

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Н. А. КОЛПАКОВА, А. И. КАРТУШИНСКАЯ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

В последнее время все большее применение в практике поля рографического анализа и гальваностегии находят твердые электроды из графита и других материалов.

Поэтому изучение механизма процессов, проходящих при разряде — ионизации ионов на их поверхности имеет большое значение для теоретической и прикладной электрохимии.

Наиболее полно теория изучения механизма разряда — ионизации комплексных ионов на амальгамных и стационарных ртутных электродах создана А. Г. Стромбергом.

Целью данной работы было вывести основные соотношения для изучения механизма необратимых процессов разряда комплексных ионов на твердом электроде.

Основным уравнением, описывающим необратимый процесс электро растворения металла с поверхности твердого электрода в некомплексобразующей среде, было принято уравнение Х. З. Брайниной [1], которое выведено с учетом изменения активности твердой фазы в процессе электро растворения осадка

$$\varphi_n = \varphi_1 + \frac{RT}{\beta nF} \ln \frac{\beta \omega}{\gamma S \kappa S_2 a_\infty RT} l^{\frac{\beta nF}{RT}} (\varphi_1 - \varphi_0) \quad (1)$$

Уравнение (1) при $\varphi_1 = \varphi_p$ легко привести к виду

$$\varphi_n = \varphi_p - \frac{RT}{\beta nF} \ln \frac{i_0 RT}{ZFQ\beta \omega} \quad (2)$$

На основании теории Герिशера [2] уравнение для тока обмена при участии комплексов в электрохимической реакции запишется:

$$i_0 = nFSK_{S_2} C_R^0 C_x^{q_2} \exp \left[\frac{\beta nF}{RT} (\varphi_p - \varphi^0) \right]. \quad (3)$$

Учитывая, что $C_R^0 = \frac{aT}{f} = a_\infty \gamma Q/f$ и считая f тв. фазы = 1, подставим уравнение 3 в 2. Тогда

$$\varphi_n = \varphi^0 - \frac{2,3 RT}{\beta n F} \lg \frac{K_{S_2} S R T a_{\infty} \gamma}{\beta} + \frac{2,3 RT}{\beta n F} \lg w - \frac{2,3 RT}{\beta n F} q_2 \lg C_x. \quad (4)$$

Из уравнения 4 видно, что потенциал пика электрорастворения металла зависит от \lg концентрации аденда. Из тангенса угла наклона прямой в координатах $\varphi_n - \lg C_x$ можно определить состав ионизирующихся комплексов. Величина коэффициента переноса электрона в анодном процессе, β , необходимая для определения q_2 , может быть определена также на основании уравнения 4 из зависимости $\varphi_{na} - \lg w$.

Способ определения состава комплексов, принимающих участие в катодном процессе, предложен в работе [3]. Исходя из анализа авторов уравнения Мацуды и Аябе [4], ниже приведем основные соотношения, полученные в работе [3].

$$\varphi_n = \varphi_0 + \frac{2,3 RT}{\alpha n F} \left(-1,14 + \lg K_{S_1} - \frac{1}{2} \lg D, \alpha, n w \right) - (p - q_1) \lg C_x. \quad (5)$$

Зная состав преобладающих в растворе комплексов P , из зависимости $\varphi_{nk} - \lg C_x$ можно определить состав разряжающихся комплексов q_1 .

Полученные выражения использовались при изучении системы $Hg^{2+} - KSCN$. На рис. 1 представлены зависимости φ_{nk} и φ_{na} от скорости изменения потенциала. Из тангенса уклона прямых 1 и 2, найдено значение коэффициентов переноса катодного и анодного процесса

