

В. Е. ГОРДОВЫХ

ТЕОРИЯ ПОЛНОСТЬЮ НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СТАЦИОНАРНОМ СФЕРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ЛИНЕЙНО МЕНЯЮЩЕМся ПОТЕНЦИАЛЕ

(Представлена семинаром кафедры физической химии ТПИ)

Метод амальгамной полярографии с накоплением [1] включает в себя две стадии: а) электролитическое концентрирование при постоянном потенциале атомов металла в небольшом (порядка $2,5 \text{ мм}^3$) объеме стационарного ртутного капельного электрода (стац. р. к. э.) и б) анодное растворение образовавшейся амальгамы при последующем наложении на электрод линейно (или по другому закону) изменяющегося потенциала. Первая стадия подробно рассмотрена в работах [2,3]. Целью настоящей работы является вычисление силы тока на стац. р. к. э. в условиях амальгамной полярографии для случая полностью необратимых электродных процессов при линейно изменяющемся потенциале.

Задача нахождения зависимости тока на стационарный электрод, потенциал которого меняется линейно со временем, решалась рядом авторов. Рэндлс [4], Шевчик [5], Берзинс и Делахей [6] рассмотрели случай линейной полубесконечной диффузии. В работе Николсон [7] развита теория полубесконечной диффузии к цилиндрическому электроду, а Франкенталь, Чайн [8] и Рейнмус [9] получили уравнения для сферического электрода.

Развитие метода амальгамной полярографии с накоплением вызвало необходимость получения теоретической зависимости ток-потенциал в условиях, когда существенную роль играют конечные размеры электрода и, следовательно, неприменимы законы полубесконечной диффузии. Впервые задачу такого рода поставил и частично решил Рейнмус [10]. Полный вывод уравнения анодного тока для случая обратимых процессов содержится в работе [11]. Ниже приводится вывод уравнений катодного и анодного пиков для полностью необратимых электродных процессов на стац. р. к. э.

Уравнение катодного пика

Решение данной задачи будет получено нами при следующих предположениях:

- а) электродный процесс включает в себя лишь одну замедленную стадию;
- б) в электродном процессе принимают участие только простые ионы металла, отсутствуют химические реакции в растворе и амальгаме;

в) электродный процесс достаточно необратим и можно пренебречь влиянием обратной реакции (это допущение справедливо при перенапряжении большем, чем $0,12/n$ в. [12]);

г) отсутствует перенос вещества за счет миграции и конвекции;

д) емкостным током можно пренебречь (малая скорость изменения потенциала).

Если электродная реакция полностью необратима, то поток ионов металла на поверхность стац. р. к. э. радиуса r_0 связан с концентрацией ионов на поверхности электрода соотношением

$$D_0 \left(\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \kappa_f' C_0(r_0,t), \quad (1)$$

где $C_0(r,t)$ — концентрация ионов металла в растворе в произвольный момент времени t ;

D_0 — коэффициент диффузии;

κ_f' — константа скорости разряда.

Константа разряда связана с потенциалом электрода соотношением [12]

$$\kappa_f' = \kappa_f \exp \left[- \frac{\alpha n F}{RT} E \right], \quad (2)$$

где κ_f — константа скорости разряда при $E = 0$;

α — коэффициент переноса;

n — число электронов, участвующих в электродном процессе;

E — потенциал электрода.

Если потенциал меняется линейно со временем,

$$E = E_i - vt, \quad (3)$$

где E_i — начальный потенциал;

v — скорость изменения потенциала;

t — время,

то константа разряда может быть записана следующим образом:

$$\kappa_f = \kappa_f' \exp(\beta t), \quad (4)$$

где

$$\beta = \frac{\alpha n F}{RT} v. \quad (5)$$

Для того, чтобы найти $C_0(r,t)$ при линейно изменяющемся потенциале, необходимо решить уравнение Фика для сферической диффузии

$$\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 C_0(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_0(r,t)}{\partial r} \right], \quad (6)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$t = 0, \quad r_0 \leq r < \infty, \quad C_0(r,0) = C_0^*, \quad (7)$$

