З. ГАЛЮС

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



ZBIGNIEW GALUS

TEORETYCZNE PODSTAWY ELEKTROANALIZY CHEMICZNEJ

POLAROGRAFIA, CHRONOWOLTAMPEROMETRIA, CHRONOPOTENCJOMETRIA, METODA WIRUJĄCEGO DYSKU

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Warszawa
1971

З. ГАЛЮС

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ПОЛЯРОГРАФИЯ, ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ, ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ, МЕТОД ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКА

ПЕРЕВОД
доктора хим. наук Б. Я. КАПЛАНА
с польского издания,
исправленного и дополненного автором

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА
1974

УДК 541.13

В книге рассматриваются теоретические основы важнейших электрохимических методов: полярографии постоянного и переменного тока, хронопотенциометрии, хроновольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и метода вращающегося диска. На основе концепции кинетического параметра, характерного для каждого из методов, предлагается оригинальная общая трактовка всех четырех методов электрохимического анализа, которая позволяет сопоставить возможности их применения при решении различных аналитических и физико-химических задач.

Книга может служить полезным научным руководством и справочным пособием для аналитиков и электрохимиков, научных работников, преподавателей и студентов.

Редакция литературы по химии

Г $\frac{20503\text{-}077}{041(01)\text{—}74}$ 77-74

© Перевод на русский язык, «Мир», 1974

ПРЕДИСЛОВИЕ

Профессор химического факультета Варшавского университета, доктор химических наук Збигнев Галюс принадлежит к знаменитой польской научной школе методов электрохимического анализа, которая под руководством проф. В. Кемули внесла очень большой вклад в теорию и практику большинства из них. Галюс хорошо знаком советским электрохимикам и аналитикам по многочисленным публикациям в научно-технических журналах. В круг его научных интересов входят проблемы механизмов электродных процессов неорганических веществ, проблемы влияния адсорбции ионов и нейтральных веществ на кинетику этих процессов, вопросы исследования свойств простых и сложных амальгам и т. п.

Предлагаемая вниманию читателей книга написана на основе специальных курсов по различным методам электрохимического анализа, которые автор читает студентам университета. Кроме методов, названных в подзаголовке книги, автор рассматривает также хроноамперометрию, переменнотоковую и импульсную полярографию.

Следует отметить важную методологическую особенность трактовки автором различных методов электроанализа. Галюс характеризует каждый из этих методов определенным кинетическим параметром (классическую полярографию — периодом капания, хронопотенциометрию — переходным временем и т. п.), оценивает предельные значения этих параметров и соответствующие им предельные скорости массопереноса. Такой общий подход позволил автору сопоставить различные методы электроанализа с точки зрения возможностей их применения в электрохимических исследованиях и в аналитической химии. З. Галюсу удалось обобщить почти все теоретические уравнения в единые формулы зависимости тока от кинетического параметра методов и констант, характерных для каждого

из них. Такое общее представление позволяет, например, единым для всех методов образом отличить диффузионные процессы от кинетических. Мы полагаем, что эта оригинальная трактовка методов электроанализа имеет не только мнемотехническую и дидактическую, но и большую научную ценность. Она позволяет правильно подобрать метод для решения той или иной задачи исследования.

Для русского издания книги автор за короткое время тщательно проверил польский текст и внес в него многочисленные дополнения и исправления. Дополнен и исправлен также и иллюстративный материал.

Книга предназначена для химиков-аналитиков и электрохимиков — исследователей и практиков, а также для преподавателей и студентов вузов и втузов.

Б. Каплан

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Электроаналитические методы находят широкое применение как в анализе,так и в физико-химических исследованиях. В создание теоретических основ этих методов, а также в их экспериментальное развитие большой вклад внесли советские исследователи. Это одна из причин, по которым мне особенно приятно, что моя книга, посвященная теоретическим основам нескольких методов электрохимического анализа, выходит на русском языке.

Настоящее издание было осуществлено благодаря труду переводчика книги, доктора хим. наук Б. Я. Каплана. В ходе перевода он обратил мое внимание на некоорые ошибки и упущения и внес также ряд ценных предложений, которые я постарался хотя бы частично использовать при подготовке русского издания.

Я был бы рад, если бы способ представления электроаналитических проблем в этой книге нашел признание у советских читателей, а сама книга способствовала бы дальнейшему распространению рассмотренных методов и их более полному использованию.

Я буду очень благодарен читателям за критические замечания и предложения, которые помогут улучшить следующее издание книги.

З. Галюс

Варшава, февраль 1973 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К ПОЛЬСКОМУ ИЗДАНИЮ

Быстрое развитие точных наук в современном мире приводит к возникновению все новых методов исследования. Старые методы переоцениваются и частично отбрасываются. Некоторые из них возрождаются после многих лет забвения и после соответствующих изменений и оснащения новой аппаратурой успешно применяются на практике.

Начало развития электроанализа можно связать с возникновением классического электрогравиметрического метода (около 1864 г.). В этом методе не измеряли электрическую величину, хотя он и был связан с протеканием тока в исследуемой системе. Конечный результат анализа рассчитывали по массе вещества, выделившегося на электроде. В конце прошлого века стали использовать микроэлектроды, поляризованные до соответствующего потенциала, а во время опыта измеряли ток. Однако этот метод не нашел широкого применения. Не была признана и хронопотенциометрия, теоретические основы которой были сформулированы в начале текущего столетия.

Настоящий перелом в развитии электроанализа произошел только в начале 1920-х годов после открытия полярографии Гейровским. Этот метод быстро нашел сторонников среди аналитиков. Его начали также применять и в физико-химических исследованиях. Но подлинное развитие этот метод получил только в начале 1950-х годов благодаря теоретическим разработкам различных проблем полярографии. Основной вклад при этом внесла чешская школа.

Бурное развитие полярографии, начавшееся двадцать лет назад, привело к лучшему пониманию явлений, происходящих во время электролиза на границе раздела фаз электрод — раствор, и стимулировало воображение исследователей. Они приступили к работам над новыми ме-

тодами. Были заложены теоретические основы хронопотенциометрии, в которой электрод с обычно не меняющейся площадью поляризуют потенциалом, линейно меняющимся во времени. Благодаря ряду теоретических работ приобретает значение метод вращающегося диска. Возрождается хронопотенциометрия, в основном благодаря работам Делахея и его группы в Батон-Руже.

Все эти методы нашли применение в количественном анализе растворов и для решения различных вопросов кинетики. Выявление существования многих быстрых электродных и химических процессов натолкнуло ученых на разработку методов исследования их кинетики.

В середине 1950-х годов был разработан метод импульса потенциала, основанный на мгновенном приложении к электроду, находящемуся в равновесии с раствором, небольшого потенциала, который смещает электрохимическое равновесие. Величина тока, протекающего при таком изменении потенциала, позволяет оценить скорость электродной реакции. Был разработан и вариант этого приема — метод импульса напряжения.

Наряду с этими методами, в которых изменение потенциала электрода приводит к протеканию тока, был введен и гальваностатический метод, основанный на регистрации изменения потенциала исследуемого электрода при нарушении электрохимического равновесия импульсом тока. Трудности, связанные с заряжением двойного слоя, частично преодолевают методом двойного импульса.

В начале 1960-х годов Рейнмут и Делахей ввели кулостатический метод.

С конца 1940-х годов развивается и другой метод исследования кинетики электродных процессов путем измерения фарадеевского импеданса. В последние годы развиваются хронокулонометрия и ее модификации, которые позволяют изучать адсорбцию на электродах.

С целью усовершенствования аналитических методов Баркер разработал в начале 1950-х годов квадратноволновую полярографию, которая значительно превосходит ранее введенную Брейером синусоидальную полярографию с переменным током.

В конце 1950-х годов Баркер и Гарднер предложили еще один метод — импульсную полярографию с ее двумя

модификациями. Одновременно возник и метод фарадеевского выпрямления, возможности которого в кинетических исследованиях особенно велики.

Большое значение для анализа приобрел в конце 1950-х годов метод висящей капли, в основном благодаря работам Кемули и Кублика.

На основе названных методов были разработаны или могут быть разработаны методики титриметрического анализа, подобно тому как на основе классической полярографии возникло амперометрическое титрование, которое успешно используют уже в течение многих лет.

Важное значение для аналитических и физико-химических исследований имеют кулонометрические методы: кулонометрия с контролируемым потенциалом, кулонометрия с заданным током, а также метод кулонометрического титрования током постоянной силы.

Наряду с этими методами давно уже разрабатывается другая группа электрометрических методов. Речь идет о потенциометрических методах, основанных на измерении электродвижущей силы электрохимических элементов, собранных соответствующим образом.

Некоторое значение имеют и кондуктометрические методы.

Желая представить развиваемые в настоящее время электроаналитические методы, автор встал перед трудным выбором: рассмотреть ли все известные методы или ограничиться некоторыми из них. В данной книге выбран второй путь и обсуждаются только полярография, хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия с линейно меняющимся потенциалом и метод вращающегося диска. Эти методы, введенные относительно давно в электроаналитическую практику, нашли признание исследователей и широко используются для решения как аналитических, так и физико-химических задач. Несомненно, что правильное понимание теоретических основ этих четырех методов может облегчить понимание и других методов, которые были кратко упомянуты выше. Мы полагаем, что это и обосновывает выбор предмета нашего рассмотрения.

Эта книга не является сборником теоретических выводов, касающихся отдельных методов. При рассмотрении различных вопросов автор старался сравнивать между собой эти методы и стремился в конечном итоге представить общими уравнениями зависимости, описывающие различные проблемы в рамках отдельных методов. Такое представление методов позволяет лучше понять их суть и правильнее выбрать метод для решения конкретной задачи.

К указанной концепции изложения электроаналитических проблем автор пришел в ходе чтения монографических курсов по различным методам электроанализа на химическом факультете Варшавского университета. Плодотворные дискуссии и поддержка со стороны проф. В. Кемули способствовали конечной формулировке этой концепции и ее использованию в книге. Автор выражает за это проф. Кемуле свою глубочайшую благодарность.

Горячо благодарю также мою жену Малгожату за ежедневную помощь в работе над книгой и за слова дружеской поддержки.

З. Галюс

Варшава, январь 1970 г.

1

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОДА

Различные виды электродных процессов в разных условиях опыта, которые рассматриваются в следующих главах этой книги, имеют по меньшей мере одну общую черту: это процессы электролиза, протекающие в слое раствора, непосредственно прилегающем к электродам, введенным в исследуемый раствор. Поэтому следует сначала познакомиться со строением этого слоя.

Когда мы вводим металл в раствор электролита, то на границе соприкосновения обеих фаз — металла и электролита — появляется двойной электрический слой. Его образуют заряды на металле и ионы противоположного знака в растворе, непосредственно прилегающем к поверхности электрода. Вся пограничная область обеих фаз электрически нейтральна. Это значит, что общий избыток плотности заряда на стороне раствора нейтрализуется равным ему по величине избытком плотности заряда противоположного знака на металле q_M.

Это условие нейтральности двойного слоя в целом можно выразить уравнением

$$-q_r = q_M. \qquad (1.1)$$

Мы полагаем, что в исследованиях используют металл, который образует идеально поляризованный электрод. Это значит, что заряженные частицы практически не переходят через границу раздела фаз, а изменения потенциала электрода равны изменениям потенциала, прилагаемого к электроду извне. Таким электродом, например, является ртутный электрод в свободном от кислорода растворе основного электролита в определенной области потенциалов, ограниченной с одной стороны окислением ртути, а с другой стороны — восстановлением катионов основного электролита.

1.1. Строение двойного слоя в отсутствие специфической адсорбции

Предположим, что компоненты раствора взаимодействуют с электродом только электростатически. Для того чтобы обсудить распределение ионных веществ в двойном электрическом слое, следует создать определенную модель этого слоя. Авторами первой такой модели были Квинке [1] и Гельмгольц [2]. Они рассматривали двойной слой как плоский конденсатор, одну обкладку которого составляют свободные ионы металла, а другую — противоположно заряженные ионы.

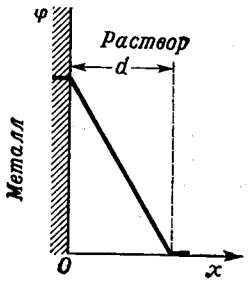


Рис. 1.1. Распределение потенциала в двойном слое согласно теории Гельмгольца.

Падение потенциала в двойном слое такой модели линейно (рис. 1.1). Эта теория в некоторой степени соответствовала опыту. Известно, что экспериментально найденная емкость двойного слоя обычно изменяется в пределах 20—40 мкФ/см^2. Если предположить, что расстояние между обкладками такого конденсатора равно диаметру молекулы воды, а диэлектрическая проницаемость в двойном слое в водных растворах составляет 10, то на основе уравнения для емкости плоского конденсатора можно получить теоретические величины, хорошо совпадающие с экспериментальными результатами. Однако теория Гельмгольца не объясняет зависимости емкости двойного слоя от концентрации электролита и от потенциала.

Представления Квинке и Гельмгольца более правильны в применении к концентрированным растворам электролитов и большим зарядам электрода. В таких случаях падение потенциала в двойном слое приближается к представленному на рис. 1.1.

Развивая представления Квинке и Гельмгольца (которые принимали во внимание только электростатические силы и не учитывали термического движения ионов), Гьюи [3, 4] и независимо Чепмен [5] показали, что термические движения должны приводить к некоторому размыванию двойного слоя (к появлению диффузного распределения зарядов). В соответствии с этой теорией концентрацию ионов C_i^x в двойном слое можно описать уравнением Больцмана

$$C_i^x = C_i^p \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_r)}{RT}\right], \qquad (1.2)$$

где C_i^p — концентрация иона i в объеме раствора; z_i — заряд этого иона; φ_x — внутренний потенциал в двойном слое на расстоянии x от электрода; φ_r — внутренний потенциал в объеме раствора; F — постоянная Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Таким образом, объемную плотность заряда в слое ρ выражает зависимость

$$\rho_x = \sum_i z_i F C_i^x = \sum_i z_i F C_i^p \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_r)}{RT}\right]. \qquad (1.3)$$

Рассматривая плоский электрод больших размеров, можно принять, что плотность зарядов в плоскости, параллельной электроду, одинакова. Поэтому общее уравнение Пуассона можно записать в виде

$$-\frac{\partial}{\partial x}\left[D_x^0 \frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right] = 4\pi\rho_x, \qquad (1.4)$$

где D_x^0 — диэлектрическая проницаемость среды на расстоянии x от электрода.

Вводя ρ_x из уравнения (1.3) в зависимость (1.4), получаем

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[D_x^0 \frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right] = -4\pi F \sum_i z_i C_i^p \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_r)}{RT}\right]. \qquad (1.5)$$

Принимая, что диэлектрическая проницаемость имеет среднюю постоянную величину D_s^0 в области между x и глубиной раствора и учитывая тождество

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} \equiv \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)^2, \qquad (1.6)$$

приходим к зависимости

$$\frac{\partial}{\partial\varphi_x}\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right)_x^2 = \frac{8\pi F}{D_s^0}\sum_i z_i C_i^p \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_x-\varphi_r)}{RT}\right]. \quad (1.7)$$

Интегрируя уравнение (1.7), получаем

$$\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right)_x = \pm\left\{\frac{8\pi RT}{D_s^0}\sum_i C_i^p\left\{\exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_x-\varphi_r)}{RT}\right]-1\right\}\right\}^{1/2}. \quad (1.8)$$

Последнее уравнение было выведено на основе предположения, что $(\varphi_x - \varphi_r)$ и $\partial\varphi_x/\partial x$ стремятся к нулю, когда $x \longrightarrow \infty$.

Обозначим через x_2 расстояние максимального сближения ионов с электродом. В соответствии с теоремой Гаусса поверхностную плотность заряда q_M на электроде описывает зависимость

$$4\pi q_M = -D_{x_2}^0\left(\frac{\partial\varphi_x}{dx}\right)_{x=x_2}. \quad (1.9)$$

Для $x = x_2$ можно записать уравнение (1.8) в следующем виде:

$$\pm D_{x_2}^0\left[\frac{8\pi RT}{D_s^0}\sum_i C_i^p\left\{\exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_2-\varphi_r)}{RT}\right]-1\right\}\right]^{1/2} = -D_{x_2}^0\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right)_{x=x_2}, \quad (1.10)$$

где $\varphi_2 = \varphi_x$, когда $x = x_2$.

Приравнивая левые части уравнений (1.9) и (1.10), получаем выражение, описывающее заряд электрода:

$$q_M = \pm\left[\frac{RTD_s^0}{2\pi}\sum_i C_i^p\left\{\exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_2-\varphi_r)}{RT}\right]-1\right\}\right]^{1/2}. \quad (1.11)$$

Уравнение (1.11) позволяет рассчитать q_M, если известна разность потенциалов $\varphi_2 - \varphi_r$.

Для раствора, содержащего только электролит типа $z - z$, уравнение (1.13) можно упростить. В этом случае

$z_k = z_a = z$ и $C_k^p = C_a^p = C^p$, где индексы k и a обозначают соответствующие величины для катиона и аниона. При этом

$$\left[\sum_i C_i^p\left\{\exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_2-\varphi_r)}{RT}\right]-1\right\}\right]^{1/2} = \left[C^p\left\{\exp\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{RT}\right]+\exp\left[-\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{RT}\right]-2\right\}\right]^{1/2} = (C^p)^{1/2}\left\{\exp\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{2RT}\right]-\exp\left[-\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{2RT}\right]\right\} = 2(C^p)^{1/2}\,\mathrm{sh}\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{2RT}\right]. \quad (1.12)$$

Из уравнений (1.11) и (1.12) получаем

$$q_M = \left(\frac{2RTC^pD_s^0}{\pi}\right)^{1/2}\mathrm{sh}\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{2RT}\right]. \quad (1.13)$$

Из уравнений (1.13) и (1.9) можно вывести выражение для зависимости градиента потенциала от расстояния до электрода (при условии, что $D_{x_2}^0 = D_s^0$):

$$\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right)_{x_2} = -\left(\frac{32\pi RTC^p}{D_s^0}\right)^{1/2}\mathrm{sh}\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{2RT}\right]. \quad (1.14)$$

Это выражение описывает зависимость напряженности поля у внутренней границы диффузного слоя от потенциала в плоскости φ_2.

Аналогичное уравнение можно написать для напряженности электрического поля в любой точке диффузного двойного слоя:

$$\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right)_x = -\left(\frac{32\pi RTC^p}{D_s^0}\right)^{1/2}\mathrm{sh}\left[\frac{zF(\varphi_x-\varphi_r)}{2RT}\right]. \quad (1.15)$$

Уравнение (1.15) можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right)_x = -\frac{2RTk}{zF}\mathrm{sh}\left[\frac{zF(\varphi_x-\varphi_r)}{2RT}\right], \quad (1.16)$$

где

$$k = \left[\frac{8\pi z^2F^2C^p}{D_s^0RT}\right]^{1/2}. \quad (1.17)$$

Преобразовывая и интегрируя уравнение (1.16), получаем

$$-kx=\ln \operatorname{th}\left[\frac{zF(\varphi_x-\varphi_r)}{4RT}\right]-a. \qquad (1.18)$$

Таким образом, потенциал в любой точке двойного слоя описывается уравнением

$$\varphi_x-\varphi_r=\frac{4RT}{zF}\operatorname{arth}[\exp(a-kx)]. \qquad (1.19)$$

Константу интегрирования a можно определить, принимая, что $\varphi_x=\varphi_2$, когда $x=x_2$. Из уравнения (1.18) получаем при этом

$$a=\ln \operatorname{th}\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{4RT}\right]+kx_2. \qquad (1.20)$$

Если это выражение для a ввести в уравнение (1.19), то получим зависимость потенциала от расстояния до электрода. При больших значениях x экспоненциальный показатель в уравнении (1.19) мал и поэтому выражение ar th $[\exp(a-kx)]$ приближается к выражению $\exp(a-kx)$; распределение потенциала имеет при этом экспоненциальный характер.

Распределение потенциала по теории Гьюи и Чемпена схематически показано на рис. 1.2.

Рассмотренные выводы изложены на основе работы Парсонса [6].

Из зависимости (1.13) и уравнения Липпманна

$$-q_M=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{T,p,C_i}, \qquad (1.21)$$

где E — потенциал электрода, измеренный относительно любого электрода сравнения (для того чтобы уравнение было справедливым, температура, давление и состав раствора должны оставаться постоянными), можно получить зависимости, описывающие поверхностное натяжение

$$\sigma=\text{const}-\frac{4RT}{zF}\left(\frac{D_s^0RTC^p}{2\pi}\right)^{1/2}\operatorname{ch}\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{2RT}\right] \qquad (1.22)$$

и, путем дифференцирования уравнения (1.13) по $(\varphi_2-\varphi_r)$, дифференциальную емкость электрода

$$C_d=\frac{dq_M}{d(\varphi_2-\varphi_r)}=\frac{zF}{RT}\left(\frac{D_s^0RTC^p}{2\pi}\right)^{1/2}\operatorname{ch}\left[\frac{zF(\varphi_2-\varphi_r)}{2RT}\right]. \qquad (1.23)$$

По теории Гьюи и Чемпена потенциал φ_2 может быть отождествлен с потенциалом металла. Это равнозначно предположению, что ионы являются точечными зарядами и могут подходить к электроду сколь угодно близко. Если бы так было на самом деле, то дифференциальная емкость двойного слоя, рассчитанная по уравнению (1.23), должна была бы соответствовать экспериментальным измерениям, которые дают величину, определяемую производной $dq_M/d(\varphi_M-\varphi_r)$ (где φ_M — внутренний потенциал металла электрода).

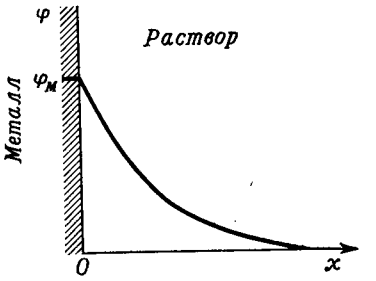


Рис. 1.2. Распределение потенциала в двойном слое согласно теории Гьюи и Чепмена.

В действительности между обеими величинами наблюдаются большие различия. Это свидетельствует о том, что модель Гьюи и Чепмена имеет некоторые недостатки и требует дальнейшего усовершенствования. Об упущениях этой модели свидетельствует также и то, что в ней не учитывается специфическая адсорбция ионов на электроде.

Теория Штерна [7], опубликованная в 1924 г., была лишена этих недостатков. Штерн считал, что модель Квинке и Гельмгольца правильно описывает двойной слой при температуре абсолютного нуля в отсутствие термических движений. При повышении же температуры часть ионов переходит с поверхности электрода в диффузную часть двойного слоя.

По теории Штерна, двойной слой делят на плотную часть, толщина которой определяется радиусом иона, и диффузную часть, распространяющуюся в глубь раствора от плоскости, находящейся на расстоянии x_2 от поверхности электрода. Эту плоскость называют внешней плос-

костью Гельмгольца. Падение потенциала в двойном слое по теории Штерна схематически показано на рис. 1.3.

Разность потенциалов между электродом и раствором можно записать в соответствии с этим рисунком следующим образом:

$$\varphi_M - \varphi_r = (\varphi_M - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_r). \quad (1.24)$$

Общее падение потенциала слагается из падения потенциала во внутренней части двойного слоя ($\varphi_M - \varphi_2$) и падения потенциала в диффузной части ($\varphi_2 - \varphi_r$).

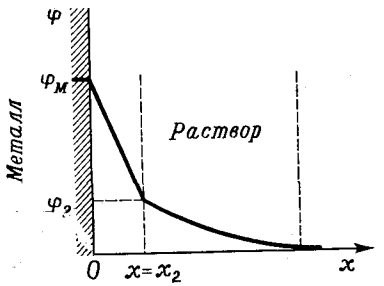


Рис. 1.3. Распределение потенциала в двойном слое согласно теории Штерна.

Дифференцируя уравнение (1.24) по заряду электрода, получаем

$$\frac{d(\varphi_M - \varphi_r)}{dq_M} = \frac{d(\varphi_M - \varphi_2)}{dq_M} + \frac{d(\varphi_2 - \varphi_r)}{dq_M}. \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25) можно также представить в виде

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{пл}} + \frac{1}{C_д}, \quad (1.26)$$

где C_t — общая емкость двойного слоя, $C_{пл}$ — емкость плотного слоя, $C_д$ — емкость диффузного слоя.

Дифференциальная емкость двойного слоя равна емкостям обеих частей двойного слоя, соединенным последовательно:

$$C_t = \frac{C_{пл} C_д}{C_{пл} + C_д}. \quad (1.27)$$

Если $C_{пл} \gg C_д$, то

$$C_t \simeq C_д = \frac{zF}{RT}\left(\frac{D_s^0 RTC^p}{2\pi}\right)^{1/2} \operatorname{ch}\left[\frac{zF(\varphi_2 - \varphi_r)}{2RT}\right] \quad (1.28)$$

[см. уравнение (1.23)].

Если $C_д \gg C_{пл}$, то

$$C_t \cong C_{пл}. \quad (1.29)$$

Теория Гьюи и Чепмена позволяет рассчитать только емкость диффузного слоя. В этом основная причина расхождений между рассчитанными на ее основе величинами и экспериментальными данными.

Для того чтобы проверить правильность теории Гьюи и Чепмена, модифицированной Штерном, следовало бы определить величину $C_{пл}$, чего нельзя сделать экспериментально. Правильность рассуждений Штерна показал в 1940 г. Фрумкин [8], но более точное доказательство правильности теории Штерна получил через несколько лет Грехем [9]. Он предположил, что емкость плотного слоя зависит от заряда электрода, но не зависит от концентрации электролита. Он не приписывал, подобно Фрумкину, емкости $C_{пл}$ некоторой постоянной величины, а рассчитывал ее, исходя из экспериментального определения C_t и рассчитанной на основе теории Гьюи и Чепмена величины $C_д$ [уравнение (1.28)].

Экспериментальные работы Грехема [10, 11] позволили установить, что влияние емкости диффузного слоя на общую емкость двойного слоя в действительности невелико, особенно при потенциалах, значительно отличающихся от потенциала нулевого заряда. Оказалось, что емкость плотного слоя существенно зависит от заряда электрода. Предположение о ее неизменности при изменении заряда могло приводить к значительным ошибкам. Наблюдается хорошее совпадение между рассчитанными величинами емкости и экспериментальными данными; отклонения появляются только при положительных потенциалах (рис. 1.4).

При низких концентрациях электролита на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала появляется минимум, который не наблюдается в случае более концентрированных растворов. У симметричных электролитов потенциал этого минимума совпадает с потенциалом нулевого заряда. Кривая дифференциальной емкости в 0,001 М NaF с хорошо выраженным минимумом емкости при потенциале —0,5 В показана на рис. 1.5. Минимум обусловлен тем, что в таких случаях общая емкость определяется в основном емкостью диффузного слоя. Можно и другим способом экспериментально проверить модифицированную теорию Гьюи и Чепмена. Строят зависимость $1/C_t$ от $1/C_д$. Первую величину измеряют

экспериментально, а вторую рассчитывают теоретически. При постоянном заряде поверхности эта зависимость должна быть в соответствии с уравнением (1.26) линейной с наклоном, равным единице. Величину $1/C_{пл}$ находят по точке пересечения линии с осью $1/C_t$. Для того чтобы эта зависимость была действительно линейной, изучаемая система не должна содержать веществ, специфически адсорбирующихся на электроде.

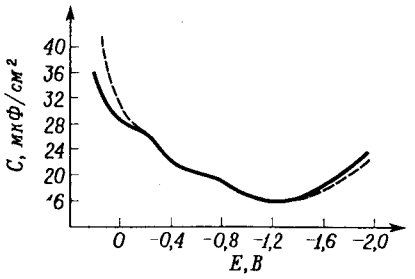


Рис. 1.4. Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,1 М NaF от потенциала при 25 °С (по Грехему [10]).
——— экспериментальная зависимость;
— — — теоретическая зависимость.

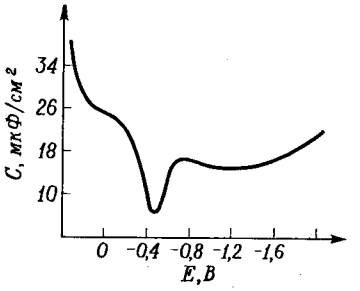


Рис. 1.5. Экспериментальная зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,001 М NaF от потенциала (по Грехему [10]).

На основе приведенных рассуждений можно рассчитать по экспериментальным данным потенциал φ_2. Этот потенциал описывается зависимостью, которую можно легко вывести из формулы (1.19) или (1.13).

В соответствии с уравнением (1.13) при постоянном заряде и потенциалах, значительно отличающихся от потенциала нулевого заряда, потенциал φ_2 описывается уравнением

$$\varphi_2 = \text{const} \pm \frac{RT}{zF} \ln C^p \qquad (1.30)$$

(φ_r принят равным нулю, а знаки плюс и минус применяем для случаев $\varphi_2 < 0$ и соответственно $\varphi_2 > 0$).

Уравнение (1.30) уже давно было использовано Фрумкиным [12] для выяснения связи между кинетикой разряда водородных ионов на ртути и строением двойного слоя.

Рассмотренные теории строения двойного слоя были впоследствии модифицированы многими исследователями. Одно из направлений этих модификаций состояло в учете зависимости диэлектрической проницаемости среды, в которой образуется двойной слой, от напряженности электрического поля и характера ионов в растворе. Можно было предвидеть влияние электрического поля двойного слоя, так как легко доказать, что напряженность электрического поля вблизи электрода весьма велика.

Для водных растворов электролитов при температуре 25 °С в области, находящейся на расстоянии x_2 от электрода, формулу (1.15) можно выразить следующим образом:

$$\left(\frac{d\varphi_x}{dx}\right)_{x=x_2} = -1{,}44 \cdot 10^5 q_M \text{ В/см} \qquad (1.31)$$

(q_M выражено в микрокулонах на квадратный сантиметр).

Вводя в это выражение $q = 10$ мкКл/см^2 (такова часто плотность заряда на электроде), приходим к заключению, что напряженность электрического поля в двойном слое может легко превысить 10^6 В/см.

В модификациях теории Гьюи и Чепмена учитывалась также конечность объема, занимаемого ионами в двойном слое.

Развивая эту проблему, Спарнай [13] решил (вместо уравнения Пуассона и Больцмана) уравнение, учитывающее зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля. Бродовски и Стрелов [14] приняли во внимание — наряду с диэлектрическим насыщением — изменение диэлектрической проницаемости при изменении концентрации электролита. Они основывались на функции разложения Вике и Эйгена [15].

Многие работы, опубликованные за последние годы, посвящены строению внутреннего слоя. Наше понимание его структуры и сил, действующих в этой области, далеко от совершенства. В ряде работ [16—25] предложены теории этого слоя, образующегося на поверхности раздела ртутный электрод — раствор электролита. В этих работах обычно принимаются две возможные ориентации диполей воды во внутреннем слое. Существенным недостатком таких концепций, как подчеркивает Левин с сотр.

[26], является пренебрежение [16—18] взаимодействием диполей во внутреннем слое или недостаточный учет [19—25] этого явления.

Вызывает сомнение и применение так называемой эффективной диэлектрической проницаемости. Бокрис с сотр. [24] предполагает, что она равна 6. Мак-Дональд и Барлоу [19] считают, что правильная теория не требует принятия таких значений константы.

Продолжает вызывать интерес исследователей природа горба на кривых емкости внутреннего слоя и связанное с этим направление ориентации диполей воды на поверхности раздела ртуть — раствор электролита.

Хиллс и Пейн [27] предложили модель внутреннего слоя, которая значительно отличается от моделей других авторов. Рассматривая изменение энтропии поверхностных избытков, эти авторы делают вывод, что изменения вызываются адсорбцией воды. В результате такой адсорбции возможно увеличение толщины внутреннего слоя, когда заряд электрода становится более положительным. Авторы полагают, что горб, который наблюдается при заряде электрода e около 4 мкКл/см^2, отражает максимум отношения диэлектрической проницаемости внутреннего слоя к толщине слоя. Левин с сотр. [26] считает все же некоторые результаты этой работы спорными.

