

В. Е. ГОРДОВЫХ

**УРАВНЕНИЕ АНОДНОГО ЗУБЦА ДЛЯ ОБРАТИМОГО
ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА НА АМАЛЬГАМНОМ
СФЕРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлена семинаром кафедры физической химии ТПИ)

Амальгамную полярографию с накоплением на стационарном ртутном капельном электроде (стац. р. к. э.) применили недавно как высокочувствительный метод для количественного определения следовых количеств некоторых элементов в различных объектах [1], а также для решения ряда физико-химических задач. В литературе, однако, имеются лишь единичные работы, посвященные теоретической разработке этого нового и весьма перспективного метода [2—4].

Целью данной работы является вывод уравнения анодного пика с учетом кривизны и конечности объема стационарного ртутного капельного электрода. Аналогичная задача решалась Рейнмусом [2], но в его работе содержится лишь решение изображающего уравнения и не дано конечного выражения для анодного тока.

Запишем 2-й закон Фика для сферических областей

$$\frac{\partial C_R(r,t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 C_R(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_R(r,t)}{\partial r} \right], \quad (1)$$

где $C_R(r,t)$ — концентрация атомов металла внутри стационарного ртутного капельного электрода в любой момент времени t и на расстоянии r от центра капли.

В общем случае начальные и граничные условия запишутся следующим образом:

$$C_R(r,0) = \xi(r) \quad \text{при } t = 0, \quad 0 \leq r \leq r_0, \quad (2)$$

$$C_R(r_0,t) = f(t) \quad \text{при } t > 0, \quad r = r_0, \quad (3)$$

где r_0 — радиус капли.

Кроме того, в силу симметрии диффузионного поля внутри идеального сферического электрода (экранирование электрода в данном решении не учитывается), имеем

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial C_R}{\partial r} = 0, \quad \text{при } t \geq 0. \quad (4)$$

Для решения данной задачи воспользуемся операционным методом. Изображающее уравнение для (1) имеет вид

$$\frac{d^2 \bar{C}_R}{dr^2} + \frac{2d\bar{C}_R}{rdr} - \frac{p}{D_R} \bar{C}_R = -\frac{\xi(r)}{D_R}, \quad (5)$$

где $\bar{C}_R = \bar{C}_R(r, p)$ — функция параметра p .
Найдем общее решение (5)

$$\bar{C}_R = \frac{A}{r} e^{\sqrt{p/D_R} r} + \frac{B}{r} e^{-\sqrt{p/D_R} r} + \tilde{C}_R, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{C}_R = & \frac{e^{\sqrt{p/D_R} r}}{2r\sqrt{pD_R}} \int_0^r \varphi_{\frac{1}{2}}(\rho) e^{-\sqrt{p/D_R} \rho} d\rho + \\ & + \frac{e^{-\sqrt{p/D_R} r}}{2r\sqrt{pD_R}} \int_0^r \varphi_{\frac{1}{2}}(\rho) e^{\sqrt{p/D_R} \rho} d\rho, \end{aligned} \quad (6^*)$$

— частное решение неоднородного уравнения (5).

Используя граничные условия (3) и (4), определим постоянные A и B и найдем общее решение изображающего уравнения (5)

$$\bar{C}_R(r, p) = - \frac{r_0 [\bar{f}(p) - \tilde{C}_R(r_0)] \operatorname{sh} \left(\sqrt{\frac{p}{D_R}} r \right)}{r \operatorname{sh}(\sqrt{p/D_R} r_0)} + \tilde{C}_R(r, p), \quad (7)$$

где $\bar{f}(p)$ — изображение функции $f(t)$, а \tilde{C}_R — определяется формулой (6*).

Полученное выражение справедливо, вообще говоря, для любых процессов (обратимых и необратимых) и любого начального распределения металла внутри стационарного ртутного капельного электрода. Тип процесса определяет вид функции $\bar{f}(p)$, а начальное распределение концентрации отображается функцией $\tilde{C}_R(r, p)$.

