

ТЕОРИЯ АНОДНОЙ АМАЛЬГАМНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
С ЗАДАНЫМ ТОКОМ ИЛИ ПОТЕНЦИАЛОМ ЭЛЕКТРОДА

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Сущность анодной амальгамной вольтамперометрии (ААВ) состоит в предварительном накоплении элемента в ртутном электроде и последующем растворении полученной амальгамы при заданном токе или потенциале электрода.

Основными вопросами метода ААВ является нахождение выражений для зависимости тока от времени и для зависимости потенциала электрода от времени [1]. Эти задачи могут быть решены, если известны уравнения распределения концентрации y поверхности электрода.

В данной работе будет дано общее решение уравнения 2-го закона Фика в условиях ограниченной диффузии для сферического и пленочного ртутных электродов. Задача решается при следующих условиях: 1) в растворе имеется большой избыток индифферентного электролита; 2) подвод вещества осуществляется только диффузией; 3) отсутствуют осложняющие реакции.

Уравнение 2-го закона Фика

$$\frac{\partial C_R(x, \Theta_R)}{\partial \Theta_R} = \frac{\partial^2 C_R(X, \Theta_R)}{\partial X^2} + \frac{\Gamma}{X} \frac{\partial C_R(X, \Theta_R)}{\partial X} \quad (1)$$

решалось при следующих начальном и граничных условиях:

$$C_R(X, 0) = C_R^0, \quad (2)$$

$$\lim_{X \rightarrow 0} \frac{\partial C_R(X, \Theta_R)}{\partial X} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_R(l, \Theta_R)}{\partial X} = -\lambda_R, \quad (4)$$

где

Γ — коэффициент формы электрода;

$\Gamma = 0$ для пленочного и $\Gamma = 2$ для сферического электродов;

$\Theta_R \equiv \frac{D_R t}{r_0^2}$ или $\Theta_R \equiv \frac{D_R t}{l^2}$ — безразмерное время;

D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути, $\text{см}^2/\text{сек}$;

t — время, сек ;

r_0 — радиус сферического электрода, см ;

l — толщина пленки ртутного пленочного электрода, см ;

$X \equiv \frac{r}{r_0} \equiv \frac{x}{l}$ — безразмерная координата соответственно для сферического и пленочного электродов;
 $C_R(X; \Theta_R)$ — концентрация металла в амальгаме, *г-атом/см³*;

$$\lambda_R \equiv \frac{i_0 r_0}{n F s D_R} \equiv \frac{i_0 l}{n F s D_R}.$$

Поставленная краевая задача решалась методом интегральных преобразований Лапласа. При этом принималось $\Gamma = 2\gamma + 1$ [3]. Для пленочного и сферического электродов значение γ соответственно равно $-\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}$. Решение в изображениях имеет вид

$$\bar{C}_R(X, s) - C_R^0 = -\lambda_R (X)^{-\gamma} \frac{I_\gamma(\sqrt{s} X)}{s \sqrt{s} I_{\gamma+1}(\sqrt{s})}, \quad (5)$$

где

$I_\gamma(\sqrt{s} X)$ — модифицированная функция Бесселя 1-го рода γ -го порядка. Переходя к оригиналу по теореме разложения для кратных корней [2], можно получить уравнение распределения концентрации металла в амальгаме:

$$C_R(X, \Theta_R) - C_R^0 = -\lambda_R \left[(2\gamma + 2) \Theta_R + \frac{X^2}{2} - \frac{\gamma + 1}{\gamma + 4} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(X)^{-\gamma}}{\mu_n^2} \cdot \frac{I_\gamma(\mu_n X)}{I_\gamma(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 \Theta_R) \right], \quad (6)$$

где

I_γ — функция Бесселя γ -го порядка;
 μ_n — положительные корни трансцендентного уравнения

$$I_{\gamma+1}(z) = 0. \quad (7)$$

Из уравнения (6) в виде частных решений можно получить выражения для распределения концентрации металла в амальгаме для рассматриваемых типов электродов. При этом необходимо учитывать связь бесселевых функций с тригонометрическими функциями [4]:

$$\left. \begin{aligned} I_{1/2}(z) &= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin z, \\ I_{3/2}(z) &= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(\frac{\sin z}{z} - \cos z \right). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Учитывая соотношение (8), характеристическое уравнение (7) можно привести к следующим выражениям:

а) для пленочного электрода

$$\sin \mu = 0; \mu_n = n\pi; n = 1, 2, \dots$$

б) для сферического электрода

$$\operatorname{tg} \mu = \mu.$$

Корни последнего уравнения приведены в работе [5].