В той же работе Левина с сотр. [26] на основе статистической механики изложена теория емкости внутреннего слоя в отсутствие специфической адсорбции.

Крылов [28] развил статистическую теорию двойного слоя и ввел поправки в классическую теорию. В области низких концентраций электролита теория Гьюи — Чепмена вполне корректна, но при высоких концентрациях потенциал уменьшается при увеличении расстояния от электрода более быстро, чем это предусматривается классической теорией. Поэтому толщина диффузного слоя пренебрежимо мала по сравнению с толщиной внутреннего слоя.

На основе работы Пригожина, Мазура и Дефея [30] Гурвиц, Занфельд и Штайнхен-Занфельд [29] по-иному рассмотрели влияние ранее упомянутых факторов на модификацию концепции Гьюи — Чепмена. Эти авторы исследовали также влияние поля электрода на кислотно-

основные свойства веществ [31]. Ту же проблему, но другим способом разрешил Нюрнберг [32, 33]. Женар и Гурвиц [34] обсудили вопрос ассоциации ионов в поле двойного слоя.

1.2. Строение двойного слоя при проявлении специфической адсорбции

Наряду с электростатическими воздействиями на границе электрод — раствор электролита могут проявляться и другие силы, которые ведут к дополнительной, неэлектростатической адсорбции ионов или молекул на электроде. Эту адсорбцию часто называют специфической. Различные авторы по-разному интерпретируют природу этих сил.

Грехем [35] считал, что при специфической адсорбции образуются ковалентные связи между адсорбирующими анионами и ртутным электродом. Однако Бокрис с сотр. [24] показал, что при этом специфическая адсорбция в ряду $F^- — Cl^- — Br^- — I^-$ должна не увеличиваться (что наблюдается на опыте), а уменьшаться. Поэтому указанные авторы приписали решающее значение гидратации адсорбирующего вещества. Специфическая адсорбция тем больше, чем меньше гидратация. Это предположение позволило объяснить увеличение специфической адсорбции в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, а также специфическую адсорбцию ионов цезия. Меньшие по размеру, но более сильно гидратированные ионы некоторых других щелочных металлов не проявляют склонности к такой адсорбции.

Андерсен и Бокрис [36] предполагают, что адсорбция ионов галогенидов и щелочных металлов носит физический характер.

Левин, Белл и Кальвер [37] отводят существенную роль в специфической адсорбции силам отражения.

Среди неорганических ионов специфической адсорбции подвергаются анионы [3, 4, 38, 39] и некоторые катионы [40, 41].

Доказательством специфической адсорбции ионов служит зависимость потенциала нулевого заряда, измеренного относительно электрода сравнения с постоянным по-

тенциалом, от концентрации поверхностно-активного электролита. Влияние адсорбции на потенциалы нулевого заряда проявляется на электрокапиллярных кривых и при измерениях емкости. Чем сильнее специфическое взаимодействие аниона с электродом, тем больше смещение потенциала нулевого заряда в направлении отрицательных значений, так как в положительной части электрокапиллярной кривой адсорбция анионов приводит к понижению поверхностного натяжения, а при отрицательных потенциалах анионы десорбируются с поверхности электрода. При увеличении концентрации адсорбирующегося аниона потенциал нулевого заряда также смещается в сторону отрицательных значений (см. табл. 1.1, в которой потенциалы приведены относительно нормального каломельного электрода). Есин и Марков [43] установили, что потенциал нулевого заряда, измеренный относительно электрода сравнения с постоянным потенциалом, меняется линейно с изменением логарифма концентрации (активности) электролита или адсорбирующегося вещества. Это явление, называемое эффектом Есина и Маркова, является хорошим критерием протекания специфической адсорбции.

Таблица 1.1

Потенциалы нулевого заряда E^z ртути в растворах различных электролитов [42]

Раствор	E^z, В	Раствор	E^z, В
0,1 М NaF	—0,472	0,01 М KCN	—0,582
1,0 М NaF	—0,472	0,1 М KCN	—0,684
0,1 М KF	—0,471	1,0 М KCN	—0,790
0,001 М KCl	—0,474	0,1 М KSCN	—0,626
0,01 М KCl	—0,485	1,0 М CsCl	—0,556
0,1 М KCl	—0,505	0,1 М KNO_3	—0,516
1,0 М KCl	—0,555	0,1 М KOH	—0,476
0,1 М KBr	—0,573	0,05 М K_2CO_3	—0,473
0,1 М KI	—0,731	0,05 М K_2SO_4	—0,470
1,0 М KI	—0,830	0,1 М CH_3COOK	—0,488

Величину смещения потенциала, вызванную изменением активности неадсорбирующегося электролита, Парсонс [44] описал зависимостью

$$\left(\frac{\partial E^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{T,p,q_M} = -\frac{RT}{2zF}\left\{1 + \frac{q_M/2A}{[1 + (q_M/2A)^2]^{1/2}}\right\}, \quad (1.32)$$

где $A = (2RTD^0C^p)^{1/2}$; $a_\pm$ — средняя активность электролита; E^+ — потенциал электрода, измеренный относительно электрода сравнения, обратимого по отношению к катиону.

Уравнение (1.32) позволяет получать более простые зависимости, действительные и для случаев, когда специфическая адсорбция отсутствует.

При $q_M \gg 1$ из уравнения (1.32) получаем

$$\left(\frac{\partial E^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{T,p,q_M} = -\frac{RT}{zF}. \quad (1.33)$$

Если $q_M = 0$, то

$$\left(\frac{\partial E^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{q_M=0} = -\frac{RT}{2zF}. \quad (1.34)$$

Наконец, при $q_M/2A \ll -1$ приходим к зависимости

$$\left(\frac{\partial E^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{q_M} = 0. \quad (1.35)$$

Парсонс [44] проверил уравнение (1.32), используя экспериментальные данные Грехема [10], касающиеся растворов NaF, и получил хорошее подтверждение правильности этого уравнения.

Таким образом, коэффициент Есина и Маркова, описанный уравнениями (1.32) — (1.35), позволяет судить, имеет ли место специфическая адсорбция. Соответствие потенциала нулевого заряда идеально поляризованного электрода в симметричном электролите z — z уравнению (1.32) свидетельствует об отсутствии специфической адсорбции.

Можно доказать, что в случае, когда потенциал нулевого заряда измеряют, используя электрод сравнения с постоянным потенциалом, то потенциал остается постоян-

ным при изменении концентрации электролита с неадсорбирующимися ионными компонентами:

$$dE_{\text{г}}=dE^{\pm}+\frac{RT}{2zF}d\ln a_{\pm}^{2}. \qquad (1.36)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial E_{\text{г}}}{\partial \ln a_{\pm}^{2}}\right)_{q_{\text{M}}}=\left(\frac{\partial E^{\pm}}{\partial \ln a_{\pm}^{2}}\right)_{q_{\text{M}}}+\frac{RT}{2zF}. \qquad (1.37)$$

Объединив это уравнение с уравнением (1.34), получим

$$\left(\frac{\partial E_{\text{г}}}{\partial \ln a_{\pm}^{2}}\right)_{q_{\text{M}}=0}=\frac{RT}{2zF}-\frac{RT}{2zF}=0. \qquad (1.38)$$

В случае специфической адсорбции анионов коэффициент Есина и Маркова описывается зависимостью

$$\left(\frac{\partial E^{+}}{\partial \ln a_{\pm}^{2}}\right)_{q_{\text{M}}}=\frac{RT}{zF}\left\{\left(\frac{\partial q_1}{\partial q_{\text{M}}}\right)_{a_{\pm}}+\left(\frac{\partial q_1}{\partial q_{\text{д}}}\right)_{a_{\pm}}\left(\frac{\partial q_{\text{д}}}{\partial q_{\text{M}}}\right)_{a_{\pm}}\right\}, \qquad (1.39)$$

где $q_{\text{д}}$ — общий заряд диффузного слоя; q_1 — заряд, возникающий из-за присутствия слоя специфически адсорбированных анионов.

Анализ этого уравнения, а также сравнение с экспериментом (Парсонс [44]) показывают, что в случае сильной специфической адсорбции величина коэффициента Есина и Маркова не зависит от плотности заряда.

Значительно большее, чем можно было ожидать, смещение потенциала нулевого заряда при повышении концентрации специфически адсорбирующегося электролита Есин и Марков [43] приписали образованию слоев дискретных зарядов в двойном слое. Такую модель разработали Есин и Шихов [45]. Эти же проблемы обсуждал Парсонс [46].

В случае специфической адсорбции катионов потенциал нулевого заряда смещается в сторону положительных потенциалов. Специфическую адсорбцию некоторых катионов доказали Фрумкин с сотр. [40, 41, 47]; они установили адсорбцию ионов таллия и цезия.

Для выяснения наблюдавшихся фактов необходимо было создать адекватную модель двойного слоя в случае

специфической адсорбции вещества на электроде. Первые опыты подобного рода описал Штерн [7], однако лишь Эршлер [48] создал модель, которая учитывает эффект дискретности заряда в слое адсорбированных ионов. Этот эффект впервые предсказал Фрумкин [12]. Как уже упоминалось, эффект дискретности приняли во внимание Есин и Марков [45].

Эршлер, однако, предположил, что заряд в диффузном слое распределен непрерывно. При этом для эквипотенциальной поверхности металла учитывалось проявление бесконечного числа отражений каждого иона по обеим сторонам диффузного слоя.

Более поздние модели [9, 37, 49, 50, 51] можно считать модификациями модели Эршлера. Рассмотрим вкратце одну из таких моделей, предложенную Грехемом [9].

Предположим, что ионы, не адсорбирующиеся специфически, находятся на расстоянии x_2 от поверхности электрода; поверхностно-активные вещества подходят к поверхности электрода ближе, на расстояние x_1.

Диффузный слой модели Штерна при этом остается без изменений, а плотный слой делится на две части: слой, расположенный ближе к электроду и отделенный от остального раствора внутренней плоскостью Гельмгольца с потенциалом φ_1, на которой находятся специфически адсорбированные ионы, и слой, отделенный от диффузного слоя внешней плоскостью Гельмгольца с потенциалом φ_2. Модель двойного слоя, учитывающая специфическую адсорбцию, показана на рис. 1.6.

Разность потенциалов во внутреннем слое $\varphi_{\text{M}}-\varphi_2$ зависит от заряда электрода и числа специфически адсорбированных ионов. В общем виде она может быть формально описана [52, 53] следующим уравнением:

$$\varphi_{\text{M}}-\varphi_2={}_{q_1}(\varphi_{\text{M}}-\varphi_2)+{}_{q_{\text{M}}}(\varphi_{\text{M}}-\varphi_2). \qquad (1.40)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (1.40) с индексом q_1 описывает разность потенциалов между металлом и внешней плоскостью Гельмгольца. Эта разность вызвана наличием заряда q_1 на специфически адсорбировавшихся анионах. Второй член этого уравнения выражает падение потенциала в слое, обусловленное наличием заряда q_{M} на металле. Принимается, что заряд на металле

приводит к появлению равного по величине, но противоположного по знаку заряда на внешней плоскости Гельмгольца.

Предполагая, что поверхность металла и внешняя плоскость Гельмгольца образуют плоские конденсаторы,

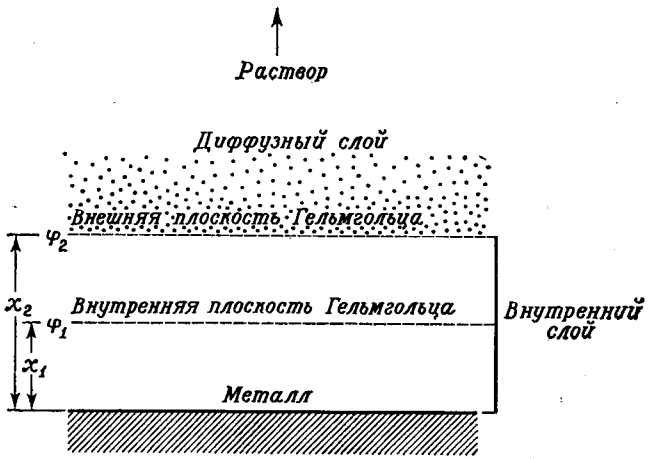


Рис. 1.6. Схема двойного слоя на границе электрод — раствор.

можно, по Парсонсу [46], описать слагаемые уравнения (1.40) следующими зависимостями:

$$q_1(\varphi_M-\varphi_2)=\frac{4\pi q_1(x_2-x_1)}{D_s^0} \qquad (1.41)$$

и

$$q_M(\varphi_M-\varphi_2)=\frac{4\pi q_M x_2}{D_s^0}. \qquad (1.42)$$

На основании уравнений (1.41) и (1.42) можно представить выражения, описывающие две частичные емкости внутреннего слоя. Первая из них связана с изменением заряда на металле при сохранении постоянным числа специфически адсорбированных ионов:

$$q_M C_{пл}=\left[\frac{\partial q_M}{\partial(\varphi_M-\varphi_2)}\right]_{q_1}=\frac{dq_M}{d_{q_M}(\varphi_M-\varphi_2)}. \qquad (1.43)$$

Вторая частичная емкость внутреннего слоя связана с изменением заряда q_1 при сохранении постоянным заряда q_M на металле

$$q_1 C_{пл}=\left[\frac{\partial q_1}{\partial(\varphi_M-\varphi_2)}\right]_{q_M}=\frac{dq_1}{d_{q_1}(\varphi_M-\varphi_2)}. \qquad (1.44)$$

Заряды q_1 и q_M можно определить экспериментально, что позволяет рассчитать емкости $q_M C_{пл}$ и $q_1 C_{пл}$.

Слагаемые разности потенциалов $\varphi_M-\varphi_2$ в уравнениях (1.41) и (1.42) можно рассчитать из зависимостей

$$q_M(\varphi_M-\varphi_2)=\int_0^{q_M}(q_M C_{пл})^{-1}\,dq_M \qquad (1.45)$$

и

$$q_1(\varphi_M-\varphi_2)=\int_0^{q_1}(q_1 C_{пл})^{-1}\,dq_1. \qquad (1.46)$$

Зависимость (1.45) действительна при постоянном числе адсорбированных ионов, а зависимость (1.46) — при постоянном заряде электрода.

Разработаны также методы расчета потенциала φ_1, соответствующего внутренней плоскости Гельмгольца.

Из уравнения (1.41) и (1.42) можно получить зависимости

$$\frac{x_2-x_1}{x_2}=\frac{q_1(\varphi_M-\varphi_2)q_M}{q_M(\varphi_M-\varphi_2)q_1} \qquad (1.47)$$

или

$$\frac{x_2-x_1}{x_2}=\frac{q_M C_{пл}}{q_1 C_{пл}}, \qquad (1.48)$$

принимая, что диэлектрическая проницаемость во внутреннем слое не меняется. Рассчитав правые части обоих уравнений, находим значение отношения $(x_2-x_1)/x_2$, которое связано с $q_1(\varphi_1-\varphi_2)$ уравнением

$$\frac{x_2-x_1}{x_2}=\frac{q_1(\varphi_1-\varphi_2)}{q_1(\varphi_M-\varphi_2)}. \qquad (1.49)$$

По предложению Парри и Парсонса [54] можно рассчитать потенциал φ_1 путем разложения разности $\varphi_1 - \varphi_2$ на два слагаемых, зависящих от q_1 и q_M:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = {}_{q_M}(\varphi_M - \varphi_2)\frac{x_2 - x_1}{x_2} + {}_{q_1}(\varphi_M - \varphi_2)\lambda. \quad (1.50)$$

Здесь λ обозначает долю разности $\varphi_1 - \varphi_2$ в общей разности потенциалов $\varphi_M - \varphi_2$. В соответствии с этим действительно условие $0 < \lambda < 1$. Для малых значений q_1 обоснована гипотеза о линейном распределении потенциала и можно принять, что λ приблизительно равна $(x_2 - x_1)/x_2$. Для больших значений q_1 $\lambda > (x_2 - x_1)/x_2$.

Зависимость (1.50) можно представить также в виде

$$\varphi_1 = \frac{q_M + \lambda q_1}{q_1 C_{пл}} + \varphi_2. \quad (1.51)$$

Потенциал φ_2 может быть выражен в функциональной зависимости от q_M, и поэтому φ_1 является функцией q_1 и q_M.

Выше рассматривались вопросы строения двойного слоя при ионной адсорбции на поверхности электрода. В случае адсорбции нейтральных веществ на электроде максимум взаимодействия наблюдается при потенциале нулевого заряда. При увеличении потенциала (независимо от его знака) происходит десорбция вещества.

Ход экспериментальных электрокапиллярных кривых и кривых зависимости емкости от потенциала определяется изотермой зависимости поверхностной концентрации от концентрации в объеме раствора, а также характером зависимости параметров этой изотермы от потенциала электрода. В области потенциалов адсорбции на электрокапиллярных кривых наблюдается существенное уменьшение поверхностного натяжения по сравнению с поверхностным натяжением, которое наблюдается в отсутствие поверхностно-активного вещества.

Присутствие поверхностно-активных веществ оказывает особенно существенное влияние на ход кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Наряду со значительным уменьшением емкости в области потенциалов, в которой имеет место адсорбция исследуемого нейтрального вещества, наблюдаются и пики псевдоемкости, связанные с десорбцией вещества при более положительных и более отрицательных потенциалах, чем потенциал максимальной адсорбции. Величина этих пиков, отражающих изменение заряда поверхности электрода вследствие десорбции, зависит от частоты переменного напряжения, которое используют при измерении. Кроме того, на форме пиков сказывается характер взаимодействий адсорбированных молекул (см , например, [55]).

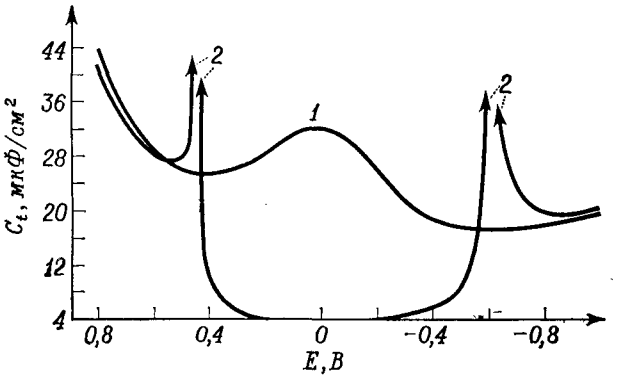


Рис. 1.7. Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала.

1 — 1 М KNO_3; *2* — 1 М KNO_3, насыщенный октиловым спиртом; потенциалы приведены относительно потенциала нулевого заряда, принятого за нуль.

На рис. 1.7 в качестве примера показана зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала в присутствии и в отсутствие октилового спирта в 1 М KNO_3.

Опубликовано несколько обзоров работ, посвященных адсорбции различных веществ на поверхности электродов [56, 57].

При обсуждении двойного слоя мы сознательно не касались теории электрокапиллярности, так как она не дает информации о строении двойного слоя. Подробно эту теорию рассмотрел Мохилнер [58].

Знание строения двойного слоя необходимо при рассмотрении механизма электродных процессов. Материал

данной главы следует считать введением к этой проблеме. Связи между свойствами двойного слоя и кинетикой электродных процессов посвящена монография Делахея [59]. Важный вклад в исследование строения двойного слоя внесли Фрумкин и Дамаскин с сотрудниками. Значительная часть их работ рассмотрена в монографии [60].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quincke G.*, Pogg. Ann., **113**, 513 (1861).
2. *Helmholtz H. L. F.*, Ann. Physik, **7**, 337 (1879).
3. *Gouy G.*, J. phys. radium, **9**, 457 (1910).
4. *Gouy G.*, Compt. rend., **149**, 654 (1910).
5. *Chapman D. L.*, Phil. Mag., **25**, 475 (1913).
6. *Парсонс Р.*, в кн. «Некоторые проблемы современной электрохимии», под ред. Дж. Бокриса, ИЛ, М., 1958, гл. 3.
7. *Stern O.*, Z. Elektrochem., **30**, 508 (1924).
8. *Frumkin A. N.*, Trans. Faraday Soc., **36**, 117 (1940).
9. *Grahame D. C.*, Chem. Revs, **41**, 441 (1947).
10. *Grahame D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4819 (1954).
11. *Grahame D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2093 (1957).
12. *Frumkin A. N.*, Z. phys. Chem., **164**, 121 (1933).
13. *Sparnaay M.*, Rec. trav. chim., **77**, 382 (1958).
14. *Brodowsky H., Strehlow H.*, Z. Elektrochem., **63**, 262 (1959).
15. *Wicke E., Eigen M.*, Z. Elektrochem., **56**, 551 (1952).
16. *Watts-Tobin R. J.*, Phil. Mag., **6**, 133 (1961).
17. *Mott N. F., Watts-Tobin R. J.*, Electrochim. Acta, **4**, 79 (1961).
18. *Macdonald J. R., Barlow C. A.*, J. Chem. Phys., **36**, 3062 (1962).
19. *Macdonald J. R., Barlow C. A.*, J. Chem. Phys., **39**, 419 (1963).
20. *Macdonald J. R., Barlow C. A.*, in «Electrochemistry — Proceedings of the 1-st Australian Conference, 1963» ed. J. A. Friend, F. Gutmann, Pergamon Press, London, 1964, p. 199.
21. *Macdonald J. R., Barlow C. A.*, J. Chem. Phys., **44**, 202 (1966).
22. *Macdonald J. R., Barlow C. A.*, Surface Sci., **4**, 381 (1966).
23. *Barlow C. A., Macdonald J. R.*, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., **6**, 1 (1967).
24. *Bockris J. O'M., Devanathan M. A. V., Müller K.*, Proc. Roy. Soc., **A274**, 55 (1963).
25. *Bockris J. O'M., Green M., Swinkels D. A. J.*, J. Electrochem. Soc., **111**, 743 (1964).
26. *Levine S., Bell G. M., Smith A. L.*, J. Phys. Chem., **73**, 3554 (1969).
27. *Hills G. J., Payne R.*, Trans. Faraday Soc., **61**, 326 (1965).
28. *Krylov V. S.*, Electrochim. Acta, **9**, 1247 (1964)
29. *Hurwitz H., Sanfeld A., Steinchen-Sanfeld A.*, Electrochim. Acta, **9**, 929 (1964).
30. *Prigogine I., Mazur P., Defay R.*, J. chim. phys., **50**, 146 (1953).
31. *Sanfeld A., Steinchen-Sanfeld A.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 1907 (1966).

32. *Nürnberg H. W.*, in «Polarography 1964, Proc. 3rd Intern. Congr. Polarography, 1964», ed. G. J. Hills, MacMillan, London, 1966, p. 149.
33. *Nürnberg H. W.*, Disc. Faraday Soc., **39**, 136 (1965).
34. *Jenard A., Hurwitz H. D.*, J. Electroanal. Chem., **19**, 441 (1968).
35. *Grahame D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4422 (1952).
36. *Andersen T. N., Bockris J. O'M.*, Electrochim. Acta, **9**, 4 (1964).
37. *Levine S., Bell G. M., Calvert D.*, Can. J. Chem., **40**, 518 (1962).
38. *Frumkin A. N.*, Z. phys. Chem., **103**, 43, 55 (1923).
39. *Frumkin A. N.*, Z. phys. Chem., **109**, 34 (1924).
40. *Фрумкин А. Н., Титьевская А. С.*, ЖФХ, 31, 485 (1957).
41. *Frumkin A. N.*, in «Transactions of the Symposium on Electrode Processes», ed. Yeager, J. Wiley, New York, 1961, p. 1.
42. *Grahame D. C., Coffin E. M., Cummings J. I., Poth M.A.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1207 (1952).
43. *Esin O. A., Markow B. W.*, Acta physicochim. U. R. S. S., **10**, 353 (1939).
44. *Parsons R.*, in «Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity», Butterworths, London, 1957, v. 3, p. 38.
45. *Есин О. А., Шихов В.*, ЖФХ, **17**, 236 (1943).
46. *Parsons R.*, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., **1**, 1 (1961).
47. *Фрумкин А. Н., Поляновская Н. С.*, ЖФХ, **32**, 157 (1958).
48. *Эршлер Б. В.*, ЖФХ, 20, 679 (1946).
49. *Grahame D. C.*, Z. Elektrochem., **62**, 264 (1958).
50. *Левич В. Г., Кирианов В. А., Крылов В. С.*, ДАН СССР, **135**, 1193, 1425 (1960).
51. *Barlow C. A., Macdonald J. R.*, J. Chem. Phys., **40**, 1535 (1964).
52. *Grahame D. C., Parsons R.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1291 (1961).
53. *Grahame D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4201 (1958).
54. *Parry J. M., Parsons R.*, Trans. Faraday Soc., **59**, 241 (1963).
55. *Sathyanarayana S., Baikerikar K. G.*, J. Electroanal. Chem., **21**, 449 (1969).
56. *Frumkin A. N., Damaskin B.*, in «Plenary Lectures presented at the International Congress of Polarography in Kyoto, 1966», Butterworths, London, 1967, p. 263.
57. *Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б.*, в кн. «Современные аспекты электрохимии», под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэйя, изд-во «Мир», 1967.
58. *Mohilner D. M.*, in «Electroanalytical Chemistry», ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, 1966, v. 1, p. 241.
59. *Делахей П.*, Двойной слой и кинетика электродных процессов, изд-во «Мир», М., 1967.
60. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.*, Адсорбция органических соединений на электродах, изд-во «Наука», М., 1968.

2

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛЯРОГРАФИИ, ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ, ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И МЕТОДА ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

В этой главе рассматриваются вкратце основы полярографии, хронопотенциометрии, хроновольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом и метода вращающегося диска. В следующих главах обсуждаются подробнее различные проблемы методов электроанализа.

Хронологически следовало бы начать с рассмотрения хронопотенциометрии, теоретические основы которой были изложены уже в первые годы нашего столетия [1—3]. Однако популярность полярографии, ее широкое применение в количественном анализе и для решения физико-химических проблем делают этот метод в настоящее время самым важным из всех названных. Кроме того, полярография — это метод, основы которого известны наиболее широко. Поэтому представляется обоснованным начать изложение с таких проблем, которые более знакомы читателю.

Все рассматриваемые в этой книге методы основываются на процессах электролиза. Их проводят в специфических для каждого метода условиях с применением соответствующего индикаторного электрода. Вторым электродом является электрод сравнения с постоянным потенциалом; часто применяют насыщенный каломельный электрод. Миграцию электролизуемых ионов к электродам в этих методах исключают путем введения в исследуемый раствор сильного электролита в концентрации, превышающей на несколько порядков коцентрацию исследуемого вещества.

2.1. Полярография

В полярографическом методе, разработанном Гейровским [4], используют капающий ртутный электрод, введенный в электрокапиллярные исследования Кучерой [5]. Обычно применяют капилляры с внутренним диаметром 0,04—0,08 мм. Если разность уровней между устьем капилляра и резервуаром с ртутью достаточно велика, то

ртуть вытекает из капилляра в виде мелких капелек. Их масса меняется с изменением потенциала; она зависит от радиуса капилляра и сил поверхностного натяжения. Такой электрод помещают в исследуемый раствор и связывают электролитическим мостом с электродом сравнения. К обоим электродам прикладывают разность потенциалов и измеряют ток в образовавшейся электролитической цепи. На рис. 2.1 показана схема простой полярографической цепи. В полярографии капельный электрод обычно принимает отрицательный потенциал относительно электрода сравнения.

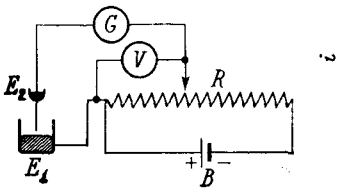


Рис. 2.1. Схема простой полярографической цепи.
B — источник напряжения; R — сопротивление; V — вольтметр; G — гальванометр; E_1 — электрод сравнения; E_2 — капельный электрод.

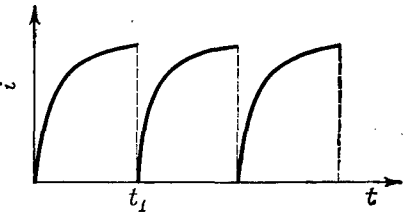


Рис. 2.2. Зависимость тока от времени для капающего ртутного электрода.

Если вещество, присутствующее в растворе, способно восстанавливаться на капающем электроде, то при определенной разности потенциалов через цепь протекает электрический ток. На электроде сравнения одновременно происходит окисление эквивалентного количества другого вещества (обычно материала, из которого изготовлен электрод сравнения, например ртути в случае каломельного электрода). Поскольку капельный электрод имеет небольшую площадь, а электрод сравнения — большую, то величина тока в данных условиях зависит от площади капельного электрода. Через цепь протекает ток небольшой силы. Поэтому он лишь незначительно влияет на соотношение концентраций веществ, которые образуют электрод сравнения. Этим, в частности, и объясняется постоянство потенциала этого электрода во время полярографического измерения.

Следует учесть, что в процессе электролиза в условиях полярографии при постоянном потенциале протекает непостоянный ток; он периодически изменяется во времени (мгновенный ток). В момент отрыва капли площадь электрода практически равна нулю (точнее, равна площади сечения капилляра). Затем площадь капли постепенно увеличивается, достигая максимальной величины непосредственно перед отрывом капли. На рис. 2.2 показана зависимость тока i в полярографической цепи от времени t при постоянном потенциале; t_1 обозначает время жизни единичной капли. Сила тока зависит, в частности, и от времени жизни капли ртути, а также от скорости вытекания ртути из капилляра. Чем быстрее вытекает ртуть, тем больше средняя площадь капельного электрода.

Попытаемся выразить эти качественные наблюдения более точно. На ртуть, которая вытекает из капилляра, действует общее давление P. Его можно представить формулой

$$P=hdg, \tag{2.1}$$

где h — высота столба ртути (от устья капилляра до уровня ртути в резервуаре); g — константа гравитации; d — плотность ртути.

Во время роста капли в растворе поверхностное натяжение противодействует увеличению ее площади. В результате этого на каплю действует так называемое обратное давление P_z:

$$P_z=\frac{2\sigma}{r}, \tag{2.2}$$

где r — радиус капли в данный момент времени t; σ — поверхностное натяжение. Давление P_z направлено против общего давления P.

Если принять, что растущая капля имеет форму шара, то ее объем v в заданный момент t можно описать уравнением

$$v=\frac{mt}{d}=\frac{4}{3}\pi r^3, \tag{2.3}$$

где m — масса капли ртути, вытекающей из капилляра за время t.

Из уравнения (2.3) получаем

$$r=\left(\frac{3mt}{4\pi d}\right)^{1/3}. \tag{2.4}$$

Средний радиус $\bar{r}$ за время жизни капли t_1 можно выразить зависимостью

$$\bar{r}=\frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} r\,dt. \tag{2.5}$$

Из уравнений (2.4) и (2.5) получаем после интегрирования

$$\bar{r}=\frac{3}{4}\left(\frac{3\bar{m}t_1}{4\pi d}\right)^{1/3}, \tag{2.6}$$

где $\bar{m}$ — средняя скорость вытекания ртути за время жизни капли t_1.

Подставляя уравнение (2.6) в уравнение (2.2), получаем

$$P_z=\frac{2\sigma}{\frac{3}{4}\left(\frac{3\bar{m}t_1}{4\pi d}\right)^{1/3}}=4{,}31\,\frac{d^{1/3}\,\sigma}{(\bar{m}t_1)^{1/3}}. \tag{2.7}$$

P_z описывается уравнением

$$P_z=h_z dg, \tag{2.8}$$

где h_z обозначает высоту, соответствующую действительному давлению P_z, которое зависит от величины капиллярных сил, противодействующих вытеканию ртути.

Из уравнений (2.7) и (2.8) получаем

$$h_z=\frac{3{,}1}{(\bar{m}t_1)^{1/3}}. \tag{2.9}$$

При вычислении коэффициента в уравнении (2.9) принято $d = 13{,}53$ и $\sigma = 400$ дин/см.

