

вывод можно распространить на шаровые сегменты любых сечений, так как полусфера является самым неблагоприятным вариантом для сравнения.

Следовательно, общую схему использования параллелепипеда как модели для расчета тока на реальном ртутном сферическом электроде можно представить следующим образом.

1. Оценивается форма шарового сегмента, т.е. находится величина параметра  $\rho$ .

2. С использованием значения  $\rho$  выбирается параметр  $\alpha$ , т.е. подбирается параллелепипед, поверхность которого или равна поверхности исследуемого шарового сегмента, или минимально отличается от нее.

3. Для выбранного параллелепипеда по формуле (I) рассчитывается величина тока при условии  $F_0 < (0,1+0,2)$ . Анодный ток на электроде в форме усеченного шара принимается равным этой величине.

#### Литература

1. В.Е.Катюхин, А.А.Каплин. Сб. "Химия и химическая технология", Томск, изд. ТГУ, 1973, стр. 57
2. Н.В.Човнык, В.В.Ващенко. ЖФХ, 37, 538, 1963.

#### ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОТЕНЦИАЛ ОБРАТИМОГО АНОДНОГО ПИКА В МЕТОДЕ АПН НА СТАЦ.Р.К.Э.

С.С.Резникова, Ю.А.Карбаинов

В работе / I / были представлены результаты численной оценки уравнения обратимого анодного пика в методе АПН на стационарном ртутном капельном электроде для электродного процесса, осложненного последующей химической реакцией комплексообразования.

Путем интерполяции этих данных получены выражения, связывающие потенциал обратимого анодного пика с параметрами последующей химической реакции. Результаты этих исследований обсуждаются ниже.

Как и следовало ожидать, протекающая в растворе последующая химическая реакция комплексообразования вызывает смещение потенциала обратимого анодного пика в сторону более отрицатель-

ных значений. Зависимость величины этого смещения  $\Delta \varphi$  от безразмерной константы скорости прямой реакции комплексообразования  $K_f^*$  носит довольно сложный характер. Здесь  $\Delta \varphi = -(\varphi_n - \varphi_{пред})$ ,  $\varphi_{пред}$  - потенциал обратимого анодного пика в предельном случае, когда  $\gamma = 0$  / 2 / и кинетические осложнения отсутствуют.

$$\gamma = \frac{RT}{ZF} \cdot \frac{D}{\omega z} \quad K_f^* = \frac{K_f^0 / \sigma}{(K_f^0 / \sigma)'} \quad (1),$$

где  $\sigma = ZF\omega/RT$ , 1/сек (2);  $K_f^0 = K_f \cdot C_L^0$ , 1/сек (3);

$\omega$  - скорость изменения потенциала, в/сек;  $C_L$  - концентрация лиганда в растворе, моль/мл;  $K_f$  - константа скорости прямой реакции комплексообразования, мл/сек  $\cdot$  моль. Значение  $(K_f^0 / \sigma)'$  отвечает предельному случаю, когда последующая химическая реакция практически не оказывает влияния на электродный процесс в целом. Остальные обозначения в (1-3) являются общепринятыми.

Анализ зависимости смещения потенциала  $\Delta \varphi$  от  $K_f^*$  показал, что увеличение  $K_f^*$  вызывает усиление сдвига потенциала в отрицательную сторону. При достаточно больших значениях  $K_f^*$  (быстрые химические реакции) форма этой зависимости резко меняется; достигается некоторое максимальное смещение потенциала, величина которого зависит от устойчивости комплекса. Дальнейшее увеличение  $K_f^*$  уже не влияет на величину  $\Delta \varphi$ , то есть при больших значениях  $K_f^*$  потенциал пика не зависит от  $K_f^*$ .

В рабочем интервале размеров электрода  $z = (0,02+0,05\text{см})$  потенциал обратимого анодного пика с точностью до 5 мв не зависит от радиуса электрода при любых значениях  $K_f^*$ . Зависимость  $\varphi_n$  от скорости изменения потенциала  $\omega$  учитывается безразмерной константой скорости прямой реакции комплексообразования  $K_f^*$ .

Так как при больших  $K_f^*$  потенциал обратимого анодного пика не зависит от значения  $K_f^*$ , то в таком случае  $\varphi_n$  не зависит от скорости изменения потенциала. Таким образом, при больших  $K_f^*$ , то есть в случае быстрых химических реакций, потенциал пика, так же как в случае линейной полубесконечной диффузии, не зависит от  $\omega$  и  $z$ .

Для малых значений константы скорости прямой реакции ком-

плексообразования ( $\lg \frac{K_f^*}{K_p} \leq 3$ ), где  $K_p$  - константа устойчивости комплекса) справедлива интерполяционная формула

$$\lg \Delta \varphi = (\lg K_f^*)^{0,778} + 0,539 \quad (4)$$

В логарифмических координатах это уравнение легко представить в виде прямой линии. Тангенс угла наклона этой прямой равен 0,778 и отрезок, отсекаемый от оси ординат, равен 0,445.

Для больших значений  $K_f^*$  ( $\lg \frac{K_f^*}{K_p} \geq 3$ ) можно использовать формулу

$$\lg \Delta \varphi = \frac{\lg K_f^*}{0,442 \lg K_f^* + 0,39} \quad (5)$$

Уравнение (5) в координатах  $\lg K_f^*$ ;  $\lg \Delta \varphi$  дает прямую с тангенсом угла наклона, равным 0,442. Отрезок, отсекаемый этой прямой от оси ординат, равен 0,38. Уравнение (5) справедливо только для достаточно прочных комплексов  $\lg K_p > 5$ .

Выражения (4) и (5) могут быть использованы для оценки параметров химической реакции. Состав комплекса Р можно найти по уравнению (3).

#### Литература

1. Ю.А.Карбаинов, С.С.Резникова, А.Г.Стромберг. Электрохимия, 9, 1351 (1973).
2. В.Е.Городовых. Известия ТПИ, 164, II (1967),

#### О ПРИМЕНЕНИИ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ В РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЙ ДИФ- ФУЗИИ В ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

А.Э.Гейнеман, М.В.Крашенинников, А.А.Каплин

К настоящему времени в методе АПН довольно широко используются два подхода для решения второго закона Фика с различными краевыми условиями. Первый из них заключается в получении уравнений анодного тока как функции времени в явном виде. При этом решения получают в виде рядов или интегралов, дальнейший анализ которых требует расчетов на ЭВМ. Иногда анализ общих выражений приводит к простым приближенным аналитическим выражениям, что является основным преимуществом данного подхода. Второй подход основан на выводе интегральных уравнений с дальнейшим их решением на ЭВМ.