

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ АНОДНОГО ПИКА ОТ РАДИУСА РТУТНОЙ КАПЛИ И СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА. I. ТЕОРИЯ

В. Е. ГОРДОВЫХ, А. Г. СТРОМБЕРГ, Б. Ф. НАЗАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В работе [1] развита феноменологическая теория метода АПН, согласно которой выражение для глубины анодного пика может быть записано следующим образом:

$$I = K \xi S, \quad (1)$$

где I — глубина пика; S — поверхность электрода; C — начальная концентрация металла в ртути; K — константа анодного пика.

Предполагалось, что константа анодного пика является некоторой функцией от скорости изменения потенциала и не зависит от радиуса стац. р. к. э. Такое допущение приближенно оправдывается при работе с электродами большого радиуса и при достаточно больших скоростях изменения потенциала [2]. В этих условиях за время съёмки анодного пика фронт диффузии отходит от поверхности электрода на расстояние, малое по сравнению с радиусом стац. р. к. э., и, таким образом, кривизна и ограниченность объема электрода практически не сказываются на характере диффузионного процесса. Иными словами, использование электродов большого радиуса и высоких скоростей изменения потенциала приводит к тому, что диффузионный процесс внутри стац. р. к. э. по своему характеру приближается к линейной полубесконечной диффузии, а глубина анодного пика может быть приближенно вычислена по уравнению Шевчика-Рендлса:

$$I = K_0 S C, \quad (2)$$

где

$$K_0 = \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \omega^{1/2} D^{1/2} P, \quad (3)$$

z — число электронов, участвующих в электродном процессе;

$P = 0,446$ — максимальное значение функции Шевчика [3,4.]

При 25°C уравнение Шевчика-Рендлса принимает вид

$$I = 2,68 \cdot 10^{-5} z^{3/2} \omega^{1/2} D^{1/2} S C. \quad (4)$$

Из уравнений (2) — (4) следует, что при вышеуказанных условиях (большой радиус, большая скорость изменения потенциала) константа анодного пика не зависит от радиуса электрода и прямо пропорциональна корню квадратному из скорости изменения потенциала¹⁾.

При переходе к малым радиусам и малым скоростям изменения потенциала условия диффузии внутри стац. р. к. э. будут значительно отличаться от условий линейной полубесконечной диффузии, что приводит

¹⁾ Следует заметить, что даже при больших r и ω глубина пика на стац. р. к. э. только приближенно описывается уравнением Шевчика-Рендлса. Подробнее об этом сказано ниже.

к необходимости принять во внимание кривизну и конечность объема ртутного капельного электрода (5, 6). Для этих условий уравнение обратимого анодного пика, полученное в работе [6], может быть записано следующим образом:

$$I = K_0 SC \psi(\epsilon) \quad (5)$$

или

$$I = KSC,$$

где $K = K_0 \cdot \psi(\epsilon)$; $\psi(\epsilon)$ — некоторая функция от параметра $\epsilon = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{D}{2\omega}}$ (r — радиус стац. р. к. э.).

Функция $\psi(\epsilon)$ имеет довольно сложный вид и не может быть выражена через элементарные функции. Результаты численного расчета функции $\psi(\epsilon)$ приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, при уменьшении параметра ϵ , что соответствует увеличению радиуса стац. р. к. э. и скорости изменения потенциала, величина функции $\psi(\epsilon)$ приближается к величине функции Шевчика-Рэндлса (0,446). Наоборот, при увеличении параметра ϵ , т. е. при уменьшении радиуса стац. р. к. э. и скорости изменения потенциала, функция $\psi(\epsilon)$ стремится к нулю.

Обозначим

$$\xi(\epsilon) = \frac{K_0}{K} = \frac{P}{\psi(\epsilon)}. \quad (7)$$

Из вышесказанного следует, что величина $\xi(\epsilon)$ должна удовлетворять соотношениям

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \xi \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \xi \rightarrow \infty. \quad (8)$$

Из этих соотношений видно, что величина константы анодного пика на стац. р. к. э. зависит от соотношения между радиусом электрода и скоростью изменения потенциала: при малых значениях параметра ϵ константа анодного пика по своей величине приближается к константе уравнения Шевчика-Рэндлса, а при

больших ϵ — стремится к нулю.

