ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 197 1975

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ПРОГРАММИРОВАННЫМ ТОКОМ НА РТУТНОМ СФЕРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. В. ПНЕВ, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В данной работе мы рассмотрим некоторые теоретические вопросы метода ААВ с программированным током. В работе [1] в условиях ограниченной диффузии для случая одной электродной реакции, не осложненной кинетическими эффектами, для произвольной формы тока получены следующие соотношения для распределения концентраций окисленной (O) и восстановленной (R) форм элемента на поверхности электрода:

$$C_B(y_0, t) = C_B^0 - \frac{1}{y_0}\int_0^t q(\xi)\left\{ (2\gamma+2) + 2\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\mu_n^2 \frac{D_B}{y_0^2} \times \right.\right.$$
$$\left.\left. \times (t-\xi)\right]\right\} d\xi = C_B^0 - I_1, \tag{1}$$

$$C_0(y_0, t) = C_0^0 + \frac{1}{\pi^{1/2} D_0^{1/2}}\int_0^t q(\xi)\left\{\frac{1}{\sqrt{t-\xi}} - \frac{a\pi^{1/2} D_0^{1/2}}{y_0} + \frac{2a^2\sqrt{t-\xi}\, D_0}{y_0^2} - \right.$$
$$\left. - \frac{a^3 D_0^{3/2}(t-\xi)}{\pi^{1/2} y_0^3} + \ldots\right\} d\xi = C_0^0 + I_2\ , \tag{2}$$

где $y_0 = r_0$ — радиус для сферического электрода; $y_0 = l$ — толщина ртутной пленки для пленочного электрода; $a = \gamma + \frac{1}{2}$ $\gamma = -1/2$ — для пленочного электрода; $\gamma = 1/2$ — для сферического электрода; ξ — вспомогательная переменная.

Рассмотрим ААВ при изменении тока на электроде по закону $i_0(t) = bt^m$, где b — коэффициент пропорциональности; $m \geqslant 0$.

В этом случае

$$I_1 = \frac{b}{zFy_0}\left[(2\gamma_B + 2)\frac{t^{m+1}}{m+1} + \frac{2t^m}{\gamma_B}\sum_{n=1}^{\infty}\mu_n^{-2} + 2\Phi(t)\right], \tag{3}$$

где

$$\gamma_B = \frac{D_B}{y_0^2},\quad \Phi(t) = 2\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\kappa=1}^{m} b(-1)^{\kappa}\frac{m(m-1)\ldots(m-\kappa+1)}{(\gamma_B\mu_n^2)^{\kappa+1}}\cdot t^{m-\kappa}.$$

Из общего выражения (3) можно получить ряд частных уравнений при различных значениях показателя m. а) $m=0$. Для пленочного электрода выражение для поверхностной концентрации восстановленной формы элемента будет иметь вид

$$C_B\ (l,t)=C_B^0-\frac{bt}{zFl}-\frac{bl}{3zFD_B}\ . \tag{4}$$

Для сферического электрода аналогичное выражение запишется следующим образом:

$$C_B\ (r_0,t)=C_B^0-\frac{3bt}{zFr_0}-\frac{br_0}{5zFD_B}\ . \tag{5}$$

Выражения для переходного времени получаются при условии $C_B(r_0,\ \tau)=0$. б) $m=1$ — ток меняется по линейному закону. В этом случае для пленочного электрода из уравнения (3) с учетом уравнения (1) получается

$$C_B(l,\ t)=C_B^0-\frac{b}{zFl}\left[\frac{t^2}{2}+\frac{2l^2t}{D_B}\cdot\frac{\xi(2)}{\pi^2}-\frac{2l^4}{D_B^4}\cdot\frac{\xi(4)}{\pi^4}\right], \tag{6}$$

где ξ — дзета-функция Римана. Так как $\xi(2)=\frac{\pi^2}{6}$, а $\xi(4)=\frac{\pi^4}{90}$, то

$$C_B\ (l,\ t)=C_B^0-\frac{b}{zFl}\left[\frac{t^2}{2}+\frac{l^2\tau}{3D_B}-0{,}22\frac{l^4}{D_B^4}\right]. \tag{7}$$

Выражено для переходного времени получится при условии $C_B(l,\ \tau)=0$:

$$C_B^0=\frac{b}{zFl}\left[\frac{\tau^2}{2}+\frac{l^2\tau}{3D_B}-0{,}22\frac{l^4}{D_B^4}\right]. \tag{8}$$

