

**ТЕОРИЯ ПОЛНОСТЬЮ НЕОБРАТИМЫХ АНОДНЫХ ПИКОВ НА
АМАЛЬГАМНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ МАЛОЙ
СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА**

В. А. ИГОЛИНСКИЙ, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

К настоящему времени довольно полно развита теория процессов на амальгамном каплющем электроде и выведены уравнения анодно-катодных волн, которые позволяют использовать получаемые данные для решения вопросов о механизме электродных реакций [1—3].

К сожалению, подобная теория отсутствует для стационарных амальгамных электродов, и поэтому применение их для решения теоретических вопросов затруднительно, хотя этот метод экспериментально значительно проще и изящнее, чем метод с использованием амальгамного каплющего электрода.

В настоящей работе делается попытка при некоторых упрощающих предположениях вывести уравнение анодного пика для амальгамного пленочного электрода, представляющего собой тонкую (2—6 микрон) пленку ртути, нанесенную на металлическое серебро, в которую путем электролиза введен исследуемый металл.

Будем считать, что в течение всего процесса электрорастворения металла из амальгамы распределение металла в ртути сохраняется равномерным. Это условие выполняется, как было показано (4), при достаточно малых скоростях изменения потенциала, то есть когда

$$\frac{zF\omega}{RT} \ll \frac{\pi^2 D_R}{4h^2},$$

где z — число электронов, участвующих в реакции;
 F — число Фарадея;
 ω — скорость измерения потенциала;
 R — газовая постоянная;
 T — абсолютная температура;
 D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути;
 h — толщина пленки ртути.

Пусть потенциал электрода линейно изменяется со временем в анодную сторону, начиная с равновесного потенциала,

$$\varphi = \varphi_p + \omega t, \quad (1)$$

где φ — потенциал электрода к моменту времени t от начала процесса;

φ_p — равновесный потенциал.

Будем считать процесс полностью необратимым и сразу же пренебрежем скоростью обратного процесса. Уравнение теории замедленного разряда—ионизации для этого случая можно записать в виде [2]

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c}{c_0} e^{-\frac{\beta}{b'}(\varphi_p - \varphi)} = \frac{c}{c_0} e^{\frac{\beta}{b'} \omega t} \quad (2)$$

где i — анодный ток, протекающий через электрод;

i_0 — ток обмена;

β — коэффициент ионизации, $b' = RT/zF = 0,0257/z$ (при 25°C);

c_0 — начальная концентрация металла в амальгаме;

c — концентрация металла в амальгаме к моменту t^*).

К моменту времени t из амальгамы растворится некоторое количество металла q , которое на основании закона Фарадея может быть выражено уравнением

$$q = \frac{1}{zF} \int_0^t i dt. \quad (3)$$

Отсюда для концентрации металла в амальгаме к моменту времени t получим выражение

$$c = \frac{c_0 V - q}{V} = c_0 - \frac{1}{zFV} \int_0^t i dt, \quad (4)$$

где V — объем амальгамы, равный произведению площади электрода S на толщину ртутной пленки h .

Подставив c из уравнения (4) в уравнение (2), получим

$$i = i_0 \left(1 - \frac{1}{zFc_0V} \int_0^t i dt \right) e^{\frac{\beta}{b'} \omega t}. \quad (5)$$

Это уравнение можно решить относительно i путем разделения переменных. Для этого продифференцируем уравнение (5) по t :

$$\frac{di}{dt} = - \frac{i_0 i}{zFVc_0} e^{\frac{\beta}{b'} \omega t} + \left[i_0 \left(1 - \frac{1}{zFc_0V} \int_0^t i dt \right) e^{\frac{\beta}{b'} \omega t} \right] \frac{\beta}{b'} \omega. \quad (6)$$

Легко заметить, что множитель в квадратных скобках равен i , согласно уравнению (5). Заменяем этот множитель на i , разделяем переменные и интегрируем полученное уравнение (это интегрирование выполняется элементарно). Постоянную интегрирования находим из условия**):

$$\text{при } t = 0 \quad i = i_0$$

*) Вместо c в уравнении (2) нужно было бы написать c концентрацию металла в амальгаме вблизи поверхности электрода, но, поскольку мы считаем металл распределенным в пленке равномерно, концентрация вблизи поверхности будет равна средней концентрации металла в амальгаме к моменту времени t .

***) Равенство внешнего тока при равновесном потенциале току обмена, а не нулю, является следствием пренебрежения скоростью обратного процесса.

После некоторых алгебраических преобразований получим уравнение полностью необратимого анодного пика на ртутном пленочном электроде в виде*)

$$i = i_0 e^{\frac{i_0 b'}{zFc_0 V \beta \omega} \left(1 - e^{-\frac{\beta}{b'} \omega t}\right)} e^{-\frac{\beta}{b'} \omega t} \quad (7)$$

Это уравнение изображается кривой с максимумом. Приравнявая нулю производную $\frac{di}{dt}$ и решая полученное уравнение, найдем значение t , при котором достигается максимум тока. Это значение равно:

$$t_{\max} = \frac{b'}{\beta \omega} \ln \frac{zFc_0 \beta \omega}{i_0 b'} \quad (8)$$

t_{\max} — это время достижения потенциала пика φ_n . Подставив значение t_{\max} из уравнения (8) в (1), получим потенциал, при котором достигается ток пика (потенциал пика)

$$\varphi_n = \varphi_p + \frac{b'}{\beta} \ln \frac{zFc_0 V \beta \omega}{i_0 b'} \quad (9)$$

Ток пика можно получить, подставив значение t_{\max} по уравнению (8) в уравнение пика (7). После подстановки имеем

$$i_n = \frac{zFc_0 V \beta \omega}{b'} e^{\frac{zFc_0 V \omega}{b' i_0} - 1} \quad (10)$$

Для потенциала полуволны необратимой волны на амальгамном капельном электроде имеем выражение [2]

$$\varphi_{1/2} = \varphi_p + \frac{b'}{\beta} \ln \frac{I_a}{i_a} \quad (11)$$

где I_a — предельный анодный ток.
Сравнивая (9) и (11), находим:

$$\varphi_{1,2} = \varphi_n - \frac{b'}{\beta} \ln \frac{zFc_0 V \beta \omega}{b' I_a} \quad (12)$$

или

$$\varphi_{1/2 a} = \varphi_n - \frac{2,3 RT}{zF\beta} \lg \frac{z^2 F^2 V \beta \omega}{RT \kappa_a} \quad (13)$$

где κ_a — константа Ильковича для атомов металла.

Таким образом, при соответствующих условиях потенциал полуволны необратимой анодной волны на амальгамном каплюющем электроде может быть вычислен из потенциала анодного пика на ртутном пленочном электроде.

Такой пересчет позволит использовать имеющийся математический аппарат классической полярографии для определения состава непосредственно участвующих в электродном процессе комплексов, а также для решения других физико-химических вопросов для амальгамных электродов. В методическом отношении приготовление амальгамы и снятие

*) Аналогичное уравнение получено Х. З. Брайниной с сотрудниками при других упрощающих предположениях и для случая электрорастворения твердых нерастворимых пленок (5).

анодной полярограммы на стационарном амальгамном пленочном электроде гораздо проще, чем получение анодной полярограммы на капающем амальгамном электроде.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 27, 1287, 1953.
2. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 29, 409, 1955.
3. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 29, 2152, 1955.
4. В. А. Иголинский. Диссертация, Томский политехн. ин-т, Томск, 1963.
5. Х. З. Брайнина, Е. М. Ройзенблат, В. Б. Белявская. Зав. лаборат., 28, 1047, 1962.