К ВОПРОСУ УЧЕТА АСИММЕТРИИ СТАЦИОНАРНОГО РТУТНОГО КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА В ТЕОРИИ МЕТОДА АПН

В.Е.Катюхин, А.Г.Стромберг, А.А.Каплин.

Известные уравнения анодного тока для стационарного ртутного капельного электрода (ст.рт.к.э.) выведены на основе представлений об идеальной сфере. Однако можно предположить, что в реальных электродах характер диффузии существенно отличается от идеального из-за наличия подложки (контакта), искажающей форму ртутного электрода.

Решение задачи нестационарной диффузии в строгой постановке непосредственно для электродов в форме усеченной сферы встречается с большими математическими затруднениями. Поэтому нами предлагается косвенный подход. Решается задача для модельного электрода в форме параллелепипеда с размерами 2а х 2в х h (h-толщина ртутной пленки, 2ах2в- размеры подложки), после чего рассматриваются условия перехода от электрода в форме усеченного шарового сегмента (с размерами r и H) к модельному электроду.

Для модельного электрода ранее [I] выведено уравнение анодного тока при постоянном потенциале:

$$i = \frac{512}{\pi^4} ZFDC_R^0 \left(\frac{bh}{a} + \frac{ah}{b} + \frac{ab}{h}\right) exp\left[-\frac{\pi^2 D\tau}{4R^2}\right] \quad (I)$$

Рассмотрим связь между модельным электродом и электродом в форме усеченного шара для выявления условий, при которых с минимальной ошибкой в теоретических уравнениях возможна замена одного электрода другим.

Оценим поверхность модельного электрода (S_M), минимально отличающуюся от поверхности равновеликого шарового сегмента ($S_{ш.с.}$). Объемы и поверхности каждой из фигур вычисляются по формулам:

$$V_{ш.с} = \frac{\pi}{6H(H^2+3r^2)} \quad (2)$$

$$S_{ш.с.} = 2\pi RH = \pi(H^2 + r^2) \qquad (3)$$

$$V_n = 4a^2h \qquad \text{подложка квадратная} \quad (4)$$

$$S_n = 4a^2 + 8ah \qquad (5)$$

По условию $V_{ш.с.} = V_n$. Оценим, при каких соотношениях а и h параллелепипед обладает минимальной поверхностью.

$$\left(\frac{dS_n}{da}\right)_{V=const} = 0\ ; \quad a_m = \sqrt[3]{V/4} \qquad (6)$$

Подставив (4) в (6) получим $a_m = h_m$. Таким образом, при заданном объеме минимальной поверхностью обладает параллелепипед, у которого высота (h) в 2 раза больше основания (2а). После подстановки (2) в (6) и (6) в (5) при условии $a_m = h_m$ поверхность

$$S_n = 3\pi^2(H^2 + 3r^2) \qquad (7)$$

В безразмерных величинах

$$\rho = r/H\ ; \quad \alpha = a/r\ ; \quad \beta = h/H$$

откуда

$$\alpha\rho = ah \ (8); \quad \beta/\rho = h/r \ (9); \quad \beta/\alpha\rho = h/a \ (I0)$$

Определим относительную ошибку $\sigma_m = S/S_{ш.с.}$ как функцию безразмерных параметров, используя соотношения (3), (7), (I0); после несложных преобразований получим

$$\sigma_m = \frac{1}{1+\rho^2}\sqrt{\frac{3}{\pi}(1+3\rho^2)^2} \qquad (II)$$

Графический анализ полученной зависимости показывает, что при двух соотношениях размеров шарового сегмента ($r_1 = 2{,}5\ H_I$ и $r_2 = 0{,}I4\ H_2$) замена его равновеликим параллелепипедом с поверхностью S_n, вычисленной по уравнению (7), не приводит к изменению поверхности. При всех остальных значениях ρ между $S_{ш.с}$ и S_n имеется разница, которая в интервале $0{,}I4 < \rho < 2{,}5$ достигает максимума при $\rho = I$ (полусфера).

Выясним общий характер зависимости соотношения $\sigma = \frac{S_n}{S_{ш.с}}$ от ρ для равновеликих параллелепипедов любой формы. Подставив (3) в (5), с учетом равенства $2ah = V/2a$, получим

$$\sigma = \Delta\alpha^2 + \frac{\Delta B}{\alpha}, \qquad (I2)$$

где

$$\alpha = \frac{4}{\pi}\cdot\frac{\rho}{1+\rho^2}\ ; \qquad B = \frac{\pi}{12}(1+3\rho^2)/\rho^2$$

Анализ зависимости σ от α по уравнению (I2) при различных ρ дает возможность в дополнение к известным выводам сделать следующие:

I. В интервале величин 0,II $> \rho >$ 2,5 возможны два параллелепипеда, равновеликих шаровому сегменту, у которых $S_{ш.с.} = S_п$.

