

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ КВАЗИОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

М. С. ЗАХАРОВ, Л. Ф. ЗАИЧКО

(Представлена научным семинаром лаборатории МП)

В настоящей работе предлагаются уравнения вольт-амперных кривых в АВН при ЛМП на ртутном, пленочном и сферическом электродах и приводится экспериментальная проверка теоретических выводов. Уравнение для тока имеет вид

$$i(t) = zFSK_s \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} (\varphi - \varphi_0) \right] C_0(O,t) - \exp \left[\frac{\beta zF}{RT} (\varphi - \varphi_0) \right] C_R(O,t) \right\},$$

где z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один атом; F — число Фарадея; S — поверхность электрода; K_s — константа скорости электродного процесса при стандартном потенциале электрода; α и β — коэффициенты переноса; R — газовая постоянная; T — температура, К; $C_0(O,t)$ и $C_R(O,t)$ — концентрации окисленной и восстановленной форм элемента у поверхности электрода.

Подставляя выражения для $C_0(O,t)$ и $C_R(O,t)$ для любой формы изменения потенциала плоского и сферического электродов, полученные соответственно в работах [1, 2], получим уравнения вольт-амперных кривых для квазиобратимых электродных процессов: для пленочного (плоского) электрода

$$q(t) = \frac{i(t)}{zFS} = ae^{y_1} \left(C_0^0 + \frac{I_3}{\sqrt{\pi D_0}} \right) - be^{y_2} \left(C_R^0 - \frac{I_1}{e} \right),$$

для сферического электрода

$$q(t) = \frac{i(t)}{zFS} = ae^{I_1} \left(C_0^0 + \frac{I_3}{\sqrt{\pi D_0}} - \frac{I_4}{r_0} \right) - be^{I_2} \left(C_R^0 - \frac{I_2}{r_0} \right), \quad (3)$$

$$b = K_s \exp \left[\frac{\beta zF}{RT} (\varphi_i - \varphi_0) \right], \quad a = K_s \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} (\varphi_i - \varphi_0) \right],$$

$$I_1 = \int_0^t q(\xi) \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\mu_n^2 - \frac{DR}{e} (t - \xi) \right] \right\} d\xi,$$

$$I_2 = \int_0^t q(\xi) \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\mu_n^2 \frac{DR}{r_0} (t - \xi) \right] \right\} d\xi,$$

$$I_3 = \int_0^t \frac{q(\xi)}{\sqrt{t-\xi}} d\xi; \quad I_4 = \int_0^t q(\xi) \exp \frac{D}{r_0^2} (t-\xi) \sqrt{\frac{D}{r_0^2} (t-\xi)} d\xi.$$

ξ — вспомогательная переменная; D_R, D_0 — коэффициенты диффузии восстановленной и окисленной форм элемента; l, r_0 — толщина пленки и радиус сферы; t — время; μ_n — корни уравнений для пленочного электрода $\mu_n = n\pi$, для сферического электрода $\operatorname{tg} \mu = \mu$; $y_1 = \frac{\alpha z F}{RT} \omega t$; $y_2 = \frac{\beta z F}{RT} \omega t$; ω — скорость изменения потенциала электрода.

Уравнения (2) и (3) численным интегрированием были приведены к алгебраическим уравнениям и рассчитаны на электронно-вычислительной машине М-20. Расчеты проводились при следующих условиях: $t=25^\circ$, $D_0 = D_R = 0,74 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\alpha = \beta = 0,5$; $z=2$.

Расчетные вольт-амперные кривые имеют характерный пик. По полученным пикам построены графики: q_{\max}, ω ; $\Delta\varphi, \omega$; $\Delta\varphi(e, r_0)$; $(\varphi_p - \varphi^\circ) \omega$; $(\varphi_p - \varphi^\circ), e(r_0)$;

φ_n — потенциал максимума пика; $\Delta\varphi$ — ширина полупика. Расчетные данные были проверены экспериментально на примере процесса электроокисления амальгамы меди на фоне 1 М КНО_3 . В исследуемых условиях для этого процесса величина $K_s = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$.* Для устранения влияния п. а. в. на электродный процесс вся посуда промывалась концентрированной серной кислотой; вода, применявшаяся в исследованиях, перегонялась с KMnO_4 ; соль KNO_3 подвергалась перекристаллизации.