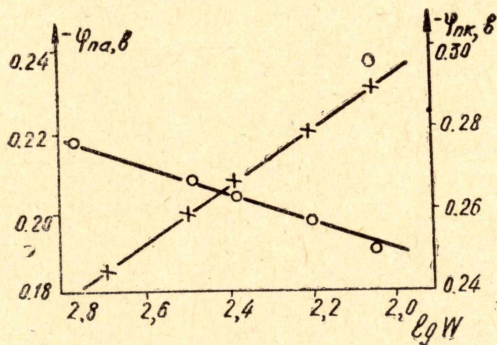


Рис. 1. Зависимость φ_{nk} и φ_{na} ртути на фоне KSCN от логарифма скорости изменения потенциала. Условия опыта: $\varphi_0 = -1,0$ в. от. нас. к. э. ср. $\tau = 1$ мин., $W = 0,0063$ в/сек. фон KSCN + $KN \bigcirc_3$ ($I = 2$)
1. $\varphi_{na} - \lg C_{\text{лиг.}}$, $C_{\text{нг}} = 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.
2. $\varphi_p - \lg C_{\text{лиг.}}$, $C_{\text{нг}} = 1 \cdot 10^{-6}$ г/ион/л.
3. $\varphi_{nk} - \lg C_{\text{лиг.}}$, $C_{\text{нг}} = 2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л., $\tau = 1$ мин.

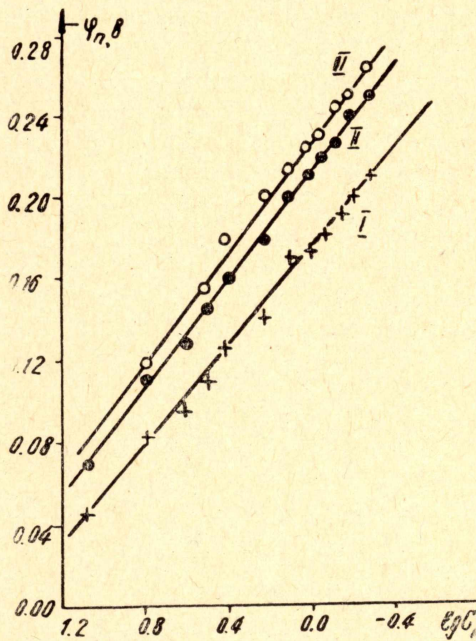


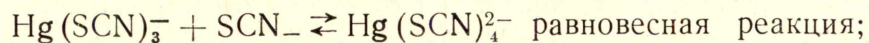
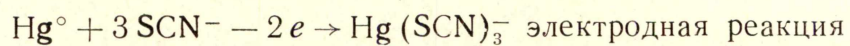
Рис. 2. Зависимость φ_{na} , φ_p , φ_{nk} ртути от логарифма концентрации ионов роданида. Условия опыта: $\varphi_0 = 1,0$ в. от. нас. к. э. ср. $\tau = 1$ мин., $W = 0,0063$ в/сек. фон KSCN + $KN \bigcirc_3$ ($I = 2$)
1. $\varphi_{na} - \lg C_{\text{лиг.}}$, $C_{\text{нг}} = 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.
2. $\varphi_p - \lg C_{\text{лиг.}}$, $C_{\text{нг}} = 1 \cdot 10^{-6}$ г/ион/л.
3. $\varphi_{nk} - \lg C_{\text{лиг.}}$, $C_{\text{нг}} = 2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

$$\alpha = 0,232, \beta = 0,82.$$

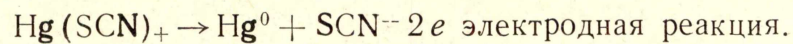
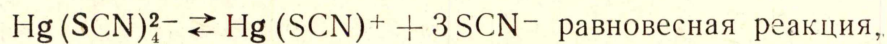
Из тангенсов углов наклона прямых 1, 2, 3, (рис. 2) были найдены величины $q_2 = 3$, $p - q_1 = 3$, $p = 4$.

В соответствии с полученными данными можно следующим образом представить механизм

а) анодного процесса



б) катодного процесса



ЛИТЕРАТУРА

1. Х. З. Брайнина. Электрохимия, т. 2, вып. 9, 1966.
 2. Н. Gerischer. Z. phys. Chem., 202, 292, 302, 1953.
 3. А. Г. Стромберг, Л. Н. Попова. Изв. ТПИ, (в печати).
 4. Н. Matsuda, V. Aube. Z. Elektrochem., 59, 494, 1955.
-