Результаты численного расчета функций $\psi(\epsilon)$ и $\xi(\epsilon)$ (табл. 1) удобно представить в виде следующих приближенных формул:

$$\lg \xi = A \epsilon^m, \quad (9)$$

$$\xi - 1 = B \epsilon^n, \quad (10)$$

где A, B, m, n — постоянные.

Легко видеть, что формулы (9) и (10) удовлетворяют соотношениям (8). Постоянные A, B, m, n целесообразно

находить графическим путем. Для этого запишем соотношения (9) и (10) следующим образом:

$$\lg \frac{1}{\lg \xi} = \lg \frac{1}{A} + m \lg \frac{1}{\epsilon}, \quad (11)$$

$$\lg \frac{1}{\xi - 1} = \lg \frac{1}{B} + n \lg \frac{1}{\epsilon}. \quad (12)$$

Таблица 1

Зависимость функции ψ и ξ от параметра ϵ

ϵ	ψ	ξ	$1/\xi$	$\frac{1}{\epsilon}$
0,00	0,443	1,00	1,000	∞
0,10	0,431	1,03	0,975	10,00
0,20	0,419	1,06	0,95	5,00
0,637	0,263	1,68	0,59	1,57
2,01	0,115	3,85	0,26	0,50
3,49	0,037	12,0	0,083	0,28
4,50	0,015	29,5	0,034	0,22
∞	0	∞	0	0

Если формулы (11) и (12) правильно описывают результаты расчетов функции $\xi(\epsilon)$, то кривые на графике в координатах $\lg \frac{1}{\lg \xi} - \lg \frac{1}{\epsilon}$ и $\lg \frac{1}{\xi - 1} - \lg \frac{1}{\epsilon}$ должны представлять собой прямые линии с угловыми коэффициентами, равными m и n . Результаты графического решения уравнений (11) и (12) приведены на рис. 1. Разброс точек на графиках связан, по-видимому, с неодинаковой степенью точности численных расчетов функции $\xi(\epsilon)$. На основании найденных из рис. 1 значений постоянных A , B , m , n уравнения (9) и (10) принимают вид

$$\lg \xi = 0,29 \epsilon, \quad (13)$$

$$\xi - 1 = 1,25 \epsilon^2, \quad (14)$$

Уравнения (13) — (14) могут быть использованы для приближенного вычисления функций ζ и ψ при заданном значении параметра.

Оценим по формулам (13) и (14) величины ζ и K в условиях практической работы по методу АПН со стац. р. к. э. Полагая $r = 0,04$ см, $w = 7 \cdot 10^{-3}$ в/сек, $D = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, $z = 2$, получим $\epsilon = 0,82$, $\zeta = 1,77$ и $K = 0,56 K_0$.

При изменении значения ϵ в 1,41 раза (что соответствует изменению w в два раза) получим $\epsilon_1 = 0,58$ и $\epsilon_2 = 1,16$ и соответственно $\zeta = 1,48$ и $\zeta_2 = 2,17$ или $K = 0,67 K_0$ и $K_2 = 0,46 K_0$.

Таким образом, при увеличении радиуса стац. р. к. э. в 2 раза (от 0,0283 до 0,0564 см) или при увеличении скорости изменения потенциала в два раза (от $3,5 \cdot 10^{-3}$ до $14 \cdot 10^{-3}$ в/сек) константа анодного пика также увеличивается от 0,46 K_0 до 0,67 K_0 , т. е. почти в полтора раза. Следовательно, предположение о том, что константа анодного пика в условиях метода АПН практически не зависит от радиуса ртутной капли, которое делалось в прежних работах [1,2], является приближенным. Из вышеприведенных численных оценок и табл. 1 следует также, что в условиях метода АПН константа анодного пика может значительно отличаться от значения константы

$$K = 2,68 \cdot 10^{+5} z^{3/2} w^{1/2} D^{1/2}, \quad (15)$$

входящей в уравнение Шевчика-Рэндлса для линейной полубесконечной диффузии. Поэтому нельзя считать правильными попытки некоторых авторов [7] использовать уравнение Шевчика-Рэндлса для вычисления коэффициентов диффузии металлов в ртути по глубине анодных пиков, полученных на стац. р. к. э. в обычных условиях метода АПН.

