

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАТИМОСТЬ АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ ПИКОВ В МЕТОДЕ АПН

Ю. А. КАРБАИНОВ, Л. А. ЧЕРНОВА, С. Н. КАРБАИНОВА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Влияние температуры на характеристики анодных пиков в методе амальгамной полярографии с накоплением (методе АПН) подробно изучено в работе [1]. Однако по-прежнему слабоизученными остаются вопросы, связанные с влиянием температуры на обратимость анодных и катодных пиков. Исследованиям в этой области и посвящена данная работа.

Согласно [2], зависимость коэффициента необратимого анодного пика от температуры может быть описана уравнением вида

$$K_a^* = K_{aT}^* \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации электродного процесса при потенциале анодного пика¹.

Если стадию предэлектролиза в методе АПН проводить в одинаковых условиях, тем самым обеспечить постоянство концентрации атомов металла в амальгаме, а анодное растворение проводить при различных температурах анализируемого раствора, то все изменения в высоте и форме полученных таким образом анодных пиков будут связаны с влиянием температуры на лимитирующую стадию в анодном цикле через величину K_a^* . При этом, если связать изменение K_a^* с температурой с соответствующим изменением теоретического значения коэффициента обратимого анодного пика, можно оценить степень обратимости анодных пиков при разных температурах.

В рабочих условиях метода АПН зависимость коэффициента обратимого анодного пика от температуры дается соотношениями [3]:

$$K_a = K_0^* \frac{T^{-1/2}}{A + l - \frac{E_{DR}}{2RT}} \quad (\text{стационарный рт. капельный электрод}); \quad (2)$$

где

$$K_0^* = 0,446 \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2}} \cdot \omega^{1/2} \cdot D_{RT}^{1/2}, \quad (3)$$

$$A = 66,9 \frac{R^{1/2}}{z^{1/2} F^{1/2}} \cdot \frac{1}{r\omega^{1/2}} \cdot D_{RT}^{1/2} \quad (4)$$

¹ Здесь и в дальнейшем изменением величины E_a , вызванном изменением значения потенциала пика с температурой, будем пренебрегать.

постоянные, не зависящие от изменения температуры.

$$K_a = H_T \cdot \frac{1}{T} \text{ (рт. пленочный электрод),} \quad (5)$$

где

$$H_T = 0,333 \frac{z^2 F^2}{R} \cdot l \cdot \omega. \quad (6)$$

В (3)—(6) r — радиус стационарного капельного электрода, см; l — толщина рт. пленочного электрода, мк; ω — скорость изменения потенциала, в/сек.; остальные обозначения являются общепринятыми.

Используя (1), (2) и (5), можно получить

$$\frac{K_a - K_a^*}{K_2} = \Theta \frac{\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)}{A + \exp\left(-\frac{E_{DR}}{2RT}\right)} \cdot T^{-1/2} - 1 \text{ (стационарный рт. капель-} \\ \text{ный электрод),} \quad (7)$$

где

$$\Theta = \frac{K_0^*}{K_a^* \cdot T}, \quad (8)$$

$$\frac{K_a - K_a^*}{K_a^*} = \frac{B \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)}{T} - 1 \text{ (рт. пленочный электрод),} \quad (9)$$

где

$$B = \frac{H_T}{K_a^* \cdot T}. \quad (10)$$

В логарифмической форме выражения (7) и (9) соответственно имеют вид:

$$\lg \Phi = \lg \Phi_{1/2} + \lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*}, \quad (11)$$

$$\lg P = \lg P_{1/2} + \lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*}, \quad (12)$$

где

$$\Phi = \Theta \frac{\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)}{A + \exp\left(-\frac{E_{DR}}{2RT}\right)}, \quad (13)$$

$$\lg \Phi_{1/2} = \frac{1}{2} \lg T_{1/2}, \quad (14)$$

$$P = B \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) - T, \quad (15)$$

$$\lg P_{1/2} = \lg T_{1/2}. \quad (16)$$

В выражениях (14) и (16) $T_{1/2}$ означает температуру, при которой величина K_a достигает значения, равного половине коэффициента обратимого анодного пика, то есть

$$K_a^* = \frac{1}{2} K_a.$$

Проанализируем предельные случаи (11) и (12). Когда $\frac{K_a^*}{K_a} \leq 0,05$, то с ошибкой, не превышающей 5%, можно полагать, что анодный пик является практически необратимым. В этом случае

$$\lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*} = 1,28.$$

И наоборот, когда с изменением температуры отношение достигает значения, равного $\frac{K_a^*}{K_a} \leq 0,95$, анодный пик становится практически обратимым. В этом случае $\lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*} = -1,28$.