Полагая в уравнении (7) $X = 1$, получим следующие уравнения для концентраций на поверхности:

для пленки

$$C_R(I_1, \Theta_R) = C_R^0 - \lambda_R \left[\Theta_R + \frac{1}{3} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \Theta_R)}{\mu_n^2} \right], \quad (9)$$

для сферы

$$C_R(I, \Theta_R) = C_R^0 - \lambda_R \left[3\Theta_R + \frac{1}{5} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \Theta_R)}{\mu_n^2} \right]. \quad (10)$$

Ряды в уравнениях (9,10) быстро сходятся, так как μ_n достаточно велики. Поэтому начиная с некоторого значения Θ_R с заданной ошибкой ими можно пренебречь. Следует отметить, что уравнение (10) для распределения металла в амальгаме при проведении предэлектролиза на предельном токе для сферического электрода было получено в работах [6, 7], а уравнение (9) для пленочного электрода в [8, 9]. Аналогичные уравнения приводятся и в монографии [2].

Выражение для переходного времени Θ_R в хронопотенциометрии определяется из условия $C_R(I, \Theta_R) = 0$ (Θ_R — безразмерное переходное время). Поскольку переходное время можно менять, варьируя плотность заданного тока, то можно подобрать такое $\tau(\Theta_R)$, при котором в выражениях (9, 10) с заданной ошибкой можно рядами пренебречь. Расчеты показывают, что с ошибкой не более 1% в уравнениях (9, 10) можно пренебречь суммой при $\Theta_R \geq 0,14$. При этом концентрация металла в амальгаме связана с переходным временем и плотностью тока простым уравнением

$$\Theta_R' = \frac{1}{2\gamma + 2} \left[\frac{C_R^0}{\lambda_R} - \frac{1}{(2\gamma + 2)(2\gamma + 4)} \right], \quad (11)$$

в частности, для пленочного электрода

$$\Theta_R' = \frac{C_R^0}{\lambda_R} - \frac{1}{3} \quad (12)$$

и для сферического электрода

$$\Theta_R' = \frac{1}{3} \frac{C_R^0}{\lambda_R} - \frac{1}{5}. \quad (13)$$

В случае электроокисления сложной амальгамы, состоящей из электроактивных компонентов, при нахождении выражения для переходного времени можно использовать принцип, предложенный в работе [10]. Используя этот принцип, для электрода любой формы можно получить следующее уравнение для переходного времени:

$$\sum_{m=1}^m \tau_m = \frac{1}{4} \frac{y_0^2}{D_{R,m} (\gamma + 2)(\gamma + 1)} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^m \frac{z_m F s y_0 C_{R,m}^0}{(\gamma + 1) i_0}. \quad (14)$$

Уравнение (11) для переходного времени процесса окисления m -го элемента приводится к виду:

$$\tau_m = \frac{y_0^2}{4D_{R,m} (\gamma + 2)(\gamma + 1)} = \frac{z_m F s y_0 C_R^0}{2(\gamma + 1) i_0}, \quad (15)$$

где y_0 — радиус ртутной сферы или толщины ртутной пленки.

Из формулы (12) видно, что в случае электроокисления сложной амальгамы при постоянном токе переходное время для m -го компонента не зависит от переходного времени ($m-1$) компонента, в то время как в условиях полубесконечной диффузии переходное время процесса восстановления последующего элемента (рассматривается катодный процесс) зависит от переходного времени (концентрации) ранее восстанавливающегося элемента.

Ряд в уравнении (6) при малых значениях Θ_R сходится медленно, поэтому для малых Θ_R удобнее найти приближенное решение уравнения (5). Для этого разложим функцию Бесселя в асимптотический ряд:

$$I_\gamma(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi z}} e^{+z} \left[1 + \frac{4\gamma^2 - 1^2}{118z} + \frac{(4\gamma^2 - 1^2)(4\gamma^2 - 3^2)}{2!(8z)^2} + \dots \right]. \quad (16)$$

При малых значениях Θ_R величина \sqrt{s} велика, величина $\sqrt{s} X$ при $X \rightarrow 0$ (т. е. для центра электрода) мала. Поэтому, для того, чтобы найти распределение концентрации в окрестности центральной точки электрода, следует разложить функцию $I_\gamma(\sqrt{s} X)$ в степенный ряд. Нам будет интересно распределение концентрации на поверхности электрода ($X = 1$). Из решения в изображениях (5) с учетом (16), в котором для малых Θ_R мы ограничимся первыми двумя членами*), можно получить следующее уравнение для распределения концентрации элемента на поверхности электрода при малых Θ_R [11]:

$$C_R(I_1 \Theta_R) = C_R^0 - \frac{\lambda_R}{a} (1 - \exp a^2 \Theta_R \operatorname{erfc} a \sqrt{\Theta_R}), \quad (17)$$

где $a = \left(\gamma + \frac{1}{2} \right)$, причем для пленки $a = 0$, а для сферы $a = 1$.

