

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПАРАМЕТРЫ АНОДНОГО ПИКА ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ АМАЛЬГАМЫ ПРИ ЛИНЕЙНО-МЕНЯЮЩЕМСЯ ПОТЕНЦИАЛЕ

Б. Ф. НАЗАРОВ, Л. Д. ВИШТАКАЛЮК

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Одним из способов повышения чувствительности и разрешающей способности метода АПН может явиться интенсификация отвода продуктов электродной реакции от поверхности раздела электрод — раствор. В перемешиваемом растворе при определенных условиях можно считать, что концентрация окисленной формы будет оставаться постоянной на любых расстояниях от поверхности электрода. Следовательно, для нахождения уравнения вольтамперных кривых электро растворения металла из амальгамы при линейно-меняющемся потенциале необходимо решить уравнение

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2}$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$t = 0; C_R(x, 0) = C_R^0; 0 \leq x \leq \varepsilon;$$

$$t > 0; \left. \frac{\partial C_R}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_0^S}{C_R^S}, \text{ где } C_0^S = C_0^0 = \text{const.}$$

Поставленная задача решается операционным методом, используя теорему Дюамеля.

Рассмотрим общее выражение для тока при линейно-меняющемся потенциале:

$$i = \int_0^t i_{np}(t - \tau) \frac{dC(\tau, l) d\tau}{dt}.$$

Предельный ток на пленочном электроде

$$i_{np} = z F S D \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\mu_n^2 D t}{l^2}}, \text{ где } \mu_n = (2n - 1) \frac{\pi}{2},$$

D — коэффициент диффузии,

$C(t, 0)$ — концентрация на поверхности электрода, неизвестна. Ее находим из уравнения Нернста, поэтому

$$\frac{dC_0^S}{dt} = C_0^S \frac{d}{dt} e^{-(\varphi_t - \varphi_0) \frac{zF}{RT}},$$

учитывая, что

$$\varphi_t - \varphi_0 = Wt,$$

$$\frac{dC_R^S}{dt} = -C_0^S \frac{zFW}{RT} e^{(\varphi_t - \varphi_0) \frac{zF}{RT}}.$$

Окончательное выражение для тока имеет вид

$$i = \frac{z^2 F^2 W S D_R 2 C_R^0}{RT l} \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-A(t-\tau)}}{e^{(\varphi_t - \varphi_0)}} d\tau, \quad \text{где } A = \frac{\pi^2 D}{4l^2}.$$

Решив это уравнение, получаем

$$i = \frac{z^2 F^2}{RT} W Q 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma}{\gamma_n^2 \gamma - 1} [1 - e^{-(\gamma_n^2 \gamma - 1) \Phi t}] e^{-\Phi t},$$

где

$$\gamma = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{C^2} \cdot \frac{D}{ZW}, \quad \Phi t = \frac{ZF}{RT} Wt.$$

Уравнение было рассчитано на ЭВМ «Проминь» для различных значений γ (рис. 1). Из полученных данных мы рассчитали, что, ис-

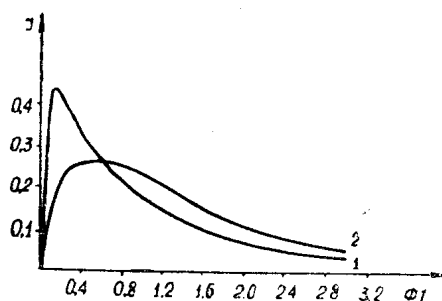


Рис. 1. Зависимость тока пика от потенциала в безразмерных координатах: кривая 1 — $\gamma = 100$, кривая 2 — $\gamma = 1$

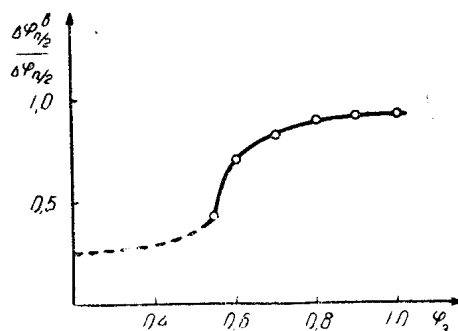


Рис. 2. Зависимость $\frac{\Delta\varphi_{n/2}^b}{\Delta\varphi_{n/2}} - \varphi_{\text{э}}$ для пленочного электрода

пользуя указанные выше условия, можно получить пики, у которых $\Delta\varphi_{n/2} = \frac{20}{Z} M\text{в.}$

Наши результаты сравнивались с данными, полученными Иголинским и де Вризом [4, 5]. Сравнение показало, что значения $\Delta\varphi_{n/2}$, полученные нами и Иголинским для больших γ , совпадают, $\frac{\Delta\varphi_{n/2}'}{\Delta\varphi_{n/2}''} = 3$,

где $\Delta\varphi_{n/2}''$ — ширина полупика, рассчитанная по нашим данным, а $\Delta\varphi_{n/2}'$ — ширина полупика, рассчитанная по данным де Вриза.

Для решения нашего уравнения одним из граничных условий мы взяли уравнение Нернста, где неизвестная величина C_R^S . Поэтому при постановке эксперимента перед нами стояла задача сделать величину C_R^S постоянной и равной C_0^S . Этого можно добиться с помощью отвода продуктов электродной реакции от поверхности электрода перемешиванием или при условии, когда $C_0^S \gg \Delta C_R^S$, где ΔC_R^S — прибыль окисленной формы вещества во время электрорастворения.

Использование электромагнитной мешалки не дало желаемых результатов. Причина в том, что для устранения диффузионного слоя (δ_d) нужно, чтобы его толщина была больше толщины пограничного слоя ($\delta_{\text{погр}}$) примерно в 10 раз. А как известно из законов гидродинамики [1—3], толщина пограничного слоя зависит от скорости потока. Из этого следует, что нужно интенсифицировать процесс перемешивания. Для этого был использован вибрирующий электрод. На рис. 2 представлена зависимость $\left(\frac{\Delta\varphi_{n/2}^b}{\Delta\varphi_{n/2}} - \varphi_3\right)$, где $\Delta\varphi_{n/2}^b$ — ширина полупика, полученная с вибрирующим электродом.

Отсюда видно, что вибрация влияет на ширину полупика. Особенно заметно это сказывается на потенциалах электролиза, близких к равновесному. Максимальная скорость потока, которую нам удалось получить, 4 м/сек, а для того, чтобы $\delta_d \gg \delta_{\text{погр}}$, нужно увеличить скорость потока до 10 м/сек.

Выводы

1. Выведено и теоретически рассчитано уравнение для тока электро-растворения металла из амальгамы пленочного электрода при линейно-меняющемся потенциале.

2. Исследовано влияние вибрации на ширину полупика, показано, что с увеличением интенсивности перемешивания ширина полупика уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Дейли, Д. Харлеман. Механика жидкости. М., «Энергия», 1971.
2. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
3. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. М., изд-во «Мир», 1965.
4. В. А. Иголинский. Канд. дисс. Томск, 1963.
5. W. T. de Wries, J. Electroanal. Chem., 9, 5—6, 448, 1965.