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

Том 250 1975

ТЕОРИЯ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ (АПН) НА СТАЦИОНАРНЫХ РТУТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ. ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ. СООБЩЕНИЕ I. ВЫВОДЫ ГРАНИЧНОГО УСЛОВИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ НЕСИММЕТРИЧНОЙ ДИФФУЗИИ НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Б .Ф. НАЗАРОВ, В. А. НЕМОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Теория обратимых анодных пиков на ртутных стационарных электродах развита в ряде статей, наибольший интерес из которых для метода АПН представляют работы [1—8]. Так, Рейнмус показал [1], что вид уравнения, связывающего между собой ток и потенциал в методе АПН, зависит от выбора граничного условия на поверхности раздела электрод — раствор. Автор предложил в качестве такого граничного условия при описании диффузионных процессов на пленочном и капельном ограниченных электродах использовать условие равенства сумм концентраций окисленной и восстановленной форм вещества у поверхности электрода, с одной стороны, и в глубине раствора и амальгамы — с другой. Условие это записывается в виде:

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

где D_0 и D_R — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм электрохимически активного вещества соответственно;

$C(l, t)$ — концентрация у поверхности электрода;

C_0 — концентрация в глубине раствора или амальгамы. Как показано Шевчиком [9], условие (1) строго выполняется лишь для симметричной полубесконечной диффузии, т. е. для случая, когда и толщина ртути, и толщина раствора достаточно велики. Рейнмус отметил, что условие (1) является приближенным в случае несимметричной (ограниченно-полубесконечной или полубесконечно-ограниченной) диффузии, «но приближение это в некоторых случаях достаточно хорошее» [1].

Рейнмус, а затем Иголинский и Городовых [5, 6] применили условие (1) для решения краевой задачи несимметричной диффузии в пленочном и капельном ртутных электродах. Позднее одним из авторов этой работы было показано, что граничное условие (1) строго справедливо также в случае симметричной ограниченной диффузии [7]. Так, до сих пор не найдено граничное условие, строго описывающее несимметричную диффузию, поэтому цель настоящей работы заключалась в выяснении возможности получения граничного условия, строго справедливого для несимметричной диффузии.

Краевая несимметричная диффузионная задача была поставлена следующим образом. Рассматривался обратимый электродный процесс

$$O + ze^- \rightleftarrows R \qquad (2)$$

без учета кинетических осложнений в растворе и амальгаме. Решалась система уравнений

$$\frac{\partial C_0(y_1 t)}{\partial t} = D_0 \cdot \frac{\partial^2 C_0(y_1 t)}{\partial y^2}; \quad \frac{\partial C_R(x_1 t)}{\partial t} = D_R \cdot \frac{\partial^2 C_R(x_1 t)}{\partial x^2} \tag{3}$$

с начальными $(t = 0)$ $C_R(x,0) = C_R^0$; $C_0(y,0) = C_0^0$

и граничными $(t > 0)$ $0 \leqslant x \leqslant l$; $l \leqslant y < \infty$ (4)

$$\text{а)}\ D_R \cdot \frac{\partial C_R(x_1 t)}{\partial x}\bigg|_{x=0} = 0;$$

$$\text{б)}\ \lim_{y\to\infty} C_0(y,t) = C_0^0;$$

$$\text{в)}\ D_0 \cdot \frac{\partial C_0(y,t)}{\partial y}\bigg|_{y=l} = D_R \cdot \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=l};$$

$$\text{г)}\ C_0(l,t) = \theta \cdot C_R(l,\ t)$$

условиями. Здесь $c_R(x, t)$ и $c_0(y, t)$ означают концентрацию вещества R или O в различные промежутки времени и на различном удалении от поверхности раздела электрод—раствор. Условие (4) характеризует распределение вещества R и O перед началом процесса. Граничное условие (5 а) указывает на непроницаемость для потока подложки пленочного электрода. Условие (5, б) показывает, что концентрация вещества постоянна при бесконечном удалении от поверхности электрода. Условие (5, в) описывает равенство потоков веществ O и R на поверхности электрода. Условие (5, г) справедливо только для обратимых процессов и представляет собой видоизмененную запись уравнения Нернста. В этом условии Θ — безразмерный потенциал, принимающий значения от нуля до бесконечности. Сформулированная задача решалась операционным методом [10]. Опуская не представляющие интереса промежуточные выкладки, решения уравнений (3) можно записать в виде выражений концентрации веществ R и O на поверхности электрода в любой момент времени t

$$C_R(l,\ t) = C_R^0 - \frac{(\theta C_R^0 - C_0^0)}{\theta + \xi} \cdot \left[\sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \operatorname{erfc} \frac{(n-1)\,l}{\sqrt{D_R t}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \operatorname{erfc} \frac{nl}{\sqrt{D_R t}} \right]; \tag{6}$$

$$C_0(l,\ t) = C_0^0 + \frac{(\theta C_R^0 - C_0^0) \cdot \xi}{\theta + \xi} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \cdot K^{n-1} \cdot \operatorname{erfc} \frac{(n-1)\,l}{\sqrt{D_R t}} - \right.$$

$$\left. - \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \operatorname{erfc} \frac{nl}{\sqrt{D_R t}} \right]. \tag{7}$$

