

## УТОЧНЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ПОЛНОСТЬЮ НЕОБРАТИМОЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

А. Г. СТРОМБЕРГ, Л. Н. ПОПОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Одним из нас показано [1], что уравнение необратимой анодно-катодной волны, выведенное [2] с использованием ряда упрощающих предположений, дает результат по расчету тока обмена и коэффициенту переноса, немного отличающегося от точных, но более сложных и поэтому неудобных для физико-химических расчетов уравнений Меймана [3] и Коутецкого [4]. Целью данной статьи является введение в уравнение необратимой волны Стромберга [2] поправочного полуэмпирического множителя для лучшего совпадения результатов расчета тока обмена и коэффициента переноса по этому уравнению с точными уравнениями Меймана и Коутецкого [3, 4].

В уравнении полностью необратимой волны Меймана [3] ток ( $i$ , мка) является сложной функцией потенциала ( $\varphi$ , вольт) через безразмерный параметр ( $p_m^M$ ):

$$m = \frac{i}{I_k} = f(p_m^M), \quad (1)$$

$$p_m^M = \frac{j_0^M}{B} e^{U_m}, \quad (2)$$

$$B = \sqrt{\frac{7}{3}} z F \cdot 10^{-3} \left( \frac{D_0}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}} = 148 z \left( \frac{D_0}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$U_m = \frac{\alpha}{b^1} (\varphi^0 - \varphi), \quad (4)$$

где  $I_k$  — средний предельный (диффузионный) ток катодной волны;  $a$ ;  $m$  — отношение среднего тока при любом потенциале к среднему предельному току в течение времени жизни ртутной капли;  $j_0^M$  — стандартная плотность тока обмена,  $a \cdot \text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ; это ток обмена на  $1 \text{ см}^2$  средней поверхности ртутной капли при концентрации окисленной и восстановленной формы вещества, равной единице ( $c_0 = c_R = 1 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л}$ );  $z$  — число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион;  $F$  — постоянная Фарадея;  $D_0$  — коэффициент диффузии окисленной формы вещества в растворе,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $\tau$  — период капания ртути, сек;  $\alpha$  — коэффициент переноса в процессе разряда;  $\varphi^0$  — стандартный электродный потенциал, вольт;  $\varphi$  — потен-

циал, *вольт*;  $b' = RT/zF = 0,059/2,3$  *з* (при 25°C);  $B$  и  $U_m$  — сокращенное обозначение выражений (3) и (4).

Уравнения (1) — (4) выведены Мейманом [3] в предположении, что полярографическая волна является полностью необратимой, т. е. ток обмена достаточно мал и можно пренебречь скоростью обратного процесса; что электрохимическая реакция является реакцией первого порядка, и других лимитирующих процесс реакций не имеется; что доставка вещества к электроду лимитируется только процессом диффузии, т. е. в растворе находится избыток индифферентного электролита. Коэффициенты активности обеих форм вещества, участвующих в электродной реакции, считаем для простоты приблизительно равными между собой. Путем численного решения сложных интегралов, входящих в выражение (1), Мейман вычислил значения  $m$  при разных  $r_m^M$  и привел эти вычисленные значения в виде таблицы [3].

Приближенное уравнение необратимой анодно-катодной волны [2]

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_k - i}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta} - \frac{I_a + i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta} \quad (5)$$

в случае полностью необратимой волны легко приводится к виду

$$\frac{I_k - i}{i} = \frac{1 - m}{m} = \frac{I_k}{i_0} e^{-\frac{\alpha}{b'} \eta}, \quad (6)$$

где  $I_a$  — анодный предельный ток,  $\alpha$ ;  $\beta = 1 - \alpha$  — коэффициент переноса в процессе ионизации;  $\eta$  — перенапряжение, *вольт*;  $i_0 = \bar{S} j_m^c c_0^{\beta} c_R^{\alpha}$  — ток обмена,  $\alpha$ ;  $\bar{S}$  — средняя во времени поверхность капельного ртутного электрода, *см*<sup>2</sup>;  $c_0$ ,  $c_R$  — концентрации окисленной и восстановленной формы вещества, *моль/л*. Полагая  $c_0 = c_R = 1$  *моль/л*, получим:

$$\frac{1 - m}{m} = \frac{I_k^*}{\bar{S} j_m^c}, \quad (7)$$

где  $j_m^c$  — эффективное значение стандартной плотности тока обмена, вычисляемое из приближенной формулы (7); при разных значениях тока  $i$  (и величины  $m$ ) при расчете по приближенной формуле (7) это вычисленное значение получается немного различным [1], хотя по физическому смыслу ток обмена, вычисленный по опытным данным при разных потенциалах (или токах), должен быть, конечно, одинаковым (если не меняется механизм электродного процесса);  $I_k^*$  — стандартный предельный катодный ток при  $c_0 = 1$  *моль/л* =  $10^{-3}$  *моль/л*,  $\alpha$  *моль*<sup>-1</sup> *л*.

