ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 164 1967

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

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

В настоящей работе будут получены уравнения $\varphi - t$ (ААВ с постоянным током), $i - \varphi$ (ААВ с линейно-меняющимся потенциалом), $i - t$ (ААВ с постоянным потенциалом электрода) для электродного процесса, осложненного последующей химической реакцией первого порядка.

Пусть на электроде протекает следующий процесс:

$$R \xrightarrow{ze} O + N \underset{\kappa_2}{\overset{\kappa_1'}{\rightleftarrows}} \Upsilon, \tag{1}$$

где R — металл, растворенный в ртутном электроде; O — ион, образующийся непосредственно в процессе электрорастворения амальгамы и затем в объеме раствора переходящий в ион Υ; Υ, не восстанавливается в том интервале потенциалов, в котором окисляется R; κ_1 и κ_2 — константы скорости прямой и обратной реакций.

Для нахождения уравнений указанных выше кривых нужно знать выражения для концентраций O и R у поверхности электрода $C_R(1, \Theta)$ и $C_0(1, \Theta)$. Протекание реакции $O \rightleftarrows \Upsilon$ не влияет на распределение концентрации R у поверхности электрода.

В связи с этим выражения для $C_R(1, \Theta)$ при постоянном токе или любой форме изменения потенциала электрода можно взять из работы [1].

При постоянном токе

$$C_R(1, \Theta) = C_R^0 - \lambda_R \left[3\Theta_R + 0{,}2 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \Theta_R)}{\mu_n^2} \right], \tag{2}$$

при любой форме изменения потенциала электрода

$$C_R(r_0, t) = C_R^0 - \frac{1}{r_0} \int_0^t q(\zeta) \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\mu_n^2 \frac{D_R}{r_0^2} (t - \zeta) \right] \right\} d\zeta, \tag{3}$$

где C_R^0 — концентрация атомов металла в ртути (*г-атом/см*^{3}) при $t=0$; $\Theta = \dfrac{Dt}{r_0^2}$; D — коэффициент диффузии, *см*^{2}/*сек*; r_0 — радиус сферического ртутного электрода, *см*; $\lambda = \frac{i_0 r_0}{zFD}$; i_0 — плотность тока, *а/см²*; μ_n — положительные корни трансцендентного уравнения

$$\mu_n = \operatorname{tg} \mu_n.$$

Для получения выражения $C_0(1, \Theta)$ нужно решить два уравнения 2-го закона Фика:

$$\frac{\partial\Psi(Y, \Theta)}{\partial\Theta} = \frac{\partial^2\Psi(Y, \Theta)}{\partial Y^2} + \frac{\Gamma}{Y}\frac{\partial\Psi(Y, \Theta)}{\partial Y}, \tag{4}$$

$$\frac{\partial\Phi(Y, \Theta)}{\partial\Theta} = \frac{\partial^2\Phi(Y, \Theta)}{\partial Y^2} + \frac{\Gamma}{Y}\frac{\partial\Phi(Y, \Theta)}{\partial Y} - \chi\Phi(Y, \Theta) \tag{5}$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\Theta = 0, \quad \Psi(Y, 0) = 0, \quad \Phi(Y, 0) = 0; \tag{6}$$

$$\Theta > 0, \quad \kappa\frac{\partial\Psi(1, \Theta)}{\partial Y} = -\frac{\partial\Phi(1, \Theta)}{\partial Y}; \tag{7}$$

$$\frac{\partial\Psi(1, \Theta)}{\partial Y} - \frac{\partial\Phi(1, \Theta)}{\partial Y} = -\lambda(1 + K); \tag{8}$$

$$\Psi = C_0(Y, \Theta) + C_\Upsilon(Y, \Theta); \tag{9}$$

$$\Phi = C_\Upsilon(Y, \Theta) - \frac{\kappa_1}{\kappa_2}C_0(Y, \Theta), \tag{10}$$

где

$$Y = \frac{r}{r_0};$$

$\Gamma = 2\gamma + 1$ — коэффициент формы электрода;

$\gamma = \frac{1}{2}$ — для сферического электрода;

$C_0(Y, \Theta)$ и $C_\Upsilon(Y, \Theta)$ — концентрации O и Υ;

