

# АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ НА ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В данной работе будут получены уравнения  $\varphi$ - $t$ -кривых для ААВ на ртутном пленочном электроде.

Обратимые процессы. В случае обратимых процессов потенциал электрода определяется, как известно, уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_R(l_1 t) \cdot D_R^{1/2}}{C_0(l_1 t) \cdot D_0^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{1/2}$  — полярографический потенциал полуволны, в;  $C_R(l_1 t)$ ,  $C_0(l_1 t)$  — концентрации восстановленной и окисленной форм элемента на поверхности электрода. Из уравнения (1) следует, что для определения значения  $\varphi$  необходимо найти выражения для  $C_R(l_1 t)$  и  $C_0(l_1 t)$ .

Последние можно получить решением системы уравнений 2-го закона Фика

$$\frac{\partial C_R(x_1 t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x_1 t)}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_0(x_1 t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x_1 t)}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x < \infty. \quad (3)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$C_R(x_1 0) = C_R^0, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (4) \quad C_0(x_1 0) = C_0^0, \quad l \leq x < \infty; \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial C_R(x_1 t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (6) \quad C_0(x_1 t)_{x \rightarrow \infty} = C_0^0; \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial C_R(x_1 t)}{\partial x} \right|_{x=l} = -q_R = \frac{i_0}{zFD_R} = \text{const}; \quad (8) \quad D_0 \frac{\partial C_0(x_1 t)}{\partial x} - D_R \frac{\partial C_R(x_1 t)}{\partial x} = 0;$$

$$\text{при } x=l, \quad (9)$$

где  $C_R^0$  и  $C_0^0$  — начальные концентрации атомов  $R$  в ртути и ионов в растворе;  $i_0$  — плотность тока,  $\text{a/cm}^2$ .

Поставленная краевая задача решается операционным методом. Уравнения, описывающие распределение концентраций, у поверхности электрода имеют следующий вид:

$$C_R(l_1 t) = C_R^0 - q_R l \left[ \vartheta_R + \frac{1}{3} + \lambda (\vartheta_R) \right]; \quad (10)$$

$$C_0(l_1 t) = C_0^0 + \frac{2l}{\pi^{1/2}} q_0 \vartheta_0^{1/2}; \quad (11)$$

$$\vartheta_R = \frac{D_R t}{l^2}; \quad \mu_n = n\pi; \quad q_0 = \frac{i_0}{zFD_0};$$

$$\lambda(\vartheta_R) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta_R).$$

При  $\vartheta_R \geq 0,35$  (при  $D_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$  и  $l = 10^{-3} \text{ см}$ ,  $t \geq 0,035 \text{ сек}$ ) с ошибкой менее 1% величиной  $\lambda(\vartheta_R)$  по сравнению с остальными двумя членами в скобке можно пренебречь. Выражение (10) в этом случае примет вид

$$C_R(l_1 t) = C_R^0 - q_R l \left( \vartheta_R + \frac{1}{3} \right). \quad (12)$$

Выражение для потенциала электрода получится сочетанием уравнений (1), (10), (11) ( $D_R = D_0$ ):

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_R^0 - ql \left[ \vartheta + \frac{1}{3} + \lambda(\vartheta) \right]}{C_0^0 + \frac{2l}{\pi^{1/2}} q \vartheta^{1/2}}. \quad (13)$$

Переходное время находится из условия  $C_R(l_1 t) = 0$ . Выражение для переходного времени в общем случае получается решением уравнения

$$C_R^0 = q_R l \left[ \vartheta_B' + \frac{1}{3} + \lambda(\vartheta_B') \right], \quad (14)$$

где  $\vartheta_B' = \frac{D_R \tau}{l^2}$ ;  $\vartheta_B'$  — безразмерное переходное время;  $\tau$  — переходное время, сек. Уравнение (14) является трансцендентным относительно  $\tau$ . При  $\vartheta_B' \geq 0,035$  с ошибкой менее 1% можно записать уравнение (12):

$$C_R^0 = q_B l \left( \vartheta_B' + \frac{1}{3} \right). \quad (15)$$

В этом случае выражение для  $\tau$  запишется следующим образом:

$$\tau = \frac{zFC_R^0 l}{i_0} - \frac{l^2}{3D_B}. \quad (16)$$

Переходное время зависит от концентрации амальгам; эта закономерность может быть использована для аналитических целей.

