

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛА И АМАЛЬГАМЫ ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ В УСЛОВИЯХ СФЕРИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

Целью настоящей работы является вывод уравнений, устанавливающих зависимость потенциала электрода от времени в анодной вольт-амперометрии с постоянным током при электроокислении металла и амальгамы с образованием комплекса в условиях сферической диффузии. По этому вопросу в литературе мы нашли лишь одну работу [1], в которой аналогичная задача решена для плоского металлического электрода.

Рассмотрим сначала электроокисление металла при постоянном токе на сферическом электроде с образованием комплекса. В этом случае будет протекать следующий процесс:



где M — металл; A — лиганд; p — состав образующегося комплекса; z — положительный заряд иона металла; x — отрицательный заряд лиганда.

Зависимость $\varphi-t$ будет получена при следующих условиях: 1) отсутствует Ψ_1 — потенциал; 2) образуется комплекс только одного состава; 3) отсутствует саморастворение металла; 4) перед электрорастворением комплекс в растворе отсутствует; 5) между компонентами, участвующими в комплексообразовании, достигается состояние равновесия; 6) поверхность электрода равнодоступна. Для обратимых электродных процессов потенциал электрода в рассматриваемом случае будет определяться уравнением Нернста.

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{M^z} + C_{M^z}(r_0, t)}{f_M C_M(r_0, t)}. \quad (1)$$

Обычно принимают $a_M(r_0, t) = 1$ ($a_M = f_M C_M$). Концентрация ионов металла у поверхности электрода будет определяться константой нестойкости следующего процесса:



Таким образом, образующиеся у поверхности электрода простые ионы металла при электрорастворении будут взаимодействовать с ионами лиганда с образованием комплекса. В результате этого потенциал электрода будет определяться концентрацией у поверхности электрода ионов лиганда и комплекса. Рассмотрим сначала случай, когда для ионов лиганда имеется концентрационная поляризация. Подвод ионов лиган-

да к электроду осуществляется полубесконечной сферической диффузией, и концентрация лиганда у поверхности электрода будет определяться выражением (в этом выражении z заменено на $\frac{z}{p}$)

$$C_{A^{x-}}(r_0, t) = C_{A^{x-}}^0 + \frac{i_0 r_0 p}{zFD} (1 - \exp \vartheta \operatorname{erfc} c \sqrt{\vartheta}), \quad (3)$$

где $C_{A^{x-}}^0$ — концентрация лиганда в объеме раствора.

Уравнение для переходного времени для сферической диффузии при условии $C_{A^{x-}}(r_0, \tau) =$ имеет вид [2],

$$\frac{C_{A^{x-}}}{C_{A^{x-}}^0} = 1 - \exp\left(\frac{D\tau}{r_0^2}\right) \operatorname{erfc} c \left(\frac{D\tau}{r_0^2}\right)^{1/2}, \quad (4)$$

где $\lambda = \frac{i_0 r_0}{zFD}$.

Оценим, при каких условиях на электродный процесс будет оказывать влияние сферичность электрода. Для этого выражение в скобках уравнения (3) разложим в ряд при малых значениях аргумента. Получим

$$C_{A^{x-}}(r_0, t) = C_{A^{x-}}^0 + \frac{i_0 r_0 p}{zFD} \left(\frac{2\vartheta}{\pi^{1/2}} - \vartheta^2 + \dots \right). \quad (5)$$

С ошибкой в 1% и менее при $\vartheta \geq 1 \cdot 10^{-4}$ в ряду можно ограничиться первым членом ряда. В этом случае уравнение для концентрации у поверхности сферического электрода переходит в уравнение для концентрации у поверхности плоского электрода. Следовательно, при $\vartheta \geq 1 \cdot 10^{-4}$ на электродный процесс будет оказывать влияние сферичность электрода.