При выводе уравнений (5) — (7) делались те же предположения, что и при выводе уравнения (1). Кроме того, делалось дополнительное упрощающее предположение, что ток при любом потенциале связан с концентрацией соотношением

$$i = K_0 (c_0 - c_0^{\delta}), \quad (a)$$

где  $K_0$  — константа, которая входит в уравнение Ильковича для среднего предельного тока. Соотношение (a) является достаточно строгим для обратимых процессов [5, глава 3]. Однако для необратимых процессов оно становится приближенным, так как при усреднении в течение жизни капли тока  $i$  в выражении (a) предполагается, что ток в процессе роста капли увеличивается со временем

(пропорционально  $t^{1/6}$ ;  $t$  — время), а концентрация вещества  $c_0^s$  на поверхности электрода остается постоянной. Но это предположение находится в противоречии с основным уравнением химической кинетики, согласно которому скорость процесса (ток) должна быть пропорциональна концентрации вещества у поверхности электрода (в первой степени для реакции первого порядка):  $i = K_1 c_0^s$ .

Таким образом, при изменении тока со временем в процессе роста капли ( $i \sim t^{1/6}$ ) концентрация вещества вблизи поверхности в случае необратимой полярографической волны не может оставаться постоянной. Предположение о постоянстве концентрации  $c_0^s$  в процессе роста ртутной капли делает уравнение (5) приближенным и не очень точным.

Легко видеть <sup>1)</sup>, что отношение

$$\frac{I_k^*}{s} = HB, \quad (8)$$

где

$$H = \frac{6}{7} \cdot \frac{5}{3} \pi^{-\frac{1}{2}} = 0,806. \quad (9)$$

Выражение для коэффициента  $B$  дается формулой (3). Отсюда получаем приближенное уравнение необратимой полярографической волны в безразмерном виде [1,6]:

$$\frac{1-m}{m} = \frac{H}{\mu_m^c}, \quad (10)$$

$$\mu_m^c = \frac{j_m^c}{B} e^{U_m}. \quad (11)$$

Или в обычном виде [с учетом формул (3) и (4)]:

$$\varphi = \varphi_{1/2k} - \frac{b}{a} \lg \frac{m}{1-m}, \quad (12)$$

$$\varphi_{1/2k} = \varphi^0 - 2,076 \frac{b}{a} - \frac{b}{a} \lg j_m^c, \quad (13)$$

где  $2,076 = \lg(0,806 \cdot 148)$ ;  $b = 2,3$   $b' = 2,3 RT/zF$ ;  $\varphi_{1/2k}$  — потенциал полуволны, *вольт*.

Из сравнения (2) и (11) видно, что безразмерный параметр  $\mu_m^c$  в формуле (10) имеет то же выражение, что и в формуле (1), но их численные значения будут различаться из-за приближенности формулы (10) и связанной с этим неточности вычисления  $j_m^c$ .

<sup>1)</sup> Выражения для среднего предельного тока и средней поверхности капельного электрода можно легко привести к виду:

$$I_k^* = \frac{6}{7} \pi^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{7}{3}} zF \cdot 10^{-3} \left(\frac{D}{\tau}\right)^{1/2} S^*$$

и

$$\bar{S} = \frac{3}{5} S^*,$$

где  $S^*$  — максимальная поверхность ртутной капли в момент отрыва, *см*<sup>2</sup>.

Из формул (2) и (11) получаем:

$$\delta_m = \frac{\mu_m^c}{\mu_m^M} = \frac{j_m^c}{j_0^M} \quad (14)$$

и

$$j_m^c = \delta_m j_0^M; \quad \mu_m^c = \delta_m \mu_m^M. \quad (15)$$

Подставляя (15) в (10) и логарифмируя, получим:

$$\lg \mu_m^M = \lg H + \lg \frac{m}{1-m} - \lg \delta_m. \quad (16)$$

При потенциале полуволны вместо (16) имеем:

$$\lg \mu_{1/2}^M = \lg H - \lg \delta_{1/2}. \quad (17)$$

Из (16) и (17) получаем:

$$\lg \frac{\mu_m^M}{\mu_{1/2}^M} = \lg \frac{m}{1-m} - \lg \frac{\delta_m}{\delta_{1/2}} \quad (18)$$

