

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ АНОДНОГО ПИКА НА РТУТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА

В. Е. ГОРДОВЫХ, Б. Ф. НАЗАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В литературе имеется уже достаточно много работ, в которых выводятся уравнения вольтамперных кривых при линейно меняющемся потенциале для обратимых анодных процессов и для различных условий диффузии [1, 2, 4, 7]. Исходя из полученных уравнений, авторы рассчитывают значения потенциалов пиков, ширину полупиков и значение величины K_a , которое определяется из следующего соотношения:

$$I_a = K_a S C_R, \quad (1)$$

где K_a — константа анодного пика,
 I_a — максимальное значение тока,
 S — поверхность электрода,
 C_R — концентрация атомов металла в амальгаме.

Однако до настоящего времени в литературе отсутствуют данные о сравнении результатов, полученных для различных типов электродов (сферических, плоских), и нет количественной оценки границ применимости приближенных уравнений. Например, в работах [2, 3, 4] выводятся уравнения анодного зубца для сферического электрода при следующем граничном условии:

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

где C_0^0 и C_R^0 — начальные концентрации окисленной и восстановленной формы металла,

C_0^S и C_R^S — концентрации окисленной и восстановленной формы металла на поверхности электрода,

D_0 и D_R — соответствующие коэффициенты диффузии.

Граничное условие (2), справедливое для полубесконечной диффузии, является приближенным для ограниченной диффузии.

Целью данной работы является оценка границ применимости условия (2) для расчета K_a для электродов ограниченного объема.

Решим краевую задачу для плоского электрода при следующих начальных и граничных условиях:

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}, \quad (3)$$

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

$$t > 0 \quad C_R(x, t) = f(t), \quad D_R \left. \frac{\partial C_R}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (3a)$$

Значение функции $f(t)$ найдем из граничного условия (2) и уравнения Нернста. Решение этой задачи, полученное операционным методом, имеет следующий вид:

$$i = \frac{z^2 F^2 \omega D_R S (C_0^0 + C_R^0)}{2RTl} \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp - \left(\mu_n^2 D_R \frac{t - \varepsilon}{l^2} \right)}{\operatorname{ch}^2 \frac{z \cdot F \omega}{2RT} (t_{1/2} - \tau)} d\tau, \quad (4)$$

где z — число электронов в электрохимической реакции,
 F — постоянная Фарадея,
 ω — скорость изменения потенциала,
 S — поверхность электрода,
 l — толщина пленки,
 $t_{1/2}$ — время достижения потенциала полуволны,

$$\mu_n = (2n + 1) \frac{\pi}{2}.$$

В условиях метода амальгамной полярографии $C_0^0 \ll C_R^0$, поэтому величиной C_0^0 можно пренебречь. Учитывая это замечание и вводя следующие обозначения:

$$\gamma = \frac{RT\pi^2}{zF4} \varepsilon^2, \quad (5a)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{D_R}{z\omega}}, \quad (5b)$$

$$\beta = \frac{zF\omega}{RT}, \quad (5b)$$

получим

$$i = \frac{z^{3/2} F^{3/2} \omega^{1/2} D_R^{1/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} S C_R^0 \psi(\varepsilon), \quad (6)$$

где

$$\psi(\varepsilon) = \frac{\gamma^{1/2}}{\pi} \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp - (\mu_n^2 \gamma (\beta t - \beta \tau))}{\operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} (\beta t_{1/2} - \beta \tau)} d\tau. \quad (7)$$

Значение величины $\psi(\varepsilon)$ в любой момент времени зависит от параметра γ или ε , связанных между собой зависимостью (5a). Зная величину ψ_n в точке максимума, из уравнений (6) и (1) легко определить константу анодного тока K_a при известном значении параметра ε :

$$K_a = \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \omega^{1/2} D_R^{1/2} \psi_n. \quad (8)$$

Численное решение выражения (7) при различных значениях параметра ε представлены на рис. 1 в координатах $\frac{K_a}{K_0} - \varepsilon$.

