

УТОЧНЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ПОЛНОСТЬЮ НЕОБРАТИМОЙ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

А. Г. СТРОМБЕРГ, Л. Н. ПОПОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Одним из нас показано [1], что уравнение необратимой анодно-катодной волны, выведенное [2] с использованием ряда упрощающих предположений, дает результат по расчету тока обмена и коэффициенту переноса, немного отличающегося от точных, но более сложных и поэтому неудобных для физико-химических расчетов уравнений Меймана [3] и Коутецкого [4]. Целью данной статьи является введение в уравнение необратимой волны Стромберга [2] поправочного полуэмпирического множителя для лучшего совпадения результатов расчета тока обмена и коэффициента переноса по этому уравнению с точными уравнениями Меймана и Коутецкого [3, 4].

В уравнении полностью необратимой волны Меймана [3] ток (i , мка) является сложной функцией потенциала (φ , вольт) через безразмерный параметр (ψ_m^M):

$$m = \frac{i}{I_k} = f(\psi_m^M), \quad (1)$$

$$\psi_m^M = \frac{j_0^M}{B} e^{U_m}, \quad (2)$$

$$B = \sqrt{\frac{7}{3}} zF \cdot 10^{-3} \left(\frac{D_0}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} = 148 z \left(\frac{D_0}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$U_m = \frac{\alpha}{b^1} (\varphi^\circ - \varphi), \quad (4)$$

где I_k — средний предельный (диффузионный) ток катодной волны; a ; m — отношение среднего тока при любом потенциале к среднему предельному току в течение времени жизни ртутной капли; j_0^M — стандартная плотность тока обмена, $a \cdot \text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$; это ток обмена на 1 см^2 средней поверхности ртутной капли при концентрации окисленной и восстановленной формы вещества, равной единице ($c_0 = c_R = 1 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л}$); z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион; F — постоянная Фарадея; D_0 — коэффициент диффузии окисленной формы вещества в растворе, $\text{см}^2/\text{сек}$; τ — период капания ртути, сек ; α — коэффициент переноса в процессе разряда; φ° — стандартный электродный потенциал, вольт ; φ — потен-

циал, *вольт*; $b' = RT/zF = 0,059/2,3 z$ (при 25°C); B и U_m — сокращенное обозначение выражений (3) и (4).

Уравнения (1) — (4) выведены Мейманом [3] в предположении, что полярографическая волна является полностью необратимой, т. е. ток обмена достаточно мал и можно пренебречь скоростью обратного процесса; что электрохимическая реакция является реакцией первого порядка, и других лимитирующих процесс реакций не имеется; что доставка вещества к электроду лимитируется только процессом диффузии, т. е. в растворе находится избыток индифферентного электролита. Коэффициенты активности обеих форм вещества, участвующих в электродной реакции, считаем для простоты приблизительно равными между собой. Путем численного решения сложных интегралов, входящих в выражение (1), Мейман вычислил значения m при разных ν_m^M и привел эти вычисленные значения в виде таблицы [3].

Приближенное уравнение необратимой анодно-катодной волны [2]

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_k - i}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta} - \frac{I_a + i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta} \quad (5)$$

в случае полностью необратимой волны легко приводится к виду

$$\frac{I_k - i}{i} = \frac{1 - m}{m} = \frac{I_k}{i_0} e^{-\frac{\alpha}{b'} \eta}, \quad (6)$$

где I_a — анодный предельный ток, α ; $\beta = 1 - \alpha$ — коэффициент переноса в процессе ионизации; η — перенапряжение, *вольт*; $i_0 = \bar{S} j_m^c c_0^a c_R^\beta$ — ток обмена, a ; \bar{S} — средняя во времени поверхность капельного ртутного электрода, см^2 ; c_0 , c_R — концентрации окисленной и восстановленной формы вещества, *моль/л*. Полагая $c_0 = c_R = 1$ *моль/л*, получим:

$$\frac{1 - m}{m} = \frac{I_k^*}{\bar{S} j_m^c}, \quad (7)$$

где j_m^c — эффективное значение стандартной плотности тока обмена, вычисляемое из приближенной формулы (7); при разных значениях тока i (и величины m) при расчете по приближенной формуле (7) это вычисленное значение получается немного различным [1], хотя по физическому смыслу ток обмена, вычисленный по опытным данным при разных потенциалах (или токах), должен быть, конечно, одинаковым (если не меняется механизм электродного процесса); I_k^* — стандартный предельный катодный ток при $c_0 = 1$ *моль/л* = 10^{-3} *моль/л*, $a \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

