

## СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И СМЕШАННЫЙ ТОК В СЛОЖНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

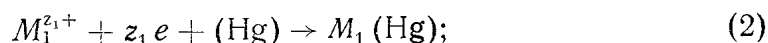
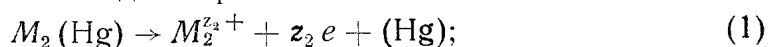
А. Г. СТРОМБЕРГ, А. И. КАРТУШИНСКАЯ, Ю. Н. ЖИХАРЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

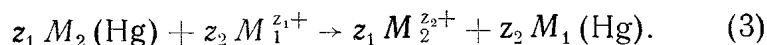
В литературе имеется ряд работ по полярографическому изучению стационарного потенциала и смешанного тока при стационарном потенциале [1—5]. Однако количественная связь между этими величинами в полярографии не обсуждалась [1—2].

Целью данной работы является полярографическая интерпретация стационарного потенциала и смешанного тока при этом потенциале (в дальнейшем мы будем называть просто смешанный ток) в неравновесной системе: амальгама более электроотрицательного металла ( $M_2$ ), ион более электроположительного металла в растворе ( $M_1^{z_1+}$ ), а также установление количественных зависимостей между стационарным потенциалом и смешанным током.

Рассмотрим теоретический вид полярограммы в смеси необратимых электрохимических систем, когда в амальгамном каплюющем электроде находится более электроотрицательный металл  $M_2$ , а в растворе ионы более электроположительного металла  $M_1^{z_1+}$ . Стационарный потенциал и смешанный ток, появляющийся в результате одновременного протекания на электроде анодных и катодных процессов:



суммарный процесс



На рис. 1. представлен теоретический вид общей полярограммы (кривая 3) в неравновесной системе  $M_2(\text{Hg})$ ,  $M_1^{z_1+}$  при двух разных соотношениях предельных токов  $I_1/I_2 = \gamma$  ( $I_1$  — катодный предельный диффузионный ток при разряде иона более электроположительного металла;  $I_2$  — анодный предельный диффузионный ток при электрорастворении более электроотрицательного металла из амальгамного каплюющего электрода).

Если  $I_1 < I_2$  и  $\gamma < 1$  (рис. 1, а), то стационарный потенциал  $\varphi_c$  меняется в интервале потенциалов от  $\varphi^*$  до  $\varphi_2^0$  (область II) и перемещается по анодной волне амальгамы  $M_2(\text{Hg})$  ( $\varphi_2^0$  — стандартный потенциал более электроотрицательного металла  $M_2^{z_2+}$ ,  $M_2$ ;  $\varphi^*$  — электродный потенциал, при котором происходит смена лимитирующей диффузионной стадии для смешанного тока при стационарном потенциале). При этом

смешанный ток  $i_c$  равен предельному току  $I_1$  разряда ионов  $M_1^{Z_1+}$ . Таким образом, скорость разряда ионов  $M_1^{Z_1+}$  на амальгаме  $M_2$  (Hg) в области II лимитируется скоростью диффузии ионов  $M_1^{Z_1+}$  к поверхности амальгамного каплющего электрода.

