

**АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ  
С ПРОГРАММИРОВАННЫМ ТОКОМ  
НА РТУТНОМ СФЕРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

В. В. ПНЕВ, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В данной работе мы рассмотрим некоторые теоретические вопросы метода ААВ с программированным током. В работе [1] в условиях ограниченной диффузии для случая одной электродной реакции, не осложненной кинетическими эффектами, для произвольной формы тока получены следующие соотношения для распределения концентраций окисленной (O) и восстановленной (R) форм элемента на поверхности электрода:

$$C_B(y_0, t) = C_B^0 - \frac{1}{y_0} \int_0^t q(\xi) \left\{ (2\gamma + 2) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\psi_n^2 \frac{D_B}{y_0^2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (t - \xi) \right] \right\} d\xi = C_B^0 - I_1, \quad (1)$$

$$C_0(y_0, t) = C_0^0 + \frac{1}{\pi^{1/2} D_0^{1/2}} \int_0^t q(\xi) \left\{ \frac{1}{\sqrt{t - \xi}} - \frac{a\pi^{1/2} D_0^{1/2}}{y_0} + \frac{2a^2 \sqrt{t - \xi} D_0}{y_0^2} - \right. \\ \left. - \frac{a^3 D_0^{3/2} (t - \xi)}{\pi^{1/2} y_0^3} + \dots \right\} d\xi = C_0^0 + I_2, \quad (2)$$

где  $y_0 = r_0$  — радиус для сферического электрода;  $y_0 = l$  — толщина ртутной пленки для пленочного электрода;  $a = \gamma + \frac{1}{2}$   $\gamma = -1/2$  — для пленочного электрода;  $\gamma = 1/2$  — для сферического электрода;  $\xi$  — вспомогательная переменная.

Рассмотрим ААВ при изменении тока на электроде по закону  $i_0(t) = bt^m$ , где  $b$  — коэффициент пропорциональности;  $m \geq 0$ . В этом случае

$$I_1 = \frac{b}{zF y_0} \left[ (2\gamma_B + 2) \frac{t^{m+1}}{m+1} + \frac{2t^m}{\gamma_B} \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n^{-2} + 2\Phi(t) \right], \quad (3)$$

где

$$\gamma_B = \frac{D_B}{y_0^2}, \quad \Phi(t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\kappa=1}^m b (-1)^\kappa \frac{m(m-1)\dots(m-\kappa+1)}{(\gamma_B \psi_n^2)^{\kappa+1}} \cdot t^{m-\kappa}.$$

Из общего выражения (3) можно получить ряд частных уравнений при различных значениях показателя  $m$ . а)  $m=0$ . Для пленочного электрода выражение для поверхностной концентрации восстановленной формы элемента будет иметь вид

$$C_B(l, t) = C_B^0 - \frac{bt}{zFl} - \frac{bl}{3zFD_B} \quad (4)$$

Для сферического электрода аналогичное выражение запишется следующим образом:

$$C_B(r_0, t) = C_B^0 - \frac{3bt}{zFr_0} - \frac{br_0}{5zFD_B} \quad (5)$$

Выражения для переходного времени получаются при условии  $C_B(r_0, \tau) = 0$ . б)  $m=1$  — ток меняется по линейному закону. В этом случае для пленочного электрода из уравнения (3) с учетом уравнения (1) получается

$$C_B(l, t) = C_B^0 - \frac{b}{zFl} \left[ \frac{t^2}{2} + \frac{2l^2t}{D_B} \cdot \frac{\xi(2)}{\pi^{1/2}} - \frac{2l^4}{D_B^4} \cdot \frac{\xi(4)}{\pi^4} \right], \quad (6)$$

где  $\xi$  — дзета-функция Римана. Так как  $\xi(2) = \frac{\pi^2}{6}$ , а  $\xi(4) = \frac{\pi^4}{90}$ , то

$$C_B(l, t) = C_B^0 - \frac{b}{zEl} \left[ \frac{t^2}{2} + \frac{l^2\tau}{3D_B} - 0,22 \frac{l^4}{D_B^4} \right] \quad (7)$$

Выражено для переходного времени получится при условии  $C_B(l, \tau) = 0$ :

$$C_B^0 = \frac{b}{zFl} \left[ \frac{\tau^2}{2} + \frac{l^2\tau}{3D_B} - 0,22 \frac{l^4}{D_B^4} \right] \quad (8)$$