где C_0^* — начальная концентрация ионов металла в растворе;

$$t > 0, \quad r = r_0, \quad C_0(r_0,t) = f(t), \\ \lim_{r \rightarrow \infty} C_0(r,t) = C_0^*. \quad (8)$$

Результат решения этой задачи можно представить в виде¹⁾

¹⁾ Эта и последующие задачи решались нами операционным методом.

$$C_0(r, t) = \frac{r_0}{r} \int_0^t f'_{\tau}(\tau) \operatorname{erfc} \frac{r-r_0}{2\sqrt{D(t-\tau)}} d\tau + C_0^* =$$

$$= \frac{r_0}{r} \int_0^t f'_{\tau}(t-\tau) \operatorname{erfc} \frac{r-r_0}{2\sqrt{D_0\tau}} d\tau + C_0^* . \quad (9)$$

Значения функции $\operatorname{erfc} z$ табулированы и могут быть легко подсчитаны.

Легко видеть, что полученное решение удовлетворяет начальным и граничным условиям задачи (6) — (8)²⁾.

Из уравнения (9) найдем поток на поверхность электрода:

$$D_0 \left(\frac{\partial C_0(r, t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = D_0 \int_0^t f'_{\tau}(t-\tau) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D_0 \tau}} - \frac{1}{r_0} \right) d\tau. \quad (10)$$

Таким образом, для нахождения потока (а, значит, и тока) на стац. р. к. э. при наложении на него линейно меняющегося потенциала необходимо определить вид функции $f(t)$ и ее производную подставить в (10).

Из теоремы Дюгамеля [14] следует, что функция $f(t)$ представляет из себя выражение для концентрации ионов металла на поверхности электрода при постоянном потенциале $C_0(r_0, t)_{E=\text{const}}$, в котором константа разряда κ'_f заменена на κ_f по уравнению (4).

Найдем $C_0(r_0, t)_{E=\text{const}}$, для чего решим уравнение (6) при следующих условиях:

$$\left. \begin{aligned} t=0, \quad r_0 \leq r < \infty, \quad C_0(r, 0) = C_0^* ; \\ t > 0, \quad r = r_0, \\ D_0 \left(\frac{\partial C_0(r, t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \kappa'_f C_0(r_0, t); \\ \lim_{r \rightarrow \infty} C_0(r, t) = C_0^* , \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где $\kappa'_f = \text{const}$ определяется из уравнения (2).

Решение уравнения (6) с начальными и граничными условиями (11) дает следующее выражение для $C_0(r, t)_{E=\text{const}}$:

$$C_0(r, t)_{E=\text{const}} = \frac{C_0^* \kappa'_f r_0}{r \left[\kappa'_f + \frac{D_0}{r_0} \right]} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{r-r_0}{2\sqrt{D_0 t}} - \right.$$

$$\left. - \exp \left[\left(\frac{\kappa'_f r_0 + 1}{r_0 D_0} \right) (r-r_0) + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \left(\frac{\kappa'_f r_0 + 1}{r_0 \sqrt{D_0}} \right)^2 t \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{\kappa'_f r_0 + 1}{r_0 \sqrt{D_0}} \sqrt{t} + \frac{r-r_0}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \right\} + C_0^* . \quad (12)$$

²⁾ Следует отметить также, что при $r_0 \rightarrow \infty$ уравнение (9) переходит в соответствующее уравнение для плоского электрода $C_0(x, t) = \int_0^t f'_{\tau}(t-\tau) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_0 \tau}} d\tau + C_0^*$.

Таким образом, замечание Делакса [13] о том, что такого рода задачу нельзя решить методом трансформации Лапласа, неверно.