Результаты некоторых исследований представлены на рис. 1, б—4, б. Из рисунков видно, что теоретические (а) и экспериментальные кривые по своему характеру хорошо совпадают друг с другом.

Отметим некоторые характерные величины и зависимости: при $\omega \rightarrow 0$ на пленочном электроде для изучаемого процесса в соответствии с теорией $\Delta\varphi \approx 40 \text{ мв}$, а $\Delta\varphi$ и $(\varphi_p - \varphi^\circ)$ с изменением ω и e изменяются линейно. На электродах с ртутными пленками толщиной 4 и 8 мк в соответствии с теорией $q_{\max} = K\omega$ (K — коэффициент пропорциональности). Остальные характеристики и зависимости можно проследить на рисунках.

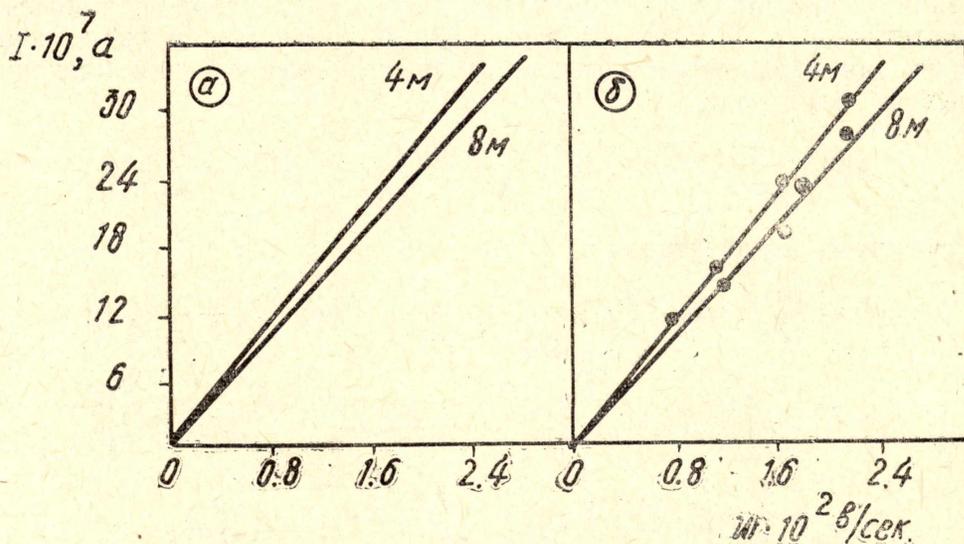


Рис. 1. а — теоретическая и б — опытная зависимости вы.оты пика от ω для пленочного электрода ($e=4; 8 \mu$)

* Определялась методом АВН при постоянном токе [3].

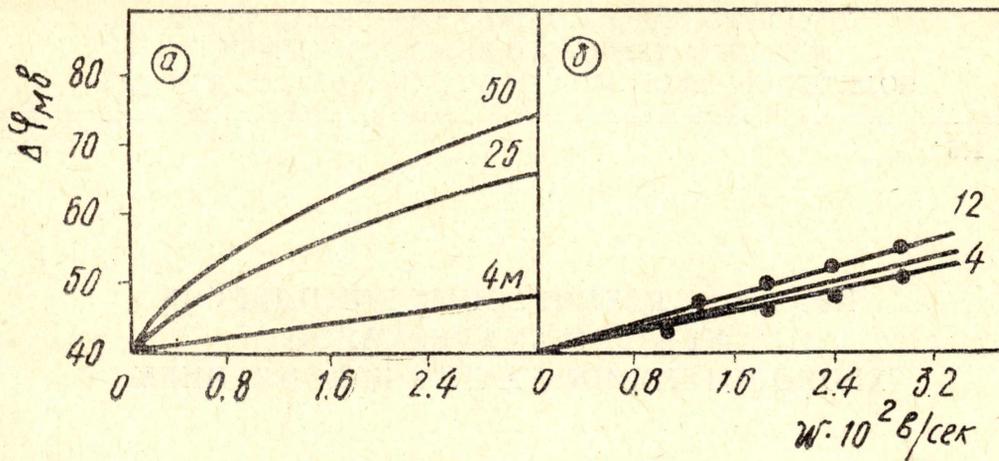


Рис. 2. а — теоретическая и б — экспериментальная зависимости $\Delta\varphi$ от ω для пленочного электрода ($l=4; 8; 12; 25; 50$ μ)