Основываясь на уравнении Пуазейля, получаем выражение для средней скорости вытекания ртути

$$\bar{m}=\frac{\pi r_k^4 dP}{8\eta l}, \tag{2.10}$$

где r_k и l обозначают соответственно радиус и длину капилляра, а η — вязкость раствора.

Поскольку

$$P \sim h - h_z = h_r, \tag{2.11}$$

то

$$\bar{m} = k(h - h_z) = kh_r. \tag{2.12}$$

Вес отрывающейся капли mt_1g зависит от поверхностного натяжения и от радиуса капилляра:

$$mt_1g = 2\pi r_k \sigma. \tag{2.13}$$

Если поверхностное натяжение и радиус капилляра постоянны, то постоянно и произведение mt_1. Поэтому время жизни капли обратно пропорционально h_r:

$$t_1 = \frac{k'}{m} = \frac{k''}{h_r}, \tag{2.14}$$

где k' и k'' — константы.

Таким образом, от величины h_r зависят скорость вытекания и время жизни капли, но не зависят их произведение и масса капли.

Средняя скорость вытекания ртути из капилляра $\bar{m}$ практически не зависит от среды, в которую вытекает ртуть, и от потенциала электрода*. Однако она зависит в некоторой степени от поверхностного натяжения, которое входит в поправку на обратное давление [см. формулу (2.2)].

Время жизни капли зависит от свойств среды и от потенциала электрода. Поскольку время жизни капли связано с поверхностным натяжением зависимостью (2.13), то зависимость времени жизни капли от потенциала электрода описывается электрокапиллярной кривой.

Для ряда расчетов необходимо знать площадь электрода. Примем, что капля ртути представляет собой шар. Как показали экспериментальные данные [6], такое предположение весьма близко к истине. Площадь A капли в заданный момент времени t:

$$A = 4\pi r^2. \tag{2.15}$$

* При прочих равных условиях поверхностное натяжение зависит от потенциала электрода. Следовательно, и $\bar{m}$ зависит от потенциала электрода.— *Прим. перев.*

Объединяя уравнения (2.15) и (2.4), получаем

$$A = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi \cdot 13{,}6}\right)^{2/3} = 0{,}85 m^{2/3} t^{2/3}. \tag{2.16}$$

Средняя величина площади капли за время ее жизни t_1 выражается формулой

$$\bar{A} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} A\,dt \tag{2.17}$$

или

$$\bar{A} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} 0{,}85 m^{2/3} t^{2/3}\,dt = 0{,}51 m^{2/3} t_1^{2/3}. \tag{2.18}$$

Прирост площади капли в момент t описывается уравнением

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{2}{3} 0{,}85 m^{2/3} t^{-1/3}. \tag{2.19}$$

Площадь капли максимальна в момент t_1:

$$A_m = 0{,}85 m^{2/3} t_1^{2/3}. \tag{2.20}$$

Мы уже говорили о том, что в ходе полярографического процесса при постоянном потенциале ток меняется вследствие изменения площади капли. Однако в полярографии мы стремимся изучить зависимость тока от потенциала. Начальный потенциал мы подбираем таким образом, чтобы электродный процесс не протекал с заметной скоростью. Прохождение тока в цепи наблюдается только тогда, когда прилагаемое к электродам линейно меняющееся напряжение достаточно приблизит потенциал капельного электрода к нормальному потенциалу присутствующего в растворе деполяризатора (при условии, что электродный процесс этого деполяризатора протекает без перенапряжения). В некоторой области потенциалов ток увеличивается с увеличением отрицательного потенциала электрода; при этом уменьшается концентрация деполяризатора на поверхности электрода. Когда эта концентрация уменьшится до нуля, ток достигает постоянной величины, которая, в частности, зависит от скорости переноса деполяризатора

к поверхности электрода. В этих условиях достигается максимальный ток, который часто называют предельным током. Его называют также и диффузионным током, хотя это название не вполне обосновано, так как оно говорит о том, что величина тока лимитируется лишь скоростью диффузионного переноса.

Существенную роль в доставке деполяризатора к поверхности электрода в полярографии играет и конвекция, связанная с ростом капли ртути. Речь об этом пойдет в гл. 4 и 5.

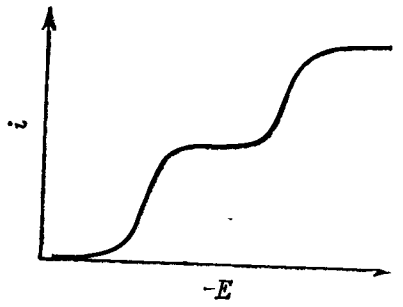


Рис. 2.3. Схема полярографических волн при наличии в растворе двух деполяризаторов.

Полярографическая кривая, выражающая зависимость тока от потенциала капельного электрода, напоминает по форме волну. Часто ее и называют полярографической волной. Такие кривые регистрируют автоматически с помощью полярографа.

Если в растворе присутствует еще другое вещество, которое может восстанавливаться в области потенциалов, достаточно отличающихся от потенциалов образования первой волны, то при соответствующем потенциале наблюдается дальнейшее увеличение тока и формируется новая полярографическая волна, как показано на рис. 2.3. Высота полярографической волны обычно пропорциональна концентрации восстанавливающегося вещества. Благодаря этому полярография находит широкое применение в количественном анализе.

Предельный ток i_g описывается уравнением, выведенным Ильковичем [7]:

$$i_g = 607 n m^{2/3} t_1^{1/6} D^{1/2} C^0, \qquad (2.21)$$

где C^0 — концентрация деполяризатора в объеме раствора; D — коэффициент диффузии этого деполяризатора; n — число электронов, принимающих участие в элементарном процессе; m — скорость вытекания ртути; t_1 — время жизни капли.

Уравнение (2.21) называют уравнением Ильковича.

В случае обратимых электродных процессов полярографические волны образуются при потенциалах, весьма близких к стандартным потенциалам исследуемых веществ. Поэтому полярография дает возможность и качественного анализа растворов.

Благодаря периодической воспроизводимости чистой поверхности ртутного капельного электрода полярография характеризуется хорошей сходимостью результатов. Такой электрод можно сравнительно легко изготовить. Легко собрать и электрическую цепь, обычно применяемую в полярографии (см. схему на рис. 2.1). Однако на практике используют полярографы, которые регистрируют кривые ток — напряжение автоматически. Первый такой прибор сконструировали в 1925 г. Гейровский и Шиката. С помощью этого полярографа записывали кривую ток — напряжение на фотографической бумаге путем ее освещения лучом света, отражающимся от подвижного зеркальца гальванометра.

Основанные на этом принципе приборы изготовлялись до недавнего времени. Они позволяли получать хорошие результаты, однако их использование в практике связано с необходимостью фотографической обработки бумаги. В настоящее время эти полярографы все чаще заменяют более автоматизированными приборами, которые записывают кривые ток — напряжение на бумаге с помощью соответствующего самописца. Такие приборы очень удобны в пользовании, и их изготовляют на многих заводах.

В последнее время конструируют полярографы для различных специальных исследований. В полярографы встраивают потенциостаты, которые позволяют исследовать растворы с большим омическим сопротивлением. Это особенно существенно в тех случаях, когда применяются органические растворители. Поскольку полярографы используют и для записи хроновольтамперометрических кривых, то современные приборы позволяют получать несколько различных скоростей развертки напряжения и быстро менять направление поляризации.

Во всех новых приборах имеются устройства для компенсации емкостного тока, вызванного изменением площади капли во время полярографического процесса. Такие устройства дают возможность лучше использовать метод полярографии для анализа разбавленных растворов.

2.2. Хроновольтамперометрия

Метод хроновольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом был введен в электроаналитическую практику значительно позже, чем полярография, а первые работы по теории обратимого процесса были опубликованы Рендлсом [8] и Шевчиком [9] только в 1948 г. В течение ряда последующих лет этот метод еще не находил широкого применения; лишь после введения в электроаналитическую практику висящих ртутных электродов наступил период его бурного развития [10—12].

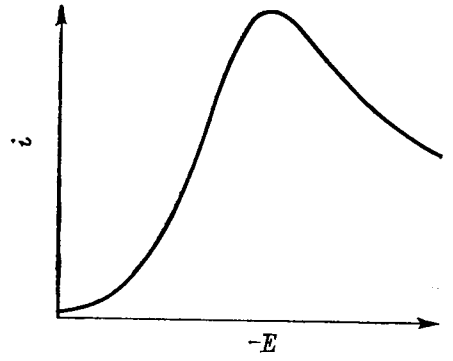


Рис. 2.4. Схема хроновольтамперометрической кривой.

В этом методе так же, как и в полярографии, регистрируют зависимость тока от потенциала индикаторного электрода, но регистрируемые зависимости — в отличие от полярографии — имеют форму пиков, как представлено схематически на рис. 2.4. Во время измерений необходимо оберегать электролитический сосуд от сотрясений и вибрации, для того чтобы перенос веществ к поверхности

электрода и их отвод осуществлялись только путем диффузии.

В хроновольтамперометрии с потенциалом, линейно меняющимся во времени, используют аппаратуру, напоминающую полярографическую. Только вместо капающего ртутного электрода применяют микроэлектрод с постоянной, не изменяющейся во времени площадью. В особых случаях можно работать и с капающим ртутным электродом. Это возможно, если скорость развертки потенциала, прилагаемого к электроду, столь велика, что можно принять, что за время регистрации хроновольтамперометрической кривой рост капли практически не приводит к увеличению площади электрода.

В качестве электродов обычно используют ртутные электроды в виде висящей капли ртути [10—12]. Можно использовать и ртутные электроды другой конструкции при условии, что их площадь мала по сравнению с площадью электрода сравнения.

Кроме ртутных электродов, в хроновольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом применяют электроды и из других материалов. Обычно их используют для анализа окислительно-восстановительных систем, реагирующих с электродом в области положительных потенциалов. Чаще других используют платиновые электроды различных форм, обычно в виде пластинок или цилиндрических проволочек; диффузионный перенос к таким электродам точно описан. В последние годы подобные электроды часто использовали для исследования механизма окисления ряда органических соединений. Можно изготовлять электроды и из других благородных металлов, таких, как золото или металлы группы платины.

Широко используют в хроновольтамперометрии графитовые электроды. На чистом графите не получают хороших результатов из-за больших остаточных токов. Для их уменьшения электроды пропитывают различными органическими веществами, которые не проявляют электрохимической активности в большой области положительных потенциалов.

В электроаналитической практике с успехом применяют электроды из угольной пасты. Обычно это смесь спектрально чистого графита и парафинового масла. Впервые

такие электроды применил Адамс [13], а их пригодность была доказана многими работами [14—17]. Угольной пастой обычно заполняют углубление, вырезанное во фторопласте. С одной стороны паста соприкасается с раствором, а с другой — с металлическим проводником, обычно медной проволокой. Конструкция такого электрода схематически показана на рис. 2.5. Большим достоинством этих электродов является очень малый остаточный ток в области положительных потенциалов вплоть до потенциала —0,3 В, при котором наблюдается ток восстановления кислорода, хемисорбированного на электроде. Малая величина остаточного тока, наблюдаемая при применении электродов из угольной пасты, объясняется малой емкостью двойного слоя, образующегося на границе соприкосновения электрода с растворами электролитов. Малая емкость обусловлена присутствием в этой области больших молекул вещества, используемого для связывания между собой частичек угля.

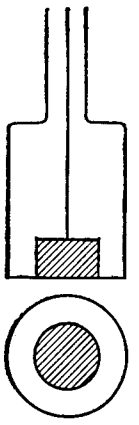


Рис. 2.5. Схема электрода из угольной пасты (вертикальное и горизонтальное сечения).

Заштрихованная часть — угольная паста; остальная часть электрода — из фторопласта.

Кроме парафинового масла, для приготовления пасты применяли и другие жидкие вещества, такие, как четыреххлористый углерод, однако парафиновое масло оказалось наиболее пригодным. Хорошие свойства имеет и электрод из угольной пасты, приготовленной с силиконовым маслом. Установлено, что при увеличении плотности (а следовательно, и молекулярного веса) силиконового масла уменьшаются емкость электрода и остаточные токи на нем. Однако одновременно уменьшается и скорость процессов, протекающих на таких электродах [18].

Следует отметить, что, применяя электроды из угольной пасты, можно работать в такой области положительных потенциалов, которая недостижима при использовании платиновых электродов из-за выделения кислорода.

Электроды другого типа, которые пока еще не нашли широкого применения,— это ртутные электроды, покрытые тонкими слоями труднорастворимых солей ртути(I) [19, 20] или окиси ртути [21]. Если поляризовать такой электрод до положительных потенциалов, то происходит растворение ртути. Однако этот процесс в значительной степени тормозится слоем труднорастворимого вещества на ртути, и плотность тока окисления ртути обычно не превышает 1 мкА/см^2.

На таких электродах могут протекать процессы окисления и восстановления различных веществ при более положительных потенциалах, чем окислительно-восстановительный потенциал системы Hg/HgX (где X — ион галогена или кислорода). При работе с такими электродами наблюдаются значительные остаточные токи, поэтому исследуемые вещества должны содержаться в растворе в больших концентрациях.

Слой вещества на поверхности электрода обычно уменьшает скорость электродного процесса (по сравнению со скоростью процесса на чистом платиновом электроде). На пассивированных ртутных электродах можно неоднократно достигать более положительных потенциалов, чем на платиновых электродах, не получая при этом больших остаточных токов, обусловленных электродным окислением воды до кислорода.

На практике применяли и электроды из карбида бора [22]. Такие электроды можно использовать не только в области положительных потенциалов, но и в области отрицательных потенциалов до —1,0 В. Однако исследования показали, что такие электроды подвергаются пассивации, их активность может меняться во время процесса и поэтому их применимость для электроаналитических целей ограничена. Часто образующиеся в ходе электродного процесса продукты окисления органических соединений легко удалить с поверхности электрода из угольной пасты путем замены старой пасты новой, но не всегда их легко удалить с поверхности электрода из карбида бора без изменения состояния этой поверхности.

Линейно изменяющееся во времени напряжение, которое прилагают к электродам, часто получают с помощью

полярографа; скорость развертки напряжения обычно составляет 0,2—0,8 В/мин. В настоящее время производят полярографы со значительно более широким интервалом скоростей развертки — от 0,05 до 6 В/мин (например, полярограф типа ОН-102 венгерской фирмы «Раделкис»). Они находят применение именно в хроновольтамперометрии.

Скорость развертки напряжения 0,05 В/мин, которую получают с помощью большинства полярографов, является минимальной для хроновольтамперометрических исследований. При меньших скоростях возможны ошибочные результаты вследствие значительного влияния конвекции.

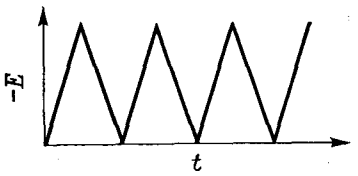


Рис. 2.6. Зависимость напряжения от времени в хроновольтамперометрии.

Поскольку полярографы позволяют получить обычно только минимальную скорость развертки для хроновольтамперометрии, то для достижения максимальной скорости необходимо использовать специальные генераторы напряжения. Эти генераторы производят напряжение, меняющееся во времени так, как показано на рис. 2.6. С помощью таких генераторов можно менять скорость развертки на сотни вольт в секунду, а также произвольно регулировать амплитуду напряжения, хотя обычно она не превышает 2 В. Можно также поляризовать индикаторный электрод циклически. Если потенциал индикаторного электрода постепенно смещается в сторону отрицательных значений, то при наличии в растворе — наряду с основным электролитом — вещества, способного к восстановлению, зависимость тока восстановления от потенциала имеет форму пика, как показано на рис. 2.4.

При изменении направления поляризации вещество, образовавшееся на поверхности электрода в процессе восстановления, может подвергнуться окислению. Если эта реакция протекает быстро, то окисление наблюдается при потенциалах образования пика восстановления.

Обсудим механизм образования таких кривых. При быстром электродном процессе в катодной части кривой процесс восстановления протекает при потенциалах, близких к стандартному потенциалу присутствующего в растворе восстанавливающегося вещества. Начальная зависимость тока восстановления от потенциала электрода сходна с полярографической кривой исследуемого раствора. По мере увеличения отрицательного потенциала электрода появляются расхождения между полярографической кривой и хроновольтамперометрической. Перед достижением «плато» полярографической волны на хроновольтамперометрической кривой образуется пик тока. В момент его достижения поверхностная концентрация деполяризатора еще не уменьшается до нуля. Дальнейшая поляризация электрода в направлении отрицательных потенциалов приводит к уменьшению тока из-за обеднения приэлектродного пространства деполяризатором. Если восстановление протекает при небольших отрицательных потенциалах, а разложение основного электролита — при более отрицательных потенциалах, то уменьшение тока после пика значительно.

На практике в растворе часто присутствует и другое вещество, способное восстанавливаться при более отрицательных потенциалах, чем потенциал восстановления первого вещества. Кроме того, разность потенциалов восстановления исследуемого деполяризатора и катиона основного электролита может быть небольшой. В подобных случаях ток после пика уменьшается лишь незначительно.

Теорию быстрых электродных процессов разработали Рендлс [8] и Шевчик [9] в 1948 г. Предложенное ими уравнение, называемое уравнением Рендлса — Шевчика, описывает величину тока пика i_p для быстрых электродных процессов:

$$i_p = 2{,}72 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A V^{1/2} C^0. \qquad (2.22)$$

Из этого уравнения следует, что ток пика зависит от концентрации деполяризатора в объеме раствора (C^0), коэффициента диффузии восстанавливаемого или окисляемого вещества (D), площади электрода (A) и числа электронов, принимающих участие в элементарном процессе

(n). Кроме того, ток тем больше, чем больше скорость развертки (V). Это легко понять, так как, чем быстрее меняется потенциал поляризации, тем тоньше диффузионный слой и тем больше градиенты концентрации. В полярографии объемной концентрации деполяризатора в растворе пропорционален предельный ток, а в хроновольтамперометрии — ток пика. Линейная зависимость этого тока от концентрации разряжающегося вещества позволяет широко использовать метод в количественном анализе.

Введение висящих ртутных электродов способствовало значительному развитию хроновольтамперометрического метода [23—27]. Вначале его применяли в основном для аналитических целей. В этих случаях обычно выделяли электролитически на висящем ртутном электроде определяемые металлы при соответствующем потенциале. Металлы растворялись в ртути. При достаточной длительности электролиза концентрации металлов в амальгамах значительно превосходили концентрации соответствующих ионов в растворе. Для получения амальгамы высокой концентрации раствор во время электролитического накопления интенсивно перемешивали с постоянной скоростью. На хроновольтамперограммах токи окисления металлов в образовавшихся амальгамах были значительно больше токов восстановления ионов в исходном растворе.

В дальнейшем появились работы по применению хроновольтамперометрического метода для исследования механизмов электродных процессов. Метод оказался особенно пригодным для изучения механизмов окисления и восстановления различных органических веществ [28—32]. В этом случае в отличие от полярографии образовавшееся путем катодного восстановления вещество остается вблизи электрода, и при обращении направления поляризации продукты восстановления могут быть окислены. По величине регистрируемых токов окисления и по потенциалам, при которых они наблюдаются, можно оценить обратимость или необратимость исследуемой системы, а также судить о протекании химических реакций, сопутствующих электродному процессу.

Теория кинетических и адсорбционных токов за последние годы широко разрабатывалась главным образом

Шейном с сотр. [33—35]. Значительный вклад в развитие теории этого метода внесли также Савант и Вианелло [36—39].

Применение метода хроновольтамперометрии ограничивается большим емкостным током, который проявляется при использовании больших скоростей развертки напряжения поляризации. Однако этот ток позволяет исследовать строение двойного слоя [40, 41].

2.3. Метод вращающегося диска

В рассмотренных двух методах — полярографии и хроновольтамперометрии — исследуемый раствор не перемешивали. Напротив, необходимо было сохранить раствор в состоянии покоя, для того чтобы определяемое вещество доставлялось к электроду только путем диффузии. Это условие вполне выполнимо в хроновольтамперометрии. В полярографии же наряду с диффузионным переносом деполяризатора к электроду имеет место и конвективная массопередача, которой нельзя избежать в связи с ростом капли в направлении раствора.

В методе, основы которого будут рассмотрены вкратце, конвективная массопередача деполяризатора к электроду играет весьма существенную роль, а скорость этой массопередачи может быть запрограммирована. В этом случае в принципе можно использовать электроды разных форм, вращающиеся в анализируемом растворе с постоянной скоростью. Иногда электроды устанавливают неподвижно в равномерно перемешиваемом растворе.

В настоящее время, особенно в физико-химических исследованиях, применяют вращающийся электрод в форме диска. Такой электрод имеет существенные достоинства по сравнению с другими вращающимися электродами: он позволяет получать воспроизводимые результаты, а скорость переноса определяемого вещества к электроду можно точно описать.

Дисковый электрод схематически показан на рис. 2.7. Электрод работает только своей нижней плоскостью. Ось электрода, а также боковую поверхность и верхнюю плоскость диска изолируют лаковыми покрытиями.

Часто электрод изготовляют другим образом. Материал электрода погружают в расплавленное мягкое стекло (рис. 2.7, *б*), а затем нижнюю часть стекла и материала электрода шлифуют так, чтобы они образовали одну плоскость [42]. Вместо стекла можно использовать пластмассы, например фторопласт. В фторопластовом цилиндре вырезают отверстие, в которое затем запрессовывают материал электрода [43]. Вращающиеся электроды изготовляют из платины, хотя успешно применялись и другие материалы, например угольная паста [44] такого же состава, что и паста, из которой изготовляют электроды для хроновольтамперометрии. Пастой заполняют углубление во фторопластовом цилиндре и затем ее поверхность зачищают. С помощью медной проволоки пасту соединяют с электрической цепью. Применяют и дисковые электроды из меди [45]. Часто их амальгамируют, чтобы использовать в области отрицательных потенциалов.

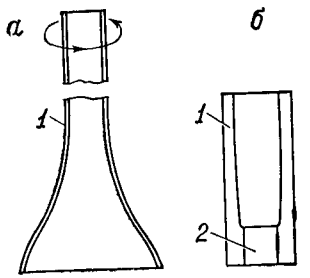


Рис. 2.7. Схема дискового электрода.

1 — слой изолятора; *2* — материал электрода.

Хорошая работа вращающихся дисковых электродов зависит от выполнения ряда требований. Прежде всего, поверхность электрода должна быть гладкой, а его размеры — достаточно большими. Из теории следует, что диаметр действующей поверхности диска должен быть бесконечно большим по сравнению с толщиной диффузионного слоя. Поскольку эта толщина порядка 10^{-3} см, то на практике используют электроды, диаметр которых колеблется от 1—2 мм до нескольких сантиметров.

Необходимо хорошо укреплять электрод на оси, чтобы колебания диска в горизонтальной плоскости были возможно меньшими. Это достигается путем закрепления оси в двух подшипниках на соответствующем расстоянии один от другого. Хорошие результаты получают при непосредственном закреплении электрода на продолжении оси двигателя. Для получения требуемой постоянной во времени скорости вращения электрода используют синхронные двигатели.

Во время измерений вращающийся электрод и электрод сравнения с постоянным потенциалом включают в электрическую цепь, которая практически идентична с цепями, используемыми в полярографии и хроновольтамперометрии (при малых скоростях развертки). Для регистрации кривых ток — напряжение можно использовать любой полярограф. Скорость развертки напряжения не должна быть большой, особенно при малых скоростях вращения электрода. Получаемые кривые ток — напряжение очень напоминают полярографические кривые, но предельный ток описывается несколько другими параметрами, чем в полярографии.

Развитие электроаналитических методов с конвективной массопередачей началось еще в конце прошлого столетия. Поэтому относительно рано появились попытки описать скорость переноса вещества к электроду. Сначала эти попытки касались всех гетерогенных процессов, протекающих на границе твердой и жидкой фаз. При условии, что миграционный перенос ограничен до минимума, эти выводы действительны и для переноса в процессе электролиза, если принять, что массоперенос определяет скорость рассматриваемого процесса. Нойес и Уитней [46] пришли к заключению, что скорость растворения твердых тел в решающей степени зависит от скорости диффузии. Они считали, что на границе твердого тела и жидкости образуется очень тонкий слой насыщенного раствора и из этого слоя вещество диффундирует в глубь раствора.

Развивая взгляды Нойеса и Уитнея, Нернст [47] ввел понятие диффузионного слоя и описал величину тока i уравнением

$$i=\frac{nFAD(C^0-C)}{\delta}, \qquad (2.23)$$

где δ — толщина диффузионного слоя; C — концентрация у поверхности электрода; F — постоянная Фарадея; A — площадь электрода; C^0 — концентрация деполяризатора в объеме раствора.

Эта концепция и основанное на ней уравнение были качественно правильными, но не вникали глубже в гидродинамику процесса: уравнение (2.23) не содержит экспериментального параметра, который определяет скорость массопереноса, — скорость вращения электрода, а лишь толщину диффузионного слоя, которая зависит от частоты оборотов.

Однако теория Нернста не позволяет рассчитать толщину δ диффузионного слоя. Расчеты по уравнению (2.23) и экспериментальным данным приводят к зависимости

$$\delta = \frac{\text{const}}{N^x}, \qquad (2.24)$$

где N — число оборотов электрода в минуту. Для x найдены величины в пределах от 0,3 до 1.

Первой попыткой применения общих принципов гидродинамики для решения проблем массопереноса была работа Эйкена [48], который предположил, что толщина диффузионного слоя переменна, и учел наряду с диффузией роль конвекции в переносе реагентов. Из-за многих упрощающих предположений решение этого автора, касающееся не диска, а пластинки, было не очень точным.

Полное корректное уравнение для тока на вращающемся дисковом электроде [49, 50] имеет следующий вид:

$$i = \frac{nFAD^{2/3}\,\omega^{1/2}\,(C^0 - C)}{1{,}61\nu^{1/6}}, \qquad (2.25)$$

где ω — угловая скорость вращения дискового электрода; ν — кинематическая вязкость раствора; C — концентрация у поверхности электрода.

Уравнение (2.25) напоминает уранение (2.23) и может быть получено из него путем подстановки

$$\delta = 1{,}62D^{1/3}\,\nu^{1/6}/\omega^{1/2}.$$

В течение относительно длительного времени вращающиеся дисковые электроды не находили широкого применения. Их использовали в своих исследованиях главным образом советские электрохимики. Быстрое развитие метода началось только в конце 1950-х годов, когда было

опубликовано первое теоретическое исследование кинетических процессов на дисковых электродах [51].

Для исследований применяют также вращающийся электрод с кольцом [52, 53]; основной дисковый электрод окружают вторым электродом в форме кольца. Расстояние между электродами должно быть небольшим. Схема такого электрода представлена на рис. 2.8. Электрод можно использовать для обнаружения и исследования неустойчивых продуктов электродного процесса, протекающего на внутреннем электроде. Если потенциал кольцевого электрода отличается на соответствующую величину от потенциала внутреннего электрода, то уносимый с внутреннего электрода неустойчивый продукт попадает в поле кольца и может окислиться или восстановиться на этом электроде.

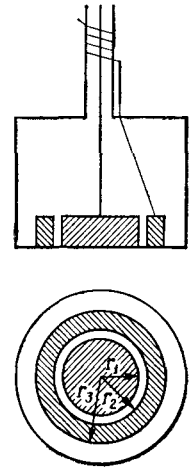


Рис. 2.8. Схема дискового электрода с кольцом.

Заштрихованная часть — проводник, незаштрихованная — изолятор.

В начале 1960-х годов метод вращающегося дискового электрода начали применять для исследования кинетики электродных процессов [54] и связанных с ними химических процессов [55]. За последние годы появились дальнейшие теоретические работы, касающиеся как метода одного диска, так и метода диска с кольцом.

В настоящее время метод вращающегося диска общепризнан в качестве метода исследования кинетики умеренно быстрых реакций. Метод находит широкое применение в анализе благодаря возможности определения веществ, которые реагируют с электродом в области положительных потенциалов, а также потому, что при применении диска протекают значительно большие токи, чем, например, в полярографическом методе. Это позволяет анализировать относительно разбавленные растворы (порядка 10^{-5} моль/л).

2.4. Хронопотенциометрия

Между тремя рассмотренными выше методами — полярографией, хроновольтамперометрией и методом вращающегося диска — имеются существенные различия. Хотя регистрируемые токи пропорциональны концентрации деполяризатора в объеме раствора, все же в каждом случае они зависят и от свойственного данному методу параметра, связанного со временем: времени жизни капли, скорости развертки и скорости вращения электрода. Однако в каждом из этих методов применяют сходные электрические цепи. В любом из них одинаково успешно можно использовать полярограф для приложения к электродам разности потенциалов и для измерения тока в цепи. Регистрируемые кривые представляют зависимость тока от потенциала электрода.

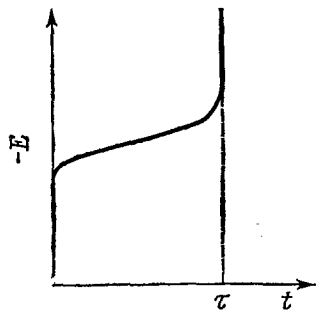


Рис. 2.9. Схема хронопотенциометрической кривой. τ — переходное время.

В данном разделе мы рассмотрим метод, в котором применяется другая электрическая цепь и регистрируются кривые зависимости потенциала электрода от времени при протекании через цепь тока постоянной силы. Такая кривая представлена на рис. 2.9.

Если раствор содержит вещество, способное восстанавливаться, то потенциал электрода перед началом электролиза положительнее потенциала восстановления, так как в системе практически отсутствует восстановленная форма. В момент замыкания электрической цепи начинает протекать постоянный ток и начинается процесс восстановления, если индикаторный электрод соединен с отрицательным полюсом источника тока. Поскольку концентрация формы Red имеет измеримую величину уже в момент начала электролиза (тем большую, чем больше плотность тока в цепи), то потенциал индикаторного электрода резко меняется от положительного значения до потенциала, близкого к стандартному потенциалу

E^0 исследуемого вещества. По мере прохождения электролиза концентрация восстановленной формы на поверхности электрода увеличивается, а концентрация окисленной формы соответственно уменьшается.

В результате этих изменений потенциал индикаторного электрода постепенно смещается в сторону отрицательных значений. В случае обратимого электродного процесса смещение потенциала описывается уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}. \qquad (2.26)$$

В этом уравнении E^0 обозначает стандартный потенциал исследуемого вещества, а $C_{Ox}(0, t)$ и $C_{Red}(0, t)$ — зависящие от времени концентрации окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода.

Через некоторое время в результате электролиза концентрация окисленной формы приближается к нулю. Из уравнения (2.26) следует, что в таком случае потенциал электрода должен достигать очень больших отрицательных значений. На практике потенциал электрода резко меняется и достигает потенциала основного электролита или другого вещества в растворе, способного восстанавливаться при более положительных потенциалах, чем потенциалы разложения основного электролита.

Время, которое проходит от начала электролиза до скачка потенциала, вызванного падением концентрации исследуемого вещества на поверхности электрода до нуля, мы называем переходным временем и обозначаем символом τ. Величина переходного времени зависит от применяемой плотности тока и концентрации электролизуемого вещества. Эти три параметра связывает между собой уравнение, которое было выведено в начале нашего столетия и известно под названием уравнения Санда [1]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFD^{1/2} C^0}{2i_0}, \qquad (2.27)$$

где i_0 — плотность тока, протекающего через цепь.

При выводе уравнения (2.27) предполагалось, что диффузия является единственным способом переноса вещества к электроду; поэтому следует вести измерения с

растворами, в которых концентрация основного электролита достаточно велика. Нужно также предохранять исследуемый раствор от вибраций, чтобы не нарушать условий диффузии.