При выводе уравнений (5) — (7) делались те же предположения, что и при выводе уравнения (1). Кроме того, делалось дополнительное упрощающее предположение, что ток при любом потенциале связан с концентрацией соотношением

$$i = K_0 (c_0 - c_0^0), \quad (a)$$

где K_0 — константа, которая входит в уравнение Ильковича для среднего предельного тока. Соотношение (a) является достаточно строгим для обратимых процессов [5, глава 3]. Однако для необратимых процессов оно становится приближенным, так как при усреднении в течение жизни капли тока i в выражении (a) предполагается, что ток в процессе роста капли увеличивается со временем

(пропорционально $t^{1/6}$; t — время), а концентрация вещества c_0^s на поверхности электрода остается постоянной. Но это предположение находится в противоречии с основным уравнением химической кинетики, согласно которому скорость процесса (ток) должна быть пропорциональна концентрации вещества у поверхности электрода (в первой степени для реакции первого порядка): $i = K_1 c_0^s$.

Таким образом, при изменении тока со временем в процессе роста капли ($i \sim t^{1/6}$) концентрация вещества вблизи поверхности в случае необратимой полярографической волны не может оставаться постоянной. Предположение о постоянстве концентрации c_0^s в процессе роста ртутной капли делает уравнение (5) приближенным и не очень точным.

Легко видеть ¹⁾, что отношение

$$\frac{I_k^*}{S^1} = HB, \quad (8)$$

где

$$H = \frac{6}{7} \cdot \frac{5}{3} \pi^{-\frac{1}{2}} = 0,806. \quad (9)$$

Выражение для коэффициента B дается формулой (3). Отсюда получаем приближенное уравнение необратимой полярографической волны в безразмерном виде [1,6]:

$$\frac{1-m}{m} = \frac{H}{\mu_m^c}, \quad (10)$$

$$\mu_m^c = \frac{j_m^c}{B} e^{U_m}. \quad (11)$$

Или в обычном виде [с учетом формул (3) и (4)]:

$$\varphi = \varphi_{1/2k} - \frac{b}{\alpha} \lg \frac{m}{1-m}, \quad (12)$$

$$\varphi_{1/2k} = \varphi^\circ - 2,076 \frac{b}{\alpha} - \frac{b}{\alpha} \lg j_m^c, \quad (13)$$

где $2,076 = \lg(0,806 \cdot 148)$; $b = 2,3$ $b' = 2,3 RT/zF$; $\varphi_{1/2k}$ — потенциал полуволны, *вольт*.

Из сравнения (2) и (11) видно, что безразмерный параметр μ_m^c в формуле (10) имеет то же выражение, что и в формуле (1), но их численные значения будут различаться из-за приближенности формулы (10) и связанной с этим неточности вычисления j_m^c .

¹⁾ Выражения для среднего предельного тока и средней поверхности капельного электрода можно легко привести к виду:

$$I_k^* = \frac{6}{7} \pi^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{7}{3}} zF \cdot 10^{-3} \left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2} S^*$$

и

$$\bar{S} = \frac{3}{5} S^*,$$

где S^* — максимальная поверхность ртутной капли в момент отрыва, *см*².

Из формул (2) и (11) получаем:

$$\delta_m = \frac{\mu_m^c}{\mu_m^M} = \frac{j_m^c}{j_0^M} \quad (14)$$

и

$$j_m^c = \delta_m j_0^M; \quad \mu_m^c = \delta_m \mu_m^M. \quad (15)$$

Подставляя (15) в (10) и логарифмируя, получим:

$$\lg \mu_m^M = \lg H + \lg \frac{m}{1-m} - \lg \delta_m. \quad (16)$$

При потенциале полуволны вместо (16) имеем:

$$\lg \mu_{1/2}^M = \lg H - \lg \delta_{1/2}. \quad (17)$$

Из (16) и (17) получаем:

$$\lg \frac{\mu_m^M}{\mu_{1/2}^M} = \lg \frac{m}{1-m} - \lg \frac{\delta_m}{\delta_{1/2}} \quad (18)$$