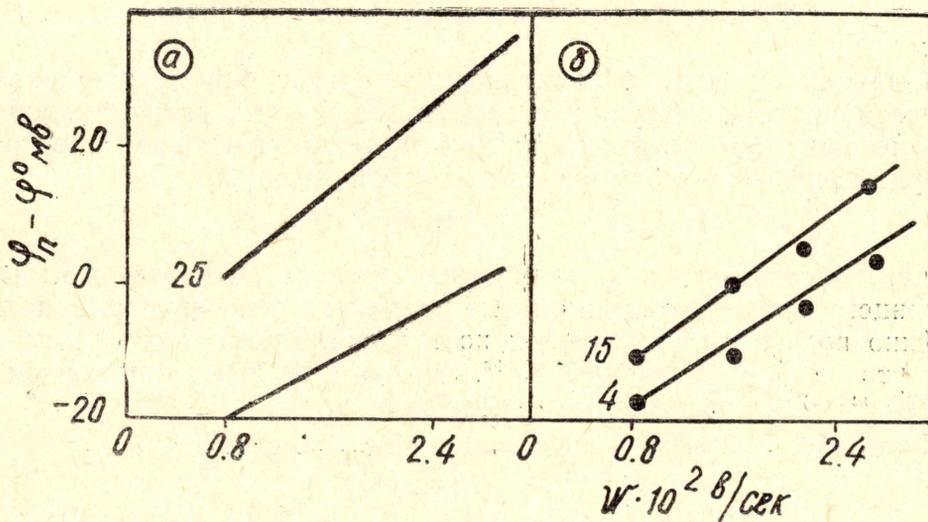


Рис. 3. а — теоретическая и б — экспериментальная зависимости φ_n от ω для пленочного электрода ($l=4; 16; 25$ μ)

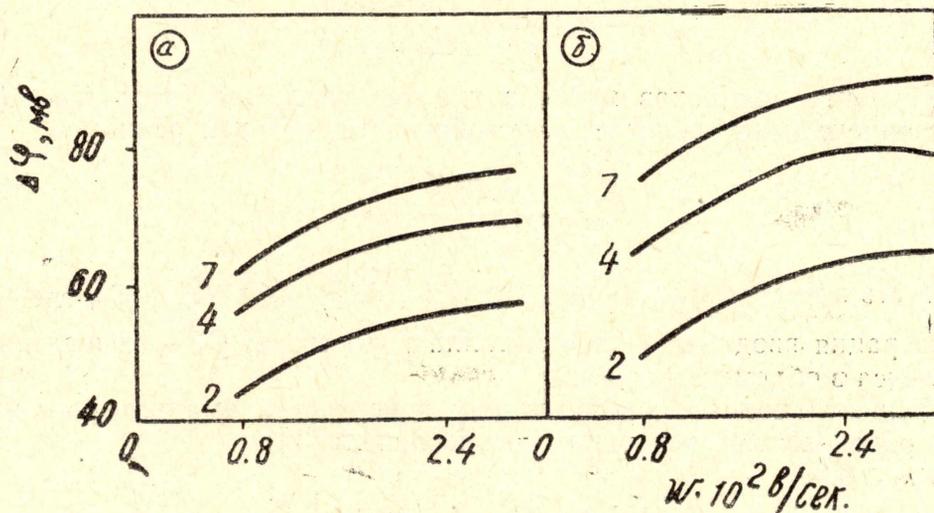


Рис. 4. а — теоретическая и б — экспериментальная зависимости $\Delta\varphi$ от ω ($r_k=2 \cdot 10^{-2}$ см; $4 \cdot 10^{-2}$ см; $7 \cdot 10^{-2}$ см).

ЛИТЕРАТУРА

1. De Vries, J. *Electroanal. Chem.* 9, 448, 1965.
2. М. С. Захаров, В. В. Пнев. *Изв. ТПИ*, 124, 1967.
3. М. С. Захаров, В. И. Баканов. *Изв. ТПИ* (в печати).