

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО АДсорбЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИ-
ЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭФФЕКТА АМАЛЬГАМЫ АММОНИЯ В
МЕТОДЕ АПН

Часть 1. Температура анализируемого
раствора постоянная

Ю. А. КАРБАИНОВ, Г. Н. СУТЯГИНА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Если V_1 — скорость процесса образования газовой пены внутри ртутной капли и V_2 — скорость процесса диффузии пузырьков газа через поверхность электрода в раствор, то для скорости увеличения размера капли амальгамы аммония можно записать выражение

$$\frac{dm}{dt} = V_1 - V_2, \quad (1)$$

где m — количество аммония внутри ртутного капельного электрода, в молях. Допускаем, как и ранее [1], что процессом, определяющим скорость V_1 , является доставка ионов аммония к поверхности электрода. Следовательно, скорость V_1 пропорциональна току электролиза, который, в свою очередь, пропорционален эффективной (не занятой газовыми пузырьками) поверхности капли а.а., то есть

$$i_a = K_a \cdot S(1 - \Theta) \cdot C_u = F \cdot V_1, \quad (2)$$

где Θ — доля поверхности капли а.а., занятой газовыми пузырьками. Остальные обозначения являются общепринятыми.

Учитывая, что в электродной реакции в данный момент времени участвует M ионов аммония, а амальгаму аммония образует только часть от общего количества разрядившихся радикалов, равная $m = \alpha M$ [1], получим

$$V_1 = \frac{\alpha i_a}{F} = K_1 \cdot S \cdot (1 - \Theta), \quad (3)$$

где

$$K_1 = \alpha \frac{K_a \cdot C_u}{F} \quad (4)$$

Считаем, что скорость V_2 лимитируется диффузией газовых пузырьков через поверхность капли а.а. и пропорциональна доле поверхности, занятой газовыми пузырьками:

$$V_2 = K_2^* \cdot S \cdot \Theta \quad (5)$$

где

$$K_2^* = K_2 \cdot \frac{m}{V_2} \quad (6)$$

С учетом (3) и (5) выражение (1) имеет вид

$$\frac{dm}{dt} = K_1 \cdot S \cdot (1 - \Theta) - K_2^* \cdot S \cdot \Theta \quad (7)$$

Выразим в (7) коэффициент пропорциональности K_2 через K_1 . При $t \rightarrow \infty$, $\frac{dm}{dt} = 0$. В этих условиях согласно (7)

$$K_1 \cdot S_{\infty}(1 - \Theta_{\infty}) = K_2^* \cdot S_{\infty} \cdot \Theta_{\infty} \text{ и}$$

$$K_2^* = K_1 \frac{1 - \Theta_{\infty}}{\Theta_{\infty}}. \quad (8)$$

В случае применимости законов идеальных газов для смеси в пузырьках капли а.а. для « m » можно записать

$$m = \frac{P}{1,5RT} \cdot \frac{4\pi}{3} (r^3 - r_0^3) \quad (9)$$

$$\text{и } m_{\infty} = \frac{P}{1,5RT} \cdot \frac{4\pi}{3} (r_{\infty}^3 - r_0^3), \quad (10)$$

где r_0 ; r_{∞} и r — радиус капли а.а. соответственно в момент времени t_0 ; t_{∞} и t . Остальные обозначения являются общепринятыми.

Учитывая (8), выражение (7) можно записать иначе:

$$\frac{dm}{dt} = K_1 \cdot S \cdot (1 - \Theta) - K_1 \frac{1 - \Theta_{\infty}}{\Theta_{\infty}} \cdot S \cdot \Theta \quad (11)$$

$$\text{или } \frac{dm}{dt} = K_1 \cdot S \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_{\infty}} \right).$$

С учетом (9) и (10) выражение (11) можно упростить:

$$\frac{dr}{1 - \frac{\Theta}{\Theta_{\infty}}} = K dt, \quad (12)$$

$$\text{где } K = \frac{1,5RT}{P} \cdot K_1 \quad (13)$$

В выражении (12) степень заполнения Θ является функцией времени электролиза и соответственно размеров электрода.

