

**ТЕОРИЯ АНОДНОЙ АМАЛЬГАМНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ  
С ЛЮБОЙ ФОРМОЙ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ИЛИ ТОКА  
СФЕРИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС  
ОСЛОЖНЕН ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ**

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

Целью данной работы является вывод уравнения  $\varphi - t$  кривой (ААВ при постоянном токе),  $i - t$ -кривой (ААВ при постоянном потенциале) и  $i - \varphi$ -кривой (ААВ при линейно-меняющемся потенциале электрода) для процесса электрорастворения амальгамы, осложненного диссоциацией растворимого интерметаллического соединения. По литературным данным [1], некоторые металлы в ртути образуют между собой растворимые в ртути интерметаллические соединения. Реакция диссоциации интерметаллического соединения является реакцией 1-го порядка.

Пусть на электроде протекает следующий процесс:



где  $\Upsilon$  — растворимое в ртути интерметаллическое соединение;  $R$  и  $R_1$  — атомы металла, на которые диссоциирует интерметаллическое соединение.

Решение поставленной в работе задачи проводится при следующих условиях: 1)  $\Upsilon$  и  $R_1$  не окисляются при том потенциале, при котором окисляется  $R$ ; 2) закон Фика применим к каждому компоненту независимо; 3) имеется избыток индифферентного электролита; 4) конвекция отсутствует; 5) химическое равновесие в ртутном электроде существует до начала процесса электрорастворения; 6) адсорбционными эффектами пренебрегаем.

Концентрации  $C_R(X, \theta)$ ,  $C_\Upsilon(X, \theta)$  и  $C_0(X, \theta)$  можно найти, решая систему дифференциальных уравнений Фика, которые в безразмерных переменных имеют вид

$$\frac{\partial C_\Upsilon(X, \theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 C_\Upsilon(X, \theta)}{\partial X^2} + \frac{\Gamma}{X} \frac{\partial C_\Upsilon(X, \theta)}{\partial X} - \lambda_1 C_\Upsilon(X, \theta) + \lambda_2 C_R(X, \theta) C_{R_1}^n, \quad 0 \leq X \leq 1; \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_R(X, \theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 C_R(X, \theta)}{\partial X^2} + \frac{\Gamma}{X} \frac{\partial C_R(X, \theta)}{\partial X} + \lambda_1 C_\Upsilon(X, \theta) - \lambda_2 C_R(X, \theta) C_{R_1}^n, \quad 0 \leq X \leq 1; \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_0(X, \Theta)}{\partial \Theta} = \frac{\partial^2 C_0(X, \Theta)}{\partial X^2} + \frac{\Gamma}{X} \frac{\partial C_0(X, \Theta)}{\partial X}, \quad 1 \leq X < \infty. \quad (4)$$

Здесь

$\Gamma$  — коэффициент формы электрода,  $\Gamma = 0$  для плоского и  $\Gamma = 2$  для сферического электродов;

$X \equiv \frac{y}{y_0}$  — безразмерная координата;

$y_0$  — толщина пленочного или радиус сферического электродов;

$\Theta \equiv \frac{Dt}{y_0^2}$  — безразмерное время;

$D = D_r = D_R$  — коэффициент диффузии,  $см^2/сек$ ;

$t$  — время,  $сек$ ;

$\Theta_0 \equiv \frac{D_0 t}{y_0^2}$  — безразмерное время для вещества 0;

$D_0$  — коэффициент диффузии ионов в растворе,  $см^2/сек$ ;

$$\lambda_1 = \frac{\kappa_1 y_0^2}{D}; \quad \lambda_2 = \frac{\kappa_2 y_0^2}{D}; \quad K_2 = K_2^I C_{R_1}^n$$

