

**АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ
ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ НА ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В данной работе будут получены уравнения φ - t -кривых для ААВ на ртутном пленочном электроде.

Обратимые процессы. В случае обратимых процессов потенциал электрода определяется, как известно, уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_R(l_1t) \cdot D_R^{1/2}}{C_0(l_1t) \cdot D_0^{1/2}} \quad (1)$$

где $\varphi_{1/2}$ — полярографический потенциал полуволны, v ; $C_R(l_1t)$, $C_0(l_1t)$ — концентрации восстановленной и окисленной форм элемента на поверхности электрода. Из уравнения (1) следует, что для определения значения φ необходимо найти выражения для $C_R(l_1t)$ и $C_0(l_1t)$.

Последние можно получить решением системы уравнений 2-го закона Фика

$$\frac{\partial C_R(x_1t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x_1t)}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_0(x_1t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x_1t)}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x < \infty. \quad (3)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$C_R(x_10) = C_R^0, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (4) \quad C_0(x_10) = C_0^0, \quad l \leq x < \infty; \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial C_R(x_1t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (6) \quad C_0(x_1t)_{x \rightarrow \infty} = C_0^0; \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial C_R(x_1t)}{\partial x} \right|_{x=l} = -q_R = \frac{i_0}{zFD_R} = \text{const}; \quad (8) \quad D_0 \frac{\partial C_0(x_1t)}{\partial x} - D_R \frac{\partial C_R(x_1t)}{\partial x} = 0;$$

$$\text{при } x=l, \quad (9)$$

где C_R^0 и C_0^0 — начальные концентрации атомов R в ртути и ионов в растворе; i_0 — плотность тока, a/cm^2 .

Поставленная краевая задача решается операционным методом. Уравнения, описывающие распределение концентраций, у поверхности электрода имеют следующий вид:

$$C_R(l_1t) = C_R^0 - q_R l \left[\vartheta_R + \frac{1}{3} + \lambda (\vartheta_R) \right]; \quad (10)$$

$$C_0(l_1 t) = C_0^0 + \frac{2l}{\pi^{1/2}} q_0 \vartheta_0^{1/2}; \quad (11)$$

$$\vartheta_R = \frac{D_R t}{l^2}; \quad \nu_n = n\pi; \quad q_0 = \frac{i_0}{zFD_0};$$

$$\lambda(\vartheta_R) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\nu_n^2} \exp(-\nu_n^2 \vartheta_R).$$

При $\vartheta_R \geq 0,35$ (при $D_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$ и $l = 10^{-3} \text{ см}$, $t \geq 0,035 \text{ сек}$) с ошибкой менее 1% величиной $\lambda(\vartheta_R)$ по сравнению с остальными двумя членами в скобке можно пренебречь. Выражение (10) в этом случае примет вид

$$C_R(l_1 t) = C_R^0 - q_R l \left(\vartheta_R + \frac{1}{3} \right). \quad (12)$$

Выражение для потенциала электрода получится сочетанием уравнений (1), (10), (11) ($D_R = D_0$):

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_R^0 - q l \left[\vartheta + \frac{1}{3} + \lambda(\vartheta) \right]}{C_0^0 + \frac{2l}{\pi^{1/2}} q \vartheta^{1/2}}. \quad (13)$$

Переходное время находится из условия $C_R(l_1 t) = 0$. Выражение для переходного времени в общем случае получается решением уравнения

$$C_R^0 = q_R l \left[\vartheta_B' + \frac{1}{3} + \lambda(\vartheta_B') \right], \quad (14)$$

где $\vartheta_B' = \frac{D_B \tau}{l^2}$; ϑ_B' — безразмерное переходное время; τ — переходное время, сек. Уравнение (14) является трансцендентным относительно τ . При $\vartheta_B' \geq 0,035$ с ошибкой менее 1% можно записать уравнение (12):

$$C_B^0 = q_B l \left(\vartheta_B' + \frac{1}{3} \right). \quad (15)$$

В этом случае выражение для τ запишется следующим образом:

$$\tau = \frac{zFC_B^0 l}{i_0} \frac{l^2}{3D_B}. \quad (16)$$

Переходное время зависит от концентрации амальгам; эта закономерность может быть использована для аналитических целей.

