ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 174 1971

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ЭЛЕКТРОДА. НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научным семинаром проблемной лаборатории физико-химических методов анализа)

Теоретические вопросы анодной амальгамной вольтамперометрии (ААВ) при постоянном потенциале на стационарных ртутных электродах ранее рассматривались рядом авторов [1—5]. Однако в указанных работах вывод основного уравнения (уравнения i—t кривой) рассматриваемого метода проводился отдельно для сферического и пленочного ртутных электродов.

В данной работе предлагается общий путь решения основной задачи (получение уравнения i—t кривой) ААВ на сферическом и пленочном ртутных электродах для необратимых процессов. Задача решается при следующих условиях: 1) металл в амальгаме распределен равномерно; 2) конвекция атомов металла в амальгаме отсутствует; 3) на электроде протекает необратимая реакция первого порядка.

Для вывода уравнения i—t кривой необходимо найти распределение металла в амальгаме при наложении на электрод постоянного потенциала решением уравнения 2-го закона Фика:

$$\frac{\partial C_R(x_1\vartheta_R)}{\partial\vartheta_R} = \frac{\partial^2 C_R(x_1\vartheta_R)}{\partial x^2} + \frac{\Gamma}{x}\frac{\partial C_R(x_1\vartheta_R)}{\partial x} \tag{1}$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\vartheta_R = 0 \quad C_R(x,\ 0) = C_R^0, \tag{2}$$

$$\vartheta_R > 0 \ \lim_{x\to 0}\frac{\partial C_R(x,\ \vartheta_R)}{\partial x} = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial C_R(1,\ \vartheta_R)}{\partial x} = -\lambda C_R(1,\ \vartheta_R), \tag{4}$$

где $C_R(x,\ \vartheta_R)$ — концентрация металла в амальгаме, *г-атом/мл* $x \equiv \frac{y}{y_0}$ — безразмерная координата; y_0 — толщина пленки ртути в случае пленочного электрода, *см*; y_0 — радиус ртутного сферического электрода *см*; $\vartheta_R \equiv \frac{D_R t}{y_0^2}$ — безразмерное время; t — время, *сек*; D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути, *см*^{2}*сек*$^{-1}$; Γ — коэффициент формы электрода, положим $\Gamma = 2\gamma + 1$, где $\gamma = -1/2$ для пленочного электрода и $\gamma = 1/2$ — для сферического электрода;

$$\lambda \equiv \frac{\kappa_b y_0}{D_R}; \quad \kappa_b = \kappa_s \exp\left[\frac{\beta z F}{RT}(\varphi - \varphi^\circ)\right], \tag{5}$$

где κ_b и κ_s — константы скорости электродного процесса соответственно при любом (φ) и стандартном (φ°) потенциалах электрода, *см.сек*$^{-1}$; β — коэффициент переноса; $C_R(1, \vartheta_R)$ — концентрация металла на поверхности электрода ($x = 1$). Применяя преобразование Лапласа к уравнению (1), получим:

$$C_R'' + \frac{2\gamma + 1}{x} C_R' - SC_R = 0. \tag{6}$$

Общее решение уравнения (6) имеет вид:

$$\overline{C}_R(x, S) = A_1 (\sqrt{S}x)^{-\gamma} I_\gamma (\sqrt{S}x) + A_2 (\sqrt{S}x)^{-\gamma} K_\gamma (\sqrt{S}x), \tag{7}$$

где A_1 и A_2 — постоянные; I_γ и K_γ — функции Бесселя первого и второго рода γ-го порядка от чисто мнимого аргумента.

$$I_\gamma(u) \equiv \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{1}{\kappa!\, \Gamma(\gamma + \kappa)} \left(\frac{u}{2}\right)^{\gamma + 2\kappa} \tag{8}$$

$$K_\gamma(u) \equiv \frac{\pi}{2 \sin \pi\gamma} [I_{-\gamma}(u) - I_\gamma(u)], \tag{9}$$

$\Gamma(u)$ — функция Гауса.

С учетом (8,9) выражение (7) приводится к виду:

$$C_R(x, s) = \frac{C_R^0}{s} - (x)^{-\gamma} \frac{I_\gamma(\sqrt{s}x)}{s\left[I_\gamma(\sqrt{s}) + \frac{1}{\lambda}\sqrt{s} I_{\gamma+1}(\sqrt{s})\right]}, \tag{10}$$

Переходя к оригиналу, получим:

$$C_R(x, \vartheta_R) = C_R^0 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left(\frac{1}{x}\right)^\gamma \frac{I_\gamma(\mu_n x)}{I_\gamma(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 \vartheta_R), \tag{11}$$

где

$$A_n = \frac{2\lambda}{(\lambda - 2\gamma)\lambda + \mu_n^2}, \tag{12}$$

μ_n — корни характеристического уравнения:

$$\frac{I_\gamma(\mu_n)}{I_{\gamma+1}(\mu_n)} = \frac{1}{\lambda}\mu_n. \tag{13}$$

Учитывая связь функций Бесселя с тригонометрическими функциями [6, стр. 143], из уравнения (11) легко получить частные решения для пленочного и сферического электродов.