Таким образом, на основе температурной зависимости коэффициента анодного пика можно предложить следующий метод исследования обратимости анодных пиков в АПН. По анодному пику, снятому при определенных условиях (размеры электрода, скорость изменения потенциала, температура), оценивается значение коэффициента анодного пика. В этих же условиях, используя (2) и (5), оценивается теоретическое значение коэффициента анодного пика. Оценивается величина $\lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*}$. Если $\lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*} \geq 1,28$, анодный пик является практически необратимым; если $-1,28 \leq \lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*} \leq 1,28$ — квазиобратимым; если

$$\lg \frac{K_a - K_a^*}{K_a^*} \leq -1,28$$

практически обратимым (с ошибкой, не превышающей 5%).

Используя (7) и (9), сделаем некоторые численные оценки. Оценим, при каком значении величины E_a можно только за счет изменения температуры от 20 до 80°С перейти от необратимого к практически обратимому анодному пику.

Согласно условию при 20°С анодный пик является практически необратимым, то есть $\frac{K_a - K_a^*}{K_a^*} = 19$. В этом случае при $E_{DR} = 10^3 \text{ кал/моль}$ для стационарного рт. капельного электрода имеем $\frac{\exp\left(\frac{E_a}{586}\right)}{A + 0,43} \cdot \theta = 342$, для рт. пленочного электрода $B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{586}\right) = 5863$.

При 80°С анодный пик согласно условию является практически обратимым. При этом для стационарного рт. капельного электрода по-

лучаем $\frac{\exp\left(\frac{E_a}{706}\right)}{A + 0,49} = 19,73$, для рт. пленочного электрода

$$B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{706}\right) = 370,7.$$

Решая полученные соотношения относительно E_a , окончательно получаем для стационарного рт. капельного электрода $E_a = 9800 \text{ кал/моль}$; для рт. пленочного электрода — $E_a = 9500 \text{ кал/моль}$.

Нами рассчитана зависимость $\frac{K_a^*}{K_a}$ при 80°C от величины E_a , найденная из выражений (7) и (9). При этом при 20°C отношение $\frac{K_a^*}{K_a}$ принималось равным $\frac{K_a^*}{K_a} = 0,05$. Из анализа полученных данных следует:

1. Изменение отношения $\frac{K_a^*}{K_a}$ с температурой зависит главным образом от величины E_a и практически не зависит от условий проведения эксперимента. Это подтверждают также данные по зависимости $\frac{K_a^*}{K_a}$ при 80°C от величины E_a в условиях линейной полубесконечной диффузии.

2. При величине $E_a = 10 \cdot 10^3$ кал/моль практически необратимые анодные пики при 20°C становятся практически обратимыми при 80°C. При этом высота анодного пика, а следовательно, и чувствительность метода АПН увеличивается в 19 раз.

Влияние температуры на обратимость анодных пиков можно рассматривать и через изменение эффективной ширины полупиков с температурой. По данным работы [2] зависимость эффективной ширины обратимости анодных пиков от температуры в рабочих условиях АПН имеет вид

$$b_{1/2}^* = 3 \frac{R}{zF} T \text{ (для рт. пленочного электрода);} \quad (17)$$

$$b_{1/2}^* = \alpha \frac{T^{1/2}}{\exp\left(\frac{E_{DR}}{2RT}\right)} + \rho T^{1/2} \text{ (для стационарного рт. капельного электрода).} \quad (18)$$

Здесь

$$\alpha = 0,747 \frac{R^{1/2}}{z^{1/2} F^{1/2}} r \cdot \omega^{1/2} \cdot \frac{1}{D_{R,T}^{1/2}} \quad (19)$$

