

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ КАТОДНОГО ПИКА НА ВИСЯЧЕЙ РТУТНОЙ КАПЛЕ ОТ СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА

А. Г. СТРОМБЕРГ, В. З. БАШКАТОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Теория электролиза на стационарном электроде в перемешиваемом растворе при линейно-меняющемся потенциале и для обратимого электродного процесса получила в последнее время существенное развитие как для случая полубесконечной линейной диффузии [1—5], так и (в меньшей степени) для сферической диффузии [6—9].

Однако подробной опытной проверки полученных теоретических зависимостей для константы катодного пика на сферическом электроде до сих пор не было сделано.

Целью данной работы является изучение зависимости константы катодного пика от скорости изменения потенциала и сравнение полученных опытных данных с теоретически вычисленными значениями.

Константа катодного пика определяется выражением

$$I = Ksc, \quad (1)$$

где I — ток пика, a ; c — концентрация ионов в растворе, $г\text{-ион}/см^3$; s — поверхность электрода, $см^2$; K — константа катодного пика, $а. см/г\text{-ион}$. Отсюда по опытным данным константа анодного тока вычисляется из выражения

$$K = \frac{1}{sc}. \quad (2)$$

Теоретическое значение тока при любом потенциале для обратимого электродного процесса и сферической полубесконечной диффузии дается выражением [9]

$$i = 6,02 \cdot 10^5 z^{3/2} D^{1/2} \omega^{1/2} [\sqrt{\pi} \chi(at) + 0,160 \Phi(at)] \cdot s \cdot c, \quad (3)$$

где z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион металла; D — коэффициент диффузии ионов металла в растворе, $см^2/сек$; ω — скорость изменения потенциала, $вольт/сек$; $\sqrt{\pi} \chi(at)$ и $\Phi(at)$ — сложные интегральные выражения, не решаемые в элементарных функциях, но найденные численным интегрированием

при разных значениях параметра at и приведенные в таблице в работе [9]¹⁾; ε — параметр, определяемый выражением

$$\frac{1}{\varepsilon} = Bw^{1/2}, \quad (4)$$

$$B = \frac{rz^{1/2}}{D^{1/2}}, \quad (5)$$

где r — радиус сферы, см. 1-е слагаемое в формуле (3) характеризует линейную полубесконечную диффузию и 2-е слагаемое — поправку на сферическую диффузию.

Максимальные значения функций $\sqrt{\pi}\chi(at)$ и $\Phi(at)$ в табл. 1 статьи [9] имеют соответственно значения 0,4463 и 0,7516. Отсюда вместо формулы (3) с учетом (2) после несложных преобразований получаем для константы катодного тока K выражение

$$\frac{K}{K_0} = 1 + 0,27\varepsilon, \quad (6)$$

где K_0 — константа катодного тока в случае линейной полубесконечной диффузии, определяемая выражением [1–5]:

$$K_0 = Aw^{1/2}, \quad (7)$$

$$A = 2,68 \cdot 10^5 z^{3/2} D^{1/2}. \quad (8)$$

Из формулы (5) с учетом (4) следует, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ (большие w или r) отношение K/K_0 стремится к единице; при $\varepsilon \rightarrow \infty$ (малые w или r) имеем $K/K_0 \rightarrow \infty$.

Для проверки справедливости формулы (5) нами проведены опыты по получению катодных пиков кадмия на висячем ртутном электроде при разных скоростях изменения потенциала. Состав раствора и условия опыта указаны в подписи к рис. 1. Электрод (висячий ртутный электрод) имеет форму шарового сегмента. Получался он следующим образом. Капля ртути, вытекшая из ртутного капельного

лился по известным геометрическим формулам²⁾. Конструкция электроли-
контакт диаметром 1 мм, сошлифованный заподлицо с торцом стеклянной трубки. Объем висячей ртутной капли определялся путем взвешивания определенного числа ртутных капель, вытекших из полярографического капилляра. Поверхность и радиус шарового сегмента определялись по известным геометрическим формулам¹⁾. Конструкция электроли-
зера описана в работе [10].

¹⁾ В табл. 1 на стр. 703 статьи [9] в качестве аргумента приведены значения $(\varphi - \varphi_{1/2})z$, где $\varphi_{1/2}$ — потенциал кинетической обратимой катодной волны на каплю ртути на ртутном электроде; φ — любой потенциал.

