_{21}^0 k_{41}^0 k_{65}^0 k_{15}^0 k_{71}^0$ ,  $K_5 = k_{41}^0 k_{32}^0 k_{21}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$ .

Уравнение (15) в полулогарифмических координатах также описывается прямой с наклоном 0,04 В, но зависимость от состава раствора в данном случае более сложная. Как ионы  $H^+$ , так и  $A^-$  могут оказывать и ускоряющее и замедляющее действие на процесс растворения. Порядок реакции по компонентам электролита будут:

$$\left(\frac{\partial i_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{A}^-}}\right)_\phi = \left(1 + \frac{1}{K_{12}}\right) \frac{K_{56}k_{67}C_{\text{H}^+}}{K_{23}k_{34}} - 1,$$

$$\left(\frac{\partial i_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{H}^+}}\right)_\phi = \frac{K_{15}K_{56}C_{\text{A}^-}}{K_{23}} - K_{15} - 1.$$

Таким образом, порядки реакции по ионам водорода и анионам зависят от соотношения констант равновесия и констант скоростей различных поверхностных стадий. Например, экспериментально установлено, что порядок реакции ионизации железа по  $\text{Cl}^-$ -ионам положительный [4]. Следовательно,  $K_{56}k_{67}C_{\text{H}^+} > K_{23}k_{34}$ . В случае сульфат-ионов реализуется обратная ситуация, и скорость ионизации уменьшается при увеличении их концентрации. Порядок реакции по ионам водорода также отрицательный. При  $K_{56}C_{\text{A}^-} \approx K_{23}$  порядок реакции по ионам водорода будет близок к  $-1$ , что соответствует экспериментальным данным [3, 4]. Следует отметить, что порядок реакции по анионам может иметь нецелочисленное значение, что также наблюдается в эксперименте [6].

С увеличением потенциала электрода будет возрастать доля окисленных состояний поверхности. Поэтому рассмотрим кинетические закономерности, реализующиеся при  $\theta_3 \approx \theta_1 \approx \theta_6$ . Рассуждая так же, как и в предыдущем случае, получим уравнение для скорости ионизации железа:

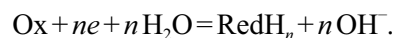
$$i_{\text{Fe}} = 2F \left[ \frac{K_1 + K_2 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+}}{K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_7 + K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha FE}{RT}\right)} \right] \times \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right), \quad (16)$$

где  $K_6 = k_{15}^0 k_{56}^0 k_{71}^0 k_{32}^0 k_{21}^0 k_{41}^0$ ,  $K_7 = k_{12}^0 k_{23}^0 k_{41}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{71}^0$ . Наклон поляризационной кривой в этом случае в полулогарифмических координатах меняется от

$$0,04 \text{ В при } K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha FE}{RT}\right) \gg K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_7,$$

до 0,12 В при пренебрежимо малой величине последнего слагаемого в знаменателе. Экспериментально наблюдается увеличение наклона поляризационной кривой до значений 0,08—0,1 В с ростом потенциала [3, 4]. Эти значения соответствуют промежуточному соотношению параметров в уравнении (16), порядок реакции по компонентам электролита определяется так же, как и в предыдущем случае. Теперь, наконец, рассмотрим активацию анодной реакции в присутствии кислородсо-

держащих окислителей. Примем, в согласии с [3—5], что восстановление окислителя протекает в предельном диффузионном режиме, и при этом образуются ионы гидроксила:



Часть гидроксил-ионов появляется непосредственно на внутренней плоскости Гельмгольца, и поверхность электрода переходит из состояния 1 в 2. Примем, что константа  $k_{12}^{\text{Ox}}$ , соответствующая вышеназванному переходу, определяется соотношением:

$$k_{12}^{\text{Ox}} = k_{12}^{\text{Ox}} \frac{D_{\text{Ox}} n C_{\text{Ox}}}{\delta}, \quad (17)$$