или

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{b}{\alpha} \left[\lg \frac{m}{1-m} - \lg \frac{\delta_m}{\delta_{1/2}} \right] \quad (19)$$

и

$$\varphi_{1/2k} = \varphi^0 - \frac{b}{\alpha} \lg \frac{HB}{\delta_{1/2}} + \frac{b}{\alpha} \lg j_{\frac{M}{\delta}}^M. \quad (20)$$

Уравнение (19) является уточненным уравнением полностью не-обратимой волны. Это уточнение достигается путем введения в приближенное уравнение волны (12) двух поправок: слагаемое $\lg \delta_m / \delta_{1/2}$ в угловой коэффициент волны в полулогарифмических координатах $\left(\lg \frac{m}{m-1} \text{ и } 1 - \varphi \right)$ и слагаемое $\frac{b}{\alpha} \lg \delta_{1/2}$ в потенциал полуволны. Эти поправки могут быть численно оценены по формуле (14), если безразмерный параметр μ_m^M взять из таблицы, составленной Мейманом [3], а параметр μ_m^c вычислить по формуле (10). Однако более удобно выразить коэффициент δ_m как функцию аргумента $m/1-m$. На рис. 1 представлен график в координатах

$$\lg \delta_m \text{ и } \lg \frac{m}{1-m}.$$

При этом значения $\lg \delta_m$ находились из выражения [формулу (14)]:

$$\lg \delta_m = \lg \mu_m^c - \lg \mu_m^M. \quad (21)$$

Значения $\lg \mu_m^M$ при разных m брались из таблицы Меймана [3], и значения $\lg \mu_m^c$ вычислялись по формуле [см. формулу (10)]:

$$\lg \mu_m^c = \lg \frac{m}{1-m} - 0,0937, \quad (22)$$

$$(0,0937 = -\lg 0,806).$$

Из графика на рис. 1 видно, что зависимость $\lg \delta_m$ от $\lg \frac{m}{1-m}$ в интервале изменения $\lg \frac{m}{1-m}$ от 1,0 до 2,0 можно удовлетворитель-

но представить в виде прямой линии, уравнение которой дается следующим эмпирическим выражением:

$$\lg \delta_m = 0,038 + 0,035 \lg \frac{m}{m-1}, \quad (23)$$

отсюда

$$\lg \delta_{1/2} = 0,038; \quad \delta_{1/2} = 1,093 \quad (24)$$

и

$$\lg \frac{\delta_m}{\delta_{1/2}} = 0,035 \lg \frac{m}{m-1}. \quad (25)$$

Некоторый разброс точек на графике на рис. 1 связан, по-видимому, с неточностями, которые имели место при численном вычислении сложных интегралов в формуле (1) в работе [3]. Известная про-

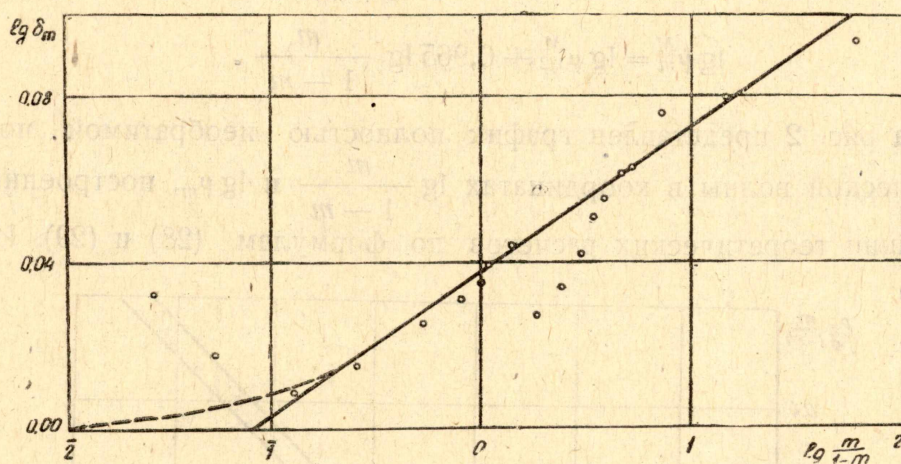


Рис. 1. Зависимость отношения безразмерных параметров в формулах (10) Стромберга А. Г. и (1) Меймана от тока, протекающего через ртутный капельный электрод при любом потенциале, в логарифмических координатах.