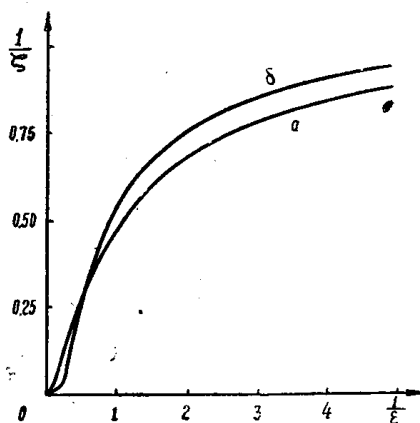
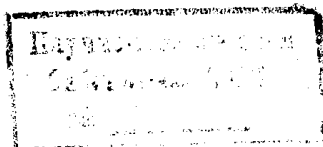


Рис. 1. Зависимость функции ζ от параметра ϵ : a — кривая, вычисленная по уравнению (11); b — кривая, вычисленная по уравнению (12).



Численный расчет функции

Уравнение обратимого анодного пика на стац. р. к. э. при линейно-но меняющемся потенциале имеет следующий вид (6, 8):

$$i = \frac{z^2 F^2}{2rRT} D \omega SC \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(n\pi)^2 D}{r^2} (t-\tau)}}{\operatorname{ch}^2 \frac{zF\omega}{2RT} (t_{1/2} - \tau)} d\tau, \quad (16)$$

где $t_{1/2}$ — время достижения потенциала полуволны обратимой электрохимической волны на р. к. э.

Преобразуем уравнение (16) к виду

$$i = \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} \omega^{1/2} SC \psi, \quad (17)$$

где

$$\psi = \frac{\gamma^{1/2}}{2\pi} \int_0^{\beta t} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-(n)^2 \gamma (\beta t - \beta \tau)}}{\operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} (\beta t_{1/2} - \beta \tau)} d(\beta \tau);$$

$$\gamma = \frac{\pi^2 R T D}{z F r^2 \omega} \text{ — параметр; } \beta = \frac{z F \omega}{R T}.$$

Параметр γ связан с параметром ε соотношением:

$$\gamma = \frac{\pi^2 R T}{F} \varepsilon^2. \quad (18)$$

Функция ψ , входящая в уравнение (17), приближенно может быть представлена в виде ряда

$$\psi = \frac{\gamma^{1/2}}{2\pi} \frac{\beta t}{m} \sum_{\kappa=0}^{m-1} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n)^2 \gamma \left(\beta t - \frac{\kappa}{m} \beta t \right)}}{\operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} \left(\beta t_{1/2} - \frac{\kappa}{m} \beta t \right)}, \quad (19)$$

где $0 \leq \kappa \leq m-1$ — целое число.

Выражение (19) получено путем замены интеграла суммой, причем промежуток интегрирования разделен на m участков шириной $\frac{\beta t}{m}$.

При расчете функции ψ по формуле (19) было принято $m = 20$, $\beta t_{1/2} = 10$. Параметр γ меняли в пределах от 0,1 до 5. При заданном значении параметра γ вычисляли сумму (19) при разных значениях βt и таким образом находили максимальное значение функции ψ . В области максимума функции ψ значения βt меняли через 0,1, что соответствует $\Delta \varphi = 2,5$ мВ. Все расчеты проведены с точностью до четвертого десятичного знака.

Выводы

1. Теоретически рассчитана функция ψ , т. е. величина, пропорциональная константе обратимого анодного пика, при разных значениях параметра ε .

2. Показано, что константа анодного пика зависит от радиуса стац.р.к.э. и скорости изменения потенциала. При увеличении радиуса электрода и скорости изменения потенциала константа анодного пика по своей величине приближается к константе Шевчика, а при уменьшении указанных параметров — к нулю.

3. Предложены простые приближенные формулы, позволяющие рассчитывать значения константы анодного пика при любых значениях параметра ϵ .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. Методы анализа химических реактивов и препаратов. ИРЕА, вып. 5—6, М., 1963.
3. W. T. De Vries, E. van Dalen. I Elektroanal Chem., **6**, 490, 1963.
4. R. S. Nicholson, I. Shain. Anal. Chem., **36**, 706, 1964.
5. W. H. Reinmuth. Anal. Chem., **33**, 185, 1961.
6. В. Е. Городовых. Кандидатская диссертация. Томск, 1964.
7. И. Е. Краснова, А. И. Зебрева, М. Т. Козловский. ДАН СССР, **156**, 415, 1964.
8. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ, (в печати).