Уравнения Фика решаем при следующих начальных и граничных условиях:

$$\Theta = 0, \quad C_R(X, 0) + C_r(X, 0) = C^0; \quad (5)$$

$$C_{R_1}^n \frac{C_r(X, 0)}{C_R(X, 0)} = K_p' = \frac{\kappa_2}{\kappa_1}; \quad (6)$$

$$C_0(X, 0) = C_0^0; \quad (7)$$

$$\Theta > 0, \quad \lim_{X \rightarrow 0} \frac{\partial C_R(X, \Theta)}{\partial X} = \lim_{X \rightarrow 0} \frac{\partial C_r(X, \Theta)}{\partial X} = 0; \quad (8)$$

$$\lim_{X \rightarrow \infty} C_0(X, \Theta) = C_0^0; \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_R(1, \Theta)}{\partial X} = \mu \frac{\partial C_0(1, \Theta)}{\partial X} = -\lambda; \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_r(1, \Theta)}{\partial X} = 0; \quad \lambda = \frac{i_0 y_0}{zFD}; \quad \mu = \frac{D_0}{D}. \quad (11)$$

Решение уравнения (4) при условиях (7), (9) и (10) известно [2]. Для пленочного электрода на поверхности

$$C_0^{пл}(1, \Theta) = C_0^0 + 2\lambda_0 \sqrt{\frac{\Theta}{\pi}}, \quad (12)$$

где

$$\lambda_0 \equiv \frac{i_0 y_0}{zFD_0},$$

а для сферического электрода:

$$C_0^{сф}(1, \Theta_0) = C_0^0 + \lambda_0 [1 - \exp \Theta \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta}]. \quad (13)$$

Применяя преобразования Лапласа к системе уравнений (2–3) при условиях (5, 6, 8, 10, 11), можно получить для изображения кон-

центрации  $C_R(1, s)$  на поверхности электрода следующее выражение:

$$C_R(1, s) = \frac{1}{1 + K_p} \left[ \frac{C_R^1}{s} - \lambda \frac{I_\gamma(\sqrt{s})}{s \sqrt{s} I_{\gamma+1}(\sqrt{s})} - \lambda K_p \frac{I_\gamma(\sqrt{s+\kappa})}{s \sqrt{s+\kappa} I_{\gamma+1}(\sqrt{s+\kappa})} \right], \quad (14)$$

где

$I_\gamma(z)$  — модифицированная функция Бесселя II рода  $\gamma$ -го порядка [3, стр. 139];  
 $\gamma = -1/2$  для пленочного и  $\gamma = 1/2$  для сферического электродов;

$$\kappa = \lambda_1 + \lambda_2; \quad K_p = K_p' C_{R_1}$$

Переходя от решения в изображениях (17) к оригиналу по теореме разложения, можно получить для концентрации на поверхности электрода выражение:

$$C_R(1, \theta) = \frac{C_R^1 - \lambda S_1 - \lambda K_p S_2}{1 + K_p}, \quad (15)$$

где

$$S_1 = \frac{1}{2} \left[ 2(2\gamma + 2)\theta + 1 - \frac{2\gamma + 2}{2\gamma + 4} - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \theta)}{\mu_n^2} \right]; \quad (16)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \cdot \frac{I_\gamma(\sqrt{\kappa})}{I_{\gamma+1}(\sqrt{\kappa})} - \frac{2\gamma + 2}{\kappa} e^{-\kappa\theta} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-(\mu_n^2 + \kappa)\theta]}{\mu_n^2 + \kappa}; \quad (17)$$

где  $\mu_n$  — корни трансцендентного уравнения

$$I_{\gamma+1}(\mu_n) = 0. \quad (18)$$

Наиболее удобен для изучения интерметаллических соединений в ртути стационарный капельный электрод. Полагая в выражениях (16, 17 и 18)  $\gamma = 1/2$  и имея в виду связь функций Бесселя с индексом, равным половине нечетного целого числа, с тригонометрическими [3, стр. 142], можно получить

$$S_1 = 3\theta + 0,2 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \theta)}{\mu_n^2}; \quad (19)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{\kappa} \operatorname{cth} \sqrt{\kappa} - t} - \frac{3}{\kappa} e^{-\kappa\theta} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-(\mu_n^2 + \kappa)\theta]}{\mu_n^2 + \kappa}, \quad (20)$$

где  $\mu_n$  — корни трансцендентного уравнения  $\operatorname{tg} \mu = \mu$  (21) [4, стр. 47].

