

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 ДИФФУЗИИ 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.

В данной работе впервые предложено проводить решение второго закона Фика с различными краевыми условиями в методе АПН непосредственно на ЭВМ. Такой прием дает возможность устранить промежуточные стадии: вывод уравнения анодного тока в явном виде, основанный на использовании весьма сложного и громоздкого аппарата математической физики (например, операционное исчисление) и вывод интегральных уравнений.

В качестве примера нами выбран полностью необратимый процесс при наложении на ртутно-пленочный электрод линейно меняющегося потенциала. Выбор обусловлен тем, что в данном случае получить строгое аналитическое решение не представляется возможным. Задача ставится следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} & \mathcal{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \\ & \text{при начальных и граничных условиях} \\ & c(x, 0) = c^0, \quad \mathcal{D} \frac{\partial c}{\partial x} / x=0 = 0 \\ & \mathcal{D} \frac{\partial c}{\partial x} / x=l = -k_s l \frac{zF(wt - \varphi^0)}{RT} c(l, t) \end{aligned} \right\} (1)$$

где $c(x, t)$ - концентрация металла в амальгаме, моль/л; k_s - константа скорости электрохимической реакции; см/сек; z - число электронов, участвующих в электродной реакции; \mathcal{D} - коэффициент диффузии атомов металла в амальгаме, см²/сек; l - толщина ртутной пленки, см.

Для решения поставленной задачи наиболее подходящим, по-видимому, является метод прогонки. Сходимость этого метода для задач данного типа доказана [1].

Для сравнения нами использовано приближенное уравнение анодного тока для полностью необратимого процесса [2], введенное в предположении, что диффузия атомов металла в пленке ртути не оказывает влияния на величину анодного тока:

$$I = zFSk_s c^0 l \frac{zF(wt - \varphi^0)}{RT} \cdot l \frac{RTk_s}{zFWl} \left(e^{\frac{zF(wt - \varphi^0)}{RT}} - 1 \right) \quad (2)$$

В работе [2] приведено условие, при котором справедливо (2):

$$\frac{zFW}{RT} \ll \frac{\pi^2 \mathcal{D}}{4l^2} \quad (3)$$

Если принять, как и в работе [3], что в течение стадии растворения концентрация $c(x, t)$ металла в пленке ртути подчиняется следующему закону:

$$c(x, t) = c^0 - \frac{1}{l} \int_0^t g(\tau) d\tau - g(t) \frac{l}{6\mathcal{D}} \left[3 \left(\frac{x}{l} \right)^2 - 1 \right] \quad (4)$$

где $g(t)$ - поток вещества на поверхности пленки ртути, то из (4) для анодного тока полностью необратимого процесса можно получить следующее выражение:

$$i = \frac{\alpha F s K_s C^0 \ell \frac{\beta z F (wt - y^0)}{RT} \left(1 + \frac{K_s \ell}{3D}\right)^a}{\left[1 + \frac{K_s \ell}{3D} \ell^{\beta} \frac{\beta z F (wt - y^0)}{RT}\right]^a} \quad (5)$$

где $\alpha = \left(1 + \frac{3DRT}{\ell^2 \beta z F W}\right)$, при $\frac{1}{\alpha} < 0,01$ (6)

что совпадает с условием (3), и $\frac{K_s \ell}{3D} \ell^{\beta} \frac{\beta z F (wt - y^0)}{RT} < 0,01$ (7),

выражение (5) переходит в выражение (2). Тем самым налагается дополнительное условие, при котором справедливо (2). Очевидно, что условие (3) не является достаточным, так как выражение (2) не может быть справедливо для сколько угодно больших K_s . Нами была проведена интегральная оценка выражения (5), которая показала, что при

$$\frac{K_s \ell}{3D} < 0,01 \quad (8)$$

уравнение (5) справедливо с точностью до одного процента. Следует отметить, что выражения для потенциала пика φ_n , полученные из (2) и (5), совпадают.

На электронно-вычислительной машине БЭСМ-4 нами проведены сравнительные расчеты уравнений (2) и (5) со строгим решением, полученным на ЭВМ при непосредственном решении второго закона Фика для полностью необратимого процесса в полярографии с накоплением (1). Расчеты полностью подтвердили условия (6), (7), при которых справедливо уравнение (2), а также условие (8), при котором справедливо уравнение (5).

На основании математической модели рассматриваемого нами полностью необратимого процесса сделана попытка применения одного из методов нелинейного программирования для определения физико-химических параметров, что может иметь большое значение для исследования кинетики и механизма электродных реакций. В качестве критерия совпадения экспериментального и расчетного анодного пика был выбран следующий:

$$I = \sum_{j=1}^n (i_{\text{э}j} - i_{\text{р}j})^2$$

где n - число точек, в которых добиваются совпадения экспериментального и расчетного анодных пиков; $i_{\text{э}}$ - экспериментальный анодный ток, $i_{\text{р}}$ - расчетный анодный ток. Минимизация I-критерия осуществлялась симплексным методом по четырем параметрам K_s ,

B , ℓ , φ^0 . Выбор метода обусловлен сложностью модели (применение градиентных методов затруднено, т.к. вычисление производных значительно увеличивает потребность в машинном времени).

Для проверки выбранного алгоритма был взят анодный пик, полученный на основе рассматриваемой модели, для которого известны физико-химические параметры K_S , B , ℓ , S^0 . В области изменения параметров выбиралось начальное приближение K_S' , B' , ℓ' , S^0' , которое является базой для поиска. Время решения задачи совместно с трансляцией программы составило 10 мин. Совпадение пиков практически полное.

Нами получены предварительные данные при обработке анодных пиков таллия на следующих фонах индифферентного электролита: $0,5 \text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$; $0,1 \text{ M } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; $0,5 \text{ M } \text{NH}_4\text{F}$ в 10% спирте, $0,1 \text{ M } \text{NaCl}$.

Таблица I.

| Фон | K_S , см/сек | $Z\beta$ | ℓ , см | φ^0 , в |
|--|----------------------|----------|----------------------|-----------------|
| $0,5 \text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$ | $1,42 \cdot 10^{-5}$ | 0,57 | $7,7 \cdot 10^{-4}$ | -0,77 |
| $0,1 \text{ M } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | $1,03 \cdot 10^{-5}$ | 0,45 | $1,57 \cdot 10^{-3}$ | -0,75 |
| $0,5 \text{ M } \text{NH}_4\text{F}$ 10% спирте | $8,73 \cdot 10^{-4}$ | 0,78 | $1,49 \cdot 10^{-3}$ | -0,74 |
| $0,1 \text{ M } \text{NaCl}$ | $9,01 \cdot 10^{-4}$ | 0,37 | $1,39 \cdot 10^{-3}$ | -0,75 |

φ^0 - стандартный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода.

Таким образом, на примере полностью необратимого процесса показано, что в методе АПН целесообразно проводить решение второго закона Фика непосредственно на ЭВМ, а также применять методы нелинейного программирования для определения физико-химических параметров.

Литература

1. А.А.Самарский. Введение в теорию разностных схем. "Наука", М., 1972.
2. В.А.Иголинский, А.Г.Стромберг. Изв. ТПИ, 48, 14-17 (1967).
3. W.T. De Vries and E. van Dalen, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 366, 1964.