²⁾ Из формулы для объема шарового сегмента:

$$v = \pi h \left(\frac{c^2}{8} + \frac{h^2}{6} \right) \quad (a)$$

(c — основание капли, см; h — высота капли, см) при известных $v = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ и $c = 0,1 \text{ см}$ находим методом последовательных приближений $h = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. По формуле для поверхности шарового сегмента

Таблица 1

$w \times 10^3$, в/сек	$I \times 10^8$, а
1,90	147
2,80	171
2,74	192
4,56	207
5,73	220
8,47	264
10,20	282
11,90	310
17,0	360
33,0	446
66,6	592
133,2	760

Для интервала изменения скоростей 2—20 мв/сек использовался регистрирующий полярграф с самописцем марки ОН-101 (Венгрия) и для интервала 30—150 мв/сек — переделанный осциллографический полярграф ОП-2.

Электролизер помещался в термостат, и опыты проводились при температуре 25°C. Коэффициент диффузии ионов кадмия в исследуемом растворе при 25°, вычисленный из

высоты диффузионного тока на каплюющем ртутном электроде по формуле Ильковича, оказался равным $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$.

При найденных значениях z , D и r получим вместо (4) и (8):

$$\frac{1}{\varepsilon} = 26,6 \cdot \omega^{1/2}, \quad (9)$$

$$K_0 = 20,2 \cdot 10^2 \omega^{1/2} \quad (10)$$

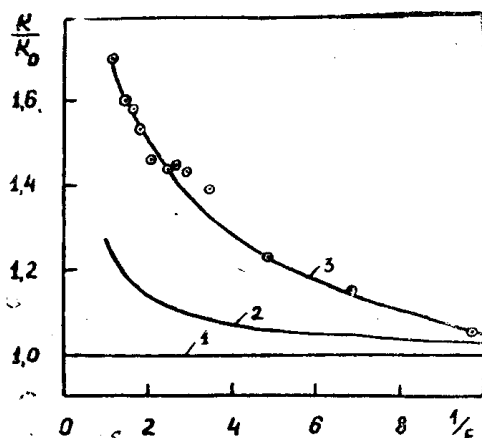


Рис. 1. Зависимость константы катодного пика кадмия от скорости изменения потенциала в координатах K/K_0 , $1/\varepsilon$. Кривая 1 — линейная полубесконечная диффузия (теоретическая прямая $K/K_0 = 1$); 2 — сферическая полубесконечная диффузия (теоретическая кривая в соответствии с формулой (5)); 3 — опытные данные для висячей ртутной капли. Состав раствора: $6,67 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л Cd}^{2+} + 0,1 \text{ М KCl} + 0,005 \% \text{ желатина}$. Условия опыта: диаметр основания капли (контакта) 1 мм; радиус и высота шарового сегмента (висячей ртутной капли) соответственно равны $5,01 \cdot 10^{-2}$ и $4,70 \cdot 10^{-2} \text{ см}$; температура 25°C; коэффициент диффузии ионов кадмия в растворе $D = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$.

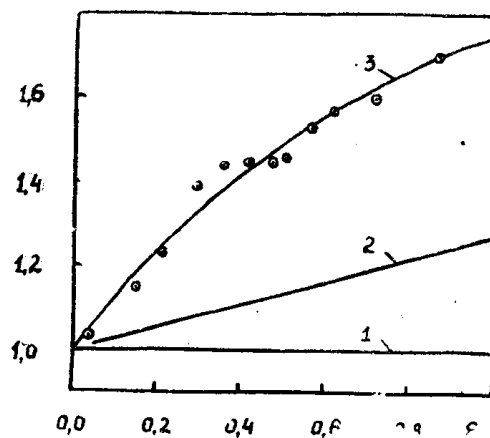


Рис. 2. Зависимость константы катодного пика кадмия от скорости изменения потенциала в координатах K/K_0 и ε . Значения прямых 1—3, состав раствора и условия опыта указаны в подписи к рис. 1.

