

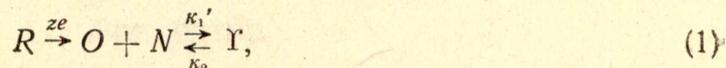
**ТЕОРИЯ АНОДНОЙ АМАЛЬГАМНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
С ЛЮБОЙ ФОРМОЙ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ИЛИ ТОКА
СФЕРИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС
ОСЛОЖНЕН ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ**

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

В настоящей работе будут получены уравнения $\varphi - t$ (ААВ с постоянным током), $i - \varphi$ (ААВ с линейно-меняющимся потенциалом), $i - t$ (ААВ с постоянным потенциалом электрода) для электродного процесса, осложненного последующей химической реакцией первого порядка.

Пусть на электроде протекает следующий процесс:



где R — металл, растворенный в ртутном электроде; O — ион, образующийся непосредственно в процессе электрорастворения амальгамы и затем в объеме раствора переходящий в ион Y ; Y , не восстанавливается в том интервале потенциалов, в котором окисляется R ; κ_1 и κ_2 — константы скорости прямой и обратной реакций.

Для нахождения уравнений указанных выше кривых нужно знать выражения для концентраций O и R у поверхности электрода $C_R(1, \theta)$ и $C_O(1, \theta)$. Протекание реакции $O \rightleftharpoons Y$ не влияет на распределение концентрации R у поверхности электрода.

В связи с этим выражения для $C_R(1, \theta)$ при постоянном токе или любой форме изменения потенциала электрода можно взять из работы [1].

При постоянном токе

$$C_R(1, \theta) = C_R^0 - \lambda_R \left[3\theta_R + 0,2 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\nu_n^2 \theta_R)}{\nu_n^2} \right], \quad (2)$$

при любой форме изменения потенциала электрода

$$C_R(r_0, t) = C_R^0 - \frac{1}{r_0} \int_0^t q(\zeta) \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\nu_n^2 \frac{D_R}{r_0^2} (t - \zeta) \right] \right\} d\zeta, \quad (3)$$

где C_R^0 — концентрация атомов металла в ртути (z -атом/см³) при $t=0$; $\theta = \frac{Dt}{r_0^2}$; D — коэффициент диффузии, см²/сек; r_0 — радиус сферичес-

кого ртутного электрода, см; $\lambda = \frac{i_0 r_0}{zFD}$; i_0 — плотность тока, а/см²;
 μ_n — положительные корни трансцендентного уравнения

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

Для получения выражения $C_0(1, \theta)$ нужно решить два уравнения 2-го закона Фика:

$$\frac{\partial \Psi(Y, \theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 \Psi(Y, \theta)}{\partial Y^2} + \frac{\Gamma}{Y} \frac{\partial \Psi(Y, \theta)}{\partial Y}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Phi(Y, \theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 \Phi(Y, \theta)}{\partial Y^2} + \frac{\Gamma}{Y} \frac{\partial \Phi(Y, \theta)}{\partial Y} - \chi \Phi(Y, \theta) \quad (5)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\theta = 0, \quad \Psi(Y, 0) = 0, \quad \Phi(Y, 0) = 0; \quad (6)$$

$$\theta > 0, \quad \kappa \frac{\partial \Psi(1, \theta)}{\partial Y} = - \frac{\partial \Phi(1, \theta)}{\partial Y}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Psi(1, \theta)}{\partial Y} - \frac{\partial \Phi(1, \theta)}{\partial Y} = -\lambda(1 + K); \quad (8)$$

$$\Psi = C_0(Y, \theta) + C_r(Y, \theta); \quad (9)$$

$$\Phi = C_r(Y, \theta) - \frac{\kappa_1}{\kappa_2} C_0(Y, \theta), \quad (10)$$

где

$$Y = \frac{r}{r_0};$$

$\Gamma = 2\gamma + 1$ — коэффициент формы электрода;

$\gamma = \frac{1}{2}$ — для сферического электрода;

$C_0(Y, \theta)$ и $C_r(Y, \theta)$ — концентрации O и r ;