или

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{b}{\alpha} \left[ \lg \frac{m}{1-m} - \lg \frac{\delta_m}{\delta_{1/2}} \right] \quad (19)$$

и

$$\varphi_{1/2k} = \varphi^0 - \frac{b}{\alpha} \lg \frac{HB}{\delta_{1/2}} + \frac{b}{\alpha} \lg j_0^M. \quad (20)$$

Уравнение (19) является уточненным уравнением полностью необратимой волны. Это уточнение достигается путем введения в приближенное уравнение волны (12) двух поправок: слагаемое  $\lg \delta_m / \delta_{1/2}$  в угловой коэффициент волны в полулогарифмических координатах  $\left( \lg \frac{m}{m-1} \text{ и } 1 - \varphi \right)$  и слагаемое  $\frac{b}{\alpha} \lg \delta_{1/2}$  в потенциал полуволны. Эти поправки могут быть численно оценены по формуле (14), если безразмерный параметр  $\mu_m^M$  взять из таблицы, составленной Мейманом [3], а параметр  $\mu_m^c$  вычислить по формуле (10). Однако более удобно выразить коэффициент  $\delta_m$  как функцию аргумента  $m/1-m$ . На рис. 1 представлен график в координатах

$$\lg \delta_m \text{ и } \lg \frac{m}{1-m}.$$

При этом значения  $\lg \delta_m$  находились из выражения [формулу (14)]:

$$\lg \delta_m = \lg \mu_m^c - \lg \mu_m^M. \quad (21)$$

Значения  $\lg \mu_m^M$  при разных  $m$  брались из таблицы Меймана [3], и значения  $\lg \mu_m^c$  вычислялись по формуле [см. формулу (10)]:

$$\lg \mu_m^c = \lg \frac{m}{1-m} - 0,0937, \quad (22)$$

$$(0,0937 = -\lg 0,806).$$

Из графика на рис. 1 видно, что зависимость  $\lg \delta_m$  от  $\lg \frac{m}{1-m}$  в интервале изменения  $\lg \frac{m}{1-m}$  от 1,0 до 2,0 можно удовлетворитель-

но представить в виде прямой линии, уравнение которой дается следующим эмпирическим выражением:

$$\lg \delta_m = 0,038 + 0,035 \lg \frac{m}{m-1}, \quad (23)$$

отсюда

$$\lg \delta_{1/2} = 0,038; \quad \delta_{1/2} = 1,093 \quad (24)$$

и

$$\lg \frac{\delta_m}{\delta_{1/2}} = 0,035 \lg \frac{m}{m-1}. \quad (25)$$

Некоторый разброс точек на графике на рис. 1 связан, по-видимому, с неточностями, которые имели место при численном вычислении сложных интегралов в формуле (1) в работе [3]. Известная про-

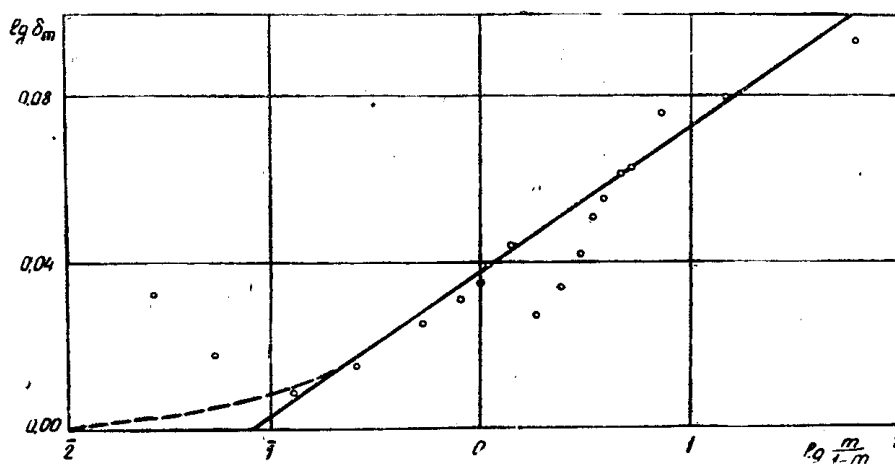


Рис. 1. Зависимость отношения безразмерных параметров в формулах (10) Стромберга А. Г. и (1) Меймана от тока, протекающего через ртутный капельный электрод при любом потенциале, в логарифмических координатах.