Из уравнения (14), раскрывая неопределенность по правилу Лопиталя как частный случай для пленочного электрода, получаем:

$$C_R(I_1 \Theta_R) = C_R^0 - 2\lambda_R \sqrt{\frac{\Theta_R}{\pi}}. \quad (18)$$

Для сферического электрода (при $a = 1$) как частный случай получаем уравнение

$$C_R(I_1 \Theta_R) = C_R^0 - \lambda_R (1 - \exp \Theta_R \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta_R}). \quad (19)$$

До сих пор мы рассматривали общий путь решения уравнения 2-го закона Фика в условиях ограниченной диффузии любого вида (сферической, линейной) для анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током. Этот же путь можно использовать и для решения уравнения 2-го закона Фика для хронопотенциометрии в условиях полубесконечной диффузии. Для нахождения распределения концентрации ионов у поверхности электрода любого типа нужно решить уравнение (1) с начальными и граничными условиями (2,4); условие (3) нужно заменить условием полубесконечной диффузии:

$$\lim_{X \rightarrow \infty} C_0(X, \Theta_0) = C_0^0, \quad (20)$$

где C_0^0 — начальная концентрация ионов в растворе;

$$\Theta_0 \equiv \frac{D_0 t}{y_0^2}.$$

Решая поставленную краевую задачу операционным методом, получим следующее выражение для распределения концентрации окисленной формы элемента у поверхности электрода, справедливое для любой формы электрода:

$$C_0(I, \Theta_0) = C_0^0 + \frac{\lambda_0}{a} (1 - \exp a^2 \Theta_0 \operatorname{erfc} a \sqrt{\Theta_0}), \quad (21)$$

*) При каких значениях Θ будет справедливо решение, можно оценить опытным путем.

где a для плоскости и сферы имеет вышеуказанные значения, а для цилиндра $a = 1/2$.

Из уравнения (18) в качестве частных случаев можно получить выражения для распределения концентраций для линейной, цилиндрической и сферической диффузии в условиях полубесконечной диффузии для хронопотенциометрии. Эти уравнения полностью совпадают с уравнениями, полученными в работе [12], в которой рассматривались вопросы хронопотенциометрии в условиях полубесконечной диффузии отдельно для каждого вида электрода.

Поскольку при выводе уравнений для $C_R(1, \Theta_R)$ и $C_0(1, \Theta_0)$ никаких допущений о кинетике процесса не делалось, то для получения выражений зависимости потенциала электрода от времени эти уравнения можно подставлять и в уравнение Нернста (обратимые процессы), и в кинетическое уравнение (необратимые процессы). Детально этот вопрос уже рассматривался в работе [13], и здесь мы на нем останавливаться не будем.

Применяя теорему Дюамеля, можно получить общее уравнение, описывающее распределение концентрации восстановленной формы элемента у поверхности, для любого типа электрода (пленочного,

сферического) при любой форме тока, $q(t) = \frac{i(t)}{nFs}$, (где $q(t)$ — поток вещества).

Полагая $X = 1$, из уравнения (6) получаем:

$$C_R(1, \Theta_R) = C_R^0 - \frac{y_0}{D_R} \int_0^{\Theta_R} q(\Theta'_R) \{ (2\gamma + 2) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\mu_n^2(\Theta_R - \Theta'_R)] \} d\Theta'_R \equiv \\ \equiv C_R^0 - \frac{y_0}{D_R} I_1(1, \Theta_R). \quad (22)$$

В качестве частных случаев можно получить следующие уравнения для распределения концентрации восстановленной формы элемента у поверхности соответственно для пленочного и сферического электродов:

$$C_R^{пл} = C_R^0 - \frac{1}{l} \int_0^t q(\tau) \{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\mu_n^2 \frac{D_R}{l^2} (t - \tau)] \} d\tau, \quad (23)$$

$$C_R^{сф} = C_R^0 - \frac{1}{r_0} \int_0^t q(\tau) \{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\mu_n^2 \frac{D_R}{r_0^2} (1 - \tau)] \} d\tau. \quad (24)$$

Из уравнений (17—19) можно получить выражения для распределения концентрации восстановленной формы элемента при малых Θ , при любой форме тока и для любого типа электрода. Эти уравнения будут совпадать с уравнениями полубесконечной диффузии, т. е. они будут справедливы и для катодных процессов (для $C_0(X, \Theta_0)$), проводимых в условиях полубесконечной диффузии. При этом только нужно иметь в виду, что в соответствии с принятыми обозначениями величина $q(t)$ положительна для катодного и отрицательна для анодного процессов.