$K = \frac{\kappa_1}{\kappa_2}$ — константа равновесия реакции $O \rightleftharpoons r$;

$$K_2 = K_1' C_N; \quad \chi = \frac{(\kappa_1 + \kappa_2) r_0^2}{D}.$$

Решая поставленную краевую задачу методом преобразования Лапласа, получим следующее уравнение для концентрации O на поверхности сферического электрода для электродного процесса, осложненного обратимой последующей химической реакцией:

$$C_0(1, \theta) = \frac{\lambda}{1 + K} (1 - \exp \theta \operatorname{erfc} \sqrt{\theta}) + \frac{K\lambda}{(1 + K)(1 - \chi)} \times \\ \times [1 - \chi^{1/2} \operatorname{erf} \sqrt{\chi \theta} - \exp \theta \operatorname{erfc} \sqrt{\theta} \exp(-\chi \theta)]. \quad (12)$$

При $K = 0$ уравнение (12) переходит в выражение распределения концентраций у поверхности электрода при отсутствии кинетических осложнений.

Нами будут рассмотрены квазиобратимые и обратимые процессы, так как в случае полностью необратимых процессов на кривые $\varphi - t$ или $i - \varphi$ протекание последующей реакции $O \rightleftharpoons r$ не оказывает влияния. Протекание этой реакции не влияет и на величину пере-

ходного времени в (ААВ с постоянным током) как в необратимых, так и в обратимых процессах.

Подставляя в уравнение Нернста значения $C_0(1, \Theta)$ и $C_R(1, \Theta)$ из уравнений (12), (2), получим зависимость потенциала электрода от времени в ААВ с постоянным током при $\Theta' \geq 0,14$ [3]:

$$\varphi(\Theta) = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Theta' - \Theta}{\Theta} + \frac{RT}{zF} \ln \Phi(\Theta), \quad (13)$$

где $\Theta' = \frac{D\tau}{r_0^2}$ — безразмерное переходное время;

τ — переходное время, сек;

$$\Phi(\Theta) = \frac{1 - \exp \Theta \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta}}{3(1+K)\Theta} - \frac{K}{3(1+K)(\chi-1)\Theta} \times \\ \times [1 - \sqrt{\chi} \operatorname{erf} \sqrt{\chi\Theta} - \exp(\Theta - \chi\Theta) \operatorname{erfc}(\sqrt{\Theta})]. \quad (14)$$

При $\Theta = \frac{\Theta'}{2}$ уравнение (13) приводится к виду

$$\varphi_{(\Theta'/2)} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \Phi_{(\Theta'/2)}. \quad (15)$$

$\Phi_{(\Theta'/2)}$ выражается уравнением (14), только в последнее вместо Θ подставляется $\Theta'/2$.

Используя уравнение (15) по опытным значениям $\varphi_{(\Theta'/2)}$, $\varphi_{1/2}$, Θ' и известным K и D , можно методом подбора определить константы скорости (κ_1 и κ_2) химической реакции.

При $\Theta' \geq 0,14$ и $\chi \geq 100$ (быстрые химические реакции) можно получить следующее выражение для потенциала электрода:

$$\varphi_{(\Theta'/2)} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{tF} \ln \Phi'_{(\Theta'/2)}, \quad (16)$$

где

$$\Phi'_{(\Theta'/2)} = \frac{1 - \exp(\Theta'/2) \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta'/2}}{3(1+K)\Theta'/2} + \frac{K}{3\sqrt{\chi}\Theta(1+K)}. \quad (17)$$

Используя уравнение (16), по опытным данным для $\varphi_{(\Theta'/2)}$, $\varphi_{1/2}$, Θ' , K , D легко вычислить κ_1 и κ_2 быстрой химической реакции.

Рассмотрим некоторые предельные случаи, которые представляют определенный интерес.

1. В случае малых плотностей тока (большое значение (Θ') представим функции ошибок уравнения (14) в виде условно сходящегося ряда [4, стр. 95], ограничиваясь первыми двумя членами ряда при $\frac{\chi\Theta'}{2} \geq 9$ с ошибкой менее 1% и $\left(\frac{\pi\Theta'}{2}\right)^{-1/2} \ll 1$, получим следующее выражение для $\Phi_{(\Theta'/2)}$:

$$\Phi_{(\Theta'/2)} = \frac{2K}{3(1+K)\Theta'} \left[\frac{1}{K} + \frac{1}{1+\sqrt{\chi}} \right]. \quad (18)$$

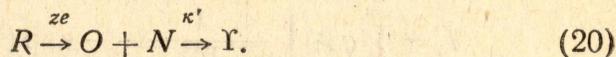
В случае быстрой последующей реакции ($\chi \gg 1$) выражение (18) приводится к виду:

$$\Phi_{(\Theta'/2)} = \frac{2}{3(1+K)\Theta'}. \quad (19)$$

Из уравнения Нернста при постановке в него выражения (19) по опытным значениям $\varphi_{1/2}$, $\varphi_{(\Theta'/2)}$, Θ' можно вычислить константу равновесия быстрой химической реакции.