Как уже упоминалось, электрическая цепь в хронопотенциометрическом методе значительно отличается от цепей, применяемых в трех ранее рассмотренных методах. Схема хронопотенциометрической цепи приведена

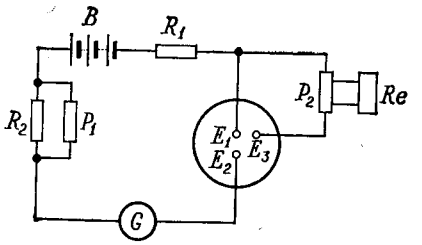


Рис. 2.10. Схема хронопотенциометрической цепи.

на рис. 2.10. B обозначает батарею или другой источник тока с напряжением 200—300 В. R_1 — большое сопротивление, которое лимитирует силу тока в цепи. Обычно это радиосопротивление, величина которого точно не известна. Поэтому в цепь вводят другое, точно калиброванное сопротивление R_2. Падение напряжения на этом сопротивлении точно измеряют потенциометром P_1. Для обнаружения случайного обрыва цепи во время опыта в цепь вводят гальванометр G.

Если соединить такую цепь с электродами E_1 и E_2 (где E_1 обозначает индикаторный электрод, на котором протекает исследуемый процесс, а E_2 — вспомогательный электрод), то потенциал электрода E_1 будет изменяться во времени так, как было описано выше. Потенциал индикаторного электрода относительно электрода сравнения E_3 измеряют потенциометром P_2 или регистрируют с помощью самописца Re.

Сопротивление цепи регистрации потенциала должно быть очень большим, чтобы протекание тока через эту цепь не нарушало соотношения концентраций C_{Ox} и

C_{Red} на индикаторном электроде. Это сопротивление следует также подбирать таким образом, чтобы ток в цепи регистрации не превышал 0,1% тока в электролитической цепи. Поэтому лучше всего использовать в регистрирующей цепи потенциометры с высоким входным сопротивлением — порядка 10^{12} Ом.

В зависимости от плотности применяемого тока и концентрации деполяризатора переходное время может быть различным. Если концентрация невысока, а плотность тока значительна, то переходное время может быть очень коротким. Однако обычно в хронопотенциометрических исследованиях опыты планируют таким образом, чтобы переходное время было не меньше 1 мс. В противном случае регистрируемые кривые деформируются, а переходное время отклоняется от рассчитанного по уравнению Санда. Нецелесообразно применять и переходное время более 1 мин. В этом случае трудно предохранить раствор от сотрясений, которые нарушают диффузионные градиенты концентраций. Для регистрации кривых используют различную аппаратуру в зависимости от величины переходного времени. Кривые с переходным временем более 2 с обычно регистрируют с помощью самописца. Если переходное время меньше, кривые $E - t$ фотографируют с экрана осциллографа.

Электроды можно изготовлять из различных материалов. Для исследования процессов в области отрицательных потенциалов чаще всего применяют ртутные электроды. С успехом используют висящие ртутные электроды различных типов, а также ртутные электроды с большой поверхностью. В таких случаях обычно помещают ртуть в ложечки из фторопласта, для того чтобы раствор не проникал в пространство между стенкой сосуда и ртутью. Вместо фторопласта можно использовать и стеклянные ложечки, покрытые гидрофобизирующим слоем силикона.

Для изготовления электродов, работающих в области положительных потенциалов, в хронопотенциометрии, так же как и в хроновольтамперометрии, чаще всего используют платиновые электроды. Однако в некоторых работах применяли электроды из золота, карбида бора и угольной пасты, а также висящие ртутные электроды, покрытые слоем труднорастворимой каломели [19, 20].

На таких электродах исследуют окисление органических соединений.

В качестве аналитического метода хронопотенциометрия не имеет большого значения. Это объясняется в значительной мере нелинейной зависимостью между концентрацией и переходным временем τ. Применение же хронопотенциометрии для исследования кинетики электродных процессов и сопряженных с ними химических реакций приобретает все большее значение, хотя этот метод, теоретические основы которого были разработаны еще в начале нашего столетия [1—3], в течение десятков лет оставался в забвении. Лишь в 1950-х годах, после того как были опубликованы работы Гирста и Жульярда [56, 57], а также Делахея с сотр. [58—61], началось быстрое развитие этой области электроанализа. Среди других вопросов была разработана и теория различных типов кинетических токов [58—64].

В последние годы приобрела большое значение хронопотенциометрия с изменением направления тока [65, 66], а также циклическая хронопотенциометрия [67]. В первом из этих методов меняют направление тока перед достижением переходного времени или в момент его достижения и измеряют переходное время электролиза продуктов первичной электродной реакции. В циклической хронопотенциометрии такие изменения направления тока повторяют многократно.

Частные вопросы, которые можно исследовать рассмотренными методами, будут подробно обсуждены в следующих главах.

По изложенным выше методам опубликовано большое число монографий. Некоторые из них посвящены полярографии [68—76] или ее отдельным областям [77—80]. Ряд работ по полярографии содержится в материалах конгрессов [81—85].

Метод хроновольтамперометрии пока не дождался полного монографического рассмотрения, хотя частично он обсуждается в книге Адамса [86]. В некоторых монографиях рассматриваются аналитические применения этого метода [87, 88].

Несколько книг посвящено методу вращающегося диска. Ряд теоретических вопросов, касающихся этой области, обсуждается в работах [89—91, 86].

Ряд обзорных работ посвящен хронопотенциометрии [92—94].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sand H. J. S.*, Phil. Mag., **1**, 45 (1901).
2. *Karaoglanoff Z.*, Z. Elektrochem., **12**, 5 (1906).
3. *Rosebrugh T. R., Miller W. L.*, J. Phys. Chem., **14**, 816 (1910).
4. *Heyrovský J.*, Chem. Listy, **16**, 256 (1922).
5. *Kučera B.*, Ann. Physik, **11**, 529, 698 (1903).
6. *McNevin W. M., Balis E. W.*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 660 (1943); *Smith G. S.*, Trans. Faraday Soc., **47**, 63 (1951).
7. *Ilkovič D.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **6**, 498 (1934).
8. *Randles J. E. B.*, Trans. Faraday Soc., **44**, 327 (1948).
9. *Ševčik A.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **13**, 349 (1948).
10. *Kemula W., Kublik Z.*, Anal. Chim. Acta, **18**, 104 (1958).
11. *Kemula W., Kublik Z.*, Roczniki Chem., **32**, 941 (1958).
12. *Ross J. W., DeMars R. D., Shain I.*, Anal. Chem., **12**, 1768 (1956); *Frankenthal R. P., Shain I.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2969 (1956).
13. *Adams R. N.*, Anal. Chem., **30**, 1576 (1960).
14. *Olson C., Adams R. N.*, Anal. Chim. Acta, **22**, 582 (1960).
15. *Olson C., Lee H. Y., Adams R. N.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 396 (1961).
16. *Galus Z., Adams R. N.*, J. Phys. Chem., **67**, 862 (1963).
17. *Galus Z., Adams R. M.*, J. Phys. Chem., **67**, 866 (1963).
18. *Adams R. N.*, Rev. Polarography (Japan), **11**, 71 (1963).
19. *Kuwana T., Adams R. N.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3609 (1957).
20. *Kuwana T., Adams R. N.*, Anal. Chim. Acta, **20**, 51, 60 (1959).
21. *Kublik Z.*, диссертация. Анодная пассивация ртути в щелочной среде и попытки использования пассивного окисного ртутного электрода для исследования окислительно-восстановительных реакций, изд. Варшавск. ун-та, Варшава, 1968.
22. *Mueller T. R., Olson C., Adams R. N.*, in «Advances in Polarography», ed. J. S. Longmuir, Pergamon Press, Oxford, 1960, v. 1, p. 198; *Mueller T. R., Adams R. N.*, Anal. Chim. Acta, **23**, 467 (1960).
23. *Kemula W., Kublik Z., Głodowski S.*, J. Electroanal. Chem., **1**, 91 (1959/1960).
24. *Kemula W., Galus Z., Kublik Z.*, Roczniki Chem., **23**, 1431 (1959).
25. *Kemula W., Galus Z.*, Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **7**, 729 (1959).
26. *Kemula W., Rakowska E., Kublik Z.*, J. Electroanal. Chem., **1**, 205 (1959/1960).

27. *Kemula W., Galus Z., Kublik Z.*, Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **6**, 661 (1958).
28. *Kemula W., Kublik Z.*, Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **6**, 653 (1958).
29. *Kemula W., Kublik Z., Cyrański R.*, Roczniki Chem., **36**, 1349 (1962).
30. *Kemula W., Grabowski Z., Kalinowski M. K.*, Naturwiss., **22**, 1 (1960).
31. *Galus Z., Lee H. Y., Adams R. N.*, J. Electroanal. Chem., **5**, 17 (1962); *Alden J. R., Chambers J. Q., Adams R. N.*, ibid., **5**, 152 (1962).
32. *Buck R. P., Griffith L. P.*, J. Electrochem. Soc., **109**, 1005 (1962).
33. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
34. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **37**, 178 (1965).
35. *Wopshall R. H., Shain I.*, Anal. Chem., **39**, 1514 (1967).
36. *Saveant J. M., Vianello E.*, in «Advances in Polarography», ed. J. S. Longmuir, Pergamon Press, Oxford, 1960, v. 1, p. 367.
37. *Saveant J. M., Vianello E.*, Electrochim. Acta, **12**, 629 (1967).
38. *Saveant J. M.*, Electrochim. Acta, **12**, 753 (1967).
39. *Saveant J. M., Vianello E.*, Electrochim. Acta, **8**, 905 (1963).
40. *Loveland J. W., Elving P. J.*, J. Phys. Chem., **56**, 250, 255, 935, 941, 945 (1952).
41. *Гохштейн Я. П.*, ЖФХ, **32**, 481 (1958).
42. *Frumkin A. N., Tedoradze G.*, Z. Elektrochem., **62**, 251 (1958).
43. *Vielstich W., Jahn D.*, Z. Elektrochem., **64**, 43 (1960).
44. *Galus Z., Olson C., Lee H. Y., Adams R. N.*, Anal. Chem., **34**, 164 (1962).
45. *Багоцкая И. А.*, ДАН СССР, **85**, 1057 (1952).
46. *Noyes A. A., Whitney W. R.*, Z. phys. Chem., **22**, 689 (1897).
47. *Nernst W.*, Z. phys. Chem., **47**, 52 (1904).
48. *Eucken A.*, Z. Elektrochem., **38**, 341 (1932).
49. *Lewicz W. G.*, Acta Physicochim. U. R. S. S., **17**, 257 (1942).
50. *Lewicz W. G.*, Acta Physicochim. U. R. S. S., **19**, 117, 133 (1944).
51. *Коутецкий Я., Левич В. Г.*, ЖФХ, **32**, 1565 (1958).
52. *Фрумкин А. Н., Некрасов Л. Н.*, ДАН СССР, **126**, 1029 (1959); *Иванов Ю. Б., Левич В. Г.*, там же, **126**, 1029 (1959).
53. *Frumkin A. N., Nekrasov L., Lewicz W. G., Ivanov J.*, J. Electroanal. Chem., **1**, 84 (1959/1960).
54. *Jahn D., Vielstich W.*, J. Electrochem. Soc., **109**, 849 (1962).
55. *Vielstich W., Jahn D.*, Z. Elektrochem., **64**, 43 (1960).
56. *Gierst L., Juliard A.*, Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet., Tamburini, Milano, 1950, p. 117, 279.
57. *Gierst L., Juliard A.*, J. Phys. Chem., **57**, 701 (1953).
58. *Berzins T., Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4205 (1953).
59. *Mamantov G., Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5323 (1954).
60. *Delahay P., Mattax C. C., Berzins T.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5319 (1954).
61. *Delahay P.*, Disc. Faraday Soc., **17**, 205 (1954).
62. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 233 (1961).
63. *Testa A. C., Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1320 (1961).
64. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **32**, 1514 (1960).

65. *Furlani C., Morpurgo G.*, J. Electroanal. Chem., **1**, 351 (1960); *King R. M., Reilley C. N.*, ibid., **1**, 434 (1960); *Dračka O.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **25**, 338 (1960).
66. *Testa A. C., Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1324 (1961); *Murray R. W., Reilley C. N.*, J. Electroanal. Chem., **3**, 64, 182 (1962).
67. *Herman H. B., Bard A. J.*, Anal. Chem., **35**, 1121 (1963).
68. *Kolthoff I. M., Lingane J. J.*, Polarography, Interscience, New York, 1952.
69. *Meites L.*, Polarographic Techniques, 2nd ed., Interscience Publishers, New York — London — Sydney, 1965.
70. *Milner G. W. C.*, The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, Longmans, Green & Co., London — New York, 1957.
71. *Цфасман С. Б.*, Электронные полярографы, Металлургиздат, М., 1960.
72. *Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В.*, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959.
73. *Proszt J., Cieleszky V., Gyöbiró K.*, Polarographie mit besonderer Berücksichtigung der klassischen Methoden, Akademiai Kiado, Budapest, 1967.
74. *Гейровский Я., Кута Я.*, Основы полярографии, изд-во «Мир», М., 1965.
75. *Guidelli R.*, Chemical Reactions in Polarography, in «Electroanalytical Chemistry», ed. A. J. Bard, v. 5, Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
76. *Schmidt H., Stackelberg M. v.*, Modern Polarographic Methods, Acad. Press, New York — London, 1963.
77. *Březina M., Zuman P.*, Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1956.
78. *Breyer B., Bauer H. H.*, Alternating Current Polarography and Tensammetry, Interscience, New York, 1963.
79. *Crow D. R.*, Polarography of Metal Complexes, Acad. Press, London — New York, 1969.
80. *Zuman P.*, Substituent Effects in Organic Polarography, Plenum Press, 1967.
81. Proceedings of the First International Polarographic Congress in Prague, Přirodověd. Vydavatelstvi, Prague, 1952.
82. Progress in Polarography, ed. P. Zuman, I. M. Kolthoff, Interscience, New York, 1962.
83. Advances in Polarography, ed. J. S. Longmuir, Pergamon Press, London, 1960.
84. Polarography 1964, ed. G. J. Hills, MacMillan, London, 1965.
85. Modern Aspects of Polarography, ed. T. Kambara, Plenum Press, New York, 1966.
86. *Adams R. N.*, Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, New York, 1969.

87. *Neeb R.*, Inverse Polarographie und Voltammetrie, Akadem. Verlag, Berlin, 1969.
88. *Брайнина Х. З.*, Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз, изд-во «Химия», М., 1972.
89. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
90. *Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.*, Вращающийся дисковый электрод, изд-во «Наука», М., 1972.
91. *Albery W. J., Hitchman M. L.*, Ring-Disc Electrodes, Clarendon Press, Oxford, 1971.
92. *Delahay P.*, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers, New York — London, 1954 chapt. 8.
93. *Davis D. G.*, Applications of Chronopotentiometry to Problems in Analytical Chemistry, in «Electroanalytical Chemistry», ed. A. J. Bard, Marcell Dekker, New York, 1965.
94. *Paunovic M.*, J. Electroanal. Chem., **14**, 447 (1967).

3

СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

При рассмотрении электродных процессов их часто делят на обратимые и необратимые, так как описывающие их зависимости различны. Понятия обратимости и необратимости в электроанализе недостаточно четко определены, что, однако, не мешает их частому применению. Разные электроаналитические методы характеризуются различными определениями обратимости и различными ее критериями. Поэтому иногда говорят о «полярографической обратимости».

Самые общие определения обратимости и необратимости электродного процесса можно сформулировать на основе термодинамики необратимых процессов. При обратимом превращении действует зависимость

$$dS = \frac{Q_{el}}{T}, \tag{3.1}$$

где dS — изменение энтропии; Q_{el} — элементарная теплота; T — абсолютная температура.

При необратимом превращении

$$dS > \frac{Q_{el}}{T}. \tag{3.2}$$

В то время как суммарная энергия системы и окружающей среды остается постоянной, энтропия в необратимых процессах возрастает и

$$dS + dS^* > 0, \tag{3.3}$$

где dS обозначает энтропию, связанную с передачей теплоты от среды к системе, а dS^* — энтропию, связанную с передачей теплоты от системы к среде.

Неравенство (3.2) можно записать следующим образом:

$$TdS - Q_{el} > 0. \tag{3.4}$$

Разность между TdS и Q_{el} обозначим $\bar{Q}_{el}$ и назовем ее некомпенсированной элементарной теплотой:

$$TdS - Q_{el} = \bar{Q}_{el}. \tag{3.5}$$

В случае необратимых превращений некомпенсированная теплота всегда больше нуля. Очевидно, что в соответствии с уравнением (3.1) она равна нулю у обратимых процессов.

По Де-Донде [1, 2], химическое сродство A можно определить как отношение некомпенсированной элементарной теплоты к приросту числа прогресса реакции $d\varepsilon$:

$$A = \frac{\bar{Q}_{el}}{d\varepsilon}. \tag{3.6}$$

Если работа в ходе процесса состоит только в изменении объема, то неравенство (3.2) можно записать следующим образом:

$$TdS - dU - pdV > 0, \tag{3.7}$$

а далее

$$dU = TdS - pdV - \bar{Q}_{el} \tag{3.8}$$

и

$$dU = TdS - pdV - Ad\varepsilon. \tag{3.9}$$

В этих уравнениях dU и dV обозначают соответственно изменение внутренней энергии и объема, а p — давление.

Пользуясь определением химического сродства [1, 2]

$$A = -\sum_{\gamma} \mu_\gamma \nu_\gamma \tag{3.10}$$

и зная, что

$$d\varepsilon = \frac{dm_\gamma}{\nu_\gamma}, \tag{3.11}$$

приходим к уравнению Гиббса

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\gamma} \mu_\gamma dm_\gamma, \tag{3.12}$$

где ν_γ обозначает стехиометрический коэффициент вещества γ, μ — химический потенциал и dm_γ — изменение числа молей вещества γ.

Рассмотрим [3] теперь замкнутую систему, состоящую из двух частей с потенциалами E^{I} и E^{II}. Между частями системы происходит перенос электрически заряженных частиц. Такой процесс идентичен электродной реакции. Если обозначить валентность переносимого иона через n_γ, а число Фарадея — через F, то можно получить следующую зависимость силы тока от степени завершения процесса превращения:

$$i = n_\gamma F \frac{d\varepsilon_\gamma}{dt}, \tag{3.13}$$

где

$$d\varepsilon_\gamma = -dm_\gamma^{I} = dm_\gamma^{II}.$$

Для случая такого превращения необходимо дополнить уравнение первого закона термодинамики членом, учитывающим электрическую работу:

$$dU = Q_{el} - pdV + (E^{I} - E^{II})\, idt. \tag{3.14}$$

После преобразования уравнение (3.12) можно записать для рассматриваемой двухфазной системы в следующем виде:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \sum_{\gamma}\left(\frac{\mu_\gamma^{I} dm_\gamma^{I}}{T} + \frac{\mu_\gamma^{II} dm_\gamma^{II}}{T}\right). \tag{3.15}$$

Объединяя уравнения (3.13)—(3.15), получаем зависимость, которая описывает баланс энтропии:

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} + \frac{\bar{A}_\gamma d\varepsilon_\gamma}{T}, \tag{3.16}$$

где $\bar{A}_\gamma$ дается уравнением

$$\bar{A}_\gamma = A_\gamma + n_\gamma F (E^{I} - E^{II}) = (\mu_\gamma^{I} + n_\gamma F E^{I}) - (\mu_\gamma^{II} + n_\gamma F E^{II}). \tag{3.17}$$

$\bar{A}_\gamma$ характеризует электрохимическое сродство, соответствующее переходу компонента γ из фазы I в фазу II.

Слагаемые $\mu_\gamma + n_\gamma FE$ в уравнении (3.17) называют электрохимическими потенциалами [4] и обычно обозначают символом $\bar{\mu}_\gamma$.

Для наших рассуждений удобно представить уравнение (3.5) в форме

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} + \frac{\overline{Q}_{el}}{T}. \qquad (3.5a)$$

Для сокращения записи введем обозначения $dS_e = Q_{el}/T$ и $dS_i = \overline{Q}_{el}/T$. Уравнение (3.5а) приобретает вид

$$dS = dS_e + dS_i. \qquad (3.18)$$

Из этого уравнения следует, что изменение энтропии можно рассматривать как сумму изменения энтропии, связанного с обменом тепла со средой (оно соответствует слагаемому dS_e), и изменения энтропии, вызванного необратимым процессом в системе (dS_i).

Из уравнения (3.16) следует

$$dS_i = \frac{\overline{A}_\gamma d\varepsilon_\gamma}{T}. \qquad (3.19)$$

Зависимость прироста энтропии от времени описывается выражением

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{\overline{A}_\gamma d\varepsilon_\gamma}{Tdt}. \qquad (3.20)$$

Для описания прироста энтропии с помощью электрохимических параметров выразим электрохимическое сродство $\overline{A}_\gamma$ уравнением

$$\overline{A}_\gamma = A_\gamma + n_\gamma FE, \qquad (3.21)$$

где A_γ обозначает химическое сродство.

Поскольку при состоянии электрохимического равновесия электрохимическое сродство равно нулю, то можно записать

$$A_\gamma + n_\gamma FE^0 = 0, \qquad (3.22)$$

где E^0 — стандартный потенциал рассматриваемой системы.

Уравнение (3.21) можно представить и в следующей

$$\overline{A}_\gamma = n_\gamma F(E - E^0) = n_\gamma F\eta_\gamma, \qquad (3.23)$$

где η обозначает перенапряжение электрохимического процесса, протекающего в исследуемой системе; оно определяется зависимостью

$$\eta = E - E^0. \qquad (3.24)$$

Таким образом, перенапряжение является разностью между необратимым потенциалом данной системы и потенциалом равновесия.

Проблемы необратимости электродных процессов рассматривались ван Риссельбергом [46] на основе термодинамики необратимых процессов.

В соответствии с уравнением (3.24) перенапряжение катодных процессов имеет отрицательный знак, а анодных — положительный.

Объединяя уравнения (3.23) и (3.13) с уравнением (3.20), получаем

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{i_\gamma \eta_\gamma}{T}. \qquad (3.25)$$

Прирост энтропии ряда процессов, протекающих в системе, выражается суммой энтропий частных процессов:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{1}{T}\sum_\gamma i_\gamma \eta_\gamma. \qquad (3.26)$$

Из уравнений (3.25) и (3.26) следует, что увеличение энтропии со временем зависит от величины перенапряжения каждого процесса и силы тока. Обратимость электродного процесса зависит, таким образом, от двух факторов: от перенапряжения, характеризующего процесс в системе, и от условий опыта, которые определяют силу тока. Как будет показано ниже, чем медленнее процесс, тем больше перенапряжение.

Сравнение перенапряжения разных процессов следует проводить в одинаковых условиях, так как величина перенапряжения зависит от силы тока в цепи; поэтому зависимость (3.26) имеет сложный характер.

Из рассмотренных уравнений следует, что в электрохимических условиях можно говорить об обратимости электродного процесса, если перенапряжение равно нулю или если при конечной величине перенапряжения опыт

ведут таким образом, чтобы величина тока приближалась к нулю.

На практике электродный процесс может протекать обратимо и при не очень малой силе тока. Однако она должна быть настолько мала, чтобы соответствующая ей скорость переноса деполяризатора к электроду была значительно меньше скорости переноса электронов. Эта зависимость наглядно показана на рис. 3.1. На этом рисунке представлена прямая, на которой обозначены

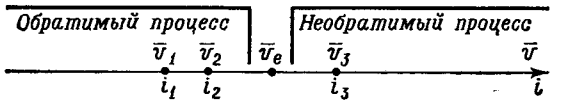


Рис. 3.1. Влияние скорости переноса деполяризатора на обратимость электродного процесса.

$\bar{v}_e$ — скорость переноса заряда; $\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$, $\bar{v}_3$ — скорости массопереноса.

токи i и соответствующие им скорости переноса деполяризатора к электроду — $\bar{v}$. В растворе с постоянной концентрацией C увеличение тока от i_1 до i_3 может произойти только благодаря увеличению скорости переноса деполяризатора к электроду от $\bar{v}_1$ до $\bar{v}_3$. Пока скорость переноса заряда значительно превосходит скорость массопереноса, отношение концентраций окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм на поверхности электрода описывается уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\mathrm{Ox}}(0, t)}{C_{\mathrm{Red}}(0, t)}. \qquad (3.27)$$

При выводе уравнения Нернста предполагалась термодинамическая обратимость процесса. Поэтому, пока это уравнение выполняется в исследуемой системе, процесс следует считать обратимым. В этом случае перенапряжение процесса всегда равно нулю; из-за большой скорости переноса заряда всегда достигается потенциал равновесия.

Однако, если изменить условия опыта и увеличить скорость массопереноса (что привело бы к увеличению силы тока), то она могла бы стать соизмеримой со скоростью переноса заряда. В этом случае система не достигала бы состояния полного равновесия, а соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода отличалось бы от величины, предусмотренной для данного потенциала уравнением Нернста. При таком «ненернстовском» соотношении поверхностных концентраций электрод приобретает неравновесный потенциал. Разность между этим потенциалом и потенциалом, рассчитанным по уравнению Нернста, определяет величину перенапряжения.

Если скорости массопереноса приближаются к скоростям переноса заряда (они могут быть несколько больше или меньше), то потенциал электрода приближается к равновесному потенциалу и перенапряжение невелико. Такие процессы называют квазиобратимыми.

Увеличение скорости массопереноса до величин, значительно превышающих скорость переноса электронов в рассматриваемом электродном процессе, ведет к тому, что соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода мало зависит от кинетики обмена зарядов. Этот обмен протекает столь медленно, что потенциал никогда не достигает равновесного значения, соответствующего уравнению Нернста. О таких процессах говорят, что они полностью необратимы.

В случае рассматриваемого процесса мы получаем для различных условий переноса деполяризатора систему кривых ток — напряжение, представленную на рис. 3.2. Такие кривые можно было бы получать с вращающимся дисковым электродом, если бы его скорость можно было значительно увеличивать без опасности появления турбулентного течения. Кривая *1* на рис. 3.2 представляет собой зависимость $i - E$ для обратимого электродного процесса. Увеличение скорости массопереноса, которое приводит к увеличению предельного тока, делает процесс квазиобратимым (кривая *2*). При дальнейшем возрастании скорости массопереноса необратимость процесса увеличивается.

Обратимость электродного процесса является, таким образом, относительным понятием. Трудно назвать какой-либо процесс обратимым в абсолютном смысле. Однако

это определение имеет некоторый смысл, когда речь идет об исследовании процесса электроаналитическим методом с точно установленными скоростями массопереноса. Из вышесказанного следует, что при исследовании одним методом можно выявить черты обратимости процесса, а другим методом (с большей скоростью переноса вещества к электроду) можно доказать необратимость того же процесса.

Поскольку при определении обратимости или необратимости процесса существенную роль играют скорости переноса деполяризатора к электроду, рассмотрим эти скорости в методах полярографии, хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии и вращающегося диска.

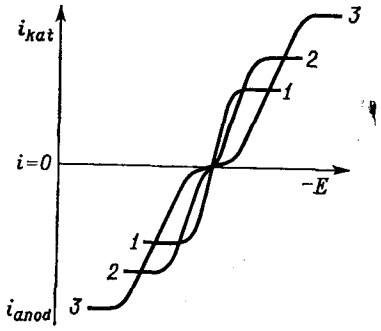


Рис. 3.2. Схематические кривые ток — напряжение для различных скоростей переноса деполяризатора.

Скорости увеличиваются от кривой 1 к кривой 3.

Скорость переноса деполяризатора в данном методе зависит от временного (кинетического) параметра: времени жизни капли (t_1) в полярографии, переходного времени (τ) в хронопотенциометрии, обратной скорости развертки потенциала ($1/V$) в хроновольтамперометрии и обратной скорости вращения дискового электрода ($1/\omega$). Чем меньше величина временного параметра, тем короче время нарушения равновесия на поверхности электрода и тем больше скорость массопереноса.

Уравнения, описывающие скорость массопереноса $\bar{v}$ для различных методов, можно вывести путем некоторых преобразований основных уравнений этих методов, приведенных в гл. 2 [уравнения (2.21), 2.22), (2.25) и (2.27)].

Эти уравнения описывают зависимость силы тока от концентрации деполяризатора, площади электрода и скорости переноса деполяризатора. Исключая из этих уравнений первые два множителя и произведение

nF, получаем формулы, которые описывают скорость массопереноса [5].

Для полярографии эту скорость можно описать уравнением

$$\bar{v}_p = \frac{2D^{1/2}}{(\pi t_1)^{1/2}}, \qquad (3.28)$$

где D обозначает коэффициент диффузии, а t_1 — время жизни капли.

Для хронопотенциометрии

$$\bar{v}_c = \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}}{2\tau^{1/2}}. \qquad (3.29)$$

Для хроновольтамперометрии

$$\bar{v}_{ch} = 2{,}82 n^{1/2} D^{1/2} V^{1/2}, \qquad (3.30)$$

а для метода вращающегося дискового электрода

$$\bar{v}_d = \frac{D}{\delta}, \qquad (3.31)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Возможности применения этих методов для определения обратимости или необратимости рассматриваемого электродного процесса или, вернее, для исследования кинетики электродных процессов различны и зависят от того, в какой степени можно изменить скорость переноса вещества к электроду, применяя данный метод.

На основании даже беглого сравнения уравнений (3.28) — (3.31) можно утверждать, что наименьшие возможности в этом отношении предоставляет классический полярографический метод. В этом случае время жизни капли можно обычно изменять только в узких пределах — от 2 до 7—8 с. При скоростях массопереноса, соответствующих этим временам, некоторые процессы уже могут достигнуть состояния равновесия (если константа скорости электродного процесса велика), и процессы обратимы. При небольших константах скорости процессы остаются необратимыми.

Иначе обстоит дело в случае остальных трех методов. Если в некоторых условиях процесс и достиг состояния

равновесия (обратимый процесс), то можно изучить его кинетику при большей скорости массопереноса, соответственно увеличивая скорость вращения электрода в методе вращающегося диска и скорость развертки потенциала в хроновольтамперометрии; в хронопотенциометрии следует увеличить плотность тока для сокращения переходного времени.

Теоретически величины τ, V и ω можно менять произвольно. На практике, однако, имеются ограничения, которые значительно сужают область временных параметров, доступных для исследований.

В случае хроновольтамперометрии противопоказаны слишком малые скорости развертки потенциала, при которых на ход процесса начинает оказывать существенное влияние конвекция. Поэтому допустимая нижняя граница скорости развертки потенциала практически равна 0,1 В/мин. Ограничения в применении больших скоростей развертки вызваны влиянием процесса заряда двойного слоя на фарадеевский электродный процесс. Мы считаем, основываясь на наших опытах, что с обычной аппаратурой трудно применить скорости развертки, превышающие 100 В/с. Эту величину мы и принимаем в наших рассуждениях в качестве максимально допустимой скорости развертки потенциала. Следует, однако, указать, что в некоторых исследованиях кинетики электродных процессов применяли и большие скорости развертки.

Подобные факторы ограничивают и переходное время — временной параметр хронопотенциометрии. Влияние конвекции значительно при переходном времени больше 60 с. В таких случаях получают результаты, которые не соответствуют теории и плохо воспроизводятся. И в этом методе большое влияние оказывает процесс заряжения двойного слоя, когда временной параметр τ мал. Представляется, что минимально допустимое переходное время, которое можно применять в исследованиях без опасности существенного искажения результатов, вызванного влиянием двойного слоя, имеет величину порядка 10^{-3} с.

В методе вращающегося диска нижний предел скорости вращения электрода не должен быть слишком малым. В противном случае, при плавном изменении потенциала электрода (с помощью полярографа) можно получить кривые с максимумом тока. Кроме того, на отрезках кривой ток — напряжение, предшествующих предельному току, ток был бы увеличен на величину диффузионного тока. Этот факт легче объяснить, анализируя уравнение (2.25) (см. гл. 2). В соответствии с этим уравнением ток должен стремиться к нулю при скоростях вращения электрода, стремящихся к нулю. Нет необходимости специально доказывать ошибочность этого вывода. При скоростях вращения, близких к нулю, прибор регистрировал бы ток, а кривые ток — напряжение напоминали бы хроновольтамперометрические кривые.