Из экспериментальных данных ( $C_R^0$ ,  $l$ ,  $i_0$ ,  $\tau$ ) может быть вычислен коэффициент диффузии атомов металла в ртути по уравнениям:

$$D_B = \frac{i_0 l^2}{3zFC_R^0 l - 3i_0 \tau}; \quad (17) \quad D_B = \frac{l^2 (i_0'' - i_0')}{3(\tau' i_0' - \tau'' i_0'')}, \quad (18)$$

где  $\tau'$  и  $\tau''$  — переходные времена при плотностях тока  $i_0'$  и  $i_0''$ . Уравнения  $\varphi-t$ -кривых будут иметь следующий вид ( $D_0 = D_B$ ):

(при любых  $\vartheta'$  и  $\vartheta$ )

$$\varphi(\vartheta) = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[(\vartheta' + \lambda(\vartheta')) - \vartheta - \lambda(\vartheta)] ql}{C_0^0 + \frac{2lq}{\pi^{1/2}} \vartheta^{1/2}}, \quad (19)$$

(при  $\vartheta' \geq 0,035$  и любом  $\vartheta$ )

$$\varphi(\vartheta) = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{ql [\vartheta' - \vartheta - \lambda(\vartheta)]}{C_0^0 + \frac{2lq}{\pi^{1/2}} \vartheta^{1/2}}. \quad (20)$$



График в координатах

$$\lg \frac{q l [\vartheta' - \vartheta - \lambda(\vartheta)]}{C_0 + \frac{2lq}{\pi^{1/2}} \vartheta^{1/2}} \varphi$$

является прямой линией с обратной величиной коэффициента наклона, равной  $2,3 \frac{RT}{zF}$ .

Необратимые процессы. В случае необратимых процессов потенциал электрода определяется соотношением:

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta z F} \ln \kappa_s + \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{i_0}{z F} - \frac{RT}{\beta z F} \ln C_B(l, t), \quad (21)$$

где  $\beta$  — коэффициент переноса;  $\kappa_s$  — константа скорости электродного процесса при стандартном потенциале  $\varphi^0$ ,  $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Решая совместно уравнения (10) и (21), получаем:

(при любых  $\vartheta'_R$  и  $\vartheta_R$ )

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{\kappa_s l}{D_B} - \frac{RT}{\beta z F} \ln [\vartheta'_R + \lambda(\vartheta'_R) - \vartheta_R - \lambda(\vartheta_R)] \quad (22)$$

(при  $\vartheta'_R \geq 0,35$  и любом  $\vartheta_R$ ),

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{D_B}{\kappa_s l} - \frac{RT}{\beta z F} \ln [\vartheta'_R - \vartheta_R - \lambda(\vartheta_R)] \quad (23)$$

График в координатах  $\lg[\vartheta'_R - \vartheta_R - \lambda(\vartheta_R)]$ ,  $\varphi$  является прямой линией, обратная величина коэффициента наклона которой равна  $2,3 \frac{RT}{\beta z F}$ .

Таким образом, из графика можно найти  $\beta z$ . Имея этот график и зная  $\varphi^0$  электрода, можно вычислить значение константы скорости электродного процесса  $\kappa_s$ . При малых  $\vartheta_R$  уравнение кривой  $\varphi-t$  (при  $\vartheta' \geq 0,35$ ) имеет вид

$$\varphi(\vartheta) = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{\kappa_s l}{D_B} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \left( \vartheta'_R + \frac{1}{3} - \frac{2\vartheta_R^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \quad (24)$$

Если известны все параметры уравнения (30) (кроме  $\kappa_s$ ), то при  $\vartheta=0$  этим уравнением можно воспользоваться для определения величины  $\kappa_s$ .