Для концентрации на поверхности электрода ($x = 1$) из уравнения (11) получается:

$$C_R(1, \vartheta_R) = C_R^0 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\mu_n^2 \vartheta_R). \tag{14}$$

Из уравнения (14) следует, что $\lim\limits_{\vartheta_R \to \infty} C_R(1, \vartheta_R) = 0$ (y_0 и D_R) — конечны, т. е. при необратимом электрорастворении концентрация металла в амальгаме по истечении некоторого достаточно большого времени падает до нуля.

Учитывая значение γ для пленочного и сферического электродов, получим:

$$A_n^{\text{пл}} = \frac{2\lambda}{(\lambda+1)\lambda+\mu_n^2}; \tag{15}$$

$$A_n^{\text{сф}} = \frac{2\lambda}{(\lambda-1)\lambda+\mu_n^2}; \tag{16}$$

Имея в виду, что

$$I_{-\frac{1}{2}}(z) = \left(\frac{2}{\pi z}\right)^{1/2}\cos z;\; I_{1/2}(z) = \left(\frac{2}{\pi z}\right)^{1/2}\sin z;$$

$$I_{3/2}(z) = -\left(\frac{2}{\pi z}\right)^{1/2}\left(\sin z + \frac{\cos z}{z}\right)$$

характеристические уравнения для пленочного и сферического электродов соответственно можно записать следующим образом:

$$\text{для пленочного электрода } \operatorname{ctg}\mu = \frac{1}{\lambda}\mu, \tag{17}$$

$$\text{для сферического электрода } \operatorname{tg}\mu = -\frac{\mu}{\lambda-1}. \tag{18}$$

Корни этих уравнений приведены в [7, стр. 155, 177]. Используя значення μ_n, легко рассчитать коэффициенты A_n при соответствующих значениях параметра λ.

Выражение для тока в процессе необратимого электрорастворения амальгамы на электроде любой формы будет иметь вид:

$$i(t) = zFSK_s\exp\left[\frac{\beta zF}{RT}(\varphi-\varphi^\circ)\right]C_R^0\sum_{n=1}^{\infty}A_n\exp(-\mu_n^2\vartheta_R). \tag{19}$$

Ряд в выражении (19) быстро сходится при больших значениях ϑ_R. Можно показать, что с ошибкой не более a % в выражении (19) можно ограничиться первым членом ряда при

$$\vartheta_R \geqslant \frac{1}{\mu_2^2-\mu_1^2}\ln\frac{100B_2}{aB_1}, \tag{20}$$

где

$$B_n = \frac{2\lambda}{\lambda^2-\lambda+\mu_n^2}. \tag{20}$$

При малых значениях ϑ_R вычисления по формуле (19) громоздки, так как приходится учитывать несколько членов ряда. Поэтому при малых значениях ϑ_R удобно найти решение задачи в другой форме. На поверхности электрода решение в изображениях (10) можно привести к виду:

$$\overline{C}_R(1, s) = \frac{C_R^0}{s} - \frac{I_\gamma(\sqrt{s})}{s\left[I_\gamma(\sqrt{s}) + \frac{1}{\lambda}\sqrt{s}I_{\gamma+1}(\sqrt{s})\right]} =$$

$$= \frac{C_R^0}{s} - \frac{1}{s\left[1+\frac{\sqrt{s}}{\lambda}\cdot\frac{I_{\gamma+1}(\sqrt{s})}{I_\gamma(\sqrt{s})}\right]}. \tag{21}$$

Так как

$$\frac{I_{\gamma+1}(z)}{I_{\gamma}(z)} = \frac{1 - \dfrac{(4\gamma+1)^2 - 1^2}{1!\ 8z}}{1 - \dfrac{4\gamma^2 - 1^2}{1!\ 8z} + \dfrac{(4\gamma^2 - 1^2)(4\gamma^2 - 3^2)}{2!\ (8z)^2} - \ldots},$$

то

$$\overline{C}_R(1,\ s) = \frac{C_R^0}{s} - \frac{1}{s\left[1 + \dfrac{\sqrt{s}}{\lambda} - \dfrac{a}{\lambda} + \ldots\right.}. \tag{22}$$

Оригинал этого изображения имеет вид:

$$C_R(1,\ \nu_R) \approx C_R^0 - \frac{\lambda}{\lambda - a}\{1 - \exp[(\lambda - a)^2 \nu_R]\,\mathrm{erfc}[(\lambda - a\sqrt{\nu_R}]\}. \tag{23}$$

где $a = \gamma + \frac{1}{2}$, т. е. $a = 0$ для пленочного электрода и $a = 1$ для сферического электрода. Как видно из уравнения (23), при $\nu_R = 0$ $(t = 0)$ $C_R(1,\ 0) = C_R^0$, что соответствует начальному условию задачи.

Уравнение (23) совпадает с аналогичными уравнениями, полученными в работах [4,5].

Возможные применения метода ААВ при постоянном потенциале электрода уже обсуждались в [4, 5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Човнык, В. В. Ващенко. Ж. физической химии, 37, 538, 1963.
2. В. А. Иголинский. Диссертация, Томск, 1964.
3. В. Е. Городовых. Диссертация, Томск, 1965.

В. Е. Городовых. Изв. Томского политехнического института, 128, 3, 1964.

4. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
5. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Электрохимия (в печати).
6. Н. Н. Лебедев. Специальные функции и их приложения, Физматгиз, М-Л., 1963.
7. А. В. Лыков. Теория теплопроводности, Гостехиздат, М., 1952.