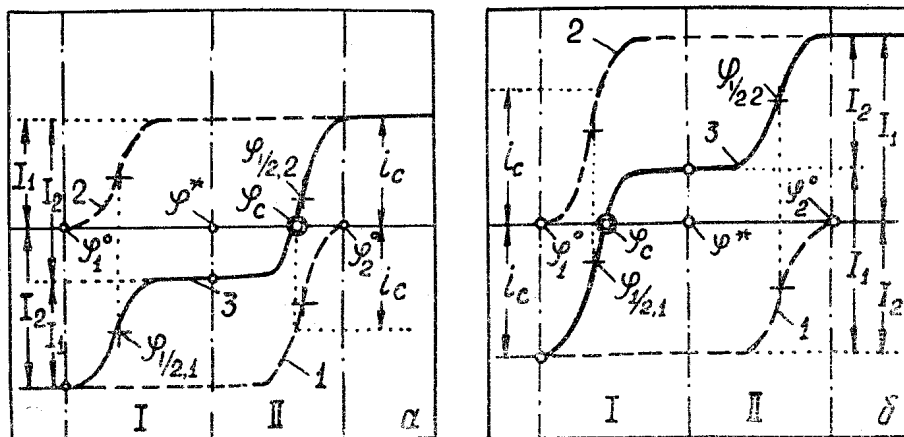


Рис. 1. Схематическое изображение теоретического вида анодно-катодной полярограммы (кривая 3) в неравновесной смеси ионов  $M_1^{Z_1+}$  более электроотрицательного металла в растворе и атомов  $M_2$  более электроположительного металла в амальгамном каплющем электроде. Кривая 1 — анодная волна электрорастворения атомов  $M_2$  из амальгамы при отсутствии ионов  $M_1^{Z_1+}$  в растворе; кривая 2 — катодная волна разряда ионов  $M_1^{Z_1+}$  на ртутном каплющем электроде, то есть при отсутствии атомов  $M_2$  в амальгаме

Если  $\gamma > 1$  (рис. 1, б), то  $\varphi_c$  меняется в интервале потенциалов от  $\varphi^*$  до  $\varphi_1^0$  (область I) и перемещается по катодной волне ионов  $M_1^{Z_1+}$  ( $\varphi_1^0$  — стандартный потенциал более электроположительного металла  $M_1^{Z_1+}$  ( $M_1$ )). При этом смешанный ток равен предельному анодному току  $I_2$  металла  $M_2$ , то есть скорость ионизации атомов металла  $M_2$  в реакции (3) лимитируется скоростью диффузии атомов металла  $M_2$  в ртути к поверхности амальгамного каплющего электрода.

Количественные соотношения между стационарным потенциалом  $\varphi_c$  и смешанным током  $i_c$  получаются из теории необратимых полярографических волн [6], как это на частных примерах было показано нами ранее [5].

В области I ( $\varphi_1^0 > \varphi_c > \varphi^*$ ), где  $\gamma > 1$ , имеем выражение для стационарного потенциала  $\varphi_c$  через смешанный ток  $i_c$  при стационарном потенциале:

$$\varphi_c = \varphi_{1/2,1} - \frac{b}{\alpha_1 z_1} \lg \frac{i_c}{I_1 - i_c} \quad (4)$$

или

$$i_c = I_2 = K_2 C_2 = I_1 \frac{\Theta_1}{\Theta_1 + 1}; \quad \lg \Theta_1 = \frac{\alpha_1 z_1}{b} (\varphi_{1/2,1} - \varphi_c). \quad (5)$$

В области II ( $\varphi^* > \varphi_c > \varphi_2^0$ ) при  $\gamma < 1$ :

$$\varphi_c = \varphi_{1/2,2} + \frac{b}{z_2 \beta_2} \lg \frac{i_c}{I_2 - i_c} \quad (6)$$

или

$$j_c = I_1 = K_1 C_1 = I_2 \frac{\Theta_2}{\Theta_2 + 1}; \quad \lg \Theta_2 = - \frac{\beta_2 z_2}{b} (\varphi_{1/2,2} - \varphi_c), \quad (7)$$

где  $\varphi_{1/2,1}$  — катодный потенциал полувольты разряда ионов  $M_1^{z_1+}$ ,  $\varphi_{1/2,2}$  — анодный потенциал полувольты электро растворения атомов металла из амальгамы;  $K_1$  — константа катодного диффузионного тока ионов  $M_1^{z_1+}$ ;  $K_2$  — константа анодного диффузионного тока атомов  $M_2$ ;  $C_1$  — концентрация ионов  $M_1^{z_1+}$  в растворе;  $C_2$  — концентрация атомов  $M_2$  в амальгаме;  $\alpha_1$  — коэффициент переноса электрона в процессе разряда иона  $M_1^{z_1+}$ ;  $\beta_2$  — коэффициент переноса электрона в процессе ионизации атома  $M_2$  из амальгамы;  
 $b = 2,3 RT/F$ .