Квазиобратимые процессы. Для этих процессов потенциал электрода связан с током следующим соотношением:

$$\frac{i_0}{zF} = -\kappa_s \left\{ \exp \left[ \frac{\beta z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] C_B(l, t) - \exp \left[ -\frac{\alpha z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] C_0(l, t) \right\} \quad (25)$$

Зависимость потенциала электрода от времени (в неявном виде) определяется так же, как описано выше. В частности, при  $\vartheta'_R \geq 0,35$  и любом  $\vartheta_R$  функция  $\varphi-t$  имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{i_0}{zF} = -\kappa_s \left\{ \exp \left[ \frac{\beta z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] q_R l [\vartheta'_R + \lambda(\vartheta'_R) - \vartheta_R - \right. \\ \left. - \lambda(\vartheta_R)] - \exp \left[ -\frac{\alpha z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \left[ C_0 + \frac{2l}{\pi^{1/2}} q_0 \vartheta_0^{1/2} \right] \right\} \quad (26) \end{aligned}$$

Определение кинетических параметров квазиобратимого электродного процесса описано в работе [1].

Электродные реакции при окислении многокомпонентной амальгамы можно записать в следующем виде:



Для получения выражения для переходного времени необходимо сначала найти выражение для концентрации восстановленной формы элементов на поверхности электрода  $C_{R,i}(l_1 t)$ . Для этого нужно решить  $i$  уравнений 2-го закона Фика для всех элементов, растворенных в ртутном пленочном электроде [2].

Для концентрации атомов металлов на поверхности электрода получается следующее выражение:

$$\sum_{i=1}^m z_i C_{R,i}(l_1 t) = \sum_{i=1}^m \left\{ z_i C_{R,i}^0 - \lambda_i \left[ \vartheta_i + \frac{1}{3} + \Phi(\vartheta_i) \right] \right\}, \quad (27)$$

где  $\vartheta_i = \frac{D_{R,i} \cdot t}{l^2}$ ;  $\lambda_i = \frac{q l}{D_{R,i}}$ .

Последняя сумма в уравнении (27) быстро сходится и при  $\vartheta \geq 0,35^*$  с ошибкой менее 1% ею можно пренебречь. В этом случае уравнение (27) приводится к виду

$$\sum_{i=1}^m z_i C_{R,i}(l_1 t) = \sum_{i=1}^m \left\{ z_i C_{R,i}^0 - \lambda_i \left( \vartheta_i + \frac{1}{3} \right) \right\}. \quad (28)$$

Из уравнения (28) получаем:

$$\sum_{i=1}^m \left( \tau_i + \frac{l^2}{3D_{R,i}} \right) = \frac{lF}{i_0} \sum_{i=1}^m z_i C_{R,i}^0, \quad (29)$$

$$\sum_{i=1}^m \tau_i - \sum_{i=1}^{m-1} \tau_i = \frac{z_i F l C_{R,i}^0}{i_0} - \frac{l^2}{3D_{R,i}}. \quad (30)$$

Выражение для переходного времени наиболее электроотрицательного элемента, растворенного в амальгаме (растворяется первым), получено выше. Для элемента, растворяющегося вторым, из уравнения (30) можно получить следующее выражение для переходного времени:

$$(\tau_1 + \tau_2) - \tau_1 = \frac{z_2 F l C_{R,2}^0}{i_0} - \frac{l^2}{3D_{R,2}}. \quad (31)$$

Из уравнения (31) видно, что при  $\vartheta' \geq 0,35$  и отсутствии осложняющих факторов  $\tau_2$  не зависит от концентрации элемента, который окисляется при более отрицательных потенциалах, в то время как в условиях полубесконечной диффузии  $\tau_2$  зависит от концентрации вещества, которое восстанавливается при менее отрицательных потенциалах. Эта закономерность метода анодной амальгамной вольтамперометрии при постоянном токе очень удобна для аналитических целей.

### Выводы

1. Теоретическим путем получены уравнения  $\varphi-t$ -кривых в анодной амальгамной вольтамперометрии при заданном токе с пленочным электродом для обратимых, необратимых и квазиобратимых процессов.

2. Показана возможность применения рассматриваемого метода для аналитических целей и изучения кинетики электродных процессов.

3. Получено уравнение для переходного времени в рассматриваемом методе при окислении сложной амальгамы.

\*Если  $\vartheta \geq 0,35$ , то при  $D_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $l = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$   $\tau \geq 0,035 \text{ сек}$ .



4. При  $\vartheta' \geq 0,35$  переходное время для процесса окисления электроположительного элемента не зависит от концентрации более электроотрицательного элемента; эта закономерность очень удобна для аналитического применения метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Изв. ТПИ (настоящий сборник).
  2. R. W. Murray, C. N. Reilley, I. Electroanal. Chem., 3, 64, 1962.
-