и

$$\rho = 50 \frac{R}{zF}. \quad (20)$$

Зависимость эффективной ширины необратимых анодных полупиков от температуры можно получить, используя выражение (1). Для рт. пленочного электрода

$$b_{1/2}^{(*)} = z F l \omega \frac{1}{K_a^*} = m \cdot \exp \frac{E_a}{RT}, \quad (21)$$

где

$$m = \frac{z F l \cdot \omega}{K_{a,T}^*}. \quad (22)$$

Для стационарного рт. капельного электрода

$$b_{1/2}^{(*)} = z F \omega \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{K_a^*} = n \cdot \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right), \quad (23)$$

где

$$n = \frac{z F}{3 K_{a,T}^*} r \cdot \omega. \quad (24)$$

Из (17), (18), (21) и (23) следует, что

$$\frac{b_{1/2}^{(*)} - b_{1/2}^*}{b_{1/2}^*} = NT^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) - 1 \quad (\text{для рт. пленочного электрода}) \quad (25)$$

и

$$\frac{b_{1/2}^{(*)} - b_{1/2}^*}{b_{1/2}^*} = \frac{n \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)}{\alpha \cdot \frac{T^{1/2}}{\exp\left(\frac{E_{DR}}{2RT}\right) + \rho T^{1/2}}} - 1 \quad (\text{для стационарного рт. капельно-го электрода}). \quad (26)$$

$$\text{В (25) } N = \frac{z^2 F^2}{3R} \cdot l \cdot \omega^2 \cdot \frac{1}{K_{a,T}^*}. \quad (27)$$

Выводы, вытекающие из анализа выражений (25) и (26), аналогичны вышеприведенным из (11) и (12).

Рассмотрим влияние температуры на обратимость катодных пиков в методе АПН. Для коэффициента обратимых катодных пиков можно записать:

$$K_3 = K_3^0 \cdot D_0^{1/2}. \quad (28)$$

Или в зависимости от температуры

$$K_3 = K_{3,T} \cdot \exp\left(-\frac{ED_0}{2RT}\right). \quad (29)$$

Считаем, что зависимость коэффициента необратимых катодных пиков от температуры описывается уравнением:

$$K_3^* = K_{3,T}^* \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right), \quad (30)$$

E_3 — энергия активации электродного процесса при потенциале катодного пика, кал/моль. Решая совместно (29) и (30), получаем

$$\frac{K_3 - K_3^*}{K_3^*} = \sigma \cdot \exp\left(\frac{2E_3 - E_{D_0}}{2RT}\right) - 1, \quad (31)$$

где

$$\sigma = \frac{K_{3,T}}{K_{3,T}^*}, \quad (32)$$

$$\lg \frac{K_3}{K_3^*} = \lg \sigma + \frac{2E_3 - E_{D_0}}{4,6 R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (33)$$

Сделаем оценку величины E_3 , которую нужно иметь, чтобы от необратимых катодных пиков при 20°С перейти к практически обратимым катодным пикам при $t = 80^\circ \text{C}$. Из (31) следует, что

$$\frac{K_3}{K_3^*} = \sigma \exp\left(\frac{2E_3 - E_{D_0}}{2RT}\right). \quad (34)$$

Будем считать катодный пик практически необратимым, если $K_3^*/K_3 \leq 0,05$. И наоборот, практически обратимым, если $K_3^*/K_3 \leq 0,95$. Исходя из этих рассуждений и пользуясь соотношением (34), находим, что величина E_3 в этом случае должна быть равной $E_3 = 3,5 \cdot 10^3$ кал/моль (если $E_{D_0} = 5 \cdot 10^3$ кал/моль) и $E_3 = 6 \cdot 10^3$ кал/моль (если $E_{D_0} = 10 \cdot 10^3$ кал/моль).

Мы рассчитали зависимость K_s^*/K_s при 80°C от величины энергии активации E_s , найденную из (34). При этом, как и ранее, при 20°C $K_s^*/K_s = 0,05$.

Из анализа этих данных, в частности, следует, что чем выше значение E_{D_0} , тем слабее сказывается влияние температуры на изменение обратимости катодных пиков (при данном значении E_s).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Карбаинова. Автореферат кандидатской диссертации, Томск, 1971.
 2. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. М., «Мир», 1965, стр. 203.
 3. Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова, А. Г. Стромберг. «Электрохимия», 10, 1409 (1971).
-