$K = \frac{\kappa_1}{\kappa_2}$ — константа равновесия реакции $O \rightleftarrows \Upsilon$;

$$K_2 = K_1' C_N; \qquad \chi = \frac{(\kappa_1 + \kappa_2) r_0^2}{D}.$$

Решая поставленную краевую задачу методом преобразования Лапласа, получим следующее уравнение для концентрации O на поверхности сферического электрода для электродного процесса, осложненного обратимой последующей химической реакцией:

$$C_0(1, \Theta) = \frac{\lambda}{1 + K}(1 - \exp\Theta \operatorname{erfc}\sqrt{\Theta}) + \frac{K\lambda}{(1 + K)(1 - \chi)} \times$$
$$\times [1 - \chi^{1/2}\operatorname{erf}\sqrt{\chi\Theta} - \exp\Theta \operatorname{erfc}\sqrt{\Theta}\exp(-\chi\Theta)]. \tag{12}$$

При $K = 0$ уравнение (12) переходит в выражение распределения концентраций у поверхности электрода при отсутствии кинетических осложнений.

Нами будут рассмотрены квазиобратимые и обратимые процессы, так как в случае полностью необратимых процессов на кривые $\varphi - t$ или $i - \varphi$ протекание последующей реакции $O \rightleftarrows \Upsilon$ не оказывает влияния. Протекание этой реакции не влияет и на величину переходного времени в (ААВ с постоянным током) как в необратимых, так и в обратимых процессах.

Подставляя в уравнение Нернста значения $C_O(1, \Theta)$ и $C_R(1, \Theta)$ из уравнений (12), (2), получим зависимость потенциала электрода от времени в ААВ с постоянным током при $\Theta' \geqslant 0{,}14$ [3]:

$$\varphi(\Theta) = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{\Theta' - \Theta}{\Theta} + \frac{RT}{zF}\ln\Phi(\Theta), \tag{13}$$

где $\Theta' = \dfrac{D\tau}{r_0^2}$ — безразмерное переходное время;

τ — переходное время, *сек*;

$$\Phi(\Theta) = \frac{1 - \exp\Theta\,\mathrm{erfc}\sqrt{\Theta}}{3(1+K)\Theta} - \frac{K}{3(1+K)(\chi-1)\Theta} \times$$
$$\times\left[1 - \sqrt{\chi}\,\mathrm{erf}\sqrt{\chi\Theta} - \exp(\Theta - \chi\Theta)\,\mathrm{erfc}(\sqrt{\Theta})\right]. \tag{14}$$

При $\Theta = \dfrac{\Theta'}{2}$ уравнение (13) приводится к виду

$$\varphi_{(\Theta'/2)} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\Phi_{(\Theta'/2)}. \tag{15}$$

$\Phi_{(\Theta'/2)}$ выражается уравнением (14), только в последнее вместо Θ подставляется $\Theta^1/2$.

Используя уравнение (15) по опытным значениям $\varphi_{(\Theta'/2)}$, $\varphi_{1/2}$, Θ' и известным K и D, можно методом подбора определить константы скорости (κ_1 и κ_2) химической реакции.

При $\Theta' \geqslant 0{,}14$ и $\chi \geqslant 100$ (быстрые химические реакции) можно получить следующее выражение для потенциала электрода:

$$\varphi_{(\Theta'/2)} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{tF}\ln\Phi'_{(\Theta'/2)}, \tag{16}$$

где

$$\Phi'_{(\Theta'/2)} = \frac{1 - \exp(\Theta'/2)\,\mathrm{erfc}\sqrt{\Theta'/2}}{3(1+K)\Theta'/2} + \frac{K}{3\sqrt{\chi}\,\Theta(1+K)}. \tag{17}$$

Используя уравнение (16), по опытным данным для $\varphi_{(\Theta'/2)}$, $\varphi_{1/2}$, Θ', K, D легко вычислить κ_1 и κ_2 быстрой химической реакции.

Рассмотрим некоторые предельные случаи, которые представляют определенный интерес.