Из экспериментальных данных (C_B^0 , l , i_0 , τ) может быть вычислен коэффициент диффузии атомов металла в ртути по уравнениям:

$$D_B = \frac{i_0 l^2}{3zFC_B^0 l - 3i_0 \tau}; \quad (17) \quad D_B = \frac{l^2 (i_0'' - i_0')}{3(\tau' i_0' - \tau'' i_0'')}, \quad (18)$$

где τ' и τ'' — переходные времена при плотностях тока i_0' и i_0'' . Уравнения $\varphi-t$ -кривых будут иметь следующий вид ($D_0 = D_B$):
(при любых ϑ' и ϑ)

$$\varphi(\vartheta) = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[(\vartheta' + \lambda(\vartheta')) - \vartheta - \lambda(\vartheta)] q l}{C_0^0 + \frac{2l q}{\pi^{1/2}} \vartheta^{1/2}}, \quad (19)$$

(при $\vartheta' \geq 0,035$ и любом ϑ)

$$\varphi(\vartheta) = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{q l [\vartheta' - \vartheta - \lambda(\vartheta)]}{C_0^0 + \frac{2l q}{\pi^{1/2}} \vartheta^{1/2}}. \quad (20)$$

График в координатах

$$\lg \frac{qI[\vartheta' - \vartheta - \lambda(\vartheta)]}{C_0 - \frac{2Iq}{\pi^{1/2}} \vartheta^{1/2}} \varphi$$

является прямой линией с обратной величиной коэффициента наклона, равной $2,3 \frac{RT}{zF}$.

Необратимые процессы. В случае необратимых процессов потенциал электрода определяется соотношением:

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta zF} \ln \kappa_s + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{i_0}{zF} - \frac{RT}{\beta zF} \ln C_B(l, t), \quad (21)$$

где β — коэффициент переноса; κ_s — константа скорости электродного процесса при стандартном потенциале φ^0 , $см \cdot сек^{-1}$. Решая совместно уравнения (10) и (21), получаем:

(при любых ϑ'_R и ϑ_R)

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{\kappa_s l}{D_B} - \frac{RT}{\beta zF} \ln [\vartheta'_R + \lambda(\vartheta'_R) - \vartheta_R - \lambda(\vartheta_R)] \quad (22)$$

(при $\vartheta'_R \geq 0,35$ и любом ϑ_R),

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{D_B}{\kappa_s l} - \frac{RT}{\beta zF} \ln [\vartheta'_R - \vartheta_R - \lambda(\vartheta_R)]. \quad (23)$$

График в координатах $\lg[\vartheta'_R - \vartheta_R - \lambda(\vartheta_R)]$, φ является прямой линией, обратная величина коэффициента наклона которой равна $2,3 \frac{RT}{\beta zF}$.

Таким образом, из графика можно найти βz . Имея этот график и зная φ^0 электрода, можно вычислить значение константы скорости электродного процесса κ_s . При малых ϑ_R уравнение кривой $\varphi-t$ (при $\vartheta' \geq 0,35$) имеет вид

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{\kappa_s l}{D_B} - \frac{RT}{\beta zF} \ln \left(\vartheta'_R + \frac{1}{3} - \frac{2\vartheta_R^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right). \quad (24)$$

Если известны все параметры уравнения (30) (кроме κ_s), то при $\vartheta=0$ этим уравнением можно воспользоваться для определения величины κ_s .

Квазиобратимые процессы. Для этих процессов потенциал электрода связан с током следующим соотношением:

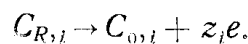
$$\frac{i_0}{zF} = -\kappa_s \left\{ \exp \left[\frac{\beta zF}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] C_B(l, t) - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] C_0(l, t) \right\}. \quad (25)$$

Зависимость потенциала электрода от времени (в неявном виде) определяется так же, как описано выше. В частности, при $\vartheta'_R \geq 0,35$ и любом ϑ_R функция $\varphi-t$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{i_0}{zF} = & -\kappa_s \left\{ \exp \left[\frac{\beta zF}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] q_B l [\vartheta'_R + \lambda(\vartheta'_R) - \vartheta_R - \right. \\ & \left. - \lambda(\vartheta_R)] - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \left[C_0 + \frac{2I}{\pi^{1/2}} q_0 \vartheta_0^{1/2} \right] \right\}. \quad (26) \end{aligned}$$

Определение кинетических параметров квазиобратимого электродного процесса описано в работе [1].

