

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ОБРАТИМЫХ АНОДНЫХ ПИКОВ НА СТАЦИОНАРНОМ РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. СООБЩЕНИЕ II

Б. Ф. НАЗАРОВ, В. А. НЕМОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В настоящее время в литературе отсутствуют работы, в которых при выводе уравнений вольтамперных кривых для обратимых анодных процессов учитывалась бы ограниченность ртутных стационарных электродов (р. ст. э.) и нет количественной оценки границ применимости известных приближенных уравнений. В большинстве случаев при решении задач несимметричной диффузии пользуются граничным условием

$$D_0^{1/2} \cdot C_0(l, t) + D_R^{1/2} \cdot C_R(l, t) = D_0^{1/2} \cdot C_0^0 + D_R^{1/2} \cdot C_R^0, \quad (1)$$

строго применимым лишь к процессам симметричной диффузии [1—4]. В работе [5] нами было получено граничное условие, строго справедливое для несимметричной диффузии

$$D_0^{1/2} \cdot C_0(l, t) = D_R^{1/2} \cdot C_R(l, t) + D_0^{1/2} \cdot C_0^0 + D_R^{1/2} C_R^0 - \frac{2D_R^{1/2} (\theta C_R^0 - C_0^0)}{\theta + \xi} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \operatorname{erfc} \frac{nl}{\sqrt{D_R t}}. \quad (2)$$

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы, используя новое граничное условие (2), получить уравнения вольтамперных кривых для ртутного пленочного электрода (р. п. э.) при постоянном и линейно-меняющемся потенциале, если на электроде протекают обратимые процессы. Выражение для тока при постоянном потенциале в случае несимметричной диффузии получается, если, согласно [5], на поверхности электрода находить не концентрации  $C_0(l, t)$  и  $C_R(l, t)$ , а поток

$$q_{0(R)}(l, t) = D_{0(R)} \cdot \left. \frac{\partial C_{0(R)}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=l}.$$

Выполнив указанные преобразования, получаем

$$i = z \cdot F \cdot S \cdot \frac{(C_0^0 - \theta C_R^0)}{\theta + \xi} \cdot \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} \cdot \left[ \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot e^{-\frac{(n-1)^2 l^2}{D_R t}} - \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot e^{-\frac{n^2 l^2}{D_R t}} \right]. \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой общее уравнение для анодного или катодного тока при любом постоянном потенциале р. п. э. Если пренебречь ограниченностью (что справедливо при  $l \rightarrow \infty$ ), то из уравне-

ния (3) получается общее уравнение анодно-катодного тока при постоянном потенциале для симметричной полубесконечной диффузии, частный случай которого при  $C_0^0 \gg C_R^0$  подробно рассмотрен Делахеем [6].

Действительно, для очень больших значений  $l$  все члены во 2-ой сумме будут нулями для любых  $n$ , начиная с  $n=1$ . В первой же сумме нулями будут все, кроме первого, равного 1.

Из уравнения (3) выражение для тока при любом постоянном потенциале в случае анодного процесса получается при  $C_R^0 \gg C_0^0$ , а в случае катодного процесса — при  $C_0^0 \gg C_R^0$ . Приведенные соотношения концентрации соответствуют реальным опытным условиям. Следует отметить, что полученное выражение (3) отличается от предложенного ранее в работе [7] тем, что уравнение (3) справедливо для постоянного, но любого, а не соответствующего предельному току потенциала электрода. Кроме того, в работе [7] не учитывается несимметричность диффузии.

Для нахождения уравнения вольтамперной кривой при линейном изменении потенциала р.п.э. находили решение уравнения нестационарной диффузии

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

для начального ( $t = 0$ )

$$C_R(x, 0) = C_R^0 \quad (5)$$

и граничных ( $t > 0$ )

$$\text{а) } D_R \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \text{ б) } C_R(x, t) \Big|_{x=l} = f(t) \quad (6)$$

условий. Рассматривался обратимый электродный процесс:  $O + ze \rightleftharpoons R$  (7) без кинетических осложнений в растворе и амальгаме.

Начальное условие (5) означает, что до процесса растворения концентрация определяемого элемента в амальгаме постоянна и равна  $C_R^0$ . Условие (6, а) означает непроницаемость для диффузии подложки Р. П. Э. [8], а условие (6, б) показывает, что концентрация вещества  $R$  на границе электрод-раствор является функцией времени. Решение данной задачи выполнялось операционным методом [9]. Опуская промежуточные выкладки и учитывая, что  $i = zF \cdot S \cdot q(l, t)$  решение задачи можно сразу же записать в виде выражения для тока:

а) в форме, более удобной для тонких пленок:

$$i = 2 \cdot z \cdot F \cdot D_R \cdot \frac{S}{l} \int_0^t f'(\tau) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\mu_n^2 \frac{D_R}{l^2} (t-\tau)} \cdot d\tau, \text{ где } \mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}; \quad (8)$$

б) в форме, более удобной для толстых пленок:

$$i = z \cdot F \cdot S \cdot \sqrt{D_R} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t f'(\tau) \cdot \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}. \quad (9)$$