Для того, чтобы связать величину Θ с размерами электрода, можно поступить следующим образом. В работе [1] получены две серии фотоснимков капли а.а. в разные промежутки времени электролиза. По этим данным независимым путем можно оценить Θ и связать эту величину с радиусом капли а.а. Такая оценка нами была сделана. На основе этих данных было получено следующее соотношение, связывающее степень заполнения Θ с размерами электрода:

$$\Theta = K_s \left(1 - \frac{S_0}{S} \right), \quad (14)$$

где K_s — коэффициент пропорциональности, величина, не зависящая от размеров электрода.

Значение K_s , найденное на основе (14), равно 0,181.

Формула (14) удовлетворяет предельным случаям, вытекающим из анализа кинетики процесса при наличии эффекта амальгамы аммония. Действительно, при $t \rightarrow 0$ и $S \rightarrow S_0$ из формулы (14) следует, что $\Theta \rightarrow 0$. И наоборот. При $t \rightarrow \infty$ и $S \rightarrow S_{\infty}$ согласно (14) $\Theta \rightarrow \Theta_{\infty}$.

Учитывая (14), выражение (12) после соответствующих преобразований можно привести к виду

$$\frac{r^2 dr}{r_{\infty}^2 - r^2} = K^* dt, \quad (15)$$

$$\text{где } K^* = \frac{r_0^2}{r_{\infty}^2 - r_0^2} \cdot K, \quad (16)$$

Или после интегрирования имеем

$$z = z_{\infty} \frac{e^{\frac{2}{z_{\infty}}(K^*t - z_0)} - \xi e^{-\frac{2}{z_{\infty}}z}}{e^{\frac{2}{z_{\infty}}(K^*t - z_0)} + \xi e^{-\frac{2}{z_{\infty}}z}}$$

$$\text{где } \xi = \frac{r_{\infty} - r_0}{r_{\infty} + r_0}. \quad (18)$$

Вводя безразмерный радиус $\rho = \frac{r}{r_{\infty}}$ и $\rho_0 = \frac{r_0}{r_{\infty}}$, выражение (17) можно записать иначе:

$$\frac{\xi}{e^{-2\rho_0}} \cdot \frac{1 + \rho^{-2}}{1 - \rho^2} = e^{\tau} \quad (19)$$

$$\text{где } \tau = \frac{r}{r_{\infty}} \cdot K^* \cdot t. \quad (20)$$

Выражения (17) и (19) удовлетворяют предельным случаям, вытекающим из анализа кинетики процесса в условиях ЭАА.

Теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (19), представлена на рис 1. Для сравнения теории с опытом по аналогии с [1] мож-

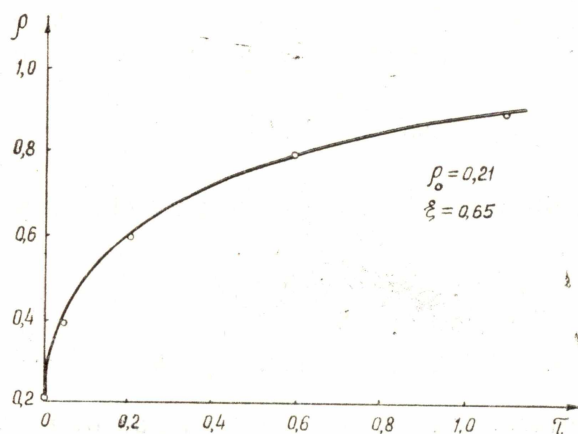


Рис. 1. Зависимость радиуса капли амальгамы аммония от времени электролиза.

но поступить следующим образом. Оценим угловой коэффициент $\frac{dr}{dt}$, используя выражение (15), при $t = \Theta$ и любом другом значении времени электролиза:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} = K^* (r_{\infty}^2 \cdot r_0^{-2} - 1), \quad (21)$$

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_t = K^* (r_{\infty}^2 \cdot r_0^2 - 1). \quad (22)$$

Отношение угловых коэффициентов будет равно

$$A = \frac{r_{\infty}^2 \cdot r_0^{-2} - 1}{r_{\infty}^2 \cdot r_0^2 - 1} = \frac{\rho_0^{-2} - 1}{\rho^2 - 1}. \quad (23)$$

Из (26) после небольших преобразований можно получить

$$\lg r = \lg r_{\infty} + \frac{1}{2} \lg y, \quad (24)$$

$$\text{где } y = \frac{A}{A + \rho_0^{-2} - 1} \quad (25)$$

Согласно (24) график в координатах $\lg r$, $\lg y$ должен дать прямую линию с угловым коэффициентом, равным $1/2$, и отрезком, отсекающим на оси ординат, равным $\lg r_\infty$.