Из (12) следует, что концентрация на поверхности электрода ($r = r_0$) равна

$$C_0(r_0, t)_{E=\text{const}} = - \frac{C_0^* \kappa'_f}{\kappa'_f + \frac{D_0}{r_0}} [1 - \exp \alpha^2 \operatorname{erfc} \alpha] + C_0^*, \quad (13)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{\kappa'_f r_0 + 1}{r_0} \sqrt{\frac{t}{D_0}}.$$

Если положить $r_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ см, $D_0 = 10^{-5}$ см²/сек, $t = 10-30$ сек, то $\alpha \gg 1$ и на основании разложения

$$\exp \alpha^2 \operatorname{erfc} \alpha = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2\alpha^3} + \frac{1 \cdot 3}{4\alpha^5} - \dots \right)$$

из (13) имеем

$$C_0(r_0, t)_{E=\text{const}} = - \frac{C_0^* \kappa'_f}{\kappa'_f + \frac{D_0}{r_0}} \left(1 - \sqrt{\frac{D_0}{\pi t}} \frac{1}{\kappa'_f + \frac{1}{r_0}} \right) + C_0^*. \quad (14)$$

В обычных условиях амальгамной полярографии член

$$\sqrt{\frac{D_0}{\pi t}} \frac{1}{\kappa'_f + \frac{1}{r_0}} \ll 1$$

и без большой погрешности (меньше 10⁻³ %) им можно пренебречь. Тогда

$$C_0(r_0, t)_{E=\text{const}} = \frac{C_0^* D_0}{r_0 \left(\kappa'_f + \frac{D_0}{r_0} \right)}. \quad (15)$$

Заменяя в (15) κ'_f на κ_f , дифференцируя по t и подставляя результат в (10), получим окончательное выражение для потока

$$D_0 \left(\frac{\partial C_0(r, t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = - C_0^* \frac{D_0^2 \beta}{\kappa'_f r_0} \int_0^t \frac{e^{\beta(t-\tau)}}{\left[e^{\beta(t-\tau)} + \frac{D_0}{\kappa'_f r_0} \right]^2} \times \\ \times \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D_0 \tau}} - \frac{1}{r_0} \right) d\tau. \quad (16)$$

Ток на стац. р. к. э. при линейно меняющемся потенциале равен

$$i = n F S D_0 \left(\frac{\partial C_0}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \\ = - \frac{n^2 F^2 D_0^2 C_0^* \nu}{R T \kappa'_f r_0} \int_0^t \frac{e^{\beta(t-\tau)}}{\left[e^{\beta(t-\tau)} + \frac{D_0}{\kappa'_f r_0} \right]^2} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D_0 \tau}} - \frac{1}{r_0} \right) d\tau. \quad (17)$$

Из уравнения (17) следует, что высота катодного пика прямо пропорциональна концентрации ионов металла в растворе.

Уравнение анодного пика

Вывод уравнения для анодного пика аналогичен решению задачи для катодного пика. Концентрация атомов металла $C_R(r, t)$ внутри стац. р. к. э. в произвольный момент времени t равна [11]

$$C_R(r, t) = \int_0^t \left\{ f'_\tau(t - \tau) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{r_0}{n\pi r} \sin \frac{n\pi r}{r_0} \exp \left(-\frac{n^2\pi^2 D\tau}{r_0^2} \right) \right] \right\} d\tau + C_R^*, \quad (18)$$

где $f(t) = C_R(r_0, t)$ — концентрация металла вблизи поверхности стац. р. к. э.;

C_R^* — начальная концентрация металла в амальгаме.

Ток на электрод

$$i = \frac{2nFDS}{r_0} \int_0^t f'(t - \tau) \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{n^2\pi^2 D\tau}{r_0^2} \right) d\tau. \quad (19)$$

Для нахождения функции $f(t)$, как и в предыдущем случае, решим задачу для постоянного потенциала

$$\frac{\partial C_R(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_R(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_R(r, t)}{\partial r} \right), \quad (20)$$

$$\left. \begin{aligned} t = 0, \quad 0 \leq r \leq r_0, \quad C_R(r, 0) &= C_R^* \\ t > 0, \quad r = r_0, \quad C_R(r_0, t) &= k'_b C_R(r_0, t) \\ t > 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial C_R(r, t)}{\partial r} &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (21)$$

где $k'_b = k_b^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nFE}{RT} \right]$ — константа ионизации.