где  $\delta$  — толщина диффузионного слоя,  $D_{\text{Ox}}$  — коэффициент диффузии. Величина  $k_{12}^{\text{Ox}}$  не является константой скорости элементарной стадии и отличается по физическому смыслу от остальных  $k_{ij}$ . Множитель  $k_{12}^{\text{Ox}}$  определяет долю гидроксил-ионов, образующихся на внутренней плоскости Гельмгольца, и зависит от механизма восстановления окислителя. Пусть  $k_{12}^{\text{Ox}}$  не зависит от потенциала электрода, тогда можно полагать, что  $k_{12}^{\text{Ox}}$  определяет скорость перехода поверхности из состояния 1 в 2, вызванное воздействием потока свободной энергии постоянной интенсивности. Поток свободной энергии обусловлен реакцией восстановления окислителя. Переносчиками свободной энергии выступают поверхностные ионы  $\text{OH}^-$ . Аналогичное расширенное применение кинетических методов предложено в [9] для описания кинетики светочувствительных биохимических реакций. В присутствии окислителя на кинетической диаграмме появится дополнительный цикл (рис. 2), а в кинетическом уравнении растворения железа дополнительное слагаемое — циклический поток  $J_c$ :

$$i_{\text{Fe}} = 2F(J_a + J_b + J_c), \quad (18)$$

$$\text{где } J_c = \frac{\sum_A k_{12}^{\text{Ox}} k_{23} k_{34} k_{41}}{\Sigma}.$$

Теперь состояние  $\text{FeOH}_s^-$  может образовываться двумя путями: за счет стадии (3) и как промежуточная частица в процессе восстановления окислителя. В связи с двумя путями образования  $\text{FeOH}_s^-$  возникают и два слагаемых в кинетическом уравнении. С формальной точки зрения это можно рассматривать как протекание реакции по двум различным механизмам. Один представлен сходной последовательностью стадий и состояний, что и в отсутствие других реакций на электроде. Другой реализуется лишь при совместном протекании ионизации металла и восстановления окислителя.

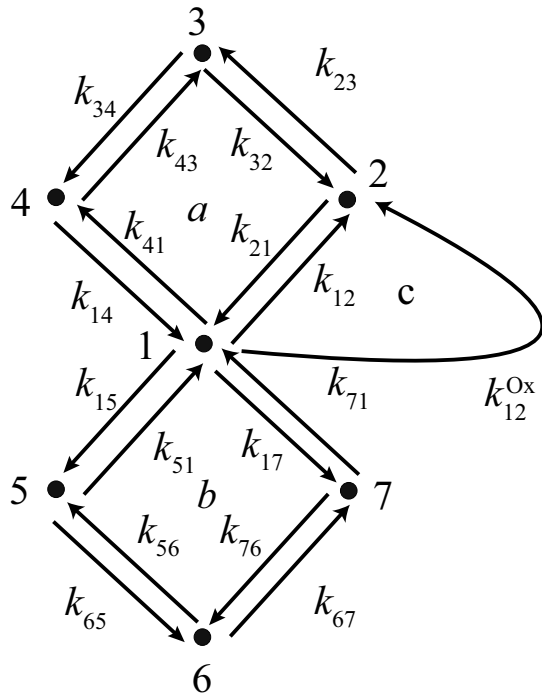


Рис. 2. Кинетическая диаграмма растворения железа в присутствии кислородсодержащих окислителей

Упростим уравнение (18), принимая  $\theta_1 + \theta_2 + \theta_5 \approx 1$  и тогда:

$$i_{\text{Fe}} = (K_{\text{Fe}} + K_{\text{Ox}}) \exp\left(\frac{3\alpha F\phi}{RT}\right), \quad (19)$$

где 
$$K_{\text{Fe}} = \frac{K_1 + K_2 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+}}{K_3 + K_4 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} + k_{12}^{\text{Ox}} K_8},$$

$$K_{\text{Ox}} = \frac{k_{12}^{\text{Ox}} K_9}{K_3 + K_4 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} + k_{\text{Ox}} K_8}.$$

Уравнение анодной поляризационной кривой для железа в предположении, что  $\theta_1 + \theta_6 + \theta_3 = 1$ , будет иметь вид:

$$i_{\text{Fe}} = (K_{\text{Fe}}^1 + K_{\text{Ox}}^1) \exp\left(\frac{\alpha F\phi}{RT}\right), \quad (20)$$

где

$$K_{\text{Fe}}^1 = \frac{K_1 + K_2 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+}}{K_7 + K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha F\phi}{RT}\right) + k_{\text{Ox}} K_{10}}$$

$$K_{\text{Ox}}^1 = \frac{k_{12}^{\text{Ox}} K_9}{K_7 + K_6 C_{\text{A}^-} C_{\text{H}^+} + K_5 C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-2\alpha F\phi}{RT}\right) + k_{12}^{\text{Ox}} K_{10}}.$$

Величины  $K_8, K_9, K_{10}$  определяются выражениями:  $K_8 = k_{71}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{41}^0 k_{32}^0$ ,  $K_9 = k_{23}^0 k_{34}^0 k_{41}^0$ ,  $K_{10} = k_{71}^0 k_{65}^0 k_{51}^0 k_{41}^0 k_{23}^0$ .