Обозначения в уравнениях (8) и (9) приводились раньше. Что касается функции  $f'(\tau)$ , то она представляет собой производную от концентрации вещества  $R$  на поверхности электрода по времени. Она находится из граничного условия (2), и вид ее зависит от закона изменения потенциала электрода. При решении данной задачи была использована теорема Дюамеля [10], так как граничное условие (2) выводилось для любого, но постоянного потенциала электрода. Теорема Дюамеля позволяет обобщить решение краевой диффузионной задачи при постоянном по-

тенциале на решение при любой форме изменения потенциала. В нашем случае выражение  $f'(\tau)$  для анодного процесса запишется в виде

$$f'(t) = -\frac{\sigma}{2} \cdot \frac{C_R^0}{2 \operatorname{ch}^2 \frac{\sigma}{2} (t - t_{1/2})} - \frac{\sigma}{z} \cdot \frac{4\theta' C_R^0}{(1 + \theta')^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K_1^{n-1} \cdot \operatorname{erfc} \lambda +$$

$$+ \frac{\sigma}{2 \operatorname{ch}^2 \frac{\sigma}{2} (t - t_{1/2})} \cdot \frac{2\theta' C_R^0}{1 + \theta'} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K_1^{n-1} \operatorname{erfc} \lambda + \frac{\sigma}{2 \operatorname{ch}^2 \frac{\sigma}{2} (t - t_{1/2})} \cdot \frac{2\theta' C_R^0}{(1 + \theta')^2} \times$$

$$\times \sum_{n=2}^{\infty} K_1^{n-2} \cdot \operatorname{erfc} \lambda - \frac{\lambda}{\pi^{1/2} t^{3/2}} \cdot \frac{2\theta' C_R^0}{(1 + \theta')^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K_1^{n-1} \cdot \lambda \cdot e^{-\lambda^2}, \quad (10)$$

$$\text{где } \theta' = e^{\frac{zF}{RT} \omega (t - t_{1/2})} = e^{\sigma (t - t_{1/2})} = e^{(zF/RT)(\varphi - \varphi_0)} \cdot \xi = \theta \cdot \xi;$$

$\omega$  — скорость изменения потенциала в  $v/\text{сек}$ ;

$t_{1/2}$  — время достижения потенциала полувольты;

$$K_1 = \frac{1 - \theta'}{1 + \theta'} = \operatorname{th} \frac{\sigma}{2} (t - t_{1/2}); \quad \lambda = \frac{nl}{\sqrt{D_R t}}; \quad \xi = \sqrt{\frac{D_0}{D_R}}; \quad (11)$$

остальные обозначения известны.

Выражения (8) и (9) в сочетании с (10) представляют собой уравнения вольтамперных кривых при линейном изменении потенциала электрода, когда диффузионный процесс является несимметричным, а электродный процесс обратим.

Если пренебречь ограниченностью р. п. э., т. е. принять  $l \rightarrow \infty$ , то из уравнений (9) и (10) получаем уравнение Шевчика для анодного процесса. Так как  $C_R^0 = K \cdot C_0^0 \cdot t_{эл}$ , где  $K$  — константа электролиза,  $C_0^0$  — концентрация ионов в растворе,  $t_{эл}$  — время электролиза, то можно отметить, что высота анодного пика зависит от концентрации ионов в растворе, времени предварительного электролиза, интенсивности перемешивания и т. д.

Следует также отметить, что выражения (8) и (9) с учетом (10) справедливы как для малых скоростей изменения потенциала, так и для больших. Кроме того, если по ходу процесса мы прекратим изменение потенциала, например, для разделения пиков двух элементов, имеющих близкие значения потенциалов пиков, т. е. установим  $\omega = 0$ , то из (8) и (10) получим выражение для нисходящей ветви анодного пика при постоянном потенциале.

Аналогичное выражение получается, если находить  $f'(\tau)$  из (2), считая  $\theta = \text{const}$ .

### Выводы

1. Получено уравнение тока при постоянном потенциале в условиях несимметричной диффузии, справедливое для анодных и катодных процессов. Показано, что это уравнение отличается от известных в литературе.

2. Получено уравнение вольтамперной кривой при линейном изменении потенциала для несимметричной диффузии. Показана справедливость этого уравнения при любой скорости изменения потенциала и при любой толщине пленки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Reinmuth, anal. chem., **33**, 185 (1961).
  2. В. А. Иголинский. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1963.
  3. В. Е. Городовых. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1964.
  4. В. Е. Городовых, Б. Ф. Назаров. Известия ТПИ, **164**, 7 (1967).
  5. Б. Ф. Назаров, В. А. Немов. Известия ТПИ. Настоящий сборник.
  6. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. Изд-во ИЛ., М., 1957, стр. 69.
  7. Н. Г. Човнык, В. В. Вашенко. Ж. физ. химии, **37**, 538 (1963).
  8. W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases. Academic press, New—York, 1952.
  9. Г. Дёч. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. Физматгиз, М., 1960.
  10. Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. Изд-во «Наука», М., 1964, стр. 37.
-