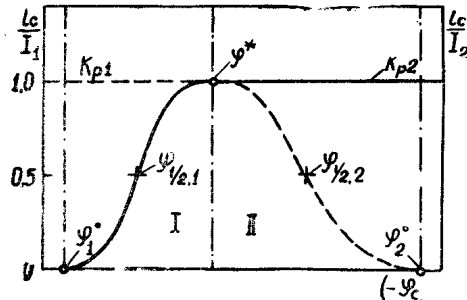


Рис. 2. Схематическое изображение теоретической зависимости относительной величины смешанного тока при стационарном потенциале от значения стационарного потенциала. Кривая 1 — зависимость  $\frac{i_c}{I_1}$  от  $(-\varphi_c)$ ; кривая 2 — зависимость  $\frac{i_c}{I_2}$  от  $(-\varphi_c)$

Если электродный процесс для более электроотрицательного или электроположительного металла является обратимым, то формально нужно принять в формуле (4) и (5)  $\alpha_1 = 1$  или в формулах (6) и (7)  $\beta_2 = 1$ <sup>1</sup>.

Теоретическая зависимость смешанного тока при стандартном потенциале от величины стандартного потенциала на графике в координатах  $\frac{i_c}{I_1}$ ,  $(-\varphi_c)$  (кривая 1) и

$\frac{i_c}{I_2}$ ,  $(-\varphi_c)$  (кривая 2) в соответствии с формулами (5) и (7) схематически представлена на рис. 2.

Выражение для плотности смешанного тока можно получить из формул (5) и (7), если учесть известные выражения для константы диффузионного тока на ртутном

капающем электроде, а также для средней поверхности ртутного капающего электрода [2]. В областях I и II значения стандартных плотностей смешанного тока будут соответственно равны:

$$j_{c,1}^0 = 1,19 \cdot 10^5 \cdot z_2 \cdot D_2^{1/2} \tau^{-1/2}; \quad j_{c,2}^0 = 1,19 \cdot 10^5 \cdot z_1 \cdot D_1^{1/2} \tau^{-1/2}, \quad (8)$$

( $j_{c,1}^0$  и  $j_{c,2}^0$ , а см/моль;  $D$ , см<sup>2</sup>/сек;  $\tau$ , сек).

Выражение для потенциала  $\varphi^*$ , при котором происходит смена лимитирующей диффузионной стадии, имеет вид

$$\varphi^* = \frac{Z_1 \alpha}{z_1 \alpha + z_2 \beta} \varphi_{1/2,1} + \frac{Z_2 \beta}{z_1 \alpha + z_2 \beta} \varphi_{1/2,2}. \quad (9)$$

Смешанный ток при стандартном потенциале равен скорости электрохимической реакции в неравновесной смеси двух электрохимических систем при отсутствии внешнего тока. Поэтому по формулам (5) и (7) можно вычислять скорость цементации на амальгаме или скорость кор-

<sup>1</sup> Константа скорости электрохимической реакции учитывается с помощью потенциала полувольты, который входит в формулы (4)–(7) как опытная константа.

розни амальгамы при условии, что процесс лимитируется диффузией и является стационарным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kolthoff a. J. Lingane. Polarography. Interc. Publ. N.—Y, L., 1952, В. 1, p. 116—121.
  2. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. Изд-во «Мир», 1965, стр. 177—182.
  3. R. Ralea. Rev. Chim. Acad. RPP, 7, 431 (1962).
  4. А. Г. Стромберг.—В сб.: «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, изд-во «Штиинца», 1962, стр. 177.
  5. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. «Электрохимия», 1, 1291 (1965).
  6. А. Г. Стромберг. «Журнал физич. химии». 29, 409, 2152 (1955).
-