Ограничения в применении больших скоростей вращения электрода вызваны не трудностью создания соответствующей механической установки, а возможностью появления турбулентного течения вместо ламинарного.

Перенос вещества к гладкому и точно отцентрированному электроду перестает быть ламинарным при значениях числа Рейнольдса (Re) от 10^4 до 10^5 [6]. Безразмерное число Рейнольдса описывается уравнением

$$Re = \frac{r^2\omega}{\nu}, \qquad (3.32)$$

где r — радиус дискового электрода; ν — кинематическая вязкость раствора.

Из уравнения (3.32) следует, что ламинарное течение легче получить с электродом малого радиуса (здесь нужно учитывать не только размеры рабочего электрода, но и окружающего его диэлектрика). Однако размер электрода не должен быть слишком мал, чтобы не проявлялись значительные краевые эффекты. В некоторых случаях применяли дисковые электроды с диаметром даже менее 1 мм [7]. Примем, что минимальный радиус электрода (проводник и изолирующая оболочка) равен 1,4 мм. Принимая далее, что $\nu = 10^{-2}$ см^2/с, а нижнее значение $Re = 2 \cdot 10^4$, находим, что ламинарное течение сохраняется при скоростях вращения электрода ω до 10^4 рад/с. Используя указанные допустимые пределы временных параметров и предполагая, что коэффициент диффузии $D = 9 \cdot 10^{-6}$ см^2/с, мы рассчитали на основе уравнений

Таблица 3.1

Минимальные и максимальные значения кинетических параметров [5]

Метод	Кинетический параметр X	Минимальное значение X, с	Максимальная скорость массопереноса, соответствующая X, см/с	Максимальное значение X, с	Минимальная скорость массопереноса, соответствующая X, см/с
Полярография	t_1	2	$2{,}4\cdot10^{-3}$	8	$1{,}5\cdot10^{-3}$
Хронопотенциометрия	τ	$2\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-2}$	60	$3{,}4\cdot10^{-3}$
Хроновольтамперометрия[а]	$\frac{1}{V}$	10^{-2}	$1{,}2\cdot10^{-1}$	590	$4{,}8\cdot10^{-4}$
Метод вращающегося диска	$\frac{1}{\omega}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$8{,}0\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$

[а] V выражено в циклах в секунду.

(3.28) — (3.31) интервалы скоростей массопереноса, характерные для рассмотренных методов. Полученные величины приведены в табл. 3.1. Из этой таблицы следует, что возможности изменения скоростей массопереноса в классическом полярографическом методе невелики. Намного выгоднее представляются остальные методы, в особенности хронопотенциометрия и хроновольтамперометрия.

На основании табл. 3.1 можно установить, что полярографически обратимыми будут те процессы, константа скорости переноса заряда у которых будет, скажем, в 10 раз больше максимальной скорости массопереноса, т. е. превысит $2{,}4\cdot10^{-2}$ см/с. Из таблицы также следует, что процесс с такой константой скорости (полярографически обратимый) окажется практически необратимым при хронопотенциометрическом исследовании с переходным временем порядка 10^{-3} с, так как скорость массопереноса при этих условиях будет в несколько раз больше скорости переноса заряда. Подобное явление наблюдалось бы и при исследовании этого процесса хроновольтамперометрическим методом с большими скоростями развертки потенциала.

Таким образом, можно сделать заключение, что при описании обратимости процесса существенную роль играет скорость переноса деполяризатора к электроду в условиях опыта. Обратимость зависит также от характера самого процесса, от скорости, с которой происходит обмен зарядов между окисленной и восстановленной формами посредством электрода.

В связи с этим следует рассмотреть, каким образом определяют скорость электродного процесса и от каких факторов она зависит. Обсудим процесс восстановления вещества Ox; схематически этот процесс можно записать следующим образом:

$$\mathrm{Ox} + ne \longrightarrow \mathrm{Red}. \qquad (3.33)$$

Предположим, что исходное вещество и продукт электродной реакции растворимы в растворе; продукт может также растворяться в материале электрода — ртути, образуя амальгаму. Примем далее, что электродному процессу не сопутствуют химические реакции обра-

зования деполяризатора или дезактивации продукта и что на электроде не происходит специфической адсорбции Ox, Red и ионов основного электролита. По Делахею [7], электродный процесс (3.33) можно разделить на следующие стадии:

а) вещество Ox находится в глубине раствора, вне границ диффузного двойного слоя, а на электроде имеется n электронов;

б) вещество Ox находится во внутренней плоскости максимального сближения, а n электронов продолжают оставаться на электроде;

в) достигнуто переходное состояние (в соответствии с принятой номенклатурой мы будем обозначать параметры этого состояния символом $\ddagger$);

г) вещество Red, образовавшееся после переноса электрона, находится в плоскости максимального сближения;

д) вещество Red покидает область диффузного двойного слоя.

Для стандартных свободных энергий G^0 этих стадий можно записать следующие выражения:

$$G^0_а = \mu^0_{Ox} + n\mu^0_e - nF\varphi_M, \tag{3.34}$$

$$G^0_б = \mu^0_{Ox} + n\mu^0_e + zF\varphi_2 - nF\varphi_M, \tag{3.35}$$

$$G^0_г = \mu^0_{Red} + z'F\varphi_2, \tag{3.36}$$

$$G^0_д = \mu^0_{Red}. \tag{3.37}$$

В этих уравнениях φ_M обозначает внутренний потенциал металла, отнесенный к внутреннему потенциалу раствора, принятому условно за нуль; φ_2 — потенциал в плоскости максимального сближения; z и z' — заряды ионов Ox и Red (с сохранением знаков); μ^0_{Ox}, μ^0_{Red} и μ^0_e — стандартные химические потенциалы Ox, Red и электронов в металле.

Для расчета скорости реакции (3.33) с помощью теории абсолютных скоростей [8] следует знать величины стандартных свободных энергий активации реакций окисления и восстановления. Для реакции восстановления эта энергия выражается разностью свободной энергии переходного состояния и энергии начального состояния

(а): $\overrightarrow{\Delta G^0_\ddagger} = G^0_\ddagger - G^0_а$; подобным образом энергия активации обратной реакции равна разности энергий переходного состояния и конечного состояния (д): $\overleftarrow{\Delta G^0_\ddagger} = G^0_\ddagger - G^0_д$.

Для теоретического расчета величины $\Delta G^0_\ddagger$ необходимо создать подробную модель переходного состояния, что при современном состоянии наших знаний затруднительно. Для того чтобы преодолеть эту трудность, принимается, что часть функции $G^0_\ddagger - G^0_б$, зависящая от потенциала, представляет собой долю α зависящей от потенциала части функции $G^0_г - G^0_б$. Таким образом в ход рассуждений введен коэффициент α — катодный коэффициент перехода, называемый также коэффициентом переноса электрона катодного процесса. В теорию кинетики электродных процессов он был введен Эрдей-Грузом и Фольмером [9] в 1930 г., хотя проблема влияния потенциала на электродную кинетику уже ранее рассматривалась Батлером [10] и Одюбером [11].

Представляя уравнением зависимость между $G^0_\ddagger - G^0_б$ и $G^0_г - G^0_б$, получаем

$${}_{el}G^0_\ddagger - {}_{el}G^0_б = \alpha\,({}_{el}G^0_г - {}_{el}G^0_б) \tag{3.38}$$

(индексом «el» обозначены части стандартных свободных энергий, зависящие от потенциала).

Используя уравнения (3.36) и (3.35), можно преобразовать уравнение (3.38) в следующее соотношение:

$$\begin{aligned} {}_{el}G^0_\ddagger - {}_{el}G^0_б &= \alpha\,[(z' - z)F\varphi_2 + nF\varphi_M] = \\ &= \alpha nF\,(\varphi_M - \varphi_2), \end{aligned} \tag{3.39}$$

поскольку $n = z' - z$.

При выводе уравнений (3.38) и (3.39) принято, что зависящая от потенциала часть стандартной свободной энергии меняется монотонно при переходе из состояния (б) в состояние (в). Риссельберг [12] усомнился в правильности этих уравнений.

Стандартную свободную энергию активации реакции восстановления $\overrightarrow{\Delta G^0_\ddagger}$ можно разложить на два слагае-

мых: химическую часть ${}_{ch}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger}$ и электрохимическую часть ${}_{el}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger}$:

$$\vec{\Delta G}^0_{\ddagger} = G^0_{\ddagger} - G^0_a = {}_{ch}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger} + {}_{el}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger} = {}_{ch}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger} + {}_{el}G^0_{\ddagger} - {}_{el}G^0_a. \quad (3.40)$$

Объединив это уравнение с уравнением (3.39), получим

$$\vec{\Delta G}^0_{\ddagger} = {}_{ch}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger} + [{}_{el}G^0_{\ddagger} - {}_{el}G^0_б] + [{}_{el}G^0_б - {}_{el}G^0_a] = {}_{ch}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger} + \alpha nF(\varphi_M - \varphi_2) + zF\varphi_2. \quad (3.41)$$

Таким же образом стандартную свободную энергию активации реакции окисления выражает зависимость

$$\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger} = G^0_{\ddagger} - G^0_д = {}_{el}\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger} + {}_{ch}\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger} = {}_{ch}\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger} + {}_{el}G^0_{\ddagger} - {}_{el}G^0_г \quad (3.42)$$

и после дальнейших преобразований

$$\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger} = {}_{ch}\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger} + [{}_{el}G^0_{\ddagger} - {}_{el}G^0_г] + [{}_{el}G^0_г - {}_{el}G^0_д] = {}_{ch}\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger} + (\alpha - 1)nF(\varphi_M - \varphi_2) + z'F\varphi_2. \quad (3.43)$$

Принимая, что трансмиссионный коэффициент равен единице, можно получить на основе теории абсолютных скоростей реакции выражения для силы тока реакции восстановления (i_{kat}) и окисления (i_{anod}):

$$i_{kat} = nFA\frac{kT}{h}a_{Ox}\exp\left(-\frac{\vec{\Delta G}^0_{\ddagger}}{RT}\right), \quad (3.44)$$

$$i_{anod} = nFA\frac{kT}{h}a_{Red}\exp\left(-\frac{\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger}}{RT}\right), \quad (3.45)$$

где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, a_{Ox} и a_{Red} — активности веществ Ox и Red в объеме раствора.

Уравнения (3.44) и (3.45) можно объединить с уравнениями (3.41) и соответственно (3.43). Вводя обозначение $f = F/RT$, получаем

$$i_{kat} = nFA\frac{kT}{h}a_{Ox}\exp\left(-\frac{{}_{ch}\vec{\Delta G}^0_{\ddagger}}{RT}\right)\exp(-\alpha nf\varphi_M) \times \exp[(\alpha n - z)f\varphi_2]; \quad (3.46)$$

$$i_{anod} = nFA\frac{kT}{h}a_{Red}\exp\left(-\frac{{}_{ch}\overleftarrow{\Delta G}^0_{\ddagger}}{RT}\right)\exp[(1-\alpha)nf\varphi_M] \times \exp[(\alpha n - z)f\varphi_2]. \quad (3.47)$$

В эти уравнения следовало бы для точности ввести коэффициент активности активного комплекса. Этот коэффициент может зависеть от потенциала.

Если принять, что ток восстановления имеет положительный знак, а ток окисления — отрицательный, то суммарный ток можно выразить уравнением

$$i = i_{kat} - i_{anod}. \quad (3.48)$$

При равновесном потенциале $i_{anod} = i_{kat}$, следовательно, суммарный ток равен нулю. Несмотря на это, и в данном случае происходит обмен электронов между формами Ox и Red. Скорость этого обмена часто характеризуют током обмена. Он зависит от кинетики электродного процесса. Понятие тока обмена было введено в 1936 г. Батлером [13] и распространилось относительно быстро. Термин «ток обмена» впервые употребили Долин и Эршлер [14] в 1940 г.

Наблюдаемый ток обмена часто обозначают символом i^0 в отличие от истинного тока обмена, измеренного при $\varphi_2 = 0$ (исключено влияние двойного слоя), который обозначают символом i^0_t. Оба эти тока связаны между собой зависимостью

$$i^0 = i^0_t\exp[(\alpha n - z)f\varphi_2]. \quad (3.49)$$

Объединяя уравнения (3.46), (3.47) и (3.48), получаем

$$i = i^0_t\exp[(\alpha n - z)f\varphi_2]\{\exp[-\alpha nf(\varphi_M - \varphi^r_M)] - \exp[(1-\alpha)nf(\varphi_M - \varphi^r_M)]\}, \quad (3.50)$$

где φ_M^r — равновесный потенциал.

До недавнего времени в литературе приводили величины тока обмена, не исправленные с учетом влияния двойного слоя. Поэтому целесообразно преобразовать уравнение (3.50), вводя в него символ i^0:

$$i=i^0\{\exp[-\alpha nf(\varphi_M-\varphi_M^r)]- \\ -\exp[(1-\alpha)nf(\varphi_M-\varphi_M^r)]\}. \quad (3.51)$$

Поскольку перенапряжение выражается уравнением

$$\eta=\varphi_M-\varphi_M^r=E-E^0, \quad (3.52)$$

где E обозначает относительный потенциал, применяемый на практике и измеряемый относительно определенного электрода сравнения, то уравнение (3.51) можно выразить более простой зависимостью

$$i=i^0[\exp(-\alpha nf\eta)-\exp(1-\alpha)nf\eta]. \quad (3.53)$$

Если перенапряжение электродного процесса невелико, $|\eta| \ll 1/\alpha nf$ или $|\eta| \ll 1/(1-\alpha)nf$, то можно линеаризировать уравнение (3.53). При этом получается простое уравнение

$$i=-i^0nf\eta, \quad (3.54)$$

которое часто используют в электрохимических исследованиях релаксационными методами.

Уравнение (3.53) можно привести к более простой форме, если перенапряжения процесса весьма велики по сравнению с величинами $1/\alpha nf$ и $1/(1-\alpha)nf$ и можно пренебречь одним из членов в квадратных скобках.

Для катодных процессов при этом получаем

$$i_{kat}=i^0\exp(-\alpha nf\eta), \quad (3.55)$$

а для анодных процессов

$$i_{anod}=i^0\exp(1-\alpha)nf\eta. \quad (3.56)$$

Эти уравнения обычно применимы в тех случаях, когда перенапряжения превышают 0,1 В. В таких случаях электродный процесс полностью необратим, и из уравнения (3.53) можно исключить один из членов, что

равнозначно предположению о малом влиянии анодного процесса на форму тока при больших катодных перенапряжениях. Подобным образом при значительных анодных перенапряжениях катодный процесс мало влияет на величину тока.

Эти выкладки проиллюстрированы для ясности графиками, представленными на рис. 3.3. Как следует из рисунка, в случае необратимого электродного процесса (рис. 3.3, *б*) при потенциалах, при которых протекает

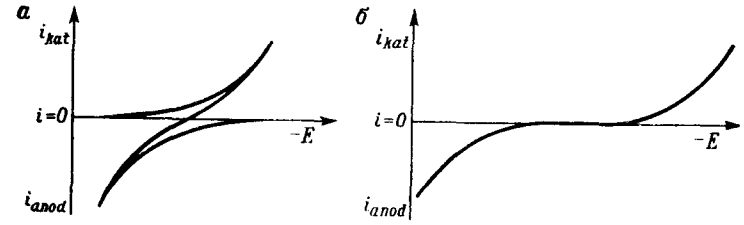


Рис. 3.3. Схематические анодно-катодные кривые ток — напряжение.
а — обратимый процесс; *б* — необратимый процесс.

процесс восстановления, скорость обратного процесса — окисления — очень мала. В случае обратимого процесса (рис. 3.3, *а*) суммарный ток зависит от анодного и катодного процессов в соответствии с уравнением (3.48).

Уравнения (3.55) и (3.56) можно выразить следующим образом:

$$\eta=\frac{2{,}303}{\alpha nf}\lg i^0-\frac{2{,}303}{\alpha nf}\lg i, \quad (3.55a)$$

$$\eta=-\frac{2{,}303}{(1-\alpha)nf}\lg i^0+\frac{2{,}303}{(1-\alpha)nf}\lg i. \quad (3.56a)$$

Следовательно, они имеют форму уравнения Тафеля [15]:

$$\eta=a\pm b\lg i. \quad (3.57)$$

Путем сравнения уравнений (3.55а), (3.56а) и (3.57) можно легко установить физический смысл коэффициентов a и b в уравнении Тафеля. Из этих уравнений сле-

дует, что при больших перенапряжениях (для необратимых процессов) зависимость перенапряжения от логарифма силы тока линейна.

Кроме токов обмена, для описания скорости электродного процесса используют и константы скорости, как в химической кинетике. В случае электродной кинетики размерность этих констант — см/с. Истинная стандартная константа скорости k_s^t электродного процесса описывается выражением

$$k_s^t = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\mathrm{ch}\,\overrightarrow{\Delta G}^0_{\neq}}{RT}\right) \exp\left(-\alpha n f \varphi^0_M\right) =$$

$$= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\mathrm{ch}\,\overleftarrow{\Delta G}^0_{\neq}}{RT}\right) \exp\left(1-\alpha\right) n f \varphi^0_M, \qquad (3.58)$$

где φ^0_M — стандартный потенциал исследуемой системы, который связан с равновесным потенциалом уравнением Нернста

$$\varphi^r_M = \varphi^0_M + \frac{1}{nf} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \qquad (3.59)$$

В электроаналитической практике часто пользуются наблюдаемой стандартной константой скорости электродного процесса k_s, которая зависит в некоторой степени от условий опыта (если меняется потенциал φ_2). Зависимость между этими двумя константами следующая:

$$k_s = k_s^t \exp\left(\alpha n - z\right) f \varphi_2. \qquad (3.60)$$

В соответствии с тем, что сказано выше, $k_s = k_s^t$, когда $\varphi_2 = 0$.

Поскольку в электрохимической литературе одни авторы приводят результаты кинетических исследований в форме значений стандартных токов обмена, а другие сообщают стандартные константы скорости, следует вспомнить, как эти величины связаны между собой:

$$i^0 = nFk_s a_{Ox}^{(1-\alpha)} a_{Red}^{\alpha}. \qquad (3.61)$$

Связь между истинными значениями i_t^0 и k_s^t описывается аналогичной формулой

$$i_t^0 = nFk_s^t a_{Ox}^{(1-\alpha)} a_{Red}^{\alpha}. \qquad (3.62)$$

Ток обмена и стандартная константа скорости точно взаимосвязаны в соответствии с уравнениями (3.61) и (3.62), поэтому в принципе можно выражать результаты кинетических исследований величинами k_s или i^0. Однако следует помнить, что ток обмена зависит от концентраций компонентов Ox и Red. Чем больше эти концентрации, тем больше ток. Поэтому мы часто пользуемся стандартным током обмена, отнесенным к единичным концентрациям форм Ox и Red.

Константа k_s непосредственно показывает, какова скорость электродного процесса.

В табл. 3.2 приведены значения стандартных констант скорости для некоторых электродных процессов. Обширная сводка данных о константах скорости различных электродных процессов приведена в работе Танака и Тамамуши [47].

Кроме стандартных констант скорости, которые существенным образом характеризуют кинетику электродного процесса, на практике используют и другие константы, обозначаемые обычно символами k^0_{fh} и k^0_{bh} соответственно для катодного и анодного процессов (индекс «fh» обозначает, что константа относится к прямому гетерогенному процессу, а индекс «bh» указывает, что константа относится к обратному гетерогенному процессу).

Эти константы описывают скорость электродного процесса при потенциале электрода, равном нулю относительно нормального водородного электрода. Сравнение таких констант для разных электродных процессов действительно не позволяет сопоставить кинетику этих процессов, так как стандартные потенциалы сравниваемых систем различаются между собой.

Константы k^0_{fh} и k^0_{bh} связаны со стандартной константой скорости k_s следующими уравнениями:

$$k_s = k^0_{fh} \exp\left[-\frac{\alpha n F E^0}{RT}\right], \qquad (3.63)$$

$$k_s = k^0_{bh} \exp\left[\frac{(1-\alpha)\, nFE^0}{RT}\right], \qquad (3.64)$$

где E^0 — стандартный потенциал электрода, отнесенный к потенциалу электрода сравнения, например насыщенного каломельного электрода.

Таблица 3.2

Стандартные константы скорости некоторых электродных процессов

Электродная реакция	Основной электролит	Электрод	k_s, см/с	Литература
$Bi^{3+} + 3e \longrightarrow Bi$	1 M $HClO_4$	Ртутный	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	16
$Cd^{2+} + 2e \longrightarrow Cd$	1 M KNO_3	»	$\sim 1{,}0$	17
$Ce^{4+} + e \longrightarrow Ce^{3+}$	1 M H_2SO_4	Платиновый	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	18
$Cr^{3+} + e \longrightarrow Cr^{2+}$	1 M KCl	Ртутный	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	19
$Cr(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Cr(CN)_6^{4-}$	0,1 M KCN + 0,1 M KCl	»	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	20
$Cr(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Cr(CN)_6^{4-}$	0,1 M KCN + 0,7 M KCl	»	$9{,}1 \cdot 10^{-1}$	20
$Cs^{+} + e \longrightarrow Cs$	1 M $N(CH_3)_4OH$	»	$2 \cdot 10^{-1}$	16
$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$	1 M H_2SO_4	Платиновый	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	21
$Fe(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	1 M KCl	»	$9 \cdot 10^{-2}$	19
$Hg_2^{2+} + e \longrightarrow Hg$	0,2 M $HClO_4$	Ртутный	$3{,}5 \cdot 10^{-1}$	22
$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$	2,5 M $Ca(ClO_4)_2$	»	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	23
$Pb^{2+} + 2e \longrightarrow Pb$	1 M $HClO_4$	»	2,0	24
$Tl^{+} + e \longrightarrow Tl$	1 M $HClO_4$	»	1,8	24
$V^{3+} + e \longrightarrow V^{2+}$	1 M $HClO_4$	»	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	25
$V^{3+} + e \longrightarrow V^{2+}$	1 M H_2SO_4	»	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	26
$V^{3+} + e \longrightarrow V^{2+}$	0,5 M $K_2C_2O_4$	»	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	19
$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$	1 M KCl	»	$6 \cdot 10^{-3}$	27
$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$	1 M KBr	»	$8 \cdot 10^{-3}$	16
$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$	1 M KI	»	$7 \cdot 10^{-2}$	16
$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$	1 M KSCN	»	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	16

Из уравнений (3.63) и (3.64) следует, что по константам k_{fh}^0 и k_{bh}^0 можно легко рассчитать значение k_s, если известен стандартный потенциал E^0.

Если обозначить символами k_{fh} и k_{bh} гетерогенные константы скорости электродного процесса при заданном потенциале E, то

$$k_{fh} = k_{fh}^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F E}{RT}\right] \tag{3.65}$$

и

$$k_{bh} = k_{bh}^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)\, nFE}{RT}\right]. \tag{3.66}$$

Из этих уравнений следует, что при $E = 0$ $k_{fh} = k_{fh}^0$ и $k_{bh} = k_{bh}^0$.

Уравнения (3.65) и (3.66) выражают зависимость констант скорости электродного процесса от потенциала электрода.

За последние годы развиваются представления о механизме и кинетике перехода электронов между электродом и реагирующим ионом или молекулой. Эти работы касаются относительно простых электродных реакций, в которых не разрываются старые связи и не образуются новые; процесс переноса электрона приводит, однако, к изменению длины связей в молекулах или реагирующих сольватированных ионах.

Эта концепция развивается Маркусом с 1956 г. [28]. В дальнейшем она была усовершенствована в работах [29—34].

Наряду с теоретическим описанием константы скорости электродного процесса, интересным результатом работ Маркуса является утверждение линейной зависимости между коэффициентом переноса α и классическим потенциалом. Такая зависимость была подтверждена экспериментально [35]. Из нее следует важный вывод, что широко применяемое в электрохимической кинетике уравнение Тафеля является только приближенным выражением более сложной зависимости логарифма силы тока от потенциала.

Над теоретическими представлениями электродной кинетики работает также коллектив исследователей, опубликовавший ряд работ [36—43], посвященных теории ки-

нетики гомогенных реакций, электродных реакций на металлических и полупроводниковых электродах.

Эти исследования рассмотрены в обзорных статьях [44, 45].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Donder Th.*, L'affinite, Ed. P. van Rysselberghe, Paris, 1936.
2. *de Donder Th., van Rysselberghe P.*, Affinity, Stanford University Press, Stanford, 1936.
3. *Prigogine I.*, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Wiley, Interscience, New York — London, 2nd ed., 1962.
4. *Guggenheim E. A.*, Thermodynamics, Amsterdam, 1949.
5. *Galus Z.*, Chemia anal., **10**, 803 (1965).
6. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
7. *Делахей П.*, Двойной слой и кинетика электродных процессов, изд-во «Мир», М., 1967, гл. 7.
8. *Eyring H., Glasstone S., Laidler K. J.*, J. Chem. Phys., **7**, 1053 (1939).
9. *Erdey-Gruz T., Volmer M.*, Z. phys. Chem., **150A**, 203 (1930).
10. *Butler J. A. V.*, Trans. Faraday Soc., **19**, 729, 734 (1924).
11. *Audubert R.*, J. chim. phys., **21**, 351 (1924).
12. *van Rysselberghe P.*, Electrochim. Acta, **8**, 583, 709 (1963).
13. *Butler J. A.*, Proc. Roy. Soc., **157A**, 423 (1936).
14. *Dolin P. I., Erszler B. B.*, Acta Physicochim. U. R. S. S., **13**, 747 (1940); ЖФХ, **14**, 886 (1940).
15. *Tafel J.*, Z. phys. Chem., **50**, 641 (1905).
16. *Randles J. E. B., Somerton K. W.*, Trans. Faraday Soc., **48**, 951 (1952).
17. *Bauer H. H., Smith D. L., Elving P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2094 (1960).
18. *Galus Z., Adams R. N.*, J. Phys. Chem., **67**, 866 (1963).
19. *Randles J. E. B., Somerton K. M.*, Trans. Faraday Soc., **48**, 937 (1952).
20. *Delahay P.*, Progress in Polarography, Interscience, New York, 1962, v. 1, p. 72.
21. *Anson F. C.*, Anal. Chem., **33**, 939 (1961).
22. *Imai H., Delahay P.*, J. Phys. Chem., **66**, 1108 (1962).
23. *Galus Z.*, Roczniki Chem., **42**, 783 (1968).
24. *Randles J. E. B.*, Trans. Symp. Electrode Processes, Philadelphia, 1959, J. Wiley, New York, 1961, p. 209.
25. *Joshi K. M., Mehl W., Parsons R.*, Trans. Symp. Electrode Processes, Philadelphia, 1959, J. Wiley, New York, 1961, p. 249.
26. *Randles J. E. B.*, Progress in Polarography, Interscience, New York, 1962, v. 1, p. 123.
27. *Randles J. E. B.*, Disc. Faraday Soc., **1**, 11 (1947).
28. *Marcus R. A.*, J. Chem. Phys., **24**, 966, 979 (1956).

29. *Marcus R. A.*, Can.J. Chem.,**37**, 155 (1959).
30. *Marcus R. A.*, J. Chem. Phys., **26**, 867, 872 (1957).
31. *Marcus R. A.*, Disc. Faraday Soc., **29**, 21 (1960).
32. *Marcus R. A.*, J. Phys. Chem., **67**, 853, 2889 (1963).
33. *Marcus R. A.*, J. Chem. Phys., **38**, 1335; **39**, 1734 (1963); **43**, 679 (1965).
34. *Marcus R. A.*, Electrochim. Acta, **13**, 995 (1968).
35. *Parsons R., Passeron E.*, J. Electroanal. Chem., **12**, 524 (1966).
36. *Левич В. Г., Догонадзе Р. Р.*, ДАН СССР, **124**, 123 (1959); **133**, 158 (1960).
37. *Lewicz W. G., Dogonadze R. R.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **26**, 193 (1961).
38. *Догонадзе Р. Р.*, Электрохимия, **1**, 1434 (1965).
39. *Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А.*, ДАН СССР, **144**, 1077; **145**, 849 (1962).
40. *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Чизмаджев Ю. А.*, ЖФХ, **38**, 1195 (1964).
41. *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.*, Электрохимия, **1**, 742 (1965); Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1885, 2140.
42. *Lewicz W. G.*, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. , **4**, 249 (1966).
43. *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.*, Электрохимия, **3**, 380 (1967).
44. *Левич В. Г.*, в сб. «Итоги науки. Электрохимия 1967», ВИНИТИ, М., 1969.
45. *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.*, В сб. «Итоги науки. Электрохимия 1967», ВИНИТИ, М., 1969.
46. *van Rysselberghe P.*, J. Phys. Chem., **57**, 275 (1953).
47. *Tanaka N., Tamamushi R.*, Electrochim. Acta, **9**, 963 (1964).

4

ДИФФУЗИЯ ВЕЩЕСТВА К ЭЛЕКТРОДУ

Для того чтобы подробно рассмотреть электродные процессы, необходимо детально описать распределение концентрации деполяризатора в зависимости от расстояния до электрода и продолжительности электролиза. На это распределение влияют факторы, которые управляют переносом деполяризатора к электроду.

Пренебрегая поверхностными эффектами, можно принять, что перед началом электролиза исследуемая система находится в состоянии равновесия. Химический потенциал компонента s одинаков во всей системе. Во время электролиза, когда активность деполяризатора a_s на поверхности электрода уменьшается по сравнению с активностью в объеме раствора, меняется и значение электрохимического потенциала μ_s, который описывается уравнением

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s \pm z_s F \varphi, \qquad (4.1)$$

где μ_s^0 — стандартный химический потенциал; $\pm z_s F$ — заряд одного моля деполяризатора s (заряд положителен, если деполяризатор является катионом, и отрицателен в обратном случае); φ — внутренний потенциал рассматриваемой части системы.

Система стремится возвратиться в состояние равновесия, если в результате электролиза в ней образовалась разница концентраций, а следовательно, и разница химических потенциалов. Поскольку равновесие достигается лишь после уравнивания химических потенциалов в обеих частях системы, то происходит перенос деполяризатора s из части системы с большей его концентрацией в ту часть, где концентрация меньше, т. е. по направлению к электроду.

Скорость этого переноса пропорциональна градиенту химического потенциала [1—3] вдоль оси x (мы предполагаем, что только в этом направлении возникает разность химических потенциалов):

$$V_{s,x} = -K_s \frac{\partial \mu_s}{\partial x}. \qquad (4.2)$$

Дифференцируя уравнение (4.1) по x и соединяя полученное выражение с уравнением (4.2), получаем

$$V_{s,x} = -K_s \left(\pm z_s F \frac{\partial \varphi}{\partial x} + RT \frac{\partial \ln a_s}{\partial x} \right), \qquad (4.3)$$

где $V_{s,x}$ — скорость перемещения деполяризатора s в направлении уменьшения его химического потенциала, а K_s — скорость перемещения компонента s под воздействием одной единицы силы на один моль, другими словами, подвижность деполяризатора s.

После умножения сторон уравнения (4.3) на концентрацию компонента s (C_s) получаем

$$f_{s,x} = -C_s V_{s,x} = -K_s C_s \left(\pm z_s F \frac{\partial \varphi}{\partial x} + RT \frac{\partial \ln a_s}{\partial x} \right), \qquad (4.4)$$

где $f_{s,x}$ — количество молей деполяризатора, проходящих через 1 см^2 плоскости за 1 с, называемое потоком деполяризатора s.

Знак минус в приведенных выражениях означает, что диффузия протекает в направлении, обратном направлению увеличения концентрации.

Если к электроду движутся нейтральные молекулы, то уравнения (4.3) и (4.4) приобретают более простую форму. Из них исчезают члены, содержащие электрический потенциал. Можно рассмотреть два случая движения ионов: 1) при постоянном электрическом потенциале φ и переменной активности; 2) при постоянной активности и переменном электрическом потенциале. Первый случай соответствует диффузионному переносу без влияния электрического поля, а второй — миграционному переносу, связанному с влиянием поля на заряженные частицы в растворе.