Используя опытные данные по зависимости радиуса капли а.а. от времени электролиза, полученные в работе [1], мы построили график в координатах $\lg r$, $\lg y$. Этот график представлен на рис. 2. Данные

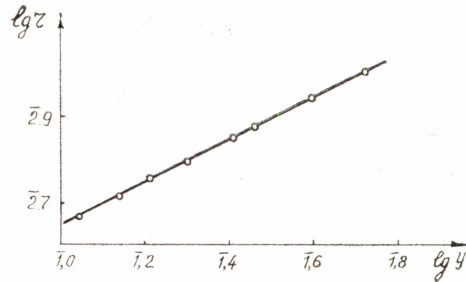


Рис. 2. Зависимость $\lg r$ от $\lg y$.

рис. 2 находятся в полном согласии с выводами, вытекающими из анализа выражения (24).

Получим выражение для уменьшения радиуса капли а.а. после выключения тока электролиза. В этом случае, поскольку $i_3 = 0$, из (11) имеем

$$-\frac{dm}{dt} = K_1 \frac{1 - \Theta_\infty}{\Theta_\infty} \cdot S \cdot \Theta. \quad (26)$$

Подставляя в (26) вместо Θ ее значение из (14) и учитывая (9), можно получить

$$\frac{r_2 dr}{r_0^2 - r^2} = \alpha \cdot dt, \quad (27)$$

$$\text{где } \alpha = K^0 \cdot r_\infty^2, \quad (28) \quad K^0 = K \frac{1 - \Theta_\infty}{r_\infty^2 - r_0^2} \quad (29)$$

После интегрирования (27) в пределах от r_∞ до r имеем

$$-r + \frac{r_0}{2} \ln \xi \frac{r + r_0}{r - r_0} = \alpha t_* - r_\infty, \quad (30)$$

где

$t_* = t - t_n$ (31) — время, прошедшее с момента выключения тока электролиза. В экспоненциальной форме выражение (30) имеет вид:

$$\tau = \tau_0 \frac{e^{\frac{2}{\tau_0}(t_* - \tau_\infty)} + \xi e^{-\frac{2}{\tau_0}\tau}}{e^{\frac{2}{\tau_0}(\alpha t_* - \tau_\infty)} - \xi e^{-\frac{2}{\tau_0}\tau}}. \quad (32)$$

Вводя безмерный радиус $\rho^* = \frac{r}{r_0}$, из (32) окончательно получим

$$\frac{\xi}{e^{\frac{2}{\tau_0}} \cdot \frac{1 + \rho^*}{1 - \rho^*}} \cdot e^{-2\rho^*} = e^{\tau^0} \quad (33)$$

$$\text{где } \tau^0 = \frac{2}{r_0} \alpha \cdot t_n. \quad (34)$$

Уравнение (33) также удовлетворяет предельным случаям, вытекающим из анализа кинетики процесса при наличии эффекта амальгамы аммония.

При $t=0$ или $t=t_n$ из (33) следует, что $r=r_\infty$. При $t \rightarrow \infty$ или $t \gg t_n$, $r \rightarrow r_0$.

На рис. 3 представлена теоретическая кривая зависимости ρ^* от τ ,

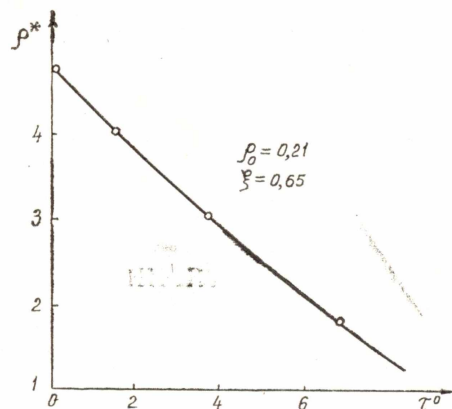


Рис. 3. Зависимость радиуса капли амальгамы аммония от времени после выключения тока электролиза.

рассчитанная по уравнению (33). Согласно этим данным после выключения тока электролиза радиус капли а.а. будет превышать r_0 , например, в 2 раза при значении $\tau^0=6,18$ и в 3 раза при $\tau^0=3,76$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Конькова. Диссертация. Томск, 1969.