и для вычисления K по опытным значениям I вместо (2):

$$K = 1,01 \cdot 10^9 I. \quad (11)$$

Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что в координатах K/K_0 , $1/\varepsilon$ с увеличением $1/\varepsilon$ (или $\omega^{1/2}$) отношение K/K_0 уменьшается, приближаясь к единице (кривая 3). Теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (6), имеет аналогичный вид, но расположена ниже (кривая 2). В координатах K/K_0 , ε теоретическая кривая в соответствии с формулой (6) должна изображаться прямой линией с угловым коэффициентом 0,27 (рис 2, пря-

$$s = \frac{\pi}{4} (c^2 + 4h^2) \quad (6)$$

находим $s = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. И по формуле:

$$s = 2\pi rh \quad (6)$$

находим радиус шарового сегмента: $r = 5,01 \cdot 10^{-2} \text{ см}$.

мая 2). Опытные точки на этом графике располагаются выше и на кривой линии, имеющей характер параболы. В координатах $\lg(K/K_0 - 1)$, $\lg \epsilon$ опытные точки располагаются удовлетворительно на прямой, которую в аналитической форме можно записать уравнением:

$$\lg(K/K_0 - 1) = -0,07 + 0,90 \lg \epsilon \quad (12)$$

или

$$\frac{K}{K_0} = 1 + 0,85 \epsilon^{0,9}. \quad (13)$$

Можно было бы предположить, что отклонение опытной кривой 3 от теоретической кривой 2 (рис. 1 и 2) связано с неправильной оценкой истинной (активной) поверхности из геометрических расчетов. В этом случае вместо формулы (6) мы получили бы выражение

$$\frac{K}{K_0} = \frac{s_0}{s} + \frac{s_0}{7} 0,27 \epsilon, \quad (14)$$

где s_0 — истинная (активная) поверхность; s — поверхность, вычисленная из геометрических размеров. Прямая 2 на рис. 2 соответствует уравнению (14) при условии $\frac{s_0}{s} = 1,30$. Однако этому предположению противоречат три нижних точки на опытной кривой 3, которые при $\epsilon \rightarrow 0$ приближаются к единице (а не к $\frac{s_0}{s} = 1,30$).

Другим более вероятным предположением является то, что завышенные (по сравнению с теоретическими) опытные данные получаются из-за наличия в растворе при электролизе конвекции раствора вблизи поверхности электрода, что не учитывается в теоретических расчетах. При больших скоростях изменения потенциала ω (малых ϵ) диффузионный слой тонкий, и конвекция не оказывает влияния на ток катодного пика. Поэтому при малых ϵ (больших $\frac{1}{\epsilon}$) опытные точки близки к теоретическим и к значению единица (рис. 2 и 1). При малых скоростях изменения потенциала диффузионный слой в растворе к моменту достижения катодного пика успевает отойти от поверхности на более значительное расстояние. Поэтому конвекция оказывает более сильное влияние, и ток катодного пика получается завышенным. К аналогичному выводу пришли также другие авторы при проверке теоретического выражения для зависимости предельного тока на сферический электрод от времени при постоянном потенциале [11].

Выводы

1. Проведены опыты по изучению зависимости высоты катодного пика кадмия на висячей ртутной капле от скорости изменения потенциала в интервале 2—150 мВ/сек.

2. Показано, что опытные значения константы катодного пика в 1,3 раза превышают теоретические значения для случая полубесконечной сферической диффузии при условии обратимости электродного процесса.

3. Обсуждены возможные причины такого расхождения между опытными и теоретическими значениями константы катодного пика.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Randies. Trans. Far. Soc. **44**, 327, 1948.
 2. A. Sevcik. Coll. Czech. Chem. Comm. **13**, 349, (1948).
 3. H. Matsuda, J. Agabe. Z. Electrochem. **59**, 494 (1955).
 4. H. Matsuda. Z. Electrochem. **61**, 489 (1957).
 5. Я. Гохштейн. ДАН СССР, **131**, 601, 1960.
 6. R. P. Frankentahl, I. Shain. J. Am. Chem. Soc. **78**, 2969 (1956).
 7. W. Reinmuth. Anal. Chem. **33**, 185, 1793, 1961.
 8. W. Reinmuth. J. Am. Chem. Soc. **79**, 6358, 1957.
 9. R. Nicholson, I. Shain. Anal. Chem. **36**, 706, 1964.
 10. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заич-
ко. Завод. лабор., **27**, 517 (1963).
 11. J. Kolthoff, I. Lingani. Polarography, BI, Intersc. Publ. N—Y, L,
стр. 33, 1952.
-