Предположим, что в растворе присутствуют различные ионы, в том числе и ионы, реагирующие с электродом.

Величины, относящиеся к таким ионам, будем обозначать индексом s. Поток этих ионов описывается уравнением

$$f_s = -z_s K_s C_s F \frac{\partial \varphi}{\partial x} - RTK_s \frac{\partial C_s}{\partial x}. \qquad (4.5)$$

Примем далее, что диффузия линейна, т. е. что она протекает из столба раствора, перпендикулярного плоскому электроду. Если деполяризатор с концентрацией C подвергается электродному процессу, то его перемещение к электроду происходит под влиянием градиентов концентрации и потенциала.

Для нахождения силы тока рассмотрим потоки всех ионов, проходящих через плоскость, расположенную параллельно электроду на расстоянии $x = x_1$:

$$i = AF(\Sigma z_k f_k - \Sigma z_a f_a), \qquad (4.6)$$

где A — площадь этой плоскости, а одновременно и площадь электрода; индексы k и a относятся соответственно к катионам и анионам.

Выражая f_k и f_a с помощью уравнения (4.4), получаем из уравнения (4.6):

$$\frac{i}{AF} = F\frac{\partial \varphi}{\partial x}(-\Sigma z_k^2 K_k C_k - \Sigma z_a^2 K_a C_a) +$$

$$+ RT\left(-\Sigma z_z K_k \frac{\partial C_k}{\partial x} + \Sigma z_a K_a \frac{\partial C_a}{\partial x}\right). \qquad (4.7)$$

Если определить по этому уравнению $\partial\varphi/\partial x$ и подставить полученное выражение в уравнение (4.5), то поток деполяризатора выразится формулой

$$f_s = \frac{z_s K_s C_s}{\Sigma z_k^2 K_k C_k + \Sigma z_a^2 K_a C_a}\left[\frac{i}{AF} + RT\left(\Sigma z_k K_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \Sigma z_a K_a \frac{\partial C_a}{\partial x}\right)\right] - RTK_s \frac{\partial C_s}{\partial x}. \qquad (4.8)$$

Поскольку число переноса t_s иона s определяется выражением

$$t_s = \frac{z_s^2 K_s C_s}{\Sigma z_k^2 K_k C_k + \Sigma z_a^2 K_a C_a}, \qquad (4.9)$$

то уравнение (4.8) можно представить в более компактной форме:

$$f_s = \frac{t_s}{z_s}\left[\frac{i}{AF} + RT\left(\Sigma z_k K_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \Sigma z_a K_a \frac{\partial C_a}{\partial x}\right)\right] - RTK_s \frac{\partial C_s}{\partial x}. \qquad (4.10)$$

Суммирование в этих уравнениях ведут по всем анионам и катионам, в том числе и ионам деполяризатора.

Можно рассмотреть два крайних случая применения уравнения (4.10):

1) концентрация ионного деполяризатора весьма мала по сравнению с суммой концентраций остальных ионов;

2) в растворе присутствует только один электролит, в результате диссоциации которого образуется ионный деполяризатор.

Обсудим первый случай. Если концентрация деполяризатора мала по сравнению с суммой концентраций ионных компонентов раствора, то в соответствии с уравнением (4.9) t_s близко к нулю и первым членом уравнения (4.10) можно пренебречь. В этом случае получаем

$$f_s = -RTK_s \frac{\partial C_s}{\partial x}. \qquad (4.11)$$

Второй случай легко рассмотреть, если принять, что в результате электродной реакции деполяризатора s образуется нейтральное вещество, а сам деполяризатор является катионом. При этих условиях $z_s C_s = z_a C_a$. Поэтому уравнение (4.10) можно представить следующим образом:

$$f_s = \frac{t_s}{z_s}\left[\frac{i}{AF} + RT(K_s - K_a) z_s \frac{\partial C_s}{\partial x}\right] - RTK_s \frac{\partial C_s}{\partial x}. \qquad (4.12)$$

Объединяя первый закон диффузии Фика для компонента s, диффундирующего в направлении, перпендикулярном поверхности электрода

$$f_{s,x} = -D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} \qquad (4.13)$$

(где D_s — коэффициент диффузии деполяризатора s), с уравнением

$$f_{s,x} = -K_s RT \frac{\partial C_s}{\partial x}, \qquad (4.14)$$

которое следует из уравнения (4.4), если отсутствует градиент потенциала деполяризатора s и $a_s = C_s$, получаем зависимость, описывающую коэффициент диффузии:

$$D_s = K_s RT. \qquad (4.15)$$

Из уравнения (4.15) и зависимостей

$$t_s + t_a = 1, \qquad (4.16)$$

$$\frac{t_s}{t_a} = \frac{z_s}{z_a}\frac{K_s}{K_a} \qquad (4.17)$$

получаем вместо уравнения (4.12) следующее выражение:

$$f_s = \frac{t_s}{z_s}\frac{i}{AF} - D_s \frac{\partial C_s}{\partial x}\left[1 + \frac{z_s}{z_a}\right] t_a. \qquad (4.18)$$

В этих уравнениях t_a обозначает число переноса аниона. Ранее мы приняли, что деполяризатор является катионом.

Сопоставляя уравнения (4.11) и (4.18), можно заметить, что градиент электрического потенциала вносит изменения в поток деполяризатора s, который определялся одними только силами диффузии. Величина этих изменений зависит от чисел переноса деполяризатора и сопряженного с ним аниона и от отношения зарядов обоих ионов.

В дальнейшем мы покажем, что миграция ионов под воздействием градиента электрического потенциала приводит в случае низких концентраций основного электролита к изменениям величины предельного тока.

4.1. Линейная диффузия

Примем, что избыток основного электролита в растворе настолько велик, что поток деполяризатора к поверхности электрода определяется практически только диффузией. При таком условии можно вывести основное

уравнение диффузии для изотропной среды, исходя из уравнения (4.13).

Рассмотрим элемент объема в форме параллелепипеда, грани которого параллельны трем осям координат и имеют длину $2dx$, $2dy$ и $2dz$. Центр этого элемента расположен в точке P с координатами x, y, z. Концентрацию в этой точке обозначим C.

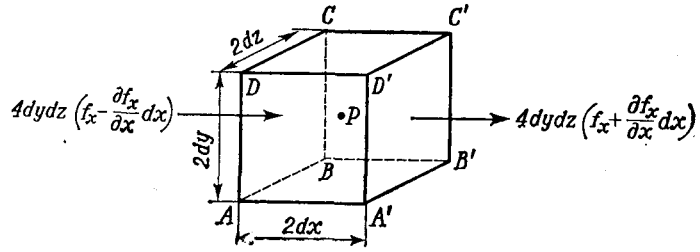


Рис. 4.1. Модель линейной диффузии.

Примем, что грани $ABCD$ и $A'B'C'D'$ перпендикулярны оси x, как это изображено на рис. 4.1. Скорость, с которой вещество входит в этот элемент объема через грань $ABCD$ с координатой $x - dx$, равна $4dy\,dz\,(f_x - \frac{\partial f_x}{\partial x}dx)$, где f_x обозначает поток в точке P, направленный вдоль оси x.

Скорость выхода вещества из этого элемента объемом $8dxdydz$ через грань $A'B'C'D'$ равна $4dy\,dz\,(f_x + \frac{\partial f_x}{\partial x}dx)$. Вклад диффузии через грани $ABCD$ и $A'B'C'D'$ в скорость увеличения количества диффундирующего вещества в элементе объема составляет $-8dxdydz\frac{\partial f_x}{\partial x}$.

Подобным образом можно рассчитать вклады диффузии и через другие грани: $-8dxdydz\frac{\partial f_y}{\partial y}$ и $-8dxdydz\frac{\partial f_z}{\partial z}$.

Скорость увеличения количества диффундирующего вещества в рассматриваемом элементе можно также описать выражением $8dxdydz\frac{\partial C}{\partial t}$. Следовательно,

$$8dxdydz\frac{\partial C}{\partial t} = -8dxdydz\left(\frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z}\right) \qquad (4.19)$$

и после сокращения

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left[\frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z}\right]. \qquad (4.19а)$$

В уравнении (4.19) f_x, f_y и f_z обозначают потоки диффундирующего вещества вдоль осей x, y и соответственно z.

Объединяя уравнение (4.19) с уравнением (4.13), которое определяет поток, получаем искомое уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right]. \qquad (4.20)$$

Если диффузия одномерна, т. е. градиент концентрации существует только вдоль оси x, то уравнение (4.20) упрощается:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \qquad (4.21)$$

Это уравнение известно как второй закон диффузии Фика, поскольку впервые его сформулировал Фик [4] в 1855 г.

В следующих разделах мы используем уравнение (4.21) для описания зависимости концентрации деполяризатора от времени и от расстояния до электрода в конкретных условиях различных процессов.

4.2. Симметричная сферическая диффузия

Не всегда электродный процесс проводят в условиях линейной диффузии. В гл. 2 мы отмечали, что часто используют электроды сферической формы. Для таких случаев основное уравнение диффузии несколько отличается от уравнения линейной диффузии (4.20). В условиях симметричной сферической диффузии вещество диффундирует в направлении центра шара вдоль линий, являющихся продолжением радиусов.

Рассмотрим сферический электрод, погруженный в раствор деполяризатора, содержащий достаточный избыток основного электролита для того, чтобы и в этом случае можно было предположить, что массоперенос

происходит только под влиянием градиента концентрации. Такой электрод с радиусом r_0 представлен схематически на рис. 4.2. Этот электрод идеализирован; на практике он всегда соединен при помощи контакта с остальной электрической цепью. Любой контакт независимо от его величины уменьшает диффузионное поле, что должно приводить к некоторым отклонениям от эксперимента конечного результата наших рассуждений, в основу которых положена идеальная модель.

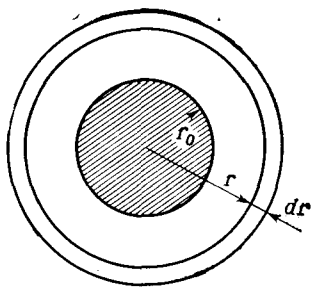


Рис. 4.2. Модель симметричной сферической диффузии к сферическому электроду.
r_0 — радиус электрода.

Рассмотрим бесконечно тонкую оболочку толщиной dr, окружающую электрод на расстоянии r от его центра (см. рис. 4.2). Эта оболочка ограничена двумя поверхностями: на расстоянии r от центра электрода (площадь $4\pi r^2$) и на расстоянии $r + dr$ [площадь $4\pi (r + dr)^2$].

Как и в случае линейной диффузии, рассчитаем число молей деполяризатора, диффундирующего через эти поверхности. Через поверхность, расположенную ближе к центру электрода, за время dt диффундирует dN_r молей. Это число определяется уравнением, аналогичным уравнению первого закона диффузии Фика (4.13):

$$dN_r = 4\pi r^2 D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r dt. \qquad (4.22)$$

Поток на этом расстоянии от электрода определяется зависимостью

$$f_r = -\frac{dN_r}{4\pi r^2 dt} = -D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r. \qquad (4.23)$$

Число молей деполяризатора, которое диффундирует через вторую поверхность, на расстоянии $r + dr$ от центра электрода, определяется выражением

$$dN_{r+dr} = 4\pi (r+dr)^2 D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r+dr} dt, \qquad (4.24)$$

а поток на расстоянии $r + dr$ описывается зависимостью

$$f_{r+dr} = -D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r+dr}. \quad (4.25)$$

Поскольку градиент концентрации у поверхности $r + dr$ связан с градиентом на расстоянии r от центра электрода уравнением

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r+dr} = \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r + \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) dr, \quad (4.26)$$

то можно представить зависимость (4.24) в следующем виде:

$$dN_{r+dr} = 4\pi (r+dr)^2 D dt\left[\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} dr\right] \quad (4.27)$$

или в развернутой форме

$$dN_{r+dr} = 4\pi D dt\left[r^2\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) + 2r\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) dr + r^2\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right) dr + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial C}{\partial r} + 2r\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right)(dr)^2 + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}(dr)^3\right]. \quad (4.28)$$

Последними двумя членами, в которые входят бесконечно малые величины высших порядков, можно пренебречь. Поэтому уравнение (4.28) можно представить в более простой форме:

$$dN_{r+dr} = 4\pi D dt\left[r^2\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) + \right.$$
$$\left. + 2r\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) dr + r^2\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right) dr\right]. \quad (4.29)$$

Изменение концентрации в окружающей электрод сферической оболочке толщиной dr равно отношению разности числа молей деполяризатора, входящих через поверхность на расстоянии $r + dr$ от центра электрода, и числа молей, выходящих через ближе расположенную поверхность, к объему оболочки, равному, очевидно, $4\pi r^2 dr$.

Математически это отношение можно записать:

$$dC = \frac{dN_{r+dr} - dN_r}{4\pi r^2 dr}. \quad (4.30)$$

Изменение концентрации в зависимости от расстояния r до электрода и продолжительности t электролиза описывает, таким образом, уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dN_{r+dr} - dN_r}{4\pi r^2 dr dt}. \quad (4.31)$$

Из этого уравнения с учетом зависимостей (4.22) и (4.29) получаем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right]. \quad (4.32)$$

Это уравнение является эквивалентом уравнения (4.20), описывающим процессы симметричной сферической диффузии.

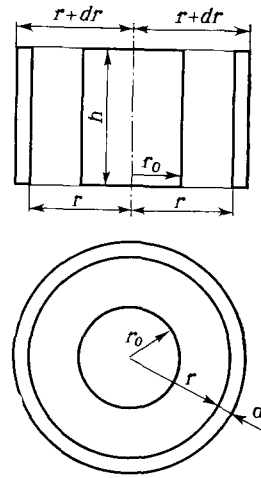


Рис. 4.3. Модель симметричной цилиндрической диффузии к цилиндрическому электроду (продольное и поперечное сечения).
r_0 — радиус электрода.

4.3. Симметричная цилиндрическая диффузия

В электрохимии часто используют твердые электроды из платины, золота, графита или других материалов, особенно если процесс проводят в положительной области потенциалов. Индикаторный электрод во многих случаях изготовляют в виде проволочки из соответствующего благородного металла. Такой электрод имеет форму цилиндра небольших размеров. Схематически он изображен на рис. 4.3.

Радиус цилиндрического электрода и в этом случае обозначим r_0, а высоту цилиндра — h. Деполяризатор диффундирует из глубины раствора по направлению к середине электрода. Для вывода уравнения симметричной цилиндрической диффузии используем тот же ход рассуждений, что и в случае сферической диффузии.

Рассмотрим, какое число молей деполяризатора проходит через поверхность, окружающую электрод на расстоянии r от его центра:

$$dN_r = 2\pi rhD\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_r dt. \qquad (4.33)$$

Число молей деполяризатора, диффундирующего через поверхность на расстоянии $r + dr$ от центра электрода, определяется уравнением

$$dN_{r+dr} = 2\pi h(r+dr)D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r+dr} dt. \qquad (4.34)$$

Подставив уравнение (4.26) в уравнение (4.34), получим

$$dN_{r+dr} = 2\pi hDdt\left[r\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial C}{\partial r}dr + r\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}dr + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}(dr)^2\right]. \qquad (4.35)$$

Последним членом (бесконечно малая величина второго порядка) можно пренебречь, и поэтому

$$dN_{r+dr} = 2\pi hDdt\left[r\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial C}{\partial r}dr + r\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}dr\right]. \qquad (4.36)$$

Как и в случае сферической диффузии, изменение концентрации в тонкой оболочке толщиной dr, окружающей цилиндрический электрод, определяется отношением разности числа молей деполяризатора, диффундирующего к электроду через наружную поверхность оболочки, и числа молей деполяризатора, диффундирующего к электроду через поверхность на расстоянии r от его центра, к объему оболочки, равному $2\pi rhdr$.

Таким образом,

$$dC = \frac{dN_{r+dr} - dN_r}{2\pi rhdr}. \qquad (4.37)$$

Зависимость концентрации от продолжительности электролиза и расстояния до электрода описывается выражением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dN_{r+dr} - dN_r}{2\pi rhdrdt}. \qquad (4.38)$$

Объединяя уравнение (4.38) с уравнениями (4.33) и (4.36), получаем искомую зависимость

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right]. \qquad (4.39)$$

Это уравнение по форме напоминает уравнение (4.32), выведенное для симметричной сферической диффузии.

При рассмотрении диффузии к цилиндрическому электроду мы приняли, что основание цилиндра и его верхняя поверхность (площадь каждого из них равна πr^2) не работают как электроды. Это правильно лишь по отношению к верхней поверхности, так как верхняя часть цилиндрического электрода служит одновременно электрическим контактом и ее обычно вплавляют в стекло, фторопласт или другой изолятор. Основание же цилиндра на практике обычно не изолируют, и оно действует как электрод. Часто, однако, площадь основания очень мала по сравнению с площадью всей поверхности электрода. В таких случаях уравнение (4.39) точно описывает зависимость концентрации деполяризатора от продолжительности электролиза и расстояния до электрода.

Уравнения (4.32) и (4.39) можно также вывести из уравнения линейной диффузии путем преобразования координат.

4.4. Линейная диффузия к растущему капельному электроду

В рассмотренных видах диффузии мы предполагали, что в системе отсутствует градиент электрического потенциала, а исследуемый раствор не перемешивается, поэтому перенос деполяризатора осуществляется только путем диффузии. Существуют, однако, электрохимические методы, в которых заранее заложен недиффузионный перенос деполяризатора к электроду. Описание такого массопереноса является более сложным, чем описание диффузионного переноса, так как в этом случае необходимо учесть и конвекцию.

Одним из электрохимических методов, в котором перенос деполяризатора осуществляется как путем диффузии, так и путем конвекции, является полярографический

метод. В нем используют капельный ртутный электрод, площадь которого меняется во времени: капля растет. Движение поверхности капли приводит к бо́льшим изменениям концентрации во времени, чем это имело бы место в отсутствие конвекции. Схематически это можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{диф}}+\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{конв}}. \qquad (4.40)$$

Рост каждой капли ртути вызывает движение вещества по направлению к поверхности капли. Поэтому общий поток деполяризатора складывается из двух компонентов: диффузионного f_d, описанного уравнением (4.13), и конвективного

$$f_k=SC, \qquad (4.41)$$

где S — скорость конвекции. Общий поток деполяризатора f_s может быть выражен формулой

$$f_s=f_d+f_k=-D\frac{\partial C}{\partial x}+SC. \qquad (4.42)$$

Теория диффузии к растущему шару весьма сложна. Поэтому рассмотрим ее сначала в связи с моделью линейной диффузии. Это равносильно замене сферического электрода, растущего по направлению к раствору, плоским электродом, движущимся по направлению к раствору. Для рассмотрения этого случая пригодна модель, представленная на рис. 4.1. Остаются действительными и рассуждения, которые приводились в разд. 4.1. Единственное изменение касается описания потоков.

В связи с этим мы можем объединить уравнение (4.19а) с уравнением (4.42), преобразованным для трехмерного переноса деполяризатора. Получаем зависимость

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right]-$$
$$-S_x\frac{\partial C}{\partial x}-S_y\frac{\partial C}{\partial y}-S_z\frac{\partial C}{\partial z}. \qquad (4.43)$$

Поскольку в случае капающего ртутного электрода, применяемого в полярографии, различие концентраций практически наблюдается только вдоль оси, перпендикулярной поверхности электрода, и отсутствует в поверхностях, параллельных поверхности электрода, то $\partial C/\partial y=0$ и $\partial C/\partial z=0$. Из общего уравнения (4.43) получаем зависимость

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}-S_x\frac{\partial C}{\partial x}. \qquad (4.44)$$

Сравнивая это уравнение с зависимостью (4.21), приходим к заключению, что второй член правой части уравнения (4.44) определяет влияние конвекции, вызванной перемещением электрода по направлению к раствору. Этот член, записанный в уравнении (4.44) в общем виде, нужно выразить так, чтобы изменения концентрации были функциями только продолжительности электролиза и расстояния от электрода.

С этой целью представим себе, что сферическая капля ртути окружена фиктивной оболочкой. Радиус электрода обозначим r_1, а радиус фиктивной оболочки — r_2. Между каплей ртути и этой оболочкой содержится жидкость объемом ΔV. Поскольку жидкость практически несжимаема, то этот объем, представляющий собой разность объема внутри оболочки с радиусом r_2 и объема электрода, является постоянной величиной:

$$\Delta V=V_2-V_1=\frac{4}{3}\pi(r_2^3-r_1^3). \qquad (4.45)$$

Если разность $r_2-r_1=x$ весьма мала — намного меньше радиуса капли, — то выражение (4.45) можно записать в форме

$$\Delta V=\frac{4}{3}\pi[(r_1+x)^3-r_1^3]\cong 4\pi r_1^2 x=Ax=\text{const}, \qquad (4.46)$$

где A — площадь сферического электрода.

Поскольку ΔV не меняется во времени, то

$$\frac{d(\Delta V)}{dt}=0. \qquad (4.47)$$

Во время роста капли увеличивается ее площадь A; в соответствии с уравнением (4.46) при этом должно уменьшаться x. Поэтому поверхность капли приближается к фиктивной оболочке и перемещается относи-

тельно жидкости, находящейся на расстоянии x от поверхности электрода, с относительной скоростью

$$S_x = \frac{dx}{dt}. \qquad (4.48)$$

Дифференцируя уравнение (4.46) по времени, получаем

$$\frac{d(\Delta V)}{dt} = \frac{d(Ax)}{dt} = A\frac{dx}{dt} + x\frac{dA}{dt}. \qquad (4.49)$$

Объединяя уравнения (4.47) и (4.49) с уравнением (4.48), получаем

$$S_x = \frac{dx}{dt} = -\frac{x}{A}\frac{dA}{dt}. \qquad (4.50)$$

В гл. 2 мы выразили зависимость площади капельного электрода от скорости вытекания ртути и времени жизни капли [уравнение (2.20)]. Дифференцируя это выражение по времени, получаем зависимость

$$\frac{dA}{dt} = \frac{2}{3}\cdot 0{,}85 m^{2/3} t^{-1/3}. \qquad (4.51)$$

Объединение уравнений (2.20) и (4.51) с уравнением (4.50) приводит к следующей зависимости скорости конвекции S_x от времени и расстояния до электрода:

$$S_x = -\frac{2}{3}\frac{x}{t}. \qquad (4.52)$$

И наконец, подставив выражение для S_x в уравнение (4.44), получаем [5, 6]

$$\frac{dC}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C}{\partial x}. \qquad (4.53)$$

Это уравнение учитывает влияние постепенного роста капли на перенос деполяризатора к электроду, но не учитывает сферичности диффузии. Такое упрощение оправдано, если размер сферического электрода велик или время жизни капли мало.

Уравнение диффузии к растущему сферическому электроду, учитывающее как конвективную массопередачу, так и сферичность диффузии, более сложно. Оно содержит

член, описывающий сферичность $\left(\frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right)$. В таком случае общее уравнение конвективной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r} - S_r\frac{\partial C}{\partial r}, \qquad (4.54)$$

где S_r — скорость движения жидкости вдоль радиуса электрода. Аналогично уравнению (4.48) эту скорость выражает уравнение

$$S_r = \frac{dr}{dt}. \qquad (4.55)$$

Радиус капельного электрода увеличивается во времени в соответствии с зависимостью

$$r_0 = \left(\frac{3mt}{\pi\cdot 13{,}6}\right)^{1/3} = at^{1/3}, \qquad (4.56)$$

где a — постоянная величина, равная $(3\ m/13{,}6\ \pi)^{1/3}$; m — скорость вытекания ртути.

Примем, что начало координат находится в центре капли. Расстояние от начала координат обозначим r. Для несжимаемого раствора можно найти расположение определенной точки в растворе, пользуясь уравнением

$$r^3 = a^3 t + \text{const}. \qquad (4.57)$$

Скорость роста капли S_{r_0} можно определить, дифференцируя уравнение (4.56) по времени:

$$S_{r_0} = -\frac{dr_0}{dt} = -\frac{a^3}{3r_0^2}, \qquad (4.58)$$

а уравнение для скорости движения раствора S_r получим, дифференцируя уравнение (4.57):

$$S_r = \frac{dr}{dt} = \frac{a^3}{3r^2}. \qquad (4.59)$$

Вводя это выражение для S_r в уравнение (4.54), получаем искомую зависимость [7, 8]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r} - \frac{a^3}{3r^2}\frac{\partial C}{\partial r}. \qquad (4.60)$$

4.5. Конвективная диффузия к вращающемуся дисковому электроду

В рассмотренных ранее случаях вещество поступало к электроду путем диффузии. Только в случае массопереноса к растущему шару наряду с диффузией появляется конвекция как второй способ подвода деполяризатора к поверхности электрода.

Роль конвекции значительно больше в случае массопереноса к дисковому электроду. При рассмотрении этого процесса необходимо, однако, учесть и диффузионный перенос. Соответствующие общие уравнения приводились выше [см. уравнения (4.43) и (4.44)].

Если раствор перемешивается достаточно интенсивно, то вскоре после начала электролиза устанавливается стационарное состояние. Если пренебречь уменьшением концентрации деполяризатора в системе, вызванным электролизом, то можно принять, что концентрация не меняется во времени; следовательно, $\partial C/\partial t = 0$ и уравнения (4.43) и (4.44) упрощаются:

$$S_x \frac{\partial C}{\partial x} + S_y \frac{\partial C}{\partial y} + S_z \frac{\partial C}{\partial z} = $$

$$= D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right]; \qquad (4.61)$$

$$S_x \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \qquad (4.62)$$

Эти уравнения имеют общий характер, как и уравнения (4.43) и (4.44). Частные уравнения для метода вращающегося диска мы получим, выражая скорость конвективного движения деполяризатора величинами, характерными для вращающегося электрода.

Решение проблемы движения жидкости, которое вызывает диск, вращающийся вокруг оси, перпендикулярной его плоскости, дали Карман [9] и, более точно, Кохран [10].

В выкладках они приняли, что раствор, в котором находится диск, бесконечен, размеры диска велики и течение жидкости ламинарно. Это приводит к такой модели движения жидкости, которая изображена на рис. 4.4.

На больших расстояниях от диска жидкость движется в направлении, перпендикулярном его поверхности. Вблизи диска в тонком слое, непосредственно прилегающем к поверхности электрода, жидкость приобретает и центробежную скорость. Толщину δ_0 этого слоя жидкости описывает уравнение

$$\delta_0 = 2{,}6\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2}, \qquad (4.63)$$

где ν — кинематическая вязкость раствора; ω — угловая скорость вращающегося диска. На основе этой модели можно выразить S_x из уравнения (4.62) зависимостью

$$S_x = (\nu\omega)^{1/2} H(\xi), \qquad (4.64)$$

где $H(\xi)$ — известная функция параметра ξ

$$\xi = \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{1/2} x. \qquad (4.65)$$

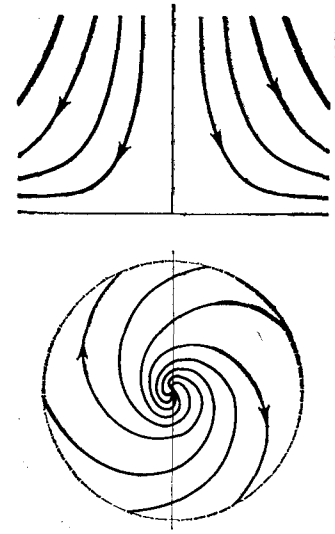


Рис. 4.4. Модель движения жидкости вблизи дискового электрода.
Сверху — продольное сечение, снизу — поперечное.

Простые аналитические уравнения, описывающие эту функцию, могут быть написаны только для больших и малых значений параметра ξ, а именно для $\xi \ll 1$ (в слое, непосредственно прилегающем к электроду)

$$H = -0{,}51\xi^2; \qquad (4.66)$$

для больших значений ξ действительно асимптотическое выражение

$$H \longrightarrow -0{,}89 + 2{,}10e^{-0{,}89\xi}. \qquad (4.67)$$

Когда при больших значениях ξ второй член правой части уравнения (4.67) мал по сравнению с —0,89, то

$$H = -0{,}89. \qquad (4.67а)$$

Для этих двух областей диффузионного пространства (близкой к поверхности диска и значительно от нее отдаленной) имеются два уравнения конвективной диффузии, действительные, однако, только для переноса к вращающемуся диску. В этих уравнениях вместо общего выражения скорости S_x выступает параметр, решающий для скорости конвективной массопередачи к диску, — его угловая скорость ω. Объединяя уравнения (4.62) с уравнениями (4.64), (4.65) и (4.66), получаем для малых значений x

$$-0{,}51\frac{\omega^{3/2}x^2}{\nu^{1/2}}\frac{\partial C}{\partial x}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \qquad (4.68)$$

Сочетание уравнения (4.62) с уравнениями (4.64), (4.65) и (4.67а) приводит к зависимости

$$-0{,}89(\nu\omega)^{1/2}\frac{\partial C}{\partial x}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \qquad (4.69)$$

Уравнения (4.68) и (4.69) представляют собой две полные формы уравнения конвективной диффузии к вращающему диску, действительные для различных областей диффузионного пространства.

Эти вопросы подробно рассмотрены в монографии, посвященной физико-химической гидродинамике [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guggenheim E. A.*, J. Phys. Chem., **33**, 842 (1929).
2. *Onsager L., Fuoss R. M.*, J. Phys. Chem., **36**, 2689 (1932).
3. *Hartley G. S.*, Phil. Mag., **12**, 473 (1931).
4. *Fick A.*, Pogg. Ann., **94**, 59 (1855).
5. *Ilkovič D.*, J. chim. phys., **35**, 129 (1939).
6. *MacGillavry D., Rideal E. K.*, Rec. trav. chim., **56**, 1013 (1937).
7. *Koutecký J.*, Československ. čas. fys., **2**, 117 (1952); Czechoslov. J. Phys. **2**, 50 (1953).
8. *Matsuda H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 342 (1953).
9. *von Karman T.*, Z. angew. Math. u. Mech., **1**, 244 (1921).
10. *Cochran W. G.*, Proc. Cambridge Phil. Soc., **30**, 365 (1934).
11. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952, гл. 2.

5

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, КОНТРОЛИРУЕМЫЕ СКОРОСТЬЮ МАССОПЕРЕНОСА. ДИФФУЗИОННЫЕ ТОКИ

С этой главы мы начинаем систематическое описание различных электродных процессов, которые встречаются в электроаналитической практике.

Начнем с самых простых вопросов, касающихся только обмена электронов между электродом и подвергающимся электролизу веществом, которое доставляется к электроду путем диффузии или — в случае полярографии и особенно в условиях процесса на вращающемся дисковом электроде — путем конвекции. Для того чтобы исключить возможность миграционного переноса, в исследуемый раствор вводится основной электролит в концентрации, превышающей по меньшей мере на два порядка концентрацию деполяризатора. Предполагаем, что перед началом электролиза в растворе имеется вещество Ox, способное восстанавливаться на электроде в соответствии со схемой

$$\mathrm{Ox}+ne \rightleftarrows \mathrm{Red}. \qquad (5.1)$$

Таким образом, далее будем говорить о процессе восстановления. Однако суть математических выкладок не изменилась бы, если бы рассматривалась реакция анодного окисления вещества Red.

При взаимодействии с электродом вещества Ox образуется форма Red в соответствии с уравнением (5.1). Степень прохождения этой реакции зависит от потенциала. Если он достаточно положителен, то процесс восстановления практически не происходит. Если потенциал достаточно отрицателен, то концентрация Ox на поверхности электрода равна нулю. В промежуточной области потенциалов отношение концентраций Ox и Red

на поверхности электрода описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}. \qquad (5.2)$$

Мы предполагаем, что электронный обмен (5.1) протекает быстро и процесс контролируется только скоростью диффузии.