1. В случае малых плотностей тока (большое значение (Θ') представим функции ошибок уравнения (14) в виде условно сходящегося ряда [4, стр. 95], ограничиваясь первыми двумя членами ряда при $\dfrac{\chi\Theta'}{2} \geqslant 9$ с ошибкой менее 1% и $\left(\dfrac{\pi\Theta'}{2}\right)^{-1/2} \ll 1$, получим следующее выражение для $\Phi_{(\Theta'/2)}$:

$$\Phi''_{(\Theta'/2)} = \frac{2K}{3(1+K)\Theta'}\left[\frac{1}{K} + \frac{1}{1+\sqrt{\chi}}\right]. \tag{18}$$

В случае быстрой последующей реакции ($\chi \gg 1$) выражение (18) приводится к виду:

$$\Phi'''_{(\Theta'/2)} = \frac{2}{3(1+K)\Theta'}. \tag{19}$$

Из уравнения Нернста при постановке в него выражения (19) по опытным значениям $\varphi_{1/2}$, $\varphi_{(\Theta'/2)}$, Θ' можно вычислить константу равновесия быстрой химической реакции.

2. При малых значениях Θ выражение для $C_R(1, \Theta)$ переходит в выражение для полубесконечной диффузии. Вопросы полубесконечной сферической диффузии с последующей химической реакцией рассмотрены в работе [5].

3. При $\kappa_1 \gg \kappa_2$ химическую реакцию можно рассматривать как необратимую:

$$R \xrightarrow{ze} O + N \xrightarrow{\kappa'} \Upsilon. \tag{20}$$

При $\kappa \to \infty$ из уравнения (12) получается выражение для распределения концентрации на поверхности сферического электрода для электродного процесса, осложненного последующей необратимой химической реакцией первого порядка:

$$C_0(1, \Theta) = \frac{\lambda}{1 - \chi_1}[1 - \sqrt{\chi_1}\,\mathrm{erf}\,(\chi_1\Theta)^{1/2} - \exp(\Theta - \chi_1\Theta)\,\mathrm{erfc}\,\Theta^{1/2}], \tag{21}$$

где

$$\chi_1 = \frac{K_1 r_0^2}{D}.$$

При $\Theta \geqslant 0{,}14$ выражение (14) в рассматриваемом случае приводится к виду:

$$\Phi^{IV}_{(\Theta')} = \frac{1}{3(1 - \chi_1)\Theta}[1 - \chi_1^{1/2}\,\mathrm{erf}\,(\chi_1\Theta)^{1/2} - \exp(\Theta - \chi_1\Theta)\,\mathrm{erfc}\,\Theta^{1/2}]. \tag{22}$$

В случае быстрых химических реакций $(\chi_1\Theta)^{1/2} \geqslant 3$ из выражения (22) с ошибкой менее 1% получаем

$$\Phi^{V}_{(\Theta')} = \frac{2}{3(1 + \chi_1^{1/2})\Theta}. \tag{23}$$

Уравнение $\varphi - t$-кривой обратимого процесса электроокисления амальгамы, осложненного необратимой последующей химической реакцией, при $\Theta = \Theta'/2$ будет иметь вид:

$$\varphi_{(\Theta'/2)} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln \Phi_{(\Theta'/2)}\,[\Phi^{V}_{(\Theta'/2)}]. \tag{24}$$

Используя это уравнение с учетом выражения (22), по экспериментальным данным $\varphi_{(\Theta'/2)}$, $\varphi_{1/2}$, r_0, D, Θ' методом подбора можно вычислить константу скорости любой необратимой химической реакции, следующей за электродным процессом.

Для быстрых необратимых химических реакций при $\Theta = \Theta'/2$ получается следующее выражение для константы скорости:

$$\lg \chi_1 = \lg \frac{2}{3\Theta'} - \frac{(\varphi_{\Theta'/2} - \varphi_{1/2})\,zF}{2{,}3\,RT}. \tag{25}$$

Следует отметить, что при больших Θ' (малые плотности тока) при $\Theta = \Theta'/2$ для любых необратимых химических реакций (протекающих с большой и малой скоростью) можно получить

$$\Phi_{(\Theta'/2)} = \frac{1}{\frac{3}{2}\Theta'(\sqrt{\chi_1} + 1)}. \tag{26}$$

Применив теорему Дюамеля, получают выражения для концентраций окисленной формы элемента у поверхности электрода при любой форме изменения тока (потенциала) электрода. Для электродного процесса, осложненного последующей обратимой химической реакцией, будем иметь

$$1)\ C_0(1,\ \Theta) = \frac{r_0}{D_0(1+K)} I_1,$$

где

$$I_1 = \int_0^\Theta q(\xi)\left[\frac{1}{\sqrt{\pi(\Theta-\xi)}} - \exp(\Theta-\xi)\operatorname{erfc}\sqrt{\Theta-\xi}\right] \times$$

$$\times \{1 + K\exp[-\chi(\Theta-\xi)]\}\, d\xi; \tag{27}$$

2) необратимой химической реакцией

$$C_0(1,\ \Theta) = \frac{r_0}{D_0} I_2,$$

$$I_2 = \int_0^\Theta q(\xi)\exp[-\chi_1(\Theta-\xi)]\left[\frac{1}{\sqrt{\pi(\Theta-\xi)}} - \exp(\Theta-\xi)\operatorname{erfc}(\Theta-\xi)^{1/2}\right] d\xi. \tag{28}$$