извольность предположения о наличии линейной зависимости между  $\lg \delta_m$  и  $\lg \frac{m}{m-1}$  не может существенно повлиять на точность расчетов по формуле (17), так как поправка  $\lg \delta_m$  составляет всего 3,5 % от величины  $\lg \frac{m}{1-m}$ . Таким образом, ошибка даже в 10 % в величине  $\lg \delta_m$  по графику на рис. 1 приведет к ошибке всего в 0,35 % в оценке величины  $(\varphi - \varphi_{1/2})$  в формуле (17). Заметим еще, что при значениях  $\lg \frac{m}{1-m}$  меньше 1,0 зависимость  $\lg \delta_m$  от  $\lg \frac{m}{1-m}$  должна, по-видимому, отклоняться от прямолинейной и асимптотически приближаться к нулевому значению  $\lg \delta_m$  (и  $\delta_m = 1$ ) (это показано пунктирной линией на рис. 1). Но для практического использования уравнений (19) или (26) это не имеет значения, так как для численной оценки тока обмена и коэффициента переноса используются, как правило, опытные точки, расположенные на волне в интервале значений  $\lg \frac{m}{1-m}$  от -1,0 до +1,0.

Подстановка соотношений (24) и (25) в формулу (19) позволяет придать уточненной формуле необратимой волны очень простую форму, удобную для практического использования:

$$\varphi = \varphi_{1/2\kappa} - 0,965 \frac{b}{a} \lg \frac{m}{1-m}, \quad (26)$$

$$\varphi_{1/2\kappa} = \varphi^\circ - 2,039 \frac{b}{a} - \frac{b}{2a} \lg \left( z^2 \frac{D_0}{\tau} \right) + \frac{b}{a} \lg j_0^M \quad (27)$$

(2,039 = lg (0,806. 148) 1,094).

В безразмерных координатах приближенную и уточненную формулы полностью необратимой волны можно представить в виде [см. формулы (11) и (15)]:

$$\lg \mu_m^c = \lg \mu_{1/2}^c + \lg \frac{m}{1-m}, \quad (28)$$

$$\lg \mu_m^M = \lg \mu_{1/2}^M + 0,965 \lg \frac{m}{1-m}. \quad (29)$$

На рис. 2 представлен график полностью необратимой полярографической волны в координатах  $\lg \frac{m}{1-m}$  и  $\lg \mu_m$ , построенный на основании теоретических расчетов по формулам (28) и (29). Из ри-

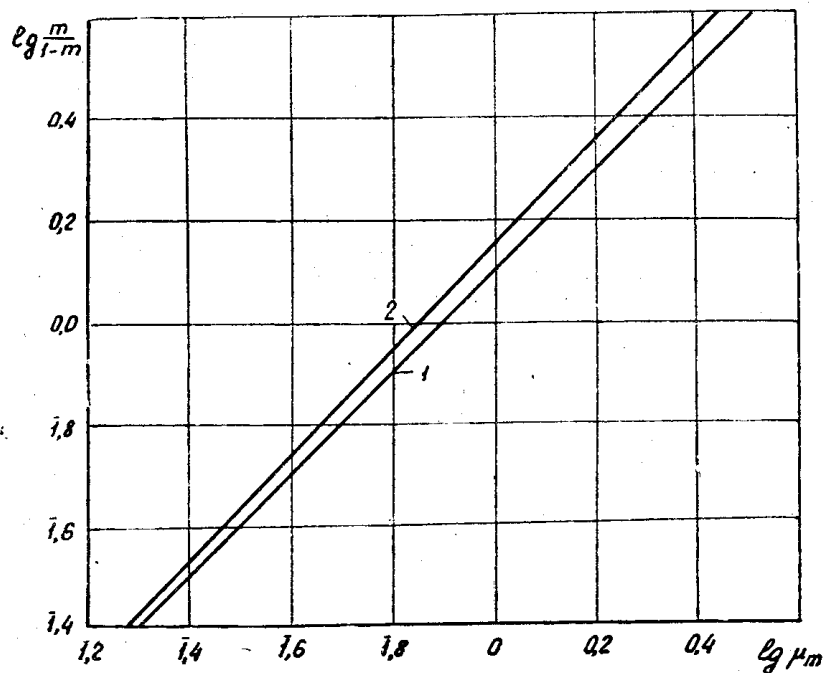


Рис. 2. Полулогарифмический график полностью необратимой полярографической волны в безразмерных координатах. Кривая 1 — по приближенному уравнению (28); кривая 2 — по уточненному уравнению (29). Выражение для безразмерного параметра  $\mu_m$  дается формулой (2).