Здесь $\xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_0}}$; $K = \frac{\xi - \theta}{\xi + \theta}$, причем $|K| < 1$;

erfc (...)—функция дополнительная к функции ошибок. (Поведение этой функции подробно рассмотрено Делахеем [11]); $n = 1, 2, 3...$ Умножая далее правую часть и левую (6) на $D_R^{1/2}$, а правую и левую часть (7) на $D_0^{1/2}$ и складывая соответственно левые и правые части уравнений (6) и (7), получим граничное условие, строго выполняющееся в случае несимметричной диффузии:

$$D_R^{1/2}\cdot C_R(l,\ t)+D_0^{1/2}\cdot C_0(l,\ t)=D_R^{1/2}\cdot C_R^0+D_0^{1/2}\cdot C_0^0-\frac{2D_R^{1/2}(\theta C_R^0-C_0^0)}{\theta+\xi}\times$$

$$\times\sum_{n=1}^{\infty}\cdot K^{n-1}\cdot \operatorname{erfc}\frac{nl}{\sqrt{D_R t}}\ . \qquad (8)$$

Сравнивая уравнения (8) и (1), можно заметить, что первое отличается от второго одним членом, содержащим сумму. Из постановки задачи и анализа дополнительного члена можно заключить, что член, содержащий сумму

$$\sum_{n=1}^{\infty}K^{n-1}\cdot \operatorname{erfc}\frac{nl}{\sqrt{D_R t}}\ ,$$

характеризует ограниченность ртутного пленочного электрода. Действительно, если не учитывать ограниченность, т. е. положить $l\to\infty$, тогда можно получить из (8) условие (1). Особое внимание следует обратить на то, что граничное условие (8) справедливо для ртутных пленочных электродов с любой толщиной пленки. Это обеспечивается быстрой сходимостью к нулю ряда в случае толстых пленок ($l\to\infty$) из-за быстрой сходимости $\operatorname{erfc}\frac{nl}{\sqrt{D_R t}}$.

Кроме того, на сходимость ряда значительное влияние оказывает величина K. Чтобы получить аналогичную сходимость ряда в случае тонких пленок, необходимо учитывать большее число членов ряда.

Важной особенностью приводимого граничного условия (8) является его универсальность. Это условие справедливо как для анодных процессов, например, в методе АПН (тогда $C_R^0 \gg C_0^0$ и C_0^0 можно пренебречь по сравнению с C_R^0), так и для катодных (тогда C_R^0 пренебрегаем по сравнению с C_0^0).

В заключение можно отметить, что при очень больших значениях времени прохождения процесса граничное условие (8) трансформируется к виду

$$D_R^{1/2}\cdot C_R(l,\ t)+D_0^{1/2}C_0(l,\ t)=C_0^0D_0^{1/2}\left(\frac{1+\xi\theta}{\xi\theta}\right), \qquad (9)$$

где $\xi=\sqrt{D_0/D_R}$.

Выводы

1. Получено граничное условие, строго применимое для несимметричной диффузии. Данное условие отличается от известных ранее тем, что оно содержит дополнительный член, учитывающий ограниченность ртутного пленочного электрода.

2. Показана справедливость полученного граничного условия для стационарных электродов с любой толщиной ртутной пленки.

3. Показано, что для очень толстых пленок, т. е. когда $l\to\infty$ условие (8) обращается в граничное условие симметричной полубесконечной диффузии.

4. Показано, что полученное в данной работе граничное условие строго выполняется как для анодных, так и для катодных обратимых электродных процессов.

5. Получено условие в случае несимметричной диффузии, описывающее состояние системы после прохождения процесса на электроде.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Reinmuth, Anal. chem., **33**, 185 (1961).
2. P. S. Nicholson and G. Shain, Anal. chem., **36**, 706 (1964).
3. W. T. de Vries and E. van Dallen, G. Electroan chem., **8**, 366 (1964).

4. W. T. de Vries, G. Electroanalyt. chem., **9**, 448 (1965).
5. В. А. Иголинский. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1963.
6. В. Е. Городовых. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1964.
7. Б. Ф. Назаров. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1967.
8. М. С. Захаров. Докторская диссертация. Томск, 1967.
9. A. Sevcik. Coll. czech. chem. comm., **13**, 349 (1948).
10. Г. Деч. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. Физматгиз, М., 1960.
11. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. «ИЛ.», М., 1957, стр. 67.