Электродные реакции при окислении многокомпонентной амальгамы можно записать в следующем виде:



Для получения выражения для переходного времени необходимо сначала найти выражение для концентрации восстановленной формы элементов на поверхности электрода $C_{B,i}(l_1 t)$. Для этого нужно решить i уравнений 2-го закона Фика для всех элементов, растворенных в ртутном пленочном электроде [2].

Для концентрации атомов металлов на поверхности электрода получается следующее выражение:

$$\sum_{i=1}^m z_i C_{B,i}(l_1 t) = \sum_{i=1}^m \left\{ z_i C_{B,i}^0 - \lambda_i \left[\vartheta_i + \frac{1}{3} + \Phi(\vartheta_i) \right] \right\}, \quad (27)$$

где $\vartheta_i = \frac{D_{B,i} \cdot t}{l^2} ; \quad \lambda_i = \frac{q l}{D_{B,i}} .$

Последняя сумма в уравнении (27) быстро сходится и при $\vartheta \geq 0,35^*$ с ошибкой менее 1% ею можно пренебречь. В этом случае уравнение (27) приводится к виду

$$\sum_{i=1}^m z_i C_{B,i}(l_1 t) = \sum_{i=1}^m \left\{ z_i C_{B,i}^0 - \lambda_i \left(\vartheta_i + \frac{1}{3} \right) \right\}. \quad (28)$$

Из уравнения (28) получаем:

$$\sum_{i=1}^m \left(\tau_i + \frac{l^2}{3D_{B,i}} \right) = \frac{lF}{i_0} \sum_{i=1}^m z_i C_{B,i}^0, \quad (29)$$

$$\sum_{i=1}^m \tau_i - \sum_{i=1}^{m-1} \tau_i = \frac{z_1 F l C_{B,1}^0}{i_0} - \frac{l^2}{3D_{B,1}}. \quad (30)$$

Выражение для переходного времени наиболее электроотрицательного элемента, растворенного в амальгаме (растворяется первым), получено выше. Для элемента, растворяющегося вторым, из уравнения (30) можно получить следующее выражение для переходного времени:

$$(\tau_1 + \tau_2) - \tau_1 = \frac{z_2 F l C_{R,2}^0}{i_0} - \frac{l^2}{3D_{B,2}}. \quad (31)$$

Из уравнения (31) видно, что при $\vartheta' \geq 0,35$ и отсутствии осложняющих факторов τ_2 не зависит от концентрации элемента, который окисляется при более отрицательных потенциалах, в то время как в условиях полубесконечной диффузии τ_2 зависит от концентрации вещества, которое восстанавливается при менее отрицательных потенциалах. Эта закономерность метода анодной амальгамной вольтамперметрии при постоянном токе очень удобна для аналитических целей.

Выводы

1. Теоретическим путем получены уравнения $\varphi-t$ кривых в анодной амальгамной вольтамперметрии при заданном токе с пленочным электродом для обратимых, необратимых и квазиобратимых процессов.

2. Показана возможность применения рассматриваемого метода для аналитических целей и изучения кинетики электродных процессов.

3. Получено уравнение для переходного времени в рассматриваемом методе при окислении сложной амальгамы.

*Если $\vartheta \geq 0,35$, то при $D_B = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $l = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ $\tau \geq 0,035 \text{ сек}$.

4. При $\phi' \geq 0,35$ переходное время для процесса окисления электроположительного элемента не зависит от концентрации более электроотрицательного элемента; эта закономерность очень удобна для аналитического применения метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Изв. ТПИ (настоящий сборник).
 2. R. W. Murray, C. N. Reilly, I. Electroanal. Chem., 3, 64, 1962.
-