Выражение для $C_R(1,\ \Theta)$ при любой форме тока (потенциала) электрода приводится в работе [1]:

$$C_R(1,\ \Theta) = C_R^0 - \frac{r_0}{D_R} I_3,$$

$$I_3 = \int_0^\Theta q(\xi)\left\{3 + 2\sum_{n=1}^{\infty}\exp[-\mu_n^2(\Theta-\xi)]\right\} d\xi, \tag{29}$$

ξ — вспомогательная переменная.

Выражение для плотности тока для электродной реакции I-го порядка имеет вид:

$$i(t) = zF\kappa_s\left[e^{-\frac{\alpha zF}{RT}(\varphi-\varphi^0)} C_0(1,\ \Theta) - e^{\frac{\beta zF}{RT}(\varphi-\varphi^0)} C_R(1,\ \Theta)\right]. \tag{30}$$

Величины, входящие в это уравнение, имеют общеизвестные значения.

Сочетанием уравнений (27, 29, 30) получится уравнение для плотности тока для квазиобратимого электродного процесса окисления амальгамы, осложненного последующей реакцией первого порядка:

$$i = ae^{y_1}\frac{r_0}{D_0(1+K)} I_1 - be^{y_2}\left(C_R^0 - \frac{r_0}{D_R} I_3\right). \tag{31}$$

Подставляя в уравнение Нернста значения $C_R(1,\ \Theta)$ и $C_0(1,\ \Theta)$ из уравнений (27) и (29), получим уравнение для плотности тока обратимого процесса электроокисления амальгамы, осложненного последующей обратимой химической реакцией:

$$\frac{r_0 I_1}{(1+K)(C_R^0 D - r_0 I_3)} = \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi_i - \varphi^0)\right]\exp(y), \tag{32}$$

значения a, b, y_1, y_2, y приводятся в работе [7].

Сочетанием уравнений (28, 29, 30) получится уравнение $i-\varphi$ кривой квазиобратимого электродного процесса. Электрорастворения амальгамы, осложненного последующей необратимой химической реакцией:

$$i = ae^{y_1}\frac{r_0}{D_0} I_2 - be^{y_2}\left(C_R^0 - \frac{r_0}{D_R} I_3\right). \tag{33}$$

Для обратимого процесса электрорастворения амальгамы, осложненного последующей необратимой химической реакцией, имеем

$$\frac{r_0 I_2}{C_R^0 D_R - r_0 I_3} = \hat{e}xp \left[\frac{zF}{RT} (\varphi_i - \varphi^0) \right] \exp y_3. \quad (34)$$

Уравнения (31, 32, 33, 34) одним из методов численного интегрирования приводятся к алгебраическим уравнениям, которые можно запрограммировать и затем на электронных вычислительных машинах вычислить значения i (t) для построения соответствующих кривых. Эти вопросы будут рассмотрены в отдельной работе.

Выводы

1. Получены уравнения для распределения концентрации у поверхности электрода в методе ААВ в сферической диффузии для электродных процессов, осложненных последующей химической реакцией.

2. Получены уравнения $\varphi - t$-, $i - \varphi$- и $i - t$-кривых для рассматриваемого случая.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
2. P. Delahay, C. C. Mattax, T. Berzins. I. Am. Chem. Soc. **76**, 5319 (1954).
3. М. С. Захаров, В. И. Баканов, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
4. П. Делакей. Новые приборы и методы в электрохимии, Изв., ИЛ., М., 1957.
5. Н. С. Захаров, В. И. Баканов. Электрохимия, (в печати).
6. W. T. de Vries, E. van Dallen I. Electroanal. Chem., **10**, 183 (1965).
7. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Теория анодной амальгамной вольтамперометрии с любой формой изменения потенциала и тока сферического электрода. Электродная реакция осложнена предшествующей химической реакцией. (Настоящий сборник).