Ряд в выражении (19) быстро сходится, поскольку  $\mu_n$  — положительные возрастающие величины. Как было показано в работах [5], если  $\theta \geq 0,14$ , рядом можно пренебречь с ошибкой не более 1%, тогда:

$$S_1 \approx 3\theta + 0,2. \quad (22)$$

Легко заметить, что ряд в выражении (20) сходится еще быстрее,

поскольку величина  $\kappa = \lambda_1 + \lambda_2 > 0$ , следовательно, при  $\Theta \geq 0,14$  этим рядом можно пренебречь, тогда:

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{\kappa} \operatorname{cth} \sqrt{\kappa} - 1} - \frac{3}{\kappa} e^{-\kappa \Theta}. \quad (23)$$

Выражение для безразмерного переходного времени  $\Theta'_\kappa$  при  $\Theta'_\kappa \geq 0,14$  с учетом выражений для  $S_3$  и  $S_4$  (22–23) находим из уравнения (15) при условии  $C_R(i, \Theta) = 0$ :

$$\Theta'_\kappa = \frac{C_R^0}{3\lambda} - \frac{0,2}{3} - \frac{K_p}{3(\sqrt{\kappa} \operatorname{cth} \sqrt{\kappa} - 1)} - \frac{K_p}{\kappa} e^{-\kappa \Theta'_\kappa}. \quad (24)$$

Используя это уравнение, методом подбора можно найти значение  $(\kappa_1 + \kappa_2)$ , если известны  $K_p$ ,  $C_R^0$ ,  $\Theta'_\kappa$ . Уравнение (24) можно переписать в следующем виде:

$$\Theta'_\kappa = \Theta' - K_p \left[ \frac{1}{3(\sqrt{\kappa} \operatorname{cth} \sqrt{\kappa} - 1)} - \frac{1}{\kappa} e^{-\kappa \Theta'_\kappa} \right], \quad (25)$$

где  $\Theta'$  — значение безразмерного переходного времени, которое наблюдалось бы, если бы объемная концентрация вещества  $O$  равнялась  $C_R$  в отсутствие кинетического эффекта. Если принять, что можно обнаружить изменение переходного времени до 10 % [6], то из уравнения (25) следует, что кинетический эффект можно обнаружить, если

$$K_p \left[ \frac{1}{3(\sqrt{\kappa} \operatorname{cth} \sqrt{\kappa} - 1)} - \frac{1}{\kappa} e^{-0,15\kappa} \right] \geq 0,014. \quad (26)$$

Для этой оценки значение  $\Theta'$  взято минимально возможным, при котором еще справедливо уравнение (24), а именно 0,14). При  $\kappa > 100$  и  $\Theta'_\kappa > 0,15 \operatorname{cth} \sqrt{\kappa} \approx 1$ , а  $\frac{1}{\kappa} e^{-\kappa \Theta'_\kappa} \approx 0$ . В этом случае условие обнаружения кинетического эффекта (26) приводится к виду:

$$K_p (3 \sqrt{\kappa})^{-1} \geq 0,014. \quad (27)$$

Учет более быстрых предшествующих реакций, чем это определяет ся условиями (26) и (27), приведет к сложным вычислениям с учетом членов ряда в выражениях (19, 20).

Уравнение  $\varphi - t$  кривой для обратимого электродного процесса получится подстановкой в уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_R(1, \Theta)}{C_0(1, \Theta)}, \quad (28)$$

при  $D_0 = D_R$  выражений для  $C_R(r_0, t)$  и  $C_0(r_0, t)$ .

При любом  $\Theta'_\kappa$

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{\frac{\lambda}{1 + K_p} (S_1^* + K_p S_2^* - S_1 - K_p S_2)}{C_0^0 + \lambda (1 - \exp \Theta \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta})}. \quad (29)$$

$S_1^*$  и  $S_2^*$  выражаются уравнениями (19, 20), только в последние вместо  $\Theta$  подставляется  $\Theta'_\kappa$ .