извольность предположения о наличии линейной зависимости между $\lg \delta_m$ и $\lg \frac{m}{m-1}$ не может существенно повлиять на точность расчетов по формуле (17), так как поправка $\lg \delta_m$ составляет всего 3,5 % от величины $\lg \frac{m}{1-m}$. Таким образом, ошибка даже в 10 % в величине $\lg \delta_m$ по графику на рис. 1 приведет к ошибке всего в 0,35 % в оценке величины $(\varphi - \varphi_{1/2})$ в формуле (17). Заметим еще, что при значениях $\lg \frac{m}{1-m}$ меньше 1,0 зависимость $\lg \delta_m$ от $\lg \frac{m}{1-m}$ должна, по-видимому, отклоняться от прямолинейной и асимптотически приближаться к нулевому значению $\lg \delta_m$ (и $\delta_m = 1$) (это показано пунктирной линией на рис. 1). Но для практического использования уравнений (19) или (26) это не имеет значения, так как для численной оценки тока обмена и коэффициента переноса используются, как правило, опытные точки, расположенные на волне в интервале значений $\lg \frac{m}{1-m}$ от $-1,0$ до $+1,0$.

Подстановка соотношений (24) и (25) в формулу (19) позволяет придать уточненной формуле необратимой волны очень простую форму, удобную для практического использования:

$$\varphi = \varphi_{1/2к} - 0,965 \frac{b}{a} \lg \frac{m}{1-m}, \quad (26)$$

$$\varphi_{1/2к} = \varphi^{\circ} - 2,039 \frac{b}{a} - \frac{b}{2a} \lg \left(z^2 \frac{D_0}{\tau} \right) + \frac{b}{a} \lg j_0^M \quad (27)$$

(2,039 = lg (0,806. 148) 1,094).

В безразмерных координатах приближенную и уточненную формулы полностью необратимой волны можно представить в виде [см. формулы (11) и (15)]:

$$\lg \nu_m^c = \lg \nu_{1/2}^c + \lg \frac{m}{1-m}, \quad (28)$$

$$\lg \nu_m^M = \lg \nu_{1/2}^M + 0,965 \lg \frac{m}{1-m}. \quad (29)$$

На рис. 2 представлен график полностью необратимой полярнографической волны в координатах $\lg \frac{m}{1-m}$ и $\lg \nu_m$, построенный на основании теоретических расчетов по формулам (28) и (29). Из ри-

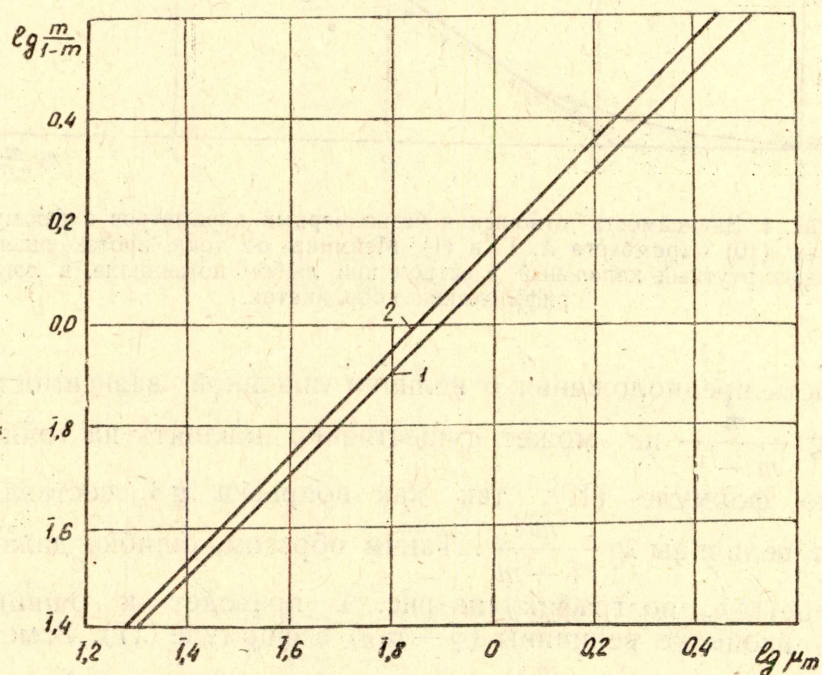


Рис. 2. Полулогарифмический график полностью необратимой полярнографической волны в безразмерных координатах. Кривая 1 — по приближенному уравнению (28); кривая 2 — по уточненному уравнению (29). Выражение для безразмерного параметра ν_m дается формулой (2).