Решение задачи (20) — (21) представим в виде

$$C_R(r, t)_{E-\text{const}} = \frac{C_R^* k'_b r_0^2}{Dr} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \nu_n \frac{r}{r_0}}{\nu_n} e^{-\frac{D\nu_n^2}{r_0^2} t}, \quad (22)$$

где

$$A_n = \frac{2 \sin \nu_n}{\sin \nu_n \cos \nu_n - \nu_n},$$

ν_n — корни уравнения,

$$\text{tg } \mu = \frac{\nu}{A}. \quad (23)$$

Значения ν_n , удовлетворяющие уравнению (23), можно найти графически, путем определения точек пересечения тангенсоиды $y_1 = \text{tg } \mu$ с прямой $y_2 = \frac{\nu}{A}$.

Подставляя в решение (22) константу

$$k_b = k'_b \exp(-\beta t) \quad (24)$$

и дифференцируя по t , найдем выражение для $f'(t)$

$$f'(t) = \frac{C_R^* r_0^3 k_b}{D} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \psi_n}{\psi_n} e^{-\frac{D \psi_n^2}{r_0^2} t} \quad (25)$$

При больших значениях t (малая скорость изменения потенциала) или точнее безразмерного параметра Dt/r_0^2 ряд в (22) быстро сходится и можно ограничиться только первым членом

$$f'(t) = \frac{C_R^* r_0^3 k_b}{D} B e^{-\frac{D \gamma^2 t}{r_0^2}}, \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma &= \psi_1, \\ B &= A_1 \frac{\sin \gamma}{\gamma}. \end{aligned}$$

Сочетание уравнений (19) и (25) или (26) представляет собой зависимость анодного тока на стац. р. к. э. от линейно меняющегося потенциала.

Детальное исследование и экспериментальная проверка полученных уравнений будут даны в другом месте.

Выводы

Выведены уравнения катодного и анодного токов на стац. р. к. э. для полностью необратимых электродных процессов и линейно меняющимся потенциалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг и Э. А. Стромберг. Определение ультрамикрочемической концентрации вещества методом амальгамной полярографии на стационарном капельном электроде при непрерывно меняющемся потенциале. Завод. лабор., 27, № 1, 3 (1961).
2. 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).
3. I. Shain, J. Lewinson. Анализ путем анодного растворения с применением ртутных электродов. Anal. chem., 33, № 2, 187 (1961).
4. J. E. B. Randles. Катодно-лучевой полярограф. Trans. Faraday Soc., 44, № 305, 327 (1948).
5. A. Sevcik. Осциллографическая полярография с периодическим треугольным напряжением. Coll. czech. chem. comm., 13, 349 (1948).
6. T. Berzins, P. Delachay. Осциллографические полярографические волны обратимого осаждения металлов на твердых электродах. J. Am. Chem. Soc., 75, № 3, 555 (1953).
7. M. M. Nicholson. Диффузионные токи на цилиндрических электродах. J. Am. Chem. Soc., 76, № 92, 2539 (1954).
8. R. P. Frankenthal, I. Shain. Диффузионные токи на сферических электродах. J. Am. Chem. Soc., 78, № 13, 2969 (1956).
9. W. H. Reinmuth. Токи, контролируемые уравнением Нернста в полярографии на висящей капле. J. Am. Chem. Soc., 79, № 24, 6358 (1957).
10. W. H. Reinmuth. Теория растворяющей вольтамперометрии на сферических электродах. Anal. Chem., 33, № 2, 185 (1961).
11. В. Е. Городовых. Уравнение анодного пика для обратимых электродных процессов на амальгамном сферическом электроде. Изв. ТПИ (в печати).
12. П. Делаксей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, с. 50 (1957).
13. P. Delachay. Теория необратимых волн в осциллографической полярографии. J. Am. Chem. Soc., 75, № 7, 1190 (1953).
14. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger. Conduction of heat in solids. Oxford, p. 124 (1947).