При  $\Theta'_\kappa \geq 0,14$

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\frac{\lambda}{1 + K_p} (S_3^* - K_p S_4^* - S_3 - S_4)}{C_0^0 + \lambda (1 - \exp \Theta \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta})}. \quad (30)$$

$S_3'$  и  $S_4'$  выражаются уравнениями (22, 23), только в последние вместо  $\Theta$  подставляется  $\Theta_k$ .

Для необратимых процессов уравнения  $\varphi - t$  кривых для электродной реакции, осложненной предшествующей реакцией в сферическом ртутном электроде, имеют вид:

при любом  $\Theta_k'$

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{q_0}{\kappa_s} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{\lambda}{1 + K_p} (S_1' + K_p S_2' - S_1 - K_p S_2); \quad (31)$$

при  $\Theta_k' \geq 0,14$

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{q_0}{\kappa_s} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{\lambda}{1 + K_p} (S_3' - K_p S_4' - S_3 - S_4), \quad (32)$$

где

$$q_0 = \frac{i_0}{zFS}; \quad \beta - \text{коэффициент переноса};$$

$\kappa_s$  — константа электродного процесса при стандартном потенциале  $\varphi^\circ$ , см.сек<sup>-1</sup>.

Выражение для  $C_R(r_0, t)$  при любой форме изменения тока (при любой форме изменения потенциала) электрода получается из уравнения (15) с использованием теоремы Дюамеля:

$$C_R(r_0, t) = \frac{1}{1 + K_p} (C_R^0 - \frac{1}{r_0} I_1 - \frac{K_p}{r_0} I_2), \quad (33)$$

где

$$I_1 \equiv \int_0^t q(\tau) \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\mu_n^2 D}{r_0^2} (t - \tau) \right] \right\} d\tau; \quad (34)$$

$$I_2 = \int_0^t q(\tau) \left\{ 3 \exp[-\kappa(t - \tau)] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\left( \frac{\mu_n^2 D}{r_0^2} + \kappa \right) \times (t - \tau) \right] \right\} d\tau; \quad (35)$$

$$q(t) = \frac{i(t)}{zFS};$$

Из уравнения (33) видно, что интеграл  $I_2$  является поправкой на кинетический эффект при любой форме изменения тока (потенциала) электрода.

Выражение для  $C_0(r_0, t)$  при любой форме изменения тока (потенциала) электрода в условиях сферической диффузии имеет вид:

$$C_0(r_0, t) = C_0^0 + \frac{1}{\sqrt{\pi D_0}} I_3 - \frac{1}{r_0} I_4, \quad (36)$$

где

$$I_3 \equiv \int_0^t q(\tau) \frac{d\tau}{\sqrt{t - \tau}}, \quad (37)$$

$$I_4 \equiv \int_0^t q(\tau) \left[ \exp \frac{D(t - \tau)}{r_0^2} \operatorname{erfc} \frac{D^{1/2}(t - \tau)^{1/2}}{r_0} \right] d\tau; \quad (38)$$

Следует отметить, что уравнение (33) получено здесь в форме, пригодной при любом  $t$ . Можно показать, что, разлагая функцию

Бесселя в уравнении (14) в асимптотический ряд, можно получить уравнения, идентичные уравнениям полубесконечной диффузии.

Выражение для анодного тока для квазиобратимой электродной реакции 1-го порядка имеет вид:

$$i = zFS\kappa_s \left[ e^{\frac{-\alpha zF(\varphi - \varphi^0)}{RT}} C_0(r_0, t) - e^{\frac{\beta zF(\varphi - \varphi^0)}{RT}} C_R(r_0, t) \right]. \quad (39)$$

Сочетанием уравнений (33, 36 и 39) получим уравнение кривой для квазиобратимого процесса электрорастворения амальгамы, осложненной предшествующей химической реакцией первого порядка в условиях ограниченной сферической диффузии:

$$|i| = be^{y_2} \left[ \frac{1}{1 + K_p} \left( C_R^0 - \frac{1}{r_0} I_1 - \frac{K_p}{r_0} I_2 \right) \right] - ae^{y_1} \left( C_0^0 + \frac{1}{\sqrt{\pi D}} I_3 + \frac{1}{r_0} I_4 \right); \quad (40)$$