($K_0 = 2,68 \cdot 10^5 z^{3/2} \omega^{1/2} D_R^{1/2}$ — значение константы анодного тока при условии полубесконечной линейной диффузии).

Поскольку в литературе имеется точное уравнение обратимой вольтамперной кривой на ртутном пленочном электроде [1], можно

оценить ту область значений параметра ϵ , где решения точной и приближенной задачи будут совпадать с требуемой точностью. На рис. 1 (кривая 1) представлены данные работы [1]. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что приближенным уравнением (6) можно пользоваться только для значений параметра $\epsilon \leq 1$, где ошибка не превышает 10%. При больших значениях параметра ϵ ошибка возрастает с увеличением ϵ и уже при $\epsilon = 6$ достигает 200%.

На этом же рисунке (кривая 4) представлены данные работы [5], полученные для сферического электрода с граничным условием (2). Как видно из вышеприведенных рассуждений, кривая 4 является приближенной, однако хорошо себя оправдывает при значениях $\epsilon \leq 1$. В работе [3] проводилась опытная проверка вольтамперной кривой, полученной с граничным условием (2), на сферическом электроде, причем авторы этой работы показали что, теоретическая и опытная кривая совпадают. Это совпадение теоретической и опытной кривой можно объяснить тем, что ошибка в условиях их работы не превышала 5% ($\epsilon = 0,4$). Опытная проверка кривой 4, которая проделана нами [6], показывает (кривая 3), что при увеличении параметра ϵ расхождение между теоретическими данными и опытными увеличивается. Это можно объяснить тем, что граничное условие (2) не учитывает ограниченности диффузии в ртутном сферическом электроде.

Из сравнения кривых 1, 2 и 3, 4 видно, что значение констант анодного тока K_a для плоского электрода всегда выше, чем K_a на сферическом электроде. Имеющиеся сведения в литературе о том, что значение K_a для пленочного электрода меньше, чем для сферы [7], можно объяснить тем, что значения констант анодного тока сравнивались при разных значениях параметра ϵ . В обычных условиях амальгамной полярографии с накоплением для сферического электрода $\epsilon \cong 1$, а для пленочного электрода $\epsilon \cong 30$.

В заключение можно отметить универсальность выбранной системы координат $\frac{K_a}{K_0} - \epsilon$. Например, в работе [1] данные, по которым построена кривая 1 (рис. 1), представлены в виде двух графиков с одиннадцатью кривыми.

Выводы

1. Проведена оценка границ применимости краевого условия (2), показано, что с достаточной точностью она может применяться для сферического электрода в условиях амальгамной полярографии с накоплением.

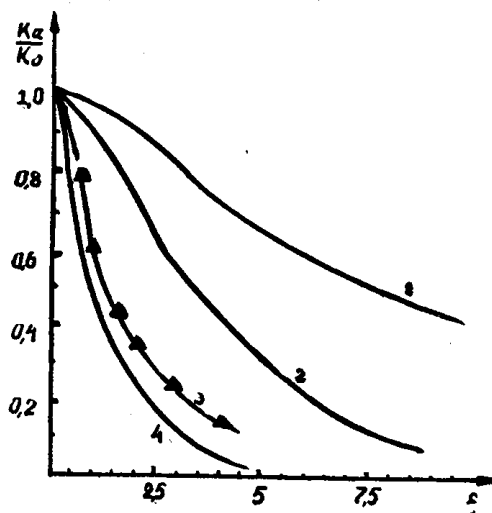


Рис. 1. Зависимость константы анодного тока от параметра ϵ . 1 — точная зависимость для плоского электрода; 2 — приближенная зависимость для плоского электрода; 3 — экспериментальные данные для сферического электрода; 4 — приближенная зависимость для сферического электрода.

шающей способности метода АПН при уменьшении скорости изменения потенциала.

Экспериментальные данные подтверждают развитую нами теорию обратимых анодных пиков на стац. р. к. э. [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ., М., 1957.
2. R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 36, 706, 1964.
3. M. M. Nicholson, J. Am. Chem. Soc., 76, 2539, 1954.
4. В. Е. Городовых. Кандидатская диссертация. Томск, 1964.