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

Том 250 1975

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

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

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

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

$$\times\sum_{n=1}^{\infty}K^{n-1}\cdot\operatorname{erfc}\frac{nl}{\sqrt{D_Rt}}\ . \tag{2}$$

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

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

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

$$\frac{\partial C_R(x,\ t)}{\partial t} = \mathrm{D}_R \frac{\partial^2 C_R(x,\ t)}{\partial x^2} \tag{4}$$

для начального ($t=0$)

$$C_R(x,\ 0) = C_R^0 \tag{5}$$

и граничных ($t>0$)

$$\text{а) } \mathrm{D}_R \left.\frac{\partial C_R(x,\ t)}{\partial x}\right|_{x=0} = 0; \quad \text{б) } C_R(x,\ t)|_{x=l} = f(t) \tag{6}$$

условий. Рассматривался обратимый электродный процесс: $0 + ze \rightleftarrows R$ (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:

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

б) в форме, более удобной для толстых пленок:

$$i = z \cdot F \cdot S \cdot \sqrt{\mathrm{D}_R}\, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t f'(\tau) \cdot \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}\,. \tag{9}$$

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

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

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

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

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

w — скорость изменения потенциала в *в/сек*;

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

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

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 $l\to\infty$, 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 $w = 0$, 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 $\theta = \mathrm{const}$.

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. Ващенко. 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.