При  $\frac{l^2}{D_B} \ll 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$  и  $\tau \gg 6,7 \text{ сек}$  выражение (8) с ошибкой менее 1% можно привести к виду:

$$\tau^2 = \frac{2zFlC_B^0}{b} \quad (9)$$

Аналогичным путем для сферического электрода можно получить следующее соотношение для переходного времени:

$$C_B^0 = \frac{b}{zFr_0} \left( 1,5\tau^2 + 0,2 \frac{r_0^2\tau}{D_B} - 0,06 \frac{r_0^4}{D_B^2} \right) \quad (10)$$

Для сферического электрода  $\frac{r_0^2}{D_B} \gg 1$ , поэтому простой зависимости типа (9) здесь нельзя получить. Рассмотрим электроокисление сложной амальгамы при линейно-меняющемся токе электрода\*.

Следуя методике рассмотрения вопроса электроокисления сложных амальгам, предложенной в [2], для пленочного электрода при  $\frac{l^2}{D_B} \ll 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$  и  $\tau \gg 6,7 \text{ сек}$ . можно записать следующее соотношение:

$$\left( \sum_{m=1}^m \tau_m \right)^2 = \frac{zFl}{b} \sum_{m=1}^m z_m C_{B,m}^0 \quad (11)$$

Выражение для переходного времени при электроокислении из сложной амальгамы  $m$ -го компонента будет иметь вид

$$\left( \sum_{m=1}^m \tau_m \right)^2 - \left( \sum_{m=1}^{m-1} \tau_m \right)^2 = \frac{zFl}{b} z_m C_{R,m}^0 \quad (12)$$

\* Процессы электроокисления металлов протекают последовательно.

Для элемента, окисляющегося вторым, из формулы (12) можно получить следующее выражение:

$$(\tau_1 + \tau_2)^2 - \tau_1^2 = \frac{zFt}{b} z_2 C_{B,2}^0 \quad (13)$$

При электроокислении сложной амальгамы из сферического электрода выражение для переходного времени запишется следующим образом:

$$1,5 \left( \sum_{m=1}^m \tau_m \right)^2 + 0,2 \frac{r_0^2}{D_B} \sum_{m=1}^m \tau_m = \frac{Fr_0}{b} \sum_{m=1}^m z_m C_{B,m}^0 - \frac{0,06r_0^4}{D_B^2} \quad (14)$$

Здесь принято  $D_{B,m} = D_B$ . Из уравнений (12—14) видно, что в ААВ с линейно-меняющимся током переходное время процесса окисления электроположительного металла из сложной амальгамы зависит от концентрации (через  $\tau$ ) более электроотрицательного металла.

При линейно-меняющемся токе электрода уравнение (2) для распределения концентрации окисленной формы элемента у поверхности электрода приводится к виду

$$I_2^1 = \frac{bt^{3/2}}{zFD_0^{1/2}} \left[ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \left( \frac{D_0t}{r_0^2} \right)^{1/2} + \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left( \frac{D_0t}{r_0^2} \right) - \frac{1}{24} \left( \frac{D_0t}{r_0^2} \right)^{3/2} + \frac{16}{105\sqrt{\pi}} \left( \frac{D_0t}{r_0^2} \right) - \dots \right] \quad (15)$$

Подставляя в уравнение Нернста вместо  $C_B(r_0, t)$  и  $C_0(r_0, t)$  их значения из уравнений (1—2) с учетом (10, 15) и выражая  $C_B$  из уравнения (11), получим следующую зависимость потенциала электрода от времени для обратимых процессов при линейно-меняющемся токе сферического электрода:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{b[1,5(\tau^2 - t^2) + 0,2\gamma_B(\tau - t)]}{zFr_0(C_0^0 + I_2^1)} \quad (16)$$

Для полностью необратимых процессов зависимость потенциала электрода от времени будет иметь вид

$$\varphi = \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{r_0}{\kappa_s} + \ln \frac{t}{1,5(\tau^2 - t^2) + 0,2\gamma_R(\tau - t)} \quad (17)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Теория и практика амальгамных процессов. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции, Алма-Ата, октябрь, стр. 33, 1966.
2. R. W. Murray, C. N. Reilly, I. Electroanal. Chem., 3, 64, 1962.