2. В интервале величин 0,I4 $< \rho <$ 2,5 поверхность равновеликого параллелепипеда всегда больше поверхности шарового сегмента. Максимальное отношение поверхностей составляет I,2.

Следовательно, для шарового сегмента любой формы можно подобрать такой равновеликий параллелепипед, поверхность которого или не отличается от поверхности сегмента, или отличается на определенную величину. В первом случае (0,I4 $> \rho >$ 0,25) подбираются параллелепипеды, для которых параметр α соответствует значению σ = I, во втором – α выбирается равным α_m. Этот выбор значительно облегчается с помощью графика $\alpha = f(\rho)$.

Проверить применимость уравнения, описывающего анодный ток на модельном электроде, к расчету тока на электроде в форме шарового сегмента можно, например сравнением с уравнением, предложенным в работе Човныка и Ващенко / 2 / для случая полусферы; симметричность диффузии при этом не нарушается.

Анализ показывает, что при $F_o = D\tau/r^2 >$ 0,2 уравнение Човныка и Ващенко и уравнение (I) с незначительной ошибкой могут быть упрощены. После этого сравниваются следующие уравнения:

$$i_п = \frac{512}{\pi^4} \cdot 3a\, zFDC_R^o \exp\left[-\frac{\pi^2 D\tau}{a^2}\right] \qquad (I3)$$

$$i_{ш.с} = 4r C_R^o zFD\pi \exp\left[-\frac{\pi^2 D\tau}{r^2}\right]. \qquad (I4)$$

Для ρ = I определяем α = 0,8I и A = 0,8Ir .
Разделив (I4) на (I3), получим

$$\frac{i_{ш.с.}}{i_п} = 0{,}8\alpha^{-1} \exp\left[7{,}4\frac{D\tau}{r^2}(\alpha^{-2}-1)\right] \qquad (I5).$$

Из расчетов уравнения (I5) (ЭВМ "Проминь") следует, что значения токов, рассчитанных по уравнениям (I4) и (I3), практически совпадает в области, где выполняется неравенство $F_o <$ (0,I÷0,2). Разница значений между токами при других значениях этого параметра обусловлена, главным образом, различием характера диффузии атомов металла внутри сферы и модельного электрода. Влияние сферичности электрода тем заметно возрастает при увеличении параметра $F_o = D\tau/r^2$. Таким образом, проведенное сравнение показывает, что предложенным способом можно рассчитать ток на электроде в форме полусферы, если значение $F_o <$ (0,I÷0,2). Вероятно, этот вывод можно распространить на шаровые сегменты любых сечений, так как полусфера является самым неблагоприятным вариантом для сравнения.

Следовательно, общую схему использования параллелепипеда как модели для расчета тока на реальном ртутном сферическом электроде можно представить следующим образом.

I. Оценивается форма шарового сегмента, т.е. находится величина параметра ρ.

2. С использованием значения ρ выбирается параметр α, т.е. подбирается параллелепипед, поверхность которого или равна поверхности исследуемого шарового сегмента, или минимально отличается от нее.

3. Для выбранного параллелепипеда по формуле (I) рассчитывается величина тока при условии $F_0 < (0,I \div 0,2)$. Анодный ток на электроде в форме усеченного шара принимается равным этой величине.

Литература

I. В.Е.Катюхин, А.А.Каплин. Сб. „Химия и химическая технология", Томск, изд. ТГУ, I973. стр. 57
2. Н.В.Човнык, В.В.Ващенко. ЖФХ, 37, 538, I963.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОТЕНЦИАЛ ОБРАТИМОГО АНОДНОГО ПИКА В МЕТОДЕ АПН НА СТАЦ.Р.К.Э.

С.С.Резникова, Ю.А.Карбаинов

В работе / I / были представлены результаты численной оценки уравнения обратимого анодного пика в методе АПН на стационарном ртутном капельном электроде для электродного процесса, осложненного последующей химической реакцией комплексообразования.

Путем интерполяции этих данных получены выражения, связывающие потенциал обратимого анодного пика с параметрами последующей химической реакции. Результаты этих исследований обсуждаются ниже.

Как и следовало ожидать, протекающая в растворе последующая химическая реакция комплексообразования вызывает смещение потенциала обратимого анодного пика в сторону более отрицатель-