Из выражений (3) и (4) можно получить следующее выражение для концентрации лиганда у поверхности электрода:

$$C_{A^{x-}}(r_0, t) = C_{A^{x-}}^0 \cdot P_1, \quad (6)$$

где

$$P_1 = 1 - \frac{1 - \exp \vartheta \operatorname{erfc} c \sqrt{\vartheta}}{1 - \exp \vartheta' \operatorname{erfc} c \sqrt{\vartheta'}}, \quad (7)$$

Концентрация комплекса у поверхности электрода будет выражаться уравнением

$$C_{MA(p-x-z)}(r_0, t) = \frac{C_{A^{x-}}^0}{p} \cdot P_2, \quad (8)$$

где

$$P_2 = \frac{1 - \exp \vartheta \operatorname{erfc} c \sqrt{\vartheta}}{1 - \exp \vartheta' \operatorname{erfc} c \sqrt{\vartheta'}}, \quad (9)$$

Концентрация иона M^{z+} на поверхности электрода определится из выражения для константы нестойкости (K_{II}) (уравнение 2) комплекса [1] и уравнений (6, 8):

$$C_{M^{z+}}(r_0, t) = \frac{f_{MA(p-x-z)} \cdot K_{II}}{p f_{A^{x-}} \cdot (C_{A^{x-}}^0)^{p-1}} \cdot \frac{P_2}{P_1}, \quad (10)$$

где $f_{MA(p-x-z)}$ и $f_{A^{x-}}$ — коэффициенты активности комплекса и лиганда. При выводе уравнения (10) коэффициенты диффузии комплекса и лиганда принимались равными.

Если концентрация лиганда в растворе будет большой (во много раз превышающая концентрацию комплексообразователя), то с боль-

шой точностью во время анодной поляризации концентрацию лиганда у поверхности электрода можно принять равной концентрации его в объеме. В этом случае концентрация иона M^{z+} у поверхности электрода будет определяться выражением

$$C_{M^{z+}}(r_0, t) = \frac{f_{MA}^{(p, x-z)-} \cdot K_H}{p f_A^p \cdot (C_{A^{x-}}^0)^{p-1}} \quad (11)$$

Сочетанием уравнений (1) и (10) или (1) и (11) получатся уравнения зависимости потенциала электрода от времени:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{MA}^{(p, x-z)-} \cdot K_H}{p f_A^p \cdot (C_{A^{x-}}^0)^{p-1}} \cdot \frac{P_2}{P_1} \quad (12)$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{MA}^{(p, x-z)-} \cdot K_H}{p f_A^p \cdot (C_{A^{x-}}^0)^{p-1}} \quad (13)$$

Используя уравнения (12) или (13), можно определить состав (P) комплекса. Для этого при использовании уравнения (12) нужно получить анодные хронопотенциограммы с одинаковым переходным временем при двух концентрациях лиганда. Одинаковое переходное время при разных концентрациях лиганда достигается изменением плотности тока на электроде. При использовании уравнения (13) нужно просто получить две хронопотенциограммы при двух концентрациях лиганда. Из двух хронопотенциограмм при двух концентрациях лиганда можно записать следующее выражение:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{A^{x-}}^{0;2}}{C_{A^{x-}}^{0;1}} \right)^{p-1} \quad (14)$$

где φ_1 и φ_2 — потенциалы электрода при двух концентрациях лиганда (и одинаковом ϑ при использовании уравнения (12)). Из выражения (14) получается уравнение для определения состава (P) комплекса

$$P = \frac{zF\Delta\varphi}{2,3 RT \lg \left[\frac{C_{A^{x-}}^{0,2}}{C_{A^{x-}}^{0,1}} \right]} + 1 \quad (15)$$

Зная P и φ^0 и замерив φ при любом t , по уравнениям (12) или (13) можно вычислить константу нестойкости (K_H) комплекса.

Следует иметь в виду, что все эти выводы справедливы при условиях, указанных в начале работы.

Теперь рассмотрим процесс обратимого анодного окисления амальгамы на ртутном капельном электроде (сферическая диффузия) с образованием комплекса. В этом случае будет протекать следующий процесс:



Потенциал амальгамного электрода выражается уравнением

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zE} \ln \frac{C_{M^{z+}}(r_0, t)}{C_{M(\text{Hg})}(r_0, t)} \quad (16)$$

где $C_{M(\text{Hg})}(r_0, t)$ — концентрация амальгамы у поверхности электрода.