Применяя теорему Дюамеля из уравнения (17), можно получить

$$C_0(1, \Theta_0) = C_0^0 - \frac{y_0}{D_0} I_2(1, \Theta_0), \quad (25)$$

где

$$I_2^{пл} \equiv \frac{1}{V\pi} \int_0^{\Theta_0} \frac{q(\Theta'_0) d\Theta'_0}{V\vartheta_0 - \vartheta'_0}, \quad (26)$$

$$I_2^{сф} \equiv I_2^{пл} - \int_0^{\Theta_0} q(\Theta'_0) \exp(\Theta_0 - \Theta'_0) \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta_0 - \Theta'_0} d\Theta'_0. \quad (27)$$

Для получения зависимостей потенциала электрода от времени или тока от времени уравнения (22, 25) следует подставить в уравнение Нернста (если электродный процесс обратим), либо в кинетическое уравнение (если электродный процесс необратим). При этом нужно иметь в виду, что для катодного процесса $q(\Theta_i) \geq 0$, следовательно, в уравнениях (22, 25) знаки перед интегралами изменятся на противоположные. Выражение для тока в случае электрорастворения амальгамы имеет вид

$$\pm q(t) = aC_0^0 - bC_R^0 \mp \frac{a}{V\pi D_0} I_2(y_0, t) \mp \frac{b}{y_0} I_1(y_0, t), \quad (28)$$

где

$$a = \kappa_s \exp \left\{ -\frac{\alpha n F}{RT} [E(t) - E^0 \pm \Omega \cdot n F s q(t)] \right\};$$

$$b = \kappa_s \exp \left\{ \frac{\beta n F}{RT} [E(t) - E^0 \pm \Omega n F s q(t)] \right\};$$

κ_s — константа скорости электродного процесса, $см/сек^{-1}$;

$E(t)$ — закон изменения потенциала, в случае вольтамперометрии с заданным током искомая величина, в случае вольтамперометрии с заданным законом изменения потенциала искомой величиной является $q(t)$;

Ω — сопротивление всех элементов электролитической ячейки, $ом$;
 I_1 и I_2 — интегралы уравнений (22–27), в которых безразмерные переменные X и Θ_i заменены на y_0 и t . Верхние знаки в уравнении (28) соответствуют катодному процессу, нижние — анодному. Уравнение (28), так называемое уравнение типа Вольтерра, в общем случае решается численно. Для плоского электрода это было осуществлено в работе [14].

Выводы

Разработан общий метод решения диффузионных задач в вольтамперометрии с заданным током или потенциалом для электродов любого типа (сферического, плоского). Подставляя найденные уравнения для распределения концентраций в растворе и в амальгамном электроде в уравнение Нернста или в кинетическое уравнение, получили интегральные уравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., М., 1957.
2. А. В. Лыков. Теория теплопроводности, Гос. изд-во технико-теор. литературы, М., 1952.
3. Э. М. Гольдфарб. Научные доклады высшей школы, 129, 1958.
4. Н. Н. Лебедев. Специальные функции и их приложения, стр. 143, Физматгиз, М.—Л., 1963.

5. Е. Янке, Ф. Эмде. Таблицы функций с формулами и кривыми. Огиз. Гос-техиздат, М—Л., 1948.
6. Л. Н. Васильева, Е. Н. Виноградова. Завод. лабор., 27, 1079 (1961).
7. I. Shain, L. Lewinson. Anal. Chem., 33, 187, 1961.
8. В. А. Иголинский. Диссертация, Томск, 1963.
9. W. T. de Vries, E. van Dalen. I. Elektroanal. Chem., 8, 366, 1964.
10. R. W. Murray, C. N. Reilley. Там же, 3, 182, 1962.
11. В. А. Диткин, Л. П. Прудников. Справочник по операционному исчислению, «Высшая школа», М., 1965.
12. H. D. Hurwitz. I. Elektroanal. Chem., 7, 368, 1964.
13. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов, Электрохимия (в печати).
14. W. T. de Vries. I. Electroanal. Chem., 9, 448, 1965.