

СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И СМЕШАННЫЙ ТОК В СЛОЖНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

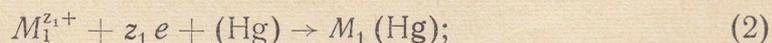
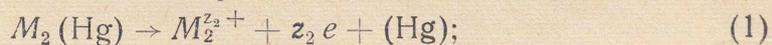
А. Г. СТРОМБЕРГ, А. И. КАРТУШИНСКАЯ, Ю. Н. ЖИХАРЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

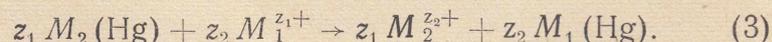
В литературе имеется ряд работ по полярографическому изучению стационарного потенциала и смешанного тока при стационарном потенциале [1—5]. Однако количественная связь между этими величинами в полярографии не обсуждалась [1—2].

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 капающем 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 капающего электрода).

Если $I_1 < I_2$ и $\gamma < 1$ (рис. 1, а), то стационарный потенциал φ_c меняется в интервале потенциалов от φ^* до φ_2^0 (область II) и перемещается по анодной волне амальгамы $M_2(\text{Hg})$ (φ_2^0 — стандартный потенциал более электроотрицательного металла $M_2^{z_2+}$, M_2 ; φ^* — 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 капающего электрода.

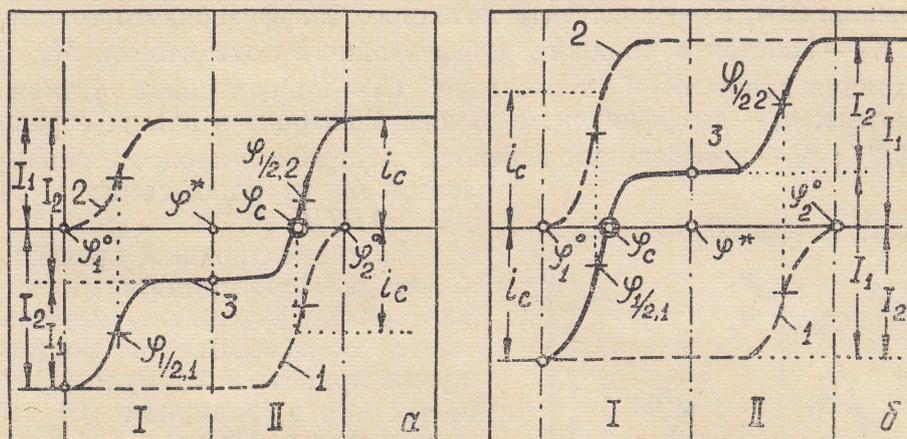


Рис. 1. Схематическое изображение теоретического вида анодно-катодной полярограммы (кривая 3) в неравновесной смеси ионов $M_1^{Z_1+}$ более электроотрицательного металла в растворе и атомов M_2 более электроположительного металла в амальгамном капающем электроде. Кривая 1 — анодная волна электрорастворения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

Если $\gamma > 1$ (рис. 1, б), то φ_c меняется в интервале потенциалов от φ^* до φ_1^0 (область I) и перемещается по катодной волне ионов $M_1^{Z_1+}$ (φ_1^0 — стандартный потенциал более электроположительного металла $M_1^{Z_1+}$). 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 капающего электрода.

Количественные соотношения между стационарным потенциалом φ_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 φ_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

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

где $\varphi_{1/2,1}$ — катодный потенциал полуволны разряда ионов $M_1^{Z_1+}$, $\varphi_{1/2,2}$ — анодный потенциал полуволны электрорастворения 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; α_1 — коэффициент переноса электрона в процессе разряда иона $M_1^{Z_1+}$; β_2 — коэффициент переноса электрона в процессе ионизации атома M_2 из амальгамы;

$$b = 2,3 RT/F.$$

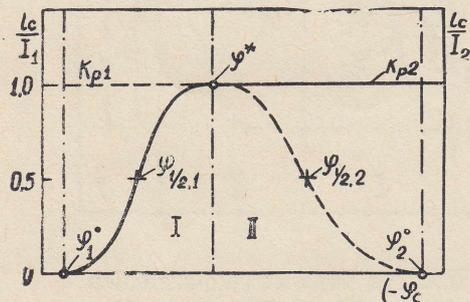


Рис. 2. Схематическое изображение теоретической зависимости относительной величины смешанного тока при стационарном потенциале от значения стационарного потенциала. Кривая 1 — зависимость $\frac{i_c}{I_1}$ от $(-\varphi_c)$; кривая 2 — зависимость $\frac{i_c}{I_2}$ от $(-\varphi_c)$

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) $\beta_2 = 1^1$.

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 из-

вестные выражения для константы диффузионного тока на ртутном каплюющем электроде, а также для средней поверхности ртутного каплюющего 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 , см²/сек; τ , сек).

Выражение для потенциала φ^* , 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-

¹ Константа скорости электрохимической реакции учитывается с помощью потенциала полуволны, который входит в формулы (4)–(7) как опытная константа.

розии 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. I, 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).
-