В уравнениях (15) и (19) потенциал электрода одинаковым образом влияет на скорость растворения. Однако при постоянном потенциале электрода в присутствии окислителя (уравнение (19)) скорость ионизации больше на величину  $K_{\text{Ox}}$ . Следовательно, в полулогарифмических координатах эти соотношения представляют собой параллельные прямые. Активация поверхности электрода в процессе восстановления окислителя не меняет форму поляризационной кривой, но приводит к ее смещению при постоянном потенциале в сторону больших токов. А в гальваностатических условиях она смещена в область отрицательных потенциалов, при этом металл может растворяться при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал металла в данных условиях. Это происходит за счет передачи свободной энергии реакции ионизации металла от реакции восстановления окислителя [2]. Эти выводы справедливы и по отношению к уравнению (20). В данном случае при активации скорость растворения металла возрастает на величину  $K_{\text{Ox}}^1$ . Учитывая, что при введении в раствор окислителя величина  $i_{\text{Fe}}$  возрастает на несколько порядков, можно предположить, что  $K_{\text{Ox}}, K_{\text{Ox}}^1 \gg K_{\text{Fe}}, K_{\text{Fe}}^1$ . Принимая во внимание (17), представим (19) и (20) в виде:

$$i_{\text{Fe}} = \frac{2Fk_{12}^{\text{Ox}} D_{\text{Ox}} n_1 C_{\text{Ox}} K_{\text{Ox}}}{\delta} \exp\left(\frac{3\alpha F\phi}{RT}\right),$$

$$i_{\text{Fe}} = \frac{2Fk_{12}^{\text{Ox}} D_{\text{Ox}} n_1 C_{\text{Ox}} K_{\text{Ox}}^1}{\delta} \exp\left(\frac{\alpha F\phi}{RT}\right).$$

Скорость ионизации в потенциостатических условиях прямо пропорциональна концентрации окислителя, интенсивности перемешивания раствора, числу поверхностных ОН<sup>-</sup> ионов, образующихся при восстановлении одной частицы окислителя. Величины  $K_{\text{Ox}}$  и  $K_{\text{Ox}}^1$  обратно пропорциональны концентрации анионов и ионов водорода. Это обусловлено нейтрализацией и вытеснением с поверхности гидроксил-ионов, образующихся при восстановлении окислителя. Величины  $K_{\text{Ox}}$  и  $K_{\text{Ox}}^1$  в большей степени зависят от концентрации компонентов электролита, чем  $K_{\text{Fe}}$  и  $K_{\text{Fe}}^1$ . поэтому при увеличении концентрации аниона и кислотности раствора активирующее действие окислителя на анодный процесс подавляется.

### ВЫВОДЫ

Основываясь на представлениях о конкурентной адсорбции компонентов электролита с привлечением метода кинетических диаграмм, описа-

но влияние состава раствора и потенциала электрода на кинетику ионизации железа.

Активирующее действие кислородсодержащих окислителей на ионизацию железа интерпретировано на основе представлений о химическом сопряжении электродных реакций за счет общих поверхностных частиц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Флорианович Г. М., Лазаренко-Маневич Р. М.* // Итоги науки и техники. Сер.: Коррозия и защита от коррозии. М. ВИНТИ, 1990. Т. 16. С. 3.

2. *Зарцын И. Д., Маршаков А. И.* // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 4. С. 422.

3. *Михайловский Ю. Н.* // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 2. С. 179.

4. *Маршаков А. И., Михайловский Ю. Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 476.

5. *Михайловский Ю. Н., Попова В. М.* // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 4. С. 526—533.

6. *Wolfgang J. Lorenz, Konrad Heusler E.* // Chemical Industries. Corrosion Mechanism. N. York. 1987. V. 28. P. 1.

7. *King E. L., Altman C.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1375.

8. *Hill T. L.* // J. Theoret. Biol. 1966. V. 10. P. 442.

9. *Кеплен С. Р., Эссуз Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов // Пер. с англ. М.: Мир, 1986. С. 84.

*Федянин Дмитрий Олегович* — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru

*Fedjanin Dmitry O.* — post graduate student of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru

*Зарцын Илья Давидович* — д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2516860, e-mail: zamet@comch.ru

*Zartsyn Ilya D.* — grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2516860, e-mail: zamet@comch.ru