сунка видно, что уточненная формула (29) выражается на графике прямой линией (кривая 2), сдвинутой в сторону положительных потенциалов на некоторую величину $\Delta\varphi_m$ и имеющую более пологий наклон ($\text{ctg } \vartheta_2$) по сравнению с кривой 1 ($\text{ctg } \vartheta_1$), даваемой формулой (28). Эти величины определяются из соотношений:

$$\Delta\varphi_m = \frac{59}{\alpha z} (\lg r_m^c - \lg r_m^M) = \frac{59}{\alpha z} \lg \delta_m = \frac{1}{\alpha z} \left(2,25 + 2,07 \lg \frac{m}{1-m} \right), \quad (30)$$

$$\operatorname{ctg} \vartheta_2 - \operatorname{ctg} \vartheta_1 = 1 - 0,965 = 0,035. \quad (31)$$

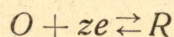
Таким образом, расчет по упрощенной формуле, как видно из формулы (30), дает ошибку в определении потенциала полуволны $2,25/\alpha z$ мв. При $\lg \frac{m}{1-m} = 1,0$ (при $i = 0,9 I_k$) эта ошибка в соответствии с формулой (30) возрастает до $4,32/\alpha z$ мв. Численная оценка коэффициента переноса α из графика на рис. 2 при использовании приближенной формулы (12) дает ошибку в 3,5 %, как следует из выражения (31). Например, если истинное значение α равно 0,50, то расчет по приближенной формуле (12) дает значение около 0,52.

Из формулы (27) получаем выражения для вычисления стандартной плотности тока обмена:

$$\lg j_0^m = 2,039 + \frac{1}{2} \lg z^2 \frac{D_0}{\tau} - \frac{\alpha}{b} (\varphi^\circ - \varphi_{1/2k}). \quad (32)$$

Недостатком расчетов по формуле (32) является необходимость знать численное значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала φ° . В сильно необратимых системах (с малым током обмена) точное определение величины φ° является затруднительным.

Если для данного электродного процесса



есть возможность получить полностью необратимую анодно-катодную волну, то для анодной ветви по аналогии с (32) можно написать [2]:

$$\lg j_0^m = 2,039 + \frac{1}{2} \lg z^2 \frac{D_R}{\tau} + \frac{\beta}{b} (\varphi^\circ - \varphi_{1/2a}). \quad (33)$$

Умножая уравнение (32) на β и уравнение (33) на α и складывая их, получим (считая $\alpha + \beta = 1$):

$$\lg j_0 = 2,039 + \frac{1}{2} \lg \frac{z^2}{\tau} D_0^\beta D_R^\alpha - \frac{\alpha\beta}{b} \Delta\varphi_{1/2ak}, \quad (34)$$

где $\Delta\varphi_{1/2ak} = \varphi_{1/2a} - \varphi_{1/2k}$ — разница анодного и катодного потенциалов полуволн.

По опытным данным для разницы анодного и катодного потенциалов полуволн можно вычислить с помощью уравнения (34) стандартную плотность тока обмена приблизительно с такой же точностью, как по строгому уравнению Меймана [3].

Выводы

1. Предложена простая универсальная полуэмпирическая формула для выражения зависимости отношения безразмерных параметров (равного отношению стандартных плотностей токов обмена), вычисляемых по формулам Меймана и Стромберга, от относительного тока полностью необратимой полярографической волны при разных потенциалах.

2. Введение этого соотношения в приближенное уравнение необратимой полярографической волны позволяет повысить точность расчетов стандартной плотности тока обмена и коэффициента переноса. Уточненное уравнение необратимой полярографической волны по точности опре-

деления тока обмена и коэффициента переноса не должно уступать уравнению Меймана, но значительно проще его и удобнее для практических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, В. А. Иголинский. Журн. физ. химии, **36**, 2714 (1962).
2. А. Г. Стромберг. Журн. физ. химии, **29**, 409 (1955).
3. Н. Нейман. Журн. физ. химии, **22**, 1454 (1948).
4. I. Koutecky. Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 597 (1953).
5. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., (1957).
6. В. С. Багоцкий. Журн. физ. химии, **22**, 1466 (1948).