Найдем выражение для \bar{C}_R в случае равномерного начального распределения металла в амальгаме (3–4). При этом $C_R(r, 0) = C_R^* = \text{const}$ при $t = 0$ или, переходя к изображениям,

$$C_R^* = \frac{1}{p} C_R^*.$$

Так как $\frac{C_R^*}{p}$ является частным решением (5), мы можем подставить его вместо \tilde{C}_R в уравнение (7)

$$\bar{C}_R = \frac{r_0 \left[\bar{f}(p) - \frac{C_R^*}{p} \right] \operatorname{sh}(\sqrt{p/D_R} r)}{r \operatorname{sh}(\sqrt{p/D_R} r_0)} + \frac{C_R^*}{p}.$$

К такому же выводу пришел и Рейнус [2].

Таким образом, его решение является частным случаем более общего выражения (7), справедливого для любого начального распределения металла в стац. р. к. э. перед началом анодного процесса.

Используя теорему разложения и операцию свертки, найдем оригинал для C_R .

$$\begin{aligned} C_R(r, t) = & \int_0^t \left\{ f'(\tau) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{r_0}{r \nu_n} \sin \frac{r}{r_0} \nu_n \exp \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left(-\nu_n^2 \frac{D_R(t-\tau)}{r_0^2} \right) \right] \right\} d\tau + C_R^*, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\nu_n = n\pi$.

Это выражение дает возможность рассчитывать концентрацию в любой точке стационарного ртутного капельного электрода в произвольный момент времени (при известной $f(t)$).

Подставляя (9) в 1-й закон Фика, найдем поток у поверхности электрода

$$D_R S \left(\frac{\partial C_R(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{2D_R S}{r_0} \int_0^t f'(\tau) \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\pi^2 n^2 \frac{DR^{(t-\tau)}}{r_0^2}} d\tau. \quad (10)$$

Если скорость изменения потенциала равна α , процесс обратим и $D_R = D_0$, то (5)

$$f(t) = \frac{(C_0^* + C_R^*)}{2} \left[1 - \operatorname{th} \frac{nF\alpha}{2RT} (t - t_0) \right], \quad (11)$$

где C_0^* — концентрация ионов металла в растворе,
 t_0 — время достижения потенциала полуволны.

Подставляя (11) в (10), находим окончательно выражение для анодного тока.

$$i_a = nFSD \left(\frac{\partial C_R}{\partial r} \right)_{r=r_0} = - \frac{2\pi n^2 F^2 D \alpha r_0 (C_0^* + C_R^*)}{RT} \int_0^t \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\pi^2 n^2 \frac{D(t-\tau)}{r_0^2}}}{\operatorname{ch}^2 \frac{nF\alpha}{2RT} (\tau - t_0)} d\tau. \quad (12)$$

(В соответствии с полярографической практикой, анодный ток имеет отрицательное значение).

При больших t можно в (12) ограничиться одним членом ряда

$$i_a \approx - \frac{2\pi n^2 F^2 D \alpha r_0 (C_0^* + C_R^*)}{RT} \int_0^t \frac{e^{-\pi^2 \frac{D(t-\tau)}{r_0^2}}}{\operatorname{ch}^2 \frac{nF\alpha}{2RT} (\tau - t_0)} d\tau. \quad (13)$$

График функции

$$\Phi(t) = \int_0^t \frac{e^{-\pi^2 \frac{D}{r_0^2} (t-\tau)}}{\operatorname{ch}^2 \frac{nF\alpha}{2RT} (\tau - t_0)} d\tau$$

приведен на рис. 1. Функция $\Phi(t)$ достигает своего максимального значения при $t = t_{\max}$, которое можно найти, графически решив уравнение (рис. 2).

$$\frac{\partial}{\partial t} [\Phi(t)] = -\pi^2 \frac{D}{r_0^2} \Phi(t) + \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{nF\alpha}{2RT} (t - t_0)} = 0.$$

Из рис. 2 следует, что потенциал анодного пика примерно на 30 mV положительнее потенциала полуволны.