Концентрация $C_{M^{z+}}(r_0, t)$ для случая, когда переходное время для лиганда будет меньше, чем для атомов металла, растворенного в ртути, определяется уравнением (10). Концентрация металла у поверхности амальгамного электрода определяется следующими соотношениями [3]:

при любом ϑ

$$C_{M(\text{Hg})}(r_0, t) = C_{M(\text{Hg})}^0 - P_3, \quad (17)$$

$$\text{где } P_3 = \frac{i_0 r_0}{zFD_B} \left[3\vartheta + 0,2 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \vartheta)}{\mu_n^2} \right];$$

при $\vartheta \geq 0,16$

$$C_{M(\text{Hg})}(r_0, t) = C_{M(\text{Hg})}^0 - P_4, \quad (18)$$

$$\text{где } P_4 = \frac{i_0 r_0}{zFD_B} (3\vartheta + 0,2).$$

Сочетанием уравнений (1, 11, 17 или 18) получаются выражения для зависимости потенциала электрода от времени для анодного окисления амальгамы с образованием комплекса в условиях сферической диффузии:

при любом ϑ

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{MA_p^{(px-z)-}} \cdot K_H \cdot P_2}{p f_{A^{x-}}^p \cdot (C_{A^{x-}}^0)^{p-1} \cdot [C_{M(\text{Hg})}^0 - P_3] \cdot P_1}, \quad (19)$$

при $\vartheta \geq 0,16$

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{MA_p^{(px-z)-}} \cdot K_H \cdot P_2}{p f_{A^{x-}}^p \cdot (C_{A^{x-}}^0)^{p-1} [C_{M(\text{Hg})}^0 - P_4] \cdot P_1}. \quad (20)$$

При отсутствии концентрационной поляризации для ионов лиганда концентрация $C_{M^{z+}}(r_0, t)$ определяется соотношением (11). Концентрация атомов металла у поверхности электрода в этом случае будет описываться следующими уравнениями:

при любом ϑ'

$$C_{M(\text{Hg})}(r_0, t) = C_{M(\text{Hg})}^0 \cdot P_5, \quad (21)$$

$$\text{где } P_5 = 1 - \frac{3\vartheta + 0,2 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \vartheta)}{\mu_n^2}}{3\vartheta + 0,2 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \vartheta')}{\mu_n^2}} \quad (22)$$

при любом ϑ'

$$C_{M(\text{Hg})}(r_0, t) = C_{M(\text{Hg})}^0 \cdot P_6,$$

$$\text{где } P_6 = 1 - \frac{3\vartheta + 0,2}{3\vartheta' + 0,2}.$$

Сочетанием уравнений (1, 11, 21 и 22) получим уравнения хронопотенциограмм при анодном окислении амальгамы с образованием

комплекса в условиях сферической диффузии при наличии концентрационной поляризации для атомов металла в амальгаме и отсутствии таковой для ионов лиганда:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{MA}^{(px-z)-} \cdot K_H}{pf_{Ax-}^p \cdot (C_{Ax-}^0)^{p-1} \cdot [C_{M(Hg)}^0 \cdot P_5]} \quad , \quad (23)$$

при $\vartheta' \geq 0,16$

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{MA}^{(px-z)-} \cdot K_H}{pf_{Ax-}^p \cdot (C_{Ax-}^0)^{p-1} \cdot [C_{M(Hg)}^0 \cdot P_6]} \quad . \quad (24)$$

При двух концентрациях лиганда в одинаковых ϑ' из уравнений (23) или (24) можно получить уравнение (15), т. е. состав комплекса можно определить использованием амальгамного стационарного электрода. Явление комплексообразования по сформулированной выше модели можно установить сравнением расчетной кривой с опытной хронопотенциограммой.

Рассмотрение необратимых электродных процессов не представляет интереса, так как в этом случае продукты реакции, а следовательно, и явление комплексообразования не влияют на потенциал электрода.

Выводы

1. Получены уравнения зависимости потенциала электрода от времени для случаев анодного окисления металла и амальгамы при постоянном токе с образованием комплекса в условиях сферической диффузии на стационарном электроде.

2. Предлагаются способы определения состава и константы нестойкости комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Delahay, C. C. Mattax, T. Berzins, I. Am. chem. Soc., **76**, 5319 (1954).
2. G. Mamantov, P. Delahay. I. Am. chem. Soc., **76**, 5323 (1954).
3. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов. Электрохимия (в печати).