2. При малых значениях Θ выражение для $C_R(1, \Theta)$ переходит в выражение для полубесконечной диффузии. Вопросы полубесконечной сферической диффузии с последующей химической реакцией рассмотрены в работе [5].

3. При $\kappa_1 \gg \kappa_2$ химическую реакцию можно рассматривать как необратимую:



При $\kappa \rightarrow \infty$ из уравнения (12) получается выражение для распределения концентрации на поверхности сферического электрода для электродного процесса, осложненного последующей необратимой химической реакцией первого порядка:

$$C_0(1, \Theta) = \frac{\lambda}{1 - \chi_1} [1 - \sqrt{\chi_1} \operatorname{erf}(\chi_1 \Theta)^{1/2} - \exp(\Theta - \chi_1 \Theta) \operatorname{erfc} \Theta^{1/2}], \quad (21)$$

где
$$\chi_1 = \frac{K_1 r_0^2}{D}.$$

При $\Theta \geq 0,14$ выражение (14) в рассматриваемом случае приводится к виду:

$$\Phi_{(\Theta')}^{IV} = \frac{1}{3(1 - \chi_1)\Theta} [1 - \chi_1^{1/2} \operatorname{erf}(\chi_1 \Theta)^{1/2} - \exp(\Theta - \chi_1 \Theta) \operatorname{erfc} \Theta^{1/2}]. \quad (22)$$

В случае быстрых химических реакций $(\chi_1 \Theta)^{1/2} \geq 3$ из выражения (22) с ошибкой менее 1% получаем

$$\Phi_{(\Theta')}^V = \frac{2}{3(1 + \chi_1^{1/2})\Theta}. \quad (23)$$

Уравнение $\varphi - t$ -кривой обратимого процесса электроокисления амальгамы, осложненного необратимой последующей химической реакцией, при $\Theta = \Theta'/2$ будет иметь вид:

$$\varphi_{(\Theta'/2)} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \Phi_{(\Theta'/2)} [\Phi_{(\Theta'/2)}^V]. \quad (24)$$

Используя это уравнение с учетом выражения (22), по экспериментальным данным $\varphi_{(\Theta'/2)}$, $\varphi_{1/2}$, r_0 , D , Θ' методом подбора можно вычислить константу скорости любой необратимой химической реакции, следующей за электродным процессом.

Для быстрых необратимых химических реакций при $\Theta = \Theta'/2$ получается следующее выражение для константы скорости:

$$\lg \chi_1 = \lg \frac{2}{3\Theta'} - \frac{(\varphi_{\Theta'/2} - \varphi_{1/2}) zF}{2,3 RT}. \quad (25)$$

Следует отметить, что при больших Θ' (малые плотности тока) при $\Theta = \Theta'/2$ для любых необратимых химических реакций (протекающих с большой и малой скоростью) можно получить

$$\Phi_{(\Theta'/2)} = \frac{1}{\frac{3}{2} \Theta' (\sqrt{\chi_1} + 1)}. \quad (26)$$

Применив теорему Дюамеля, получают выражения для концентраций окисленной формы элемента у поверхности электрода при любой форме изменения тока (потенциала) электрода. Для электродного

процесса, осложненного последующей обратимой химической реакцией, будем иметь

$$1) C_0(1, \Theta) = \frac{r_0}{D_0(1+K)} I_1,$$

где

$$I_1 = \int_0^{\Theta} q(\xi) \left[\frac{1}{\sqrt{\pi(\Theta-\xi)}} - \exp(\Theta-\xi) \operatorname{erfc} \sqrt{\Theta-\xi} \right] \times \\ \times \{1 + K \exp[-\chi(\Theta-\xi)]\} d\xi; \quad (27)$$