При $\frac{l^2}{D_B}\leqslant 10^{-1}$ *сек*$^{-1}$ и $\tau\geqslant 6{,}7$ *сек* выражение (8) с ошибкой менее 1% можно привести к виду:

$$\tau^2=\frac{2zFlC_B^0}{b}\ . \tag{9}$$

Аналогичным путем для сферического электрода можно получить следующее соотношение для переходного времени:

$$C_B^0=\frac{b}{zFr_0}\left(1{,}5\tau^2+0{,}2\frac{r_0^2\tau}{D_B}-0{,}06\frac{r_0^4}{D_B^2}\right). \tag{10}$$

Для сферического электрода $\frac{r_0^2}{D_B}\gg 1$, поэтому простой зависимости типа (9) здесь нельзя получить. Рассмотрим электроокисление сложной амальгамы при линейно-меняющемся токе электрода*.

Следуя методике рассмотрения вопроса электроокисления сложных амальгам, предложенной в [2], для пленочного электрода при $\frac{l^2}{D_B}\leqslant 10^{-1}$ *сек*$^{-1}$ и $\tau\geqslant 6{,}7$ *сек*. можно записать следующее соотношение:

$$\left(\sum_{m=1}^{m}\tau_m\right)^2=\frac{zFl}{b}\sum_{m=1}^{m}z_mC_{B,m}^0\ . \tag{11}$$

Выражение для переходного времени при электроокислении из сложной амальгамы m-го компонента будет иметь вид

$$\left(\sum_{m=1}^{m}\tau_m\right)^2-\left(\sum_{m=1}^{m-1}\tau_m\right)^2=\frac{zFl}{b}z_mC_{R,m}^0\ . \tag{12}$$

---

* Процессы электроокисления металлов протекают последовательно.

Для элемента, окисляющегося вторым, из формулы (12) можно получить следующее выражение:

$$(\tau_1+\tau_2)^2-\tau_1^2=\frac{zFl}{b}\,z_2 C^0_{B,2}\ . \tag{13}$$

При электроокислении сложной амальгамы из сферического электрода выражение для переходного времени запишется следующим образом:

$$1{,}5\left(\sum_{m=1}^{m}\tau_m\right)^2+0{,}2\,\frac{r_0^2}{D_B}\sum_{m=1}^{m}\tau_m=\frac{Fr_0}{b}\sum_{m=1}^{m}z_m C^0_{B,m}-\frac{0{,}06r_0^4}{D_B^2}\,. \tag{14}$$

Здесь принято $D_{B,m}=D_B$. Из уравнений (12—14) видно, что в ААВ с линейно-меняющимся током переходное время процесса окисления электроположительного металла из сложной амальгамы зависит от концентрации (через τ) более электроотрицательного металла.

При линейно-меняющемся токе электрода уравнение (2) для распределения концентрации окисленной формы элемента у поверхности электрода приводится к виду

$$I_2^1=\frac{bt^{3/2}}{zFD_0^{1/2}}\left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}}-\frac{1}{2}\left(\frac{D_0t}{r_0^2}\right)^{1/2}+\frac{8}{15\sqrt{\pi}}\left(\frac{D_0t}{r_0^2}\right)-\right.$$
$$\left.-\frac{1}{24}\left(\frac{D_0t}{r_0^2}\right)^{3/2}+\frac{16}{105\sqrt{\pi}}\left(\frac{D_0t}{r_0^2}\right)-\ldots\right]. \tag{15}$$

Подставляя в уравнение Нернста вместо $C_B(r_0,t)$ и $C_0(r_0,t)$ их значения из уравнений (1—2) с учетом (10, 15) и выражая C_B из уравнения (11), получим следующую зависимость потенциала электрода от времени для обратимых процессов при линейно-меняющемся токе сферического электрода:

$$\varphi=\varphi_{1/2}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{b\,[1{,}5(\tau^2-t^2)+0{,}2\gamma_B(\tau-t)]}{zFr_0\left(C_0^0+I_2^1\right)}\ . \tag{16}$$

Для полностью необратимых процессов зависимость потенциала электрода от времени будет иметь вид

$$\varphi=\frac{RT}{\beta zF}\ln\frac{r_0}{\kappa_s}+\ln\frac{t}{1{,}5(\tau^2-t^2)+0{,}2\gamma_R(\tau-t)}. \tag{17}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Теория и практика амальгамных процессов. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции, Алма-Ата, октябрь, стр. 33, 1966.
2. R. W. Murray, C. N. Reilley, I. Electroanal. Chem., 3, 64, 1962.