Так как при обычных условиях амальгамной полярографии $C_R^* \gg C_0^*$, а $C_R^* = \kappa C_0^* t_s$ ($\kappa = \text{const}$, t_s — время накопления), то из

(12) прямо следуют два фундаментальных факта, установленных рядом исследователей—прямая пропорциональная зависимость глубины анодного пика от концентрации ионов металла в растворе и времени накопления (при отсутствии истощения раствора во время электролиза и ряда побочных явлений, связанных со взаимным влиянием металлов в сложных амальгамах, образованием пересыщенных амальгам и др.).

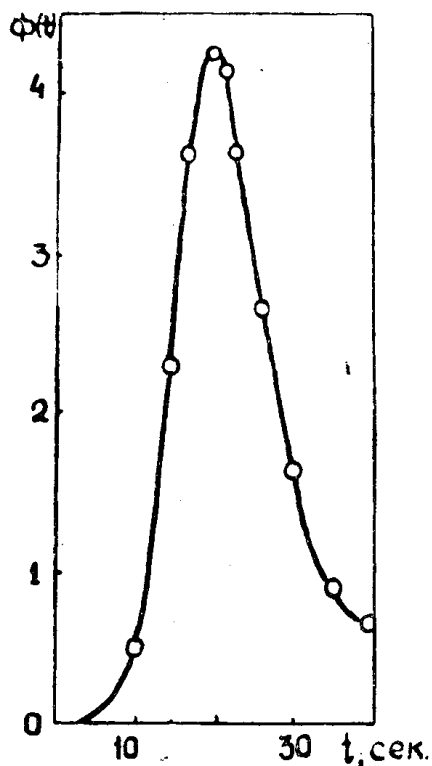


Рис. 1. График функции $\Phi(t)$.

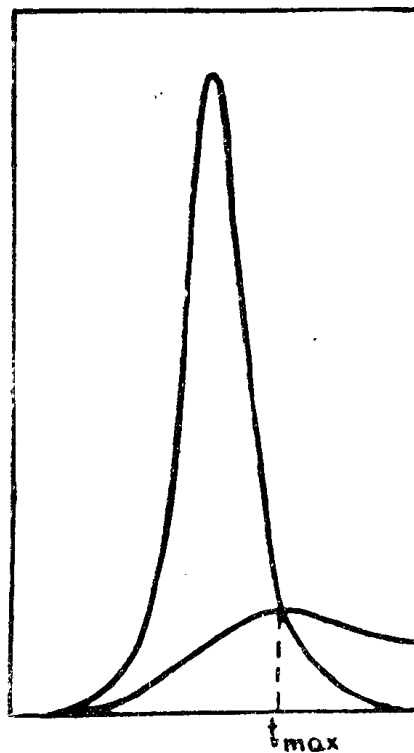


Рис. 2. Графическое решение уравнения $\frac{\partial}{\partial t} [\Phi(t)] = 0$.

Из (12) видно также, что для обратимых систем потенциал анодного пика не зависит от концентрации металла (если коэффициенты активности остаются постоянными).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг и Э. А. Стромберг. Определение ультрамикроразности вещества методом амальгамной полярографии на стационарном капельном электроде при непрерывно меняющемся потенциале. Завод. лабор., 27, № 1, 3 (1961).
2. W. H. Reimuth. Теория полярографии с анодным растворением на сферических электродах. Anal. Chem., 33, № 2, 185 (1961).
3. I. Shain, J. Lewinson. Анализ путем анодного растворения с применением ртутных электродов. Anal. Chem., 33, № 2, 187 (1961).
4. Л. Н. Васильева и Е. Н. Виноградова. О распределении концентрации металла внутри ртутной капли при электролитическом выделении его на стационарный ртутный электрод. Завод. лабор., 27, № 9, 1079 (1961).
5. A. Sevcik. Осциллографическая полярография с периодическим треугольным напряжением. Coll. czech. chem. comm., 13, 349 (1948).