

## 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 капаящего 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  $\varphi_{p2}$ . 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  $\varphi_{p1}$  до  $\varphi_{p3}$ . 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 капаящий 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  $M_3$ ;

$\beta_4$  — 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  $M_2$ ;  $\alpha_3$  — 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  $M_2$ ;  $\beta_2$  — коэффициент переноса электрона в процессе ионизации металла  $M_2$ ;  $I_2$  — анодный предельный ток металла  $M_2$ .

<sup>1)</sup> 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.

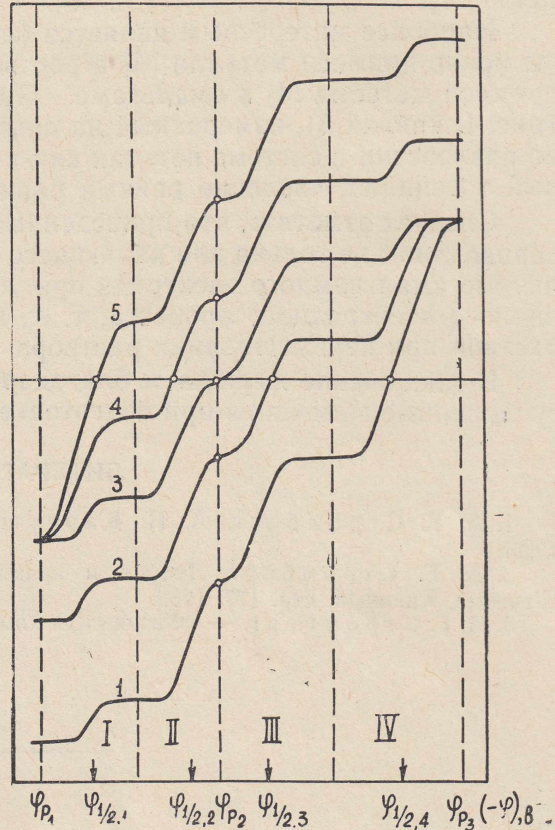


Рис. 1. Теоретический вид полярограммы на капающем амальгамном электроде в неравновесной смеси трех электрохимических систем при разном соотношении между предельными токами  $I_1, I_2, I_3$  и  $I_4$ . Кривая 1 —  $I_1 < I_4$  и  $I_1 + I_3 < I_4$ . Кривая 2 —  $I_1 < I_4$  и  $I_4 - I_1 < I_3$ . Кривая 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  $M_1$ ;  
 $\alpha_1$  — 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.