сунка видно, что уточненная формула (29) выражается на графике прямой линией (кривая 2), сдвинутой в сторону положительных потенциалов на некоторую величину  $\Delta \varphi_m$  и имеющую более пологий наклон ( $\text{ctg } \vartheta_2$ ) по сравнению с кривой 1 ( $\text{ctg } \vartheta_1$ ), даваемой формулой (28). Эти величины определяются из соотношений:

$$\Delta\varphi_m = \frac{59}{\alpha z} (\lg v_m^c - \lg v_m^M) = \frac{59}{\alpha z} \lg \delta_m = \frac{1}{\alpha z} \left( 2,25 + 2,07 \lg \frac{m}{1-m} \right), \quad (30)$$

$$\operatorname{ctg} \vartheta_2 - \operatorname{ctg} \vartheta_1 = 1 - 0,965 = 0,035. \quad (31)$$

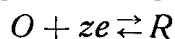
Таким образом, расчет по упрощенной формуле, как видно из формулы (30), дает ошибку в определении потенциала полуволны  $2,25/\alpha z$  мВ. При  $\lg \frac{m}{1-m} = 1,0$  (при  $i = 0,9 I_K$ ) эта ошибка в соответствии с формулой (30) возрастает до  $4,32/\alpha z$  мВ. Численная оценка коэффициента переноса  $\alpha$  из графика на рис. 2 при использовании приближенной формулы (12) дает ошибку в 3,5 %, как следует из выражения (31). Например, если истинное значение  $\alpha$  равно 0,50, то расчет по приближенной формуле (12) дает значение около 0,52.

Из формулы (27) получаем выражения для вычисления стандартной плотности тока обмена:

$$\lg j_0^m = 2,039 + \frac{1}{2} \lg z^2 \frac{D_0}{\tau} - \frac{\alpha}{b} (\varphi^\circ - \varphi_{1/2K}). \quad (32)$$

Недостатком расчетов по формуле (32) является необходимость знать численное значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi^\circ$ . В сильно необратимых системах (с малым током обмена) точное определение величины  $\varphi^\circ$  является затруднительным.

Если для данного электродного процесса



есть возможность получить полностью необратимую анодно-катодную волну, то для анодной ветви по аналогии с (32) можно написать [2]:

$$\lg j_0^m = 2,039 + \frac{1}{2} \lg z^2 \frac{D_R}{\tau} + \frac{\beta}{b} (\varphi^\circ - \varphi_{1/2A}). \quad (33)$$

Умножая уравнение (32) на  $\beta$  и уравнение (33) на  $\alpha$  и складывая их, получим (считая  $\alpha + \beta = 1$ ):

$$\lg j_0 = 2,039 + \frac{1}{2} \lg \frac{z^2}{\tau} D_0^\beta D_R^\alpha - \frac{\alpha\beta}{b} \Delta\varphi_{1/2AK}, \quad (34)$$

где  $\Delta\varphi_{1/2AK} = \varphi_{1/2A} - \varphi_{1/2K}$  — разница анодного и катодного потенциалов полуволн.

По опытным данным для разницы анодного и катодного потенциалов полуволн можно вычислить с помощью уравнения (34) стандартную плотность тока обмена приблизительно с такой же точностью, как по строгому уравнению Меймана [3].

## Выводы

1. Предложена простая универсальная полуэмпирическая формула для выражения зависимости отношения безразмерных параметров (равного отношению стандартных плотностей токов обмена), вычисляемых по формулам Меймана и Стромберга, от относительного тока полностью необратимой полярографической волны при разных потенциалах.

2. Введение этого соотношения в приближенное уравнение необратимой полярографической волны позволяет повысить точность расчетов стандартной плотности тока обмена и коэффициента переноса. Уточненное уравнение необратимой полярографической волны по точности опре-

деления тока обмена и коэффициента переноса не должно уступать уравнению Меймана, но значительно проще его и удобнее для практических расчетов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, В. А. Иголинский. Журн. физ. химии, 36, 2714 (1962).
  2. А. Г. Стромберг. Журн. физ. химии, 29, 409 (1955).
  3. Н. Нейман. Журн. физ. химии, 22, 1454 (1948).
  4. I. Koutecky. Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 597 (1953).
  5. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., (1957).
  6. В. С. Багоцкий. Журн. физ. химии, 22, 1466 (1948).
-