

СМЕШАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И СМЕШАННЫЙ ТОК В НЕРАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ ТРЕХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА АМАЛЬГАМНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. И. КАРТУШИНСКАЯ, Ю. Н. ЖИХАРЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В предыдущих работах [1] нами рассматривались случаи сопряженных электрохимических процессов, протекающих на поверхности амальгамного капающего электрода в разбавленных растворах и амальгамах, когда имеются две неравновесные окислительно-восстановительные системы: ионы более электроположительного металла M_1 в растворе (примесь) и атомы более электроотрицательного металла M_2 в амальгаме (и ионы этого металла в растворе).

Рассмотрим более сложный случай смешанных токов и смешанных потенциалов, когда имеются три неравновесные электрохимические системы. Для конкретности предположим, что основная окислительно-восстановительная система дает анодно-катодную необратимую волну (рис. 1) с равновесным потенциалом φ_{p2} . Кроме того, в растворе присутствует более электроположительная примесь металла M_1 и в амальгаме с атомами основного металла M_2 присутствуют атомы примеси более электроотрицательного металла M_3 .

В зависимости от относительной величины предельных токов I_1, I_2, I_3, I_4 смешанный потенциал может меняться в широком диапазоне потенциалов от φ_{p1} до φ_{p3} . Предположим далее, что высоты катодной и анодной волн необратимой окислительно-восстановительной системы $M_2(Hg), M_2^{2+}$ неизменны по величине, а меняется только катодный предельный ток I_1 ионов металла M_1 в растворе и анодный предельный ток I_4 металла M_3 в амальгаме.

Полагаем, что в качестве амальгамного электрода используется капающий амальгамный электрод, и в растворе имеется избыток индифферентного электролита.

Если между предельными токами имеется соотношение $I_1 + I_3 < I_4$, причем $I_4 > I_1$, то смешанный потенциал (1) находится на анодной волне металла M_3 (область IV, рис. 1, кривая 1). Смешанный ток равен сумме катодных предельных токов $I_1 + I_3$. Скорость процесса цементации лимитируется диффузией ионов металла M_1 (ток I_1) и M_2 (ток I_3) к поверхности амальгамы. Значение смешанного потенциала можно рассчитать по формуле, выведенной на основе теории замедленного разряда-ионизации [2, 3]

$$\varphi_{см} = \varphi_{1/2,4} + \frac{b}{z_3 \beta_4} \lg \frac{I_1 + I_3}{I_4 - (I_1 + I_3)}, \quad (1)$$

где $\varphi_{1/2,4}$ — анодный потенциал полуволны металла M_3 ;

$$b = \frac{2,3 RT}{F};$$

z_3 — число электронов присутствующих в электродной реакции с участием металла M_3 ;

β_4 — коэффициент переноса электрона в процессе ионизации;

I_1 — предельный катодный ток металла M_1 ;

I_3 — катодный предельный ток металла M_2 ;

I_4 — анодный предельный ток металла M_3 .

Если между предельными токами имеется соотношение $I_4 - I_1 < I_3$, причем $I_4 > I_1$, то смешанный потенциал находится на катодной волне металла M_2 (область III, рис. 1, кривая 2). В этом случае смешанный ток, протекающий через границу раздела фаз амальгама-раствор, равен $I_3 - (I_4 - I_1)$.

Скорость процесса цементации в этом случае лимитируется диффузией атомов металла M_3 (ток I_4) и ионов металла M_1 (ток I_1) к поверхности амальгамы. Выражение для смешанного потенциала при этом имеет вид

$$\varphi_{см} = \varphi_{1/2,3} - \frac{b}{\alpha_3 z_2} \lg \frac{I_4 - I_1}{I_3 - (I_4 - I_1)}, \quad (2)$$

где $\varphi_{1/2,3}$ — катодный потенциал полуволны металла M_2 ; α_3 — коэффициент разряда металла M_2 (область II, рис. 1, кривая 4). Величина смешанного тока определяется соотношением: $I_2 - (I_1 - I_4)$. Скорость процесса цементации лимитируется диффузией ионов металла M_1 (ток I_1) и атомов металла M_3 (ток I_4) к поверхности амальгамы. Значение смешанного потенциала можно рассчитать по уравнению

$$\varphi_{см} = \varphi_{1/2,2} + \frac{b}{z_2 \beta_2} \lg \frac{I_1 - I_4}{I_2 - (I_1 - I_4)}, \quad (3)$$

где $\varphi_{1/2,2}$ — анодный потенциал полуволны металла M_2 ; β_2 — коэффициент переноса электрона в процессе ионизации металла M_2 ; I_2 — анодный предельный ток металла M_2 .