5.1. Электродные процессы в условиях линейной диффузии

Для описания токов, связанных с электродными реакциями, необходимо решить уравнение второго закона линейной диффузии Фика, записанное для вещества Ox:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2}, \qquad (5.3)$$

где D_{Ox} — коэффициент диффузии вещества Ox.

В некоторых случаях, когда электрод имеет форму шара или цилиндра или когда деполяризатор доставляется к электроду также и путем конвекции, в уравнение (5.3) входят дополнительные члены (см. гл. 4).

Для решения уравнения (5.3) или родственного ему уравнения необходимо определить начальные условия, описывающие значения концентрации деполяризатора перед началом электролиза, и краевые условия, которые определяют, каким образом меняется концентрация деполяризатора на поверхности электрода во время электролиза и какова в это время концентрация деполяризатора на другом краю рассматриваемой области (обычно теоретически рассматривают точку на бесконечном расстоянии от электрода).

Для обсуждаемого в этой главе случая некоторые из указанных условий могут быть сформулированы одинаково во всех рассматриваемых в книге методах, так как эти условия идентичны. Это касается начального условия, которое можно записать следующим образом:

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}. \qquad (5.4)$$

Условие (5.4) означает — независимо от рассматриваемого метода, — что перед началом электролиза концентрация деполяризатора в растворе по всей системе одинакова. Обозначим эту начальную концентрацию символом C^0_{Ox}.

Одновременно можно принять, что независимо от метода электролиз вызывает изменения концентраций только на поверхности электрода или вблизи от него. На достаточном расстоянии от электрода даже после длительного электролиза концентрация C_{Ox} будет практически равна начальной концентрации C^0_{Ox}. Сформулируем кратко это условие:

$$t \geqslant 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}. \qquad (5.5)$$

Краевое условие, описывающее, каким образом меняется концентрация деполяризатора на поверхности электрода во время электролиза, характеризует каждый из рассмотренных методов. Благодаря различиям в этом условии, а также различиям в исходном уравнении, формулирующем второй закон диффузии Фика (учет сферичности диффузии, цилиндричности диффузии или конвекции), конечные уравнения, которые получают в результате решения, различаются между собой.

В следующих разделах этой главы рассмотрим поочередно частные случаи решения проблемы диффузии (5.1) для различных методов.

5.1.1. *Хроноамперометрия*

В хроноамперометрическом методе к электроду прилагают потенциал, при котором протекает процесс (5.1). В ходе электролиза регистрируют ток. Для вывода зависимости тока от времени в хроноамперометрических условиях следует решить уравнение (5.3) с условиями (5.4) и (5.5) и дополнительным условием, которое выражает изменение концентрации C_{Ox} на поверхности электрода. Это условие можно сформулировать на основе уравнения Нернста, которое определяет концентрацию $C_{Ox}(0, t)$ для данного потенциала электрода. Однако конечные уравнения будут проще, если предположить, что электрод имеет столь отрицательный потенциал, что концентрация формы Ox на поверхности электрода рав

на нулю. В полярографических условиях это такой потенциал, который уже соответствует площадке предельного тока.

При этом второе краевое условие может быть выражено следующим образом:

$$t>0, \quad x=0, \quad C_{Ox}=0. \tag{5.6}$$

Уравнение (5.3) с условиями (5.4) — (5.6) можно решить методом преобразования Лапласа. Умножим обе части уравнения (5.3) на e^{-st} и проинтегрируем по времени t от 0 до ∞. Получим

$$\int_0^\infty e^{-st}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t}dt = D\int_0^\infty e^{-st}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}dt. \tag{5.7}$$

Принимая, что порядок дифференцирования и интегрирования можно заменить, представим правую часть уравнения (5.7) в следующем виде:

$$D\int_0^\infty e^{-st}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}dt =$$

$$= D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int_0^\infty e^{-st}C_{Ox}(x,t)\,dt = D\frac{\partial^2 \bar{C}_{Ox}(x,s)}{\partial x^2}, \tag{5.8}$$

где $\bar{C}_{Ox}(x, s)$ — изображение $C_{Ox}(x, t)$; оно зависит от новой переменной s.

Интегрируя по частям левую сторону уравнения (5.7), получаем

$$\int_0^\infty e^{-st}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t}dt = C_{Ox}(x,t)\,e^{-st}\Big|_0^\infty +$$

$$+ s\int_0^\infty C_{Ox}(x,t)\,e^{-st}\,dt. \tag{5.9}$$

Принимая во внимание начальное условие (5.4), можно записать уравнение (5.9) следующим образом:

$$\int_0^\infty e^{-st}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t}dt = -C^0_{Ox} + s\bar{C}_{Ox}(x,s). \tag{5.10}$$

Таким образом, вместо уравнения (5.3) мы получаем обыкновенное дифференциальное уравнение

$$D\frac{d^2\bar{C}_{Ox}(x,s)}{dx^2} - s\bar{C}_{Ox}(x,s) + C^0_{Ox} = 0. \tag{5.11}$$

Аналогично преобразуем и краевые условия (5.5) и (5.6); вместо условия (5.5) получаем

$$x \longrightarrow \infty, \quad \bar{C}_{Ox}(x,s) \longrightarrow \frac{C^0_{Ox}}{s}, \tag{5.12}$$

а вместо (5.6)

$$x=0, \quad \bar{C}_{Ox}(x,s)=0. \tag{5.13}$$

Уравнение (5.11) имеет следующее общее решение:

$$\bar{C}_{Ox}(x,s) = \frac{C^0}{s} + C_1\exp\left(-\frac{s^{1/2}x}{D^{1/2}}\right) + C_2\exp\left(\frac{s^{1/2}x}{D^{1/2}}\right). \tag{5.14}$$

Из краевого условия (5.12) следует, что $C_2 = 0$. В противном случае слагаемое $C_2\exp(s^{1/2}x/D^{1/2})$ стремилось бы к бесконечности при $x \to \infty$.

Следовательно,

$$\bar{C}_{Ox}(x,s) = \frac{C^0_{Ox}}{s} + C_1\exp\left(-\frac{s^{1/2}x}{D^{1/2}}\right). \tag{5.15}$$

С учетом условия (5.13) получаем

$$\bar{C}_{Ox}(x,s) = \frac{C^0_{Ox}}{s} + C_1\exp\left(-\frac{s^{1/2}\,0}{D^{1/2}}\right) = 0; \tag{5.16}$$

$$C_1 = -\frac{C^0_{Ox}}{s}. \tag{5.17}$$

Объединяя уравнения (5.17) и (5.15), получаем выражение

$$\bar{C}_{Ox}(x,s) = \frac{C^0_{Ox}}{s}\left[1-\exp\left(\frac{s^{1/2}x}{D^{1/2}}\right)\right]. \tag{5.18}$$

От функции $\overline{C}_{Ox}(x, s)$ следует вернуться к оригинальной функции $C_{Ox}(x, t)$. Для этого можно провести обратное преобразование выражения (5.18).

Однако можно и проще дойти до конечного результата, а именно до описания зависимости тока от времени с момента начала электролиза в потенциостатических условиях. Следует рассчитать производную

$$\left[\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0}$$

и полученное выражение связать с общим уравнением силы тока

$$i = nFDA\left[\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0}. \qquad (5.19)$$

Для вычисления производной продифференцируем выражение (5.18) по x:

$$\frac{\partial \overline{C}_{Ox}(x, s)}{\partial x} = \frac{C^0_{Ox}}{s}\left[\frac{s^{1/2}}{D^{1/2}}\exp\left(-\frac{s^{1/2}x}{D^{1/2}}\right)\right]. \qquad (5.20)$$

При $x = 0$

$$\left[\frac{\partial \overline{C}_{Ox}(x, s)}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{C^0_{Ox}}{(sD)^{1/2}}. \qquad (5.21)$$

Легко провести обратное преобразование этого выражения. В результате получаем зависимость

$$\left[\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{C^0_{Ox}}{(\pi Dt)^{1/2}}. \qquad (5.22)$$

В сочетании с уравнением (5.19) это уравнение дает искомую зависимость

$$i_g = \frac{nFD^{1/2}AC^0_{Ox}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}, \qquad (5.23)$$

где i_g — предельный ток, т. е. максимальный ток, который может быть достигнут в данных условиях. Его величина зависит от концентрации деполяризатора C^0_{Ox}, его коэффициента диффузии D, площади электрода A и продолжительности электролиза t. F — число Фарадея, а n — число электронов, обмениваемых в элементарном электродном процессе (число электронов, которое обменивает с электродом один ион или молекула).

Впервые это уравнение вывел Коттрель [1]. Экспериментально его подтвердили Лайтинен и Кольтгоф [2—4] с помощью платиновых электродов, сконструированных таким образом, чтобы обеспечить линейность диффузии. Хорошее совпадение с теорией они получили в случае анодного окисления ферроцианида. Подобные исследования проводили Адамс и Циммерман [5, 6], которые применяли электроды из платины и угольной пасты.

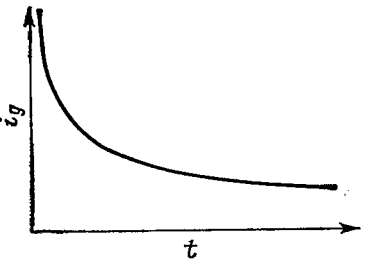


Рис. 5.1. Зависимость предельного тока i_g от времени t для плоского электрода с постоянным потенциалом.

Уравнение (5.23) описывает зависимость предельного тока от времени в том случае, когда в процессе восстановления плоский электрод имеет достаточно отрицательный потенциал. Эта зависимость показана на рис. 5.1. При времени, стремящемся к бесконечности, величина тока приближается к нулю.

На основе уравнения(5.23) можно простым способом вывести уравнение, которое будет описывать с некоторым приближением предельный ток, наблюдаемый в условиях полярографии. Для этой цели следует выразить площадь электрода с помощью параметров m и t.

Известно, что площадь капельного электрода в данный момент жизни капли t равна

$$A_t = 0{,}85m^{2/3}t^{2/3}. \qquad (5.24)$$

Подставив это выражение для A в уравнение (5.23), получим

$$i_t = \frac{0{,}85}{\pi^{1/2}}nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C^0_{Ox}. \qquad (5.25)$$

Если выразить C^0_{Ox} в миллимолях на литр, m — в миллиграммах в секунду и i_t в микроамперах, то получится следующая зависимость:

$$i_t = 463nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C^0_{Ox}. \qquad (5.26)$$

Это уравнение сходно с уравнением Ильковича, хотя постоянный числовой коэффициент у первого уравнения меньше. Подробнее эти проблемы будут рассмотрены ниже.

Уравнение (5.23) описывает предельный ток, т. е. максимальный ток, который можно наблюдать в данных условиях, поскольку при записи краевого условия мы приняли, что все ионы или молекулы вещества Ox, которые подходят к электроду, восстанавливаются на нем. Это имеет место в случае, когда к электроду прилагают достаточно отрицательный потенциал — более отрицательный, чем потенциал начала образования площадки предельного тока в полярографии. Положение будет иным, если к неподвижному плоскому электроду в неперемешиваемом растворе приложить столь положительный потенциал, что концентрация окисленной формы на поверхности электрода будет больше нуля. В таком случае концентрация окисленной формы будет зависеть от потенциала.

Если восстановленная форма растворима в ртути или растворе, то по мере ее образования в электродном процессе она будет диффундировать от электрода. Предположим, что распределение концентрации восстановленного вещества также описывается уравнением линейной диффузии.

Для решения этой новой задачи краевое условие (5.6) следует заменить новым условием. Основываясь на приведенных ранее рассуждениях, можно полагать, что это условие будет описываться уравнением Нернста. Однако в нем выступает концентрация формы Red. Поэтому в данном случае нужно решить систему уравнений: уравнение (5.3) и аналогичное уравнение для формы Red. В результате решения обоих дифференциальных уравнений можно получить функции $C_{Ox}(x, t)$ и $C_{Red}(x, t)$, которые описывают зависимость концентраций Ox и Red от времени и расстояния до электрода.

Начальные условия будут следующими:

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox}=C^0_{Ox}, \quad C_{Red}=0. \qquad (5.27)$$

Предполагается, что восстановленная форма образуется только в результате электродного процесса.

В ходе процесса концентрации на очень большом расстоянии от электрода будут следующими:

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0. \qquad (5.28)$$

Как было сказано, первое краевое условие можно представить в виде уравнения Нернста. Поскольку принимается, что электродный процесс протекает быстро, то отношение концентраций Ox и Red на поверхности электрода связано с потенциалом электрода зависимостью

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}. \qquad (5.29)$$

Это уравнение можно записать в сокращенной форме:

$$\theta=\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}, \qquad (5.30)$$

где

$$\theta=\exp\left[\frac{nF(E-E^0)}{RT}\right]. \qquad (5.31)$$

Второе краевое условие можно найти, рассматривая потоки окисленной и восстановленной форм. Сумма этих потоков равна нулю, что можно записать следующим образом:

$$D_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x}\right)_{x=0}+D_{Red}\left(\frac{\partial C_{Red}(x, t)}{\partial x}\right)_{x=0}=0, \qquad (5.32)$$

где D_{Red} — коэффициент диффузии восстановленной формы. Условие (5.32) означает, что в результате электродной реакции одного моля вещества Ox образуется один моль вещества Red.

Путем преобразования Лапласа получаем следующие выражения для $C_{Ox}(x, t)$ и $C_{Red}(x, t)$:

$$C_{Ox}(x, t)=C^0_{Ox}\frac{\theta\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}+\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2D_{Ox}^{1/2}t^{1/2}}\right)}{1+\theta\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}}; \qquad (5.33)$$

$$C_{Red}(x, t)=C^0_{Ox}\frac{\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2D_{Red}^{1/2}t^{1/2}}\right)}{1+\theta\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}}. \qquad (5.34)$$

Функция, обозначенная символом erfc, определяется зависимостью

$$\operatorname{erfc}\gamma = 1 - \operatorname{erf}\gamma, \tag{5.35}$$

где erf γ обозначает интеграл функции ошибок. В математической форме:

$$\operatorname{erf}\gamma = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\gamma} \exp(-z^2)\, dz. \tag{5.36}$$

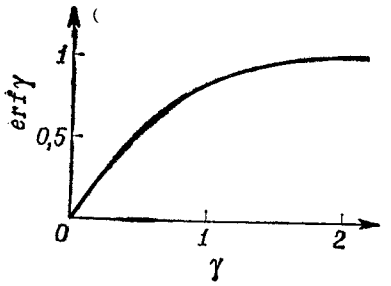


Рис. 5.2. Зависимость функции erf γ от параметра γ.

Зависимость функции erf γ от параметра γ представлена на рис. 5.2.

Когда аргумент функции равен нулю, значение функции также равно нулю. Если аргумент больше двух, то функция практически равна единице.

Вернемся к функциям $C_{Ox}(x, t)$ и $C_{Red}(x, t)$, которые даются уравнениями (5.33) и (5.34). Из них можно получить зависимости, описывающие концентрации форм Ox и Red на поверхности электрода:

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} \frac{\theta \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}}{1 + \theta \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}}; \tag{5.37}$$

$$C_{Red}(0, t) = C^0_{Ox} \frac{\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}}{1 + \theta \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}}. \tag{5.38}$$

Из уравнения (5.37) следует, что концентрация на поверхности электрода будет равна нулю при $\theta = 0$, т. е. когда потенциал электрода будет значительно более отрицателен, чем нормальный потенциал системы Ox/Red.

На основе уравнения (5.37) можно вывести выражение для силы тока. Дифференцируя $C_{Ox}(x, t)$, данное

этим уравнением, по x и принимая $x = 0$, приходим к выражению для потока вещества Ox на поверхности электрода. Такое дифференцирование можно провести, зная, что производная функции ошибок описывается выражением

$$\frac{d \operatorname{erf}[\gamma(u)]}{du} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{d\gamma(u)}{du} \exp(-[\gamma(u)]^2). \tag{5.39}$$

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C^0_{Ox}}{(\pi D_{Ox} t)^{1/2} \left[1 + \theta \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}\right]}. \tag{5.40}$$

Подставляя $\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0}$ из уравнения (5.40) в уравнение (5.19), получаем выражение для тока

$$i = \frac{nFAD^{1/2}_{Ox} C^0_{Ox}}{\pi^{1/2} t^{1/2} \left[1 + \theta \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}\right]}. \tag{5.41}$$

Уравнение (5.41) сводится к уравнению (5.23), когда θ равно нулю, что в соответствии с уравнением (5.30) происходит тогда, когда концентрация формы Ox на поверхности электрода равна нулю.

Для получения выражения, описывающего предельный ток, нет необходимости выводить уравнение (5.41), так как предельный ток получается тогда, когда концентрация деполяризатора на поверхности электрода равна нулю. Поэтому можно вывести уравнение Ильковича при простом краевом условии $C_{Ox}(0, t) = 0$.

5.1.2. *Хронопотенциометрия*

Если мы хотим получить для хронопотенциометрического метода уравнение, эквивалентное уравнению (5.23) для хроноамперометрии, то нам также необходимо решить уравнение (5.3). Условия (5.4) и (5.5) остаются действительными и в этом случае. Отлично, однако, краевое условие, которое описывает способ изменения концентрации деполяризатора на поверхности электрода. Классическая хронопотенциометрия является методом электролиза при постоянной силе тока в цепи. Поэтому и поток

восстановленного вещества на поверхности электрода постоянен и определяется выражением

$$D_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}=\frac{i}{nFA}. \qquad (5.42)$$

Это уравнение является обязательным краевым условием для однозначного решения уравнения (5.3) при условиях хронопотенциометрии.

Как и в случае хроноамперометрии, применим преобразование Лапласа. Используя начальное условие, аналогично получаем

$$D_{Ox}\frac{\partial^2\bar{C}_{Ox}(x,s)}{dx^2}-s\bar{C}_{Ox}(x,s)+C^0_{Ox}=0. \qquad (5.43)$$

Преобразование краевых условий приводит к выражениям

$$x\longrightarrow\infty,\quad \bar{C}_{Ox}(x,s)\longrightarrow\frac{C^0_{Ox}}{s}; \qquad (5.44)$$

$$x=0,\quad \frac{d\bar{C}_{Ox}(x,s)}{dx}=\frac{\lambda}{s}, \qquad (5.45)$$

где

$$\lambda=\frac{i}{nFAD_{Ox}}. \qquad (5.46)$$

Общее решение уравнения (5.43) можно выразить уравнением (5.14), а с учетом краевого условия (5.44) — уравнением (5.15).

Константу C_1 в уравнении (5.15) определяют на основе краевого условия (5.45).

Дифференцируя $\bar{C}_{Ox}(x, s)$, описанное формулой (5.15), по x, получаем

$$\frac{d\bar{C}_{Ox}(x,s)}{dx}=-\frac{s^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}}C_1\exp\left(-\frac{s^{1/2}x}{D_{Ox}^{1/2}}\right). \qquad (5.47)$$

Обратное преобразование этого уравнения не представляет больших трудностей, так как входящие в него выражения приводятся в развернутых таблицах изображений [7, 8].

Путем обратного преобразования получаем

$$C_{Ox}(x,t)=C^0_{Ox}-2\lambda\left(\frac{D_{Ox}t}{\pi}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{4D_{Ox}t}\right)+$$
$$+\lambda x\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2D_{Ox}^{1/2}t^{1/2}}\right). \qquad (5.48)$$

Это уравнение было выведено многими исследователями [9—12]. Оно описывает зависимость концентрации восстановленного вещества от времени с момента начала электролиза и расстояния до электрода.

В наших выводах мы стараемся найти зависимость тока от продолжительности опыта. Поэтому мы исследуем явление на поверхности электрода при $x = 0$. В случае электролиза в условиях хронопотенциометрии зависимость концентрации на поверхности электрода от времени описывается уравнением

$$C_{Ox}(0,t)=C^0_{Ox}-2\lambda\left(\frac{D_{Ox}t}{\pi}\right)^{1/2}. \qquad (5.49)$$

К нему можно прийти путем упрощения уравнения (5.48).

Подобно тому как измерение предельного тока характеризует полярографический метод, а измерение тока пика — хроновольтамперометрический метод, в хронопотенциометрических исследованиях мы стремимся определить переходное время, т. е. время электролиза (обозначаемое символом τ), по истечении которого концентрация деполяризатора на поверхности электрода уменьшается до нуля. Это определение можно записать следующим уравнением:

$$C_{Ox}(0,\tau)=0, \qquad (5.50)$$

где τ — переходное время.

Выражение, определяющее переходное время, можно получить, приравнивая к нулю правую часть уравнения (5.49):

$$C^0_{Ox}-2\lambda\left(\frac{D_{Ox}\tau}{\pi}\right)^{1/2}=0. \qquad (5.51)$$

Уравнение (5.51) обычно представляют в форме

$$\tau^{1/2}=\frac{\pi^{1/2}nFD_{Ox}^{1/2}C^0_{Ox}A}{2i}. \qquad (5.52)$$

Как и в случае хроноамперометрии, C^0_{Ox} обозначает концентрацию деполяризатора в объеме раствора, D — коэффициент диффузии деполяризатора, A — площадь электрода, i — силу тока, F — постоянную Фарадея и n — число электронов, обмениваемых в элементарном электродном процессе.

Эту формулу часто связывают с именем Санда, так как именно Санд [10] впервые ее вывел.

Из уравнения (5.52) следует, что произведение $i\tau^{1/2}$ не зависит от плотности тока в случае постоянной площади электрода и постоянной концентрации деполяризатора C^0_{Ox}. Графически это можно представить, как показано на рис. 5.3. При переходе от прямой *1* на этом графике к прямым *2* и *3* увеличивается концентрация деполяризатора в объеме раствора или площадь электрода. Обычно принимают, что такое постоянство произведения $i\tau^{1/2}$ можно наблюдать только тогда, когда продолжительность электролиза не превышает нескольких десятков секунд, да и то лишь при условии, что электродный процесс протекает в условиях линейной диффузии. При большей продолжительности электролиза произведение $i\tau^{1/2}$ увеличивается из-за конвекции, вызванной градиентами плотности, которые возникают в результате электродной реакции. Исследованию этих проблем посвящены работы Барда [13, 14].

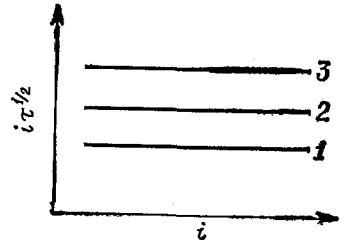


Рис. 5.3. Зависимость произведения $i\tau^{1/2}$ от силы тока. Концентрация деполяризатора (или площадь электрода) увеличивается при переходе от прямой *1* к прямой *3*.

Определение переходного времени несложно, если процесс обратим, а хронопотенциометрическая кривая не деформирована емкостными эффектами и эффектами изменения состояния поверхности электрода во время процесса. В остальных случаях определение переходного времени может быть затруднено.

В литературе предлагались и обсуждались разные способы определения τ [15—20].

В анализе хронопотенциометрия не получила столь широкого применения, как полярография или хронопотенциометрия. Причина этого кроется в нелинейной зависимости между концентрацией деполяризатора и переходным временем. Поэтому делались попытки модифицировать метод с целью упрощения этой зависимости. Сенда [21], а затем Камбара и Тахи [22] заметили, что переходное время пропорционально концентрации деполяризатора, если ток линейно увеличивается с $t^{1/2}$. Такой вид хронопотенциометрии широко разработал Гурвиц [23—25].

Если применяют ток, плотность которого

$$i_0 = S\sqrt{t}, \tag{5.53}$$

где S — так называемый коэффициент амплитуды, то аналогично предыдущим выкладкам можно получить уравнение, описывающее изменения концентрации формы Ox для этой разновидности хронопотенциометрии:

$$C_{Ox}(x,t) = C^0_{Ox} - \frac{S}{2nFD_{Ox}}\left\{\sqrt{\pi D_{Ox}}\left(t + \frac{x^2}{2D_{Ox}}\right) \times \right.$$
$$\left. \times \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{Ox}t}} - x\sqrt{t}\exp\left(\frac{-x^2}{4D_{Ox}t}\right)\right\}. \tag{5.54}$$

Концентрация на поверхности электрода дается простой зависимостью

$$C_{Ox}(0,t) = C^0_{Ox} - \frac{St}{2nF}\sqrt{\frac{\pi}{D_{Ox}}}. \tag{5.55}$$

Подставляя в уравнение (5.55) $C_{Ox}(0, t) = 0$, получаем выражение для переходного времени

$$\tau = \frac{2nFD^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}}{\pi^{1/2}S}. \tag{5.56}$$

Камбара и Тахи [22] вывели общее интегральное уравнение для любой зависимости импульса тока от времени. Широко и подробно эти проблемы рассмотрели Маррей и Рейли [26, 27]. Эти авторы развили теорию хронопотенциометрии с импульсами тока, меняющимися в соответствии с зависимостью $i_0 = St^r$, где r — произвольная величина. При $r > -1$ имеет место следую-

щая зависимость между концентрацией и переходным временем:

$$\tau^{r+1/2}=\frac{nFD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^{0}\Gamma(r+3/2)}{S\Gamma(r+1)}, \qquad (5.57)$$

где Γ обозначает гамма-функцию. Отношение гамма-функций в уравнении (5.57) легко рассчитать, пользуясь таблицами этой функции.

Маррей и Рейли рассмотрели также хронопотенциометрию с током, меняющимся по закону $i_0 = Se^t$, а также хронопотенциометрию с периодическими импульсами тока.

5.1.3. *Хроновольтамперометрия*

Как и в двух предыдущих методах, в случае хроновольтамперометрии для решения уравнения (5.3) с условиями (5.4) и (5.5) необходимо сформулировать краевое условие, описывающее изменения концентрации восстановленной формы на поверхности электрода. В случае обратимого процесса таким условием является уравнение Нернста, но для необратимого процесса краевое условие необходимо определить другим образом. Это различие краевых условий обусловливает различие конечных зависимостей в хроновольтамперометрии.

При введении уравнения Нернста в качестве краевого условия необходимо рассмотреть зависимость концентрации от времени и расстояния до электрода не только для окисленной, но и для восстановленной формы. Поэтому в наших рассуждениях мы должны исходить не только из уравнения (5.3), но написать аналогичное уравнение и для формы Red:

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{dt}=D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2}. \qquad (5.58)$$

Наряду с начальным условием (5.4) необходимо записать и начальное условие для восстановленной формы:

$$t=0, \quad x\geqslant 0, \quad C_{Red}=0. \qquad (5.59)$$

Оно отражает тот факт, что перед началом электролиза вещество Red отсутствует в растворе и образуется только в ходе электролитического процесса.

К краевому условию (5.5) нужно добавить второе условие, определяющее концентрацию формы Red на краях диффузионной области:

$$t\geqslant 0, \quad x\longrightarrow\infty, \quad C_{Red}\longrightarrow 0. \qquad (5.60)$$

Это условие очевидно, если вспомнить, что восстановленная форма образуется на электроде. Чем дальше от электрода, тем меньше должна быть концентрация Red. В точках области, находящейся на бесконечном расстоянии от электрода, эта концентрация практически равна нулю.

Краевые условия, описывающие изменения концентраций веществ Ox и Red на поверхности электрода во время опыта, могут быть сформулированы следующим образом:

$$t>0, \quad x=0, \quad \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}=\exp\left[\frac{nF(E-E^0)}{RT}\right]; \qquad (5.61)$$

$$D_{Ox}\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}=-D_{Red}\frac{\partial C_{Red}}{\partial x}=\frac{i(t)}{nFA}. \qquad (5.62)$$

Условие (5.61) представляет собой уравнение Нернста, записанное в форме, несколько отличающейся от обычно применяемой формулы. Условие (5.62) отражает тот факт, что сумма потоков Ox и Red на поверхности электрода равна нулю.

В случае хроновольтамперометрического метода потенциал в уравнении (5.61) является функцией времени, что можно выразить зависимостью

$$E=E_i-Vt, \qquad (5.63)$$

где E_i — начальный потенциал, с которого начинается поляризация; V — скорость развертки напряжения поляризации.

С учетом зависимости (5.63) можно записать краевое условие (5.61) в форме

$$\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}=\theta e^{-at}, \qquad (564).$$

где

$$\theta = \exp\left[\frac{nF(E_i - E^0)}{RT}\right], \tag{5.65}$$

$$a = \frac{nFV}{RT}. \tag{5.66}$$

Методом преобразования Лапласа получаем из уравнений (5.3) и (5.58) с начальными условиями (5.4) и (5.59) уравнение (5.11) и следующую зависимость для вещества Red:

$$D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 \bar{C}_{\text{Red}}}{dx^2} - s\bar{C}_{\text{Red}} = 0. \tag{5.67}$$

Общее решение уравнения (5.11) уже приводилось [см. уравнение (5.15)]; решение уравнения (5.67) имеет вид

$$\bar{C}_{\text{Red}}(x, s) = C_2 \exp\left(-\frac{s^{1/2} x}{D_{\text{Red}}^{1/2}}\right). \tag{5.68}$$

Применяя преобразование Лапласа к условию (5.62), получаем

$$D_{\text{Ox}}\left(\frac{\partial \bar{C}_{\text{Ox}}}{\partial x}\right)_{x=0} = -D_{\text{Red}}\left(\frac{\partial \bar{C}_{\text{Red}}}{\partial x}\right)_{x=0} = \Delta(s), \tag{5.69}$$

где $\Delta(s)$ является изображением выражения $i(t)/nFA$:

$$\Delta(s) = L\left\{\frac{i(t)}{nFA}\right\}. \tag{5.70}$$

Дифференцируя $\bar{C}_{\text{Ox}}(x, s)$ и $\bar{C}_{\text{Red}}(x, s)$, описанные уравнениями (5.15) и (5.68), по x, получаем

$$\frac{d\bar{C}_{\text{Ox}}(x, s)}{dx} = -C_1 \frac{s^{1/2}}{D_{\text{Ox}}^{1/2}} \exp\left(-\frac{s^{1/2} x}{D_{\text{Ox}}^{1/2}}\right), \tag{5.71}$$

$$\frac{d\bar{C}_{\text{Red}}(x, s)}{dx} = -C_2 \frac{s^{1/2}}{D_{\text{Red}}^{1/2}} \exp\left(-\frac{s^{1/2} x}{D_{\text{Red}}^{1/2}}\right). \tag{5.72}$$

Найдя из уравнений (5.71) и (5.72) выражения $d\bar{C}(0, s)/dx$ и подставив их в уравнение (5.69), можно легко

определить константы C_1 и C_2. Введя их затем в уравнения (5.15) и (5.68), получим

$$\bar{C}_{\text{Ox}}(x, s) = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{s} - \frac{\Delta(s)}{s^{1/2} D_{\text{Ox}}^{1/2}} \exp\left(-\frac{s^{1/2} x}{D_{\text{Ox}}^{1/2}}\right), \tag{5.73}$$

$$\bar{C}_{\text{Red}}(x, s) = \frac{\Delta(s)}{s^{1/2} D_{\text{Red}}^{1/2}} \exp\left(-\frac{s^{1/2} x}{D_{\text{Red}}^{1/2}}\right). \tag{5.74}$$

Поскольку мы стремимся вывести уравнения для тока, то нас интересуют выражения, описывающие значения функций $\bar{C}_{\text{Ox}}$ и $\bar{C}_{\text{Red}}$ на поверхности электрода:

$$\bar{C}_{\text{Ox}}(0, s) = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{s} - \frac{\Delta(s)}{s^{1/2} D_{\text{Ox}}^{1/2}}, \tag{5.75}$$

$$\bar{C}_{\text{Red}}(0, s) = \frac{\Delta(s)}{s^{1/2} D_{\text{Red}}^{1/2}}. \tag{5.76}$$

Применяя метод свертки, можно провести обратное преобразование этих выражений и получить интегральные уравнения

$$C_{\text{Ox}}(0, t) = C_{\text{Ox}}^0 - \frac{1}{\pi^{1/2} D_{\text{Ox}}^{1/2}} \int_0^t \frac{f(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t - \tau}}, \tag{5.77}$$

$$C_{\text{Red}}(0, t) = \frac{1}{\pi^{1/2} D_{\text{Red}}^{1/2}} \int_0^t \frac{f(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t - \tau}}, \tag{5.78}$$

где

$$f(t) = D_{\text{Ox}}\left(\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA}. \tag{5.79}$$

Чтобы исключить концентрации и получить интегральное уравнение, решением которого будет поток вещества Ox к поверхности электрода, объединим уравнения (5.77) и (5.78) с краевым условием (5.64):

$$\int_0^t \frac{f(\tau)\, d\tau}{\sqrt{t - \tau}} = \frac{C_{\text{Ox}}^0 \sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}}{1 + \gamma\theta e^{-at}}, \tag{5.80}$$

где

$$\gamma=\frac{D_{Ox}^{1/2}}{D_{Red}^{1/2}}. \tag{5.81}$$

Возвращаясь к уравнению (5.66), следует указать, что член at безразмерен и пропорционален потенциалу:

$$at=\frac{nFVt}{RT}=\frac{nF(E_i-E)}{RT}. \tag{5.82}$$

Поскольку конечной целью всех этих выводов является нахождение зависимостей ток — потенциал, а не ток — время, то полезно выполнять все расчеты по отношению к at.