где

$$a = zFS\kappa_s \exp \left[ -\frac{\alpha zF(\varphi_i - \varphi_0)}{RT} \right]; \quad (41)$$

$$b = zFS\kappa_s \exp \left[ \frac{\beta zF}{RT} (\varphi_i - \varphi_0) \right]; \quad (42)$$

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= -\frac{\alpha zF}{RT} \omega t, \\ y_2 &= \frac{\beta zF}{RT} \omega t \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{для анодной амальгамной вольтамперо-} \\ \text{метрии с линейно-меняющимся потен-} \\ \text{циалом;} \end{array} \quad (43)$$

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= -\frac{\alpha zF}{RT} [\omega t - zFS\Omega q(t)] \\ y_2 &= \frac{\beta zF}{RT} [\omega t - zFS\Omega q(t)] \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{с учетом омического сопротив-} \\ \text{ления } \Omega \text{ всех элементов} \\ \text{электролитической ячейки [7];} \end{array} \quad (44)$$

$$y_1 = y_2 = 0 - \text{с постоянным потенциалом электрода.} \quad (45)$$

В последнем случае уравнение  $i - \varphi$ -кривой переходит в уравнение  $i - t$ -кривой.

При наличии перенапряжения на электроде более  $\frac{0,12}{z}$  в обратном процессом (процессом окисления) можно пренебречь, и на электроде будет протекать необратимый процесс. Полагая в уравнении (40)  $a = 0$ , получим уравнение  $i - \varphi$ -кривой для необратимого процесса электрорастворения амальгамы, осложненного предшествующей реакцией первого порядка:

$$|i| = be^{y_2} \left[ \frac{1}{1 + K_p} \left( C_R^0 - \frac{1}{r_0} I_1 - \frac{K_p}{r_0} I_2 \right) \right]. \quad (46)$$

Используя уравнение Нернста

$$\frac{C_0(r_0, t)}{C_R(r_0, t)} = \exp \left[ \frac{zF}{RT} (\varphi_i - \varphi^0) \exp(-y) \right], \quad (47)$$

можно получить уравнение для тока обратимого процесса электро-окисления амальгамы, осложненного предшествующей реакцией:

$$\frac{C_0^0 + \frac{1}{\sqrt{\pi D}} I_3 + \frac{1}{r_0} I_4}{\frac{1}{1 + K_p} (C_R^0 - \frac{1}{r_0} I_1 - \frac{K_p}{r_0} I_2)} = \exp \left[ \frac{zF}{RT} (\varphi_i - \varphi^0) \exp(y) \right]; \quad (48)$$

где

$y = \frac{zF}{RT} \omega t$  — для вольтамперометрии с линейно-меняющимся потенциалом электрода.

$y = 0$  — для вольтамперометрии с постоянным потенциалом электрода.

Интегралы  $I_1$ ;  $I_2$ ;  $I_3$ ;  $I_4$  одним из методов численного интегрирования приводятся к алгебраическим уравнениям, которые можно запрограммировать и затем на электронных вычислительных машинах вычислить значения тока для построения кривых  $i - \varphi$  или  $i - t$ . Эти вопросы будут обсуждены в других работах.

### Выводы

Для анодной амальгамной вольтамперометрии получены уравнения процесса электрорастворения амальгамы, осложненного предшествующей реакцией первого порядка, при постоянном токе, линейно-меняющемся и постоянном потенциале электрода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Козин. Физико-химические основы амальгамной металлургии, стр. 173, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1964.
2. Z. Kargaoglanoff. Z. Electrochim., 12, 5 (1906). P. Delahay, T. Berzins. I. Am. Chem. Soc., 75, 2486 (1953).
3. Н. Н. Лебедев. Специальные функции и их приложения, Физматгиз, М.—Л., 1963.
4. Е. Янке, Ф. Эмде. Таблица функций с формулами и кривыми, Огиз, Гостехиздат, 1947.
5. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов. Электрохимия (в печати).
6. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, Изд-во И.—Л., М., 1957.
7. W. T. de Vries, E. van Dalen. I. Electroanal. Chem., 10, 183 (1965).