¹⁾ Смешанные потенциалы на рисунке расположены на пересечении полярограммы с нулевым значением тока, т. е. предполагается, что остаточный ток капающего ртутного электрода в растворе индифферентного электролита вычтен из опытного значения токов при каждом потенциале.

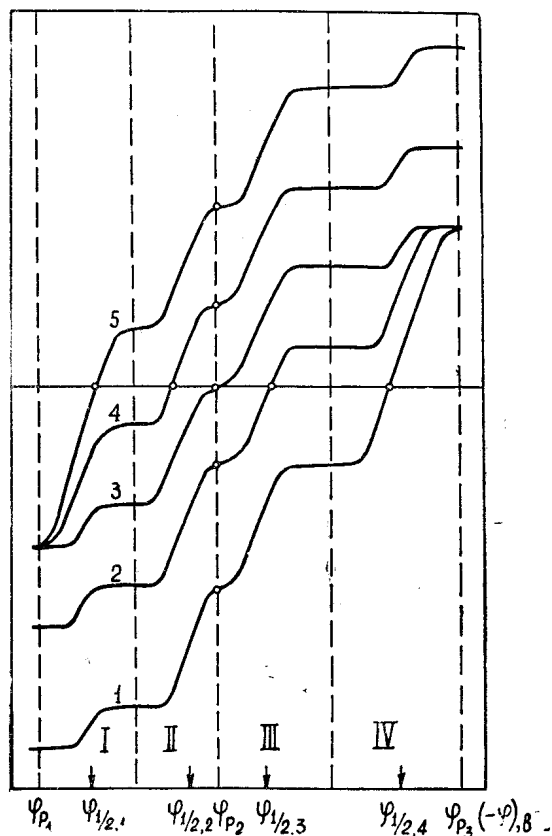


Рис. 1. Теоретический вид полярограммы на капающем амальгамном электроде в неравновесной смеси трех электрохимических систем при разном соотношении между предельными токами I_1, I_2, I_3 и I_4 . Кривая 1 — $I_1 < I_4$ и $I_1 + I_3 < I_4$. Кривая 2 — $I_1 < I_4$ и $I_4 - I_1 < I_3$. Кривая 3 — $I_1 = I_4$. Кривая 4 — $I_1 > I_4$ и $I_1 - I_4 < I_2$. Кривая 5 — $I_1 > I_4$ и $I_2 + I_4 < I_1$.

И, наконец, если между предельными токами имеется соотношение $I_2 + I_4 < I_1$, причем $I_1 > I_4$, то смешанный потенциал находится на катодной волне металла M_1 (область I, рис. 1, кривая 5). Смешанный ток, протекающий через поверхность амальгамы, равен $I_2 + I_4$. В этом случае скорость процесса цементации лимитируется диффузией атомов металла M_2 (ток I_2) и M_3 (ток I_4) к границе раздела фаз. Смешанный потенциал для этого случая можно рассчитать по уравнению

$$\varphi_{см} = \varphi_{1/2,1} - \frac{b}{\alpha_1 z_1} \lg \frac{I_2 + I_4}{I_1 - (I_2 + I_4)}, \quad (4)$$

где $\varphi_{1/2,1}$ — катодный потенциал полуволны металла M_1 ;
 α_1 — коэффициент переноса электронов при разряде ионов металла M_1 .

Наиболее интересным является случай, когда высота катодной волны ионов примеси металла M_1 в растворе равна высоте анодной волны примеси металла M_3 в амальгаме. При этом, как видно из рисунка (рис. 1, кривая 3), измеренный на опыте потенциал равен равновесному, но равновесия в системе нет, так как в системе устанавливается смешанный потенциал, численно равный равновесному.

Следует отметить, что приведенные выше формулы (2), (1), (3), (4) справедливы не только для капающего амальгамного электрода, но и для любого амальгамного электрода при условии протекания на нем стационарного электродного процесса, т. е., например, на границе амальгама-раствор при перемешивании раствора и амальгамы.

В заключение выражаем благодарность профессору А. Г. Стромбергу за ценные замечания при подготовке рукописи статьи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. — «Электрохимия», 1, 1291, 1965.
2. А. Г. Стромберг. Теория и практика полярографического анализа. Изд. Штиинца, Кишинев, стр. 177, 1962.
3. А. Г. Стромберг. — «Физическая химия», 29, 409, 2152, 1955.