2) необратимой химической реакцией

$$C_0(1, \Theta) = \frac{r_0}{D_0} I_2,$$

$$I_2 = \int_0^{\Theta} q(\xi) \exp[-\chi_1(\Theta-\xi)] \left[\frac{1}{\sqrt{\pi(\Theta-\xi)}} - \exp(\Theta-\xi) \operatorname{erfc}(\Theta-\xi)^{1/2} \right] d\xi. \quad (28)$$

Выражение для $C_R(1, \Theta)$ при любой форме тока (потенциала) электрода приводится в работе [1]:

$$C_R(1, \Theta) = C_R^0 - \frac{r_0}{D_R} I_3,$$

$$I_3 = \int_0^{\Theta} q(\xi) \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\psi_n^2(\Theta-\xi)] \right\} d\xi, \quad (29)$$

ξ — вспомогательная переменная.

Выражение для плотности тока для электродной реакции I-го порядка имеет вид:

$$i(t) = zFk_s \left[e^{-\frac{azF}{RT}(\varphi-\varphi^0)} C_0(1, \Theta) - e^{\frac{\beta zF}{RT}(\varphi-\varphi^0)} C_R(1, \Theta) \right]. \quad (30)$$

Величины, входящие в это уравнение, имеют общеизвестные значения.

Сочетанием уравнений (27, 29, 30) получится уравнение для плотности тока для квазиобратимого электродного процесса окисления амальгамы, осложненного последующей реакцией первого порядка:

$$i = ae^{y_1} \frac{r_0}{D_0(1+K)} I_1 - be^{y_2} \left(C_R^0 - \frac{r_0}{D_R} I_3 \right). \quad (31)$$

Подставляя в уравнение Нернста значения $C_R(1, \Theta)$ и $C_0(1, \Theta)$ из уравнений (27) и (29), получим уравнение для плотности тока обратимого процесса электроокисления амальгамы, осложненного последующей обратимой химической реакцией:

$$\frac{r_0 I_1}{(1+K)(C_R^0 D - r_0 I_3)} = \exp \left[\frac{zF}{RT}(\varphi_i - \varphi^0) \right] \exp(y), \quad (32)$$

значения a , b , y_1 , y_2 , y приводятся в работе [7].

Сочетанием уравнений (28, 29, 30) получится уравнение $i - \varphi$ кривой квазиобратимого электродного процесса. Электрорастворения амальгамы, осложненного последующей необратимой химической реакцией:

$$i = ae^{y_1} \frac{r_0}{D_0} I_2 - be^{y_2} \left(C_R^0 - \frac{r_0}{D_R} I_3 \right). \quad (33)$$

Для обратимого процесса электрорастворения амальгамы, осложненной последующей необратимой химической реакцией, имеем

$$\frac{r_0 I_2}{C_R^0 D_R - r_0 I_3} = \hat{\text{exp}} \left[\frac{zF}{RT} (\varphi_i - \varphi^0) \right] \text{exp } u_3. \quad (34)$$

Уравнения (31, 32, 33, 34) одним из методов численного интегрирования приводятся к алгебраическим уравнениям, которые можно запрограммировать и затем на электронных вычислительных машинах вычислить значения $i(t)$ для построения соответствующих кривых. Эти вопросы будут рассмотрены в отдельной работе.

Выводы

1. Получены уравнения для распределения концентрации у поверхности электрода в методе ААВ в сферической диффузии для электродных процессов, осложненных последующей химической реакцией.

2. Получены уравнения $\varphi-t$ -, $i-\varphi$ - и $i-t$ -кривых для рассматриваемого случая.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
2. P. Delahay, C. C. Mattax, T. Berzins. I. Am. Chem. Soc. **76**, 5319 (1954).
3. М. С. Захаров, В. И. Баканов, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
4. П. Делакей. Новые приборы и методы в электрохимии, Изв., ИЛ., М., 1957.
5. Н. С. Захаров, В. И. Баканов. Электрохимия, (в печати).
6. W. T. de Vries, E. van Dallen I. Electroanal. Chem., **10**, 183 (1965).
7. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Теория анодной амальгамной вольтамперометрии с любой формой изменения потенциала и тока сферического электрода. Электродная реакция осложнена предшествующей химической реакцией. (Настоящий сборник).