Путем замены переменных

$$\tau=\frac{z}{a} \tag{5.83}$$

и

$$f(t)=g(at) \tag{5.84}$$

мы получаем из уравнения (5.80)

$$\int_0^{at}\frac{g(z)\,dz}{\sqrt{a}\sqrt{at-z}}=\frac{C_{Ox}^0\sqrt{\pi D_{Ox}}}{1+\gamma\theta e^{-at}}. \tag{5.85}$$

Это интегральное уравнение может быть представлено в безразмерной форме, что особенно существенно при применении в дальнейшем численных методов. Путем подстановки

$$g(at)=C_{Ox}^0\sqrt{\pi D_{Ox}a}\,\chi(at) \tag{5.86}$$

получаем окончательную форму интегрального уравнения:

$$\int_0^{at}\frac{\chi(z)\,dz}{\sqrt{at-z}}=\frac{1}{1+\gamma\theta e^{-at}}. \tag{5.87}$$

Решение уравнения (5.87) дает зависимость величины $\chi(at)$ от at при данном значении $\gamma\theta$. В соответствии с уравнениями (5.61) и (5.64) значения at связаны с потенциалом следующим образом:

$$E=E^0-\frac{RT}{nF}\ln\gamma+\frac{RT}{nF}\ln\gamma\theta-\frac{RT}{nF}at \tag{5.88}$$

или

$$(E-E_{1/2})\,n=\frac{RT}{F}\ln\gamma\theta+\frac{RT}{F}at. \tag{5.89}$$

Значения $\chi(at)$, которые могут, таким образом, рассматриваться как значения $\chi[(E-E_{1/2})n]$, определяют зависимость тока от потенциала.

Из уравнений (5.79), (5.84) и (5.86) получаем

$$i=nFAC_{Ox}^0\sqrt{\pi D_{Ox}a}\,\chi(at). \tag{5.90}$$

Эти выкладки мы изложили на основе работы Никольсона и Шейна [28]; опубликованные выводы других исследователей по меньшей мере в отдельных этапах аналогичны.

Уравнение (5.87) решалось несколькими способами. Шевчик [29], который решил эту проблему одновременно с Рендлсом [30] еще в 1948 г., выразил правую часть уравнения (5.87) экспоненциальным рядом. Следует, однако, добавить, что константа в выведенном им в конечном счете уравнении зависимости тока пика от концентрации имела слишком низкое значение из-за ошибочной оценки значения функции $\chi(at)$ при потенциале пика тока.

Рейнмут [31] выразил функцию $\chi(at)$ следующим образом:

$$\chi(at)=\frac{1}{\pi}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\sqrt{j}\exp\left[-\frac{jnF}{RT}(E-E_{1/2})\right]. \tag{5.91}$$

Мацуда и Аябе [32], а также Гохштейн [33] получили аналитическое решение уравнения (5.87) в форме

$$\chi(at)=\frac{1}{\pi\sqrt{at}(1+\gamma\theta)}+\frac{1}{4\pi}\int_0^{at}\frac{dz}{\sqrt{at-z}\,\mathrm{ch}^2\left(\frac{\ln\gamma\theta-z}{2}\right)}. \tag{5.92}$$

Де-Врис и ван Дален [34] выразили функцию $\chi(at)$ уравнением

$$\chi(at) = -\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp[-n(at^{1/2} - at)] \sqrt{n}\, \mathrm{erf} \sqrt{n\, at}. \tag{5.93}$$

Никольсон и Шейн [28] применили для решения уравнения (5.87) численные методы. В результате их расчетов получена зависимость функции $\chi(at)$ от потен-

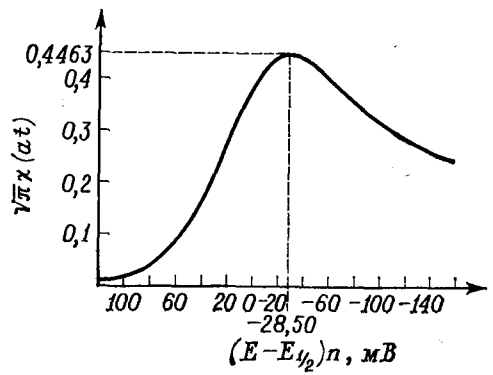


Рис. 5.4. Зависимость функции тока $\sqrt{\pi}\chi(at)$ от потенциала для обратимого электродного процесса в условиях линейной диффузии.

циала (рис. 5.4). Эта функция определяет форму хроновольтамперометрических кривых в случае обратимого электродного процесса.

Характеристической величиной в хроновольтамперометрическом методе является ток пика. Уравнение тока пика можно легко получить на основе зависимости (5.90) и графика функции $\chi(at)$. По графику находят максимальное значение функции и вводят его в уравнение (5.90). Уравнение тока пика i_p имеет следующую форму:

$$i_p = 0{,}446 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} A D_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C_{Ox}^0. \tag{5.94}$$

Для температуры 25 °С это уравнение сводится к зависимости

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C_{Ox}^0, \tag{5.95}$$

где ток пика i_p выражен в амперах, площадь A электрода — в см², концентрация деполяризатора в объеме раствора C_{Ox}^0 — в моль/л, коэффициент диффузии деполяризатора D_{Ox} — в см²/с, а скорость развертки V — в В/с; n — число электронов, обмениваемых в элементарном процессе. Два последних уравнения доказывают, что ток пика пропорционален концентрации деполяризатора. Это делает метод полезным при решении задач анализа.

Уравнение (5.94) впервые вывели независимо Рендлс [30] и Шевчик [29]. Рендлс применил графический метод, а Шевчик — преобразование Лапласа. Общую справедливость этого уравнения доказал экспериментально Рендлс.

Мы уже упоминали, что Шевчик получил слишком низкое значение числового коэффициента в уравнении (5.94). Делахей [35] экспериментально подтвердил правильность определения этой константы Рендлсом. Такой же числовой коэффициент получен и во всех ранее упомянутых работах других авторов.

Мюллер и Адамс [36] применили электрод из карбида бора для экспериментального определения константы уравнения Рендлса — Шевчика. Они проводили в одном и том же растворе хроновольтамперометрические и хроноамперометрические измерения. Для интерпретации результатов они применили уравнение, полученное из уравнения Рендлса — Шевчика и уравнения Коттреля:

$$K = \frac{i_p}{i_g t^{1/2} \pi^{1/2} V^{1/2} n^{1/2}}, \tag{5.96}$$

где константа K должна быть по теории равной $0{,}446\, F^{1/2}/R^{1/2}T^{1/2}$.

Эти исследования показали, что в качестве константы в уравнении (5.95) целесообразно принять величину $2{,}69 \cdot 10^5$.

5.1.3.1 *Хроновольтамперометрический электродный процесс, в котором образуется нерастворимый продукт.* Примером процессов такого типа является обратимое

восстановление ионов некоторых металлов на твердых электродах. Можно решить проблему хроновольтамперометрического процесса, в котором образуется нерастворимый продукт, если принять, что активность этого продукта равна единице. Берзинс и Делахей [37] решили задачу именно на основе такого предположения. Эти авторы решили уравнение (5.3) с условиями (5.4) и (5.5), а также с другим краевым условием, определенным на основе уравнения Нернста:

$$t>0, \quad x=0,$$

$$C_{Ox}(0, t)=\exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i-E^0)-\ln f_{Ox}\right]\exp(-at), \quad (5.97)$$

где E_i — начальный потенциал; f_{Ox} — коэффициент активности формы Ox.

Путем преобразования Лапласа приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0}=-C^0_{Ox}i\left(\frac{a}{D_{Ox}}\right)^{1/2}\exp(-at)\,\mathrm{erf}\,[i(at)^{1/2}], \quad (5.98)$$

где $i=\sqrt{-1}$.

Поскольку [38]

$$\mathrm{erf}\,[i(at)^{1/2}]=\frac{2i}{\pi^{1/2}}\int_0^{(at)^{1/2}}\exp z^2 dz, \quad (5.99)$$

то i можно исключить из уравнения (5.98).

Вводя в полученное уравнение a из уравнения (5.66) и объединяя уравнение (5.99) с уравнением (5.19), получаем зависимость для тока

$$i=\frac{2n^{3/2}F^{3/2}}{\pi^{1/2}R^{1/2}T^{1/2}}AD_{Ox}^{1/2}C^0_{Ox}V^{1/2}\varphi(at), \quad (5.100)$$

где $\varphi(at)$ определяется выражением

$$\varphi(at)=\exp(-at)\int_0^{(at)^{1/2}}\exp z^2\,dz. \quad (5.101)$$

Значения этой функции табулированы Миллером и Гордоном [39]. Форма функции $\varphi(at)$ определяет вид регистрируемых кривых. Функция имеет максимум, равный 0,541. Он соответствует значению аргумента 0,924. График функции представлен на рис. 5.5.

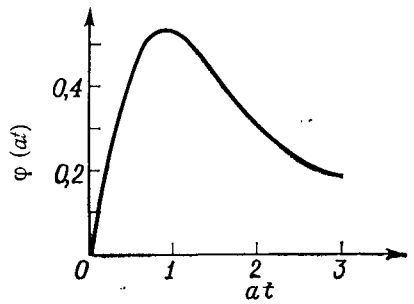


Рис. 5.5. Зависимость функции $\varphi(at)$ от параметра at.

Вводя максимальное значение функции в уравнение (5.100), получаем выражение для тока пика

$$i_p=\frac{1{,}082n^{3/2}F^{3/2}}{\pi^{1/2}R^{1/2}T^{1/2}}AD_{Ox}^{1/2}C^0_{Ox}V^{1/2}. \quad (5.102)$$

После подстановки численных значений констант это уравнение для температуры 25 °C приобретает следующий вид:

$$i_p=3{,}67\cdot10^5n^{3/2}AD_{Ox}^{1/2}V^{1/2}C^0_{Ox}. \quad (5.103)$$

Параметры в уравнении (5.103) приведены в тех же единицах, что и в уравнении (5.95).

В случае обратимого процесса, продукт которого нерастворим, ток пика, как следует из уравнения (5.103), также пропорционален квадратному корню из скорости развертки; между этим током и концентрацией имеет место линейная зависимость. Это удобно для аналитического определения металлов путем восстановления их ионов на твердых электродах.

5.1.4. *Полярография*

Как уже известно, уравнение массопереноса к плоскому электроду, перемещающемуся в направлении раствора, имеет следующий вид (для формы Ox):

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t}=D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}+\frac{2}{3}\frac{x}{t}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}. \quad (5.104)$$

Для условий (5.4) — (5.6) это уравнение впервые решил Илькович [40, 41]. Оно учитывает доставку вещества к электроду путем конвекции, вызванной ростом капли. Уравнение точно не отражает диффузии к растущей капли ртути, так как при его выводе пренебрегли влиянием сферичности диффузии. Займемся теперь решением этого уравнения. Последующие его модификации, которые ведут в конечном счете к модификации уравнения Ильковича, рассмотрим в других разделах этой главы.

Попытаемся сначала свести уравнение (5.104) к уравнению линейной диффузии, т. е. к форме уравнения (5.3). Для этого нужно ввести новую переменную

$$z=f(t)\,x, \quad (5.105)$$

где $f(t)$ — неизвестная функция времени, которую необходимо подобрать таким образом, чтобы в уравнении (5.104) исчез член, содержащий первую производную от концентрации по расстоянию.

Поскольку

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x=\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z+\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)\frac{\partial z}{\partial t}=\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z+\frac{\partial C}{\partial z}xf'(t),$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t=\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_t\frac{\partial z}{\partial x}=f(t)\frac{\partial C}{\partial z},$$

то вместо уравнения (5.104) мы получаем следующие зависимости:

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t}+\left[xf'(t)-\frac{2}{3}\frac{x}{t}f(t)\right]\frac{\partial C_{Ox}}{\partial z}=$$

$$=D_{Ox}[f(t)]^2\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial z^2}; \quad (5.106)$$

Если

$$f(t)=t^{2/3}, \quad (5.107)$$

то выражение перед $\partial C/\partial z$ в левой части уравнения (5.106) сводится к нулю, и мы получаем

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t}=D_{Ox}t^{4/3}\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial z^2}. \quad (5.108)$$

Вводя новую переменную

$$p=\frac{3}{7}t^{7/3}, \quad (5.109)$$

получаем в конечном счете выражение

$$\frac{\partial C_{Ox}(z,p)}{\partial p}=D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(z,p)}{\partial z^2}. \quad (5.110)$$

Начальные и краевые условия определяются аналогично условиям (5.4) — (5.6):

$$\tau=0,\quad z\geqslant 0,\quad C_{Ox}=C^0; \quad (5.111)$$

$$\tau\geqslant 0,\quad z\longrightarrow\infty,\quad C_{Ox}\dashrightarrow C^0; \quad (5.112)$$

$$\tau>0,\quad z=0,\quad C_{Ox}=0. \quad (5.113)$$

Поступая так, как указано в разделе 5.1.1, приходим к общему решению, описывающему изображение концентрации:

$$\overline{C}(z,s)=\frac{C^0}{s}\left[1-\exp\left(-\frac{s^{1/2}z}{D_{Ox}^{1/2}}\right)\right]. \quad (5.114)$$

И в этом случае мы стремимся найти выражение для тока на капельном электроде, пользуясь уравнением, аналогичным зависимости (5.19). В связи с этим можно не проводить обратного преобразования функции (5.114), а продифференцировать $\overline{C}_{Ox}(z, s)$ по z.

При $z=0$ производная

$$\left[\frac{\partial\overline{C}_{Ox}(z,s)}{\partial z}\right]_{z=0}=\frac{C^0}{(sD_{Ox})^{1/2}}. \quad (5.115)$$

Обратное преобразование этой функции приводит к выражению [7, 8]

$$\left[\frac{\partial C_{Ox}(z,p)}{\partial z}\right]_{z=0}=\frac{C^0}{(\pi D_{Ox}p)^{1/2}}. \quad (5.116)$$

Сила тока описывается зависимостью

$$i = nFD_{Ox}A\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0} = nFD_{Ox}A\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial z}\right)_{z=0}\frac{\partial z}{\partial x}. \quad (5.117)$$

В соответствии с уравнениями (5.105) и (5.107)

$$\frac{\partial z}{\partial x} = f(t) = t^{2/3}. \quad (5.118)$$

Объединяя зависимости (5.116) и (5.118) с уравнением (5.117), получаем

$$i = nFD_{Ox}A\frac{C^0 t^{2/3}}{(\pi D_{Ox}p)^{1/2}}. \quad (5.119)$$

Подставляя в это уравнение вместо p правую часть уравнения (5.109), приходим к конечному результату

$$i = nFD_{Ox}A\frac{C^0 t^{2/3}}{\left(\pi D_{Ox}\frac{3}{7}t^{7/3}\right)^{1/2}} = \sqrt{\frac{7}{3}}\frac{nFD_{Ox}^{1/2}AC^0}{(\pi t)^{1/2}}. \quad (5.120)$$

Это уравнение отличается от ранее выведенного (5.26) только постоянной величиной $\sqrt{7/3}$. Ток, наблюдаемый при применении плоского электрода с поверхностью, перемещающейся в направлении раствора, в $\sqrt{7/3}$ раз больше тока, который наблюдается в случае неподвижного плоского электрода с той же площадью. Коэффициент $\sqrt{7/3}$ является мерой вклада конвекции в перенос к электроду подвергаемого электролизу вещества.

Как и при решении подобной проблемы для неподвижного плоского электрода, воспользуемся формулой, описывающей площадь капельного электрода: $A = 0{,}81\,(mt)^{2/3}$. Получим зависимость

$$i_t = 706nC^0D_{Ox}^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}. \quad (5.121)$$

В этом уравнении описан мгновенный ток (в микроамперах) в данный момент t роста капли; концентрация приведена в миллимолях на литр, а m — в миллиграммах в секунду.

Если t равно времени жизни капли t_1, то ток равен максимальному току, который регистрируется в момент отрыва капли ртути.

Зависимость тока от времени показана на рис. 5.6. Такой график с большими изменениями тока за время жизни капли можно получить, применяя гальванометр с малой инерцией или измеряя осциллографом падение напряжения на постоянном сопротивлении.

В полярографической практике используют гальванометры с большим периодом собственных колебаний — от 4 до 8 с — или интегрируют ток на RC-цепи (где R — сопротивление, C — емкость цепи) с достаточно большой

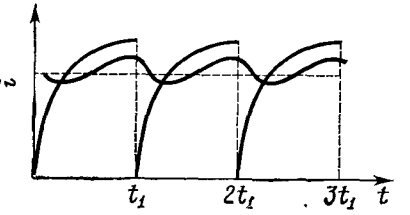


Рис. 5.6. Схема зависимости мгновенного и среднего тока от времени.
t_1 — время жизни капли; средний ток обозначен волнистой линией.

константой времени. При этом регистрируемая величина тока приблизительно соответствует его среднему значению; осцилляции тока вокруг этого среднего значения отражают изменения площади капли.

Средний ток за время жизни капли можно определить, интегрируя ток по времени:

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i\,dt. \quad (5.122)$$

Зависимость i от t нам известна [уравнение (5.121)]. Поэтому мы можем решить уравнение (5.122):

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} 706nC^0D_{Ox}^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}\,dt =$$

$$= \frac{6}{7}\cdot 706nC^0D_{Ox}^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} = 607nD_{Ox}^{1/2}C^0m^{2/3}t^{1/6}. \quad (5.123)$$

Это уравнение известно под названием уравнения Ильковича, потому что впервые его вывел Илькович [40]. Оно не учитывает сферичности диффузии к растущей капли ртути, обеднения деполяризатором раствора вблизи электрода, нецентричности роста капли во время вытекания ртути из капилляра и эффекта экранирования электрода стеклом капилляра. В следующих разделах этой главы будут рассмотрены модификации уравнений (5.121) и (5.123), учитывающие эти эффекты.

Уравнение мгновенного тока (5.121) позволяет анализировать полярографические кривые $i - t$, полученные на отдельных каплях ртути. В соответствии с этим уравнением зависимость $\lg i$ от $\lg t$ должна быть линейной, а ее наклон должен равняться 1/6. Отклонения от этих зависимостей позволяют определить характер электродного процесса.

Из уравнения Ильковича следует, что предельный ток* пропорционален концентрации деполяризатора в объеме раствора, очевидно, при условии сохранения неизменными параметров m и t_1, что можно записать уравнением

$$i_g = K_{\text{II}} C^0, \tag{5.124}$$

где K_{II}, так называемая константа Ильковича, определяется формулой

$$K_{\text{II}} = 607 n D_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \tag{5.125}$$

* Представляется, что термин «диффузионный ток», до сих пор часто применяемый в польской литературе по отношению к полярографическим токам, должен быть заменен термином «предельный ток». Из уравнений (5.26) и (5.121) следует, что вклад конвекции в перенос вещества к электроду значителен. Числовой коэффициент 463 в уравнении (5.26), описывающем чисто диффузионный процесс, в случае диффузии к плоскому электроду, перемещающемуся в направлении раствора, заменяют коэффициентом в $\sqrt{7/3}$ раз бо́льшим. Это увеличение коэффициента, служащее мерой участия конвекции в переносе деполяризатора к электроду, столь существенное, что определение «диффузионный ток», указывающее на диффузионный перенос деполяризатора, разряд которого на электроде вызывает прохождение тока, следует заменить на «предельный ток».

Мы сознаем, что замена термина «диффузионный ток» термином «предельный ток» может привести сначала к некоторым недоразумениям, однако ее необходимо провести ради точности определения.

Основываясь на уравнении Ильковича, можно связать предельный ток с высотой резервуара с ртутью. При изменении этой высоты меняются m и t_1. Соответствующие зависимости можно представить простыми уравнениями

$$m = k' h_r, \tag{5.126}$$

$$t_1 = \frac{k''}{h_r}, \tag{5.127}$$

где h_r обозначает высоту резервуара с ртутью с поправкой на обратное давление (давление, противодействующее капиллярным силам).

Выражая уравнение Ильковича в форме

$$i_g = \text{const}\, m^{2/3} t^{1/6} \tag{5.128}$$

и объединяя уравнение (5.128) с уравнениями (5.126) и (5.127), получаем выражение

$$i_g = \text{const}\, (k' h_r)^{2/3} \left(\frac{k''}{h_r}\right)^{1/6} = \overline{\text{const}}\, h_r^{1/2}, \tag{5.129}$$

где $\overline{\text{const}}$ представляет собой выражение, объединяющее постоянные const, k' и k''.

Из этой зависимости следует, что при увеличении высоты резервуара с ртутью возрастает предельный ток. В выражении (5.129) фигурирует высота ртутного столба, уменьшенная на определенную величину.

Для исследования зависимости (5.129) можно применять и высоту без поправки; такая зависимость также будет линейной*, но прямая не будет проходить через начало координат $i_g - h^{1/2}$.

Зависимость предельного тока от квадратного корня из высоты ртутного столба часто используют для установления характера исследуемых токов. Например, для процессов, контролируемых предшествующей химической реакцией, эта зависимость отличается от линейной.

Продолжая рассмотрение уравнения Ильковича, следует вспомнить о константе диффузионного тока. Это

* Линейность зависимости будет соблюдаться только приблизительно при условии, что обратное давление существенно меньше давления ртутного столба.— *Прим. перев.*

понятие ввел Лингейн [42]. Константу I диффузионного тока описывает зависимость

$$I=\frac{i_g}{C^0 m^{2/3} t_1^{1/6}}=607nD^{1/2}. \qquad (5.130)$$

Лингейн и Лавридж [43] установили, что при изменении произведения $m^{2/3}t_1^{1/6}$ значение константы диффузионного тока проходит через минимум.

Зная величину константы диффузионного тока (эти константы табулированы в некоторых руководствах по полярографии [44]) и характеристику капилляра, аналитик может рассчитать концентрацию на основе измеренного предельного тока.

Следует также помнить о влиянии потенциала на величину регистрируемого предельного тока. Известно, что скорость вытекания ртути практически не зависит от потенциала, но от него зависит время жизни капли. Путем измерения времени жизни капли при различных потенциалах можно построить электрокапиллярную кривую. Поэтому при очень отрицательных потенциалах, когда поверхностное натяжение невелико, время жизни капли сокращается, что в свою очередь приводит к уменьшению предельного тока.

Поскольку в уравнение Ильковича t_1 входит в степени 1/6, этот эффект невелик. Однако в точных измерениях его необходимо учитывать.

5.1.5. *Метод вращающегося диска*

В случае метода вращающегося диска вместо уравнения (5.3) следует решить уравнение зависимости концентрации деполяризатора от расстояния до электрода в условиях ламинарного конвективного переноса деполяризатора к поверхности дискового электрода.

Если раствор перемешивают достаточно энергично — а так обычно и делают при работе с вращающимся диском, — то после начала электролиза устанавливается стационарное состояние. В таких условиях концентрация

деполяризатора будет следующей функцией расстояния (x) от поверхности диска ($x = 0$):

$$S_x\frac{dC_{Ox}}{dx}=D\frac{d^2C_{Ox}}{dx^2}. \qquad (5.131)$$

Эта зависимость представляет собой упрощенную форму уравнения (4.61), полученную на основе предположения, что вблизи вращающегося диска градиент концентрации возникает только перпендикулярно поверхности диска.

И для этого метода можно различным образом сформулировать краевое условие, описывающее изменения концентрации деполяризатора на поверхности электрода.

а) Во время восстановления можно приложить достаточно отрицательный потенциал (или достаточно положительный потенциал в электродном процессе окисления), при котором концентрация деполяризатора на поверхности диска будет практически равна нулю. Так поступают чаще всего, хотя на практике потенциал медленно непрерывно меняют, начиная — в процессе восстановления — так же, как и в полярографическом методе, с достаточно положительной величины потенциала, при которой скорость восстановления практически равна нулю.

Однако принятие такого условия желательно, поскольку в наших выводах мы будем стремиться получить выражение для предельного тока. Эта формулировка условия напоминает случай, рассмотренный в разделе 5.1.1, однако в том случае вещество доставлялось к электроду только путем диффузии.

б) Можно включить вращающийся электрод в хронопотенциометрическую цепь (на практике такой способ не используют). В этом случае электролиз протекает при постоянной силе тока и условие напоминает условие (5.42).

в) Можно поляризовать вращающийся электрод линейно увеличивающимся во времени потенциалом, применяя большую скорость развертки. Тогда краевое условие, определяющее изменение концентрации деполяризатора на поверхности электрода, будет подобно условию, которое мы применили в хроновольтамперометрии

в случае линейной диффузии (5.64). В таком случае при достаточно больших скоростях развертки кривые, регистрируемые на вращающемся электроде, будут иметь — в зависимости от гидродинамических условий — более или менее четко выраженный пик тока.

5.1.5.1. *Предельный ток в случае наложения на вращающийся дисковый электрод постоянного потенциала (а).* Проблема движения жидкости под воздействием вращения диска, расположенного перпендикулярно оси вращения, изучалась в работах [45, 46].

На основе этих работ далее было выведено [47, 48] уравнение зависимости концентрации от расстояния от вращающегося дискового электрода, а также получено выражение для предельного тока, регистрируемого при использовании таких электродов.

К этому выражению приводит решение уравнения (5.131) с краевыми условиями (5.5) и (5.6). При этом принимается, что во время опыта к электроду приложен такой потенциал, при котором электродный процесс протекает быстро по сравнению со скоростью переноса вещества к электроду; в связи с этим концентрация деполяризатора на поверхности электрода равна нулю.

Интегрируя уравнение (5.131), получаем

$$\frac{dC_{Ox}}{dx} = C_1 \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^x S_x(z)\,dz\right\}. \qquad (5.132)$$

Второе интегрирование приводит к зависимости

$$C_{Ox} = C_1 \int_0^x \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t S_x(z)\,dz\right\} dt + C_2. \qquad (5.133)$$

Для вычисления констант интегрирования C_1 и C_2 воспользуемся условиями (5.5) и (5.6). Из второго условия следует, что $C_2 = 0$, так как интеграл в выражении (5.133) исчезает при $x = 0$.

Основываясь на условии (5.5), получаем

$$C^0_{Ox} = C_1 \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t S_x(z)\,dz\right\} dt. \qquad (5.134)$$

Для вычисления интеграла в уравнении (5.134) поделим область интегрирования на две части: $0 \leqslant x \leqslant \delta$ и $\delta \leqslant x \leqslant \infty$ (т. е. на диффузионный слой и остальную часть раствора, расположенную дальше от электрода).

Обозначим интеграл через W. Получим

$$W = W_1 + W_2 = \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t S_x(z)\,dz\right\} dt =$$

$$= \int_0^\delta \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t S_x(z)\,dz\right\} dt +$$

$$+ \int_\delta^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t S_x(z)\,dz\right\} dt. \qquad (5.135)$$

В приэлектродном слое

$$S_x \simeq -\frac{\omega^{3/2} x^2}{2\nu^{1/2}}, \qquad (5.136)$$

поэтому

$$W_1 = \int_0^\delta \exp\left\{-\frac{\omega^{3/2} t^3}{6D\nu^{1/2}}\right\} dt, \qquad (5.137)$$

где ν — кинематическая вязкость раствора, а ω — угловая скорость вращения электрода.

Интеграл W_1 быстро сходится. Следовательно,

$$W_1 \cong \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\omega^{3/2} t^3}{6D\nu^{1/2}}\right) dt. \qquad (5.138)$$

Введем новую переменную $u = \omega^{1/2}t/\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}$. Получим

$$W_1 = \frac{\sqrt[3]{6D\nu^{1/2}}}{\omega^{1/2}} \int_0^\infty \exp(-u^3)\, du. \qquad (5.139)$$

Интеграл в уравнении (5.139) можно выразить с помощью функции Г:

$$\int_0^\infty \exp(-u^3)\, du = \frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{e^{-t}\, dt}{t^{2/3}} = \frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) =$$

$$= \Gamma\left(1+\frac{1}{3}\right) = 0{,}89, \qquad (5.140)$$

и поэтому уравнение (5.139) можно представить в окончательной форме

$$W_1 = 1{,}62\,\frac{D^{1/2}}{\nu^{1/3}}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}. \qquad (5.141)$$

Таким же образом второй интеграл W_2 равен

$$W_2 = \int_\delta^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t S_x(z)\, dz\right\} dt =$$

$$= \int_\delta^\infty \exp\left\{-0{,}89\,\frac{\sqrt{\nu\omega}}{D}\, t\right\} dt = \frac{D}{0{,}89\sqrt{\nu\omega}} \exp\left(\frac{-0{,}89\sqrt{\nu\omega}\,\delta_0}{D}\right) \cong$$

$$\cong \exp\left(\frac{-2{,}3\nu}{D}\right)\frac{D}{\nu}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}. \qquad (5.142)$$

Поскольку $D/\nu \cong 10^{-3}$, то $W_1 \gg W_2$. Это означает, что основное изменение концентрации имеет место в приэлектродном слое.

Из уравнений (5.134) и (5.141) можно легко определить C_1. Вводя полученное выражение в уравнение (5.133), получаем

$$C_{Ox} = \frac{C^0_{Ox}}{1{,}62\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}} \int_0^x \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t S_x(z)\, dz\right\} dt. \qquad (5.143)$$

Концентрация увеличивается по мере удаления от поверхности дискового электрода. На расстоянии порядка δ она приближается к значению C^0_{Ox}. Зависимость концентрации от расстояния от электрода представлена на рис. 5.7.

Дифференцируя уравнение (5.143) по x и рассматривая полученное выражение при $x = 0$, можно получить общее выражение для силы предельного тока в случае вращающегося дискового электрода

$$i_g = nFAD\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0} =$$

$$= nFAD\,\frac{C^0_{Ox}}{1{,}62\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}} =$$

$$= 0{,}61\, nFAD^{2/3}C^0\nu^{-1/6}\omega^{1/2}. \qquad (5.144)$$

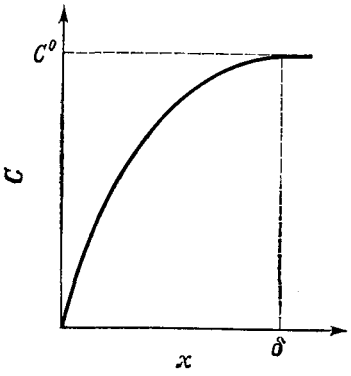


Рис. 5.7. Зависимость концентрации деполяризатора (C) от расстояния от дискового электрода (x).
δ — толщина диффузионного слоя.

В этом уравнении ток i_g выражен в амперах, C^0 — в молях на литр, D и ν — в квадратных сантиметрах в секунду, а угловая скорость вращающегося электрода ω — в радианах в секунду.

Грегори и Риддифорд [49] доказали, что сходимость интеграла (5.137) не столь большая, чтобы можно было перейти от уравнения (5.137) к уравнению (5.138) без ошибки. По расчетам этих авторов, для значений D/ν, находящихся в пределах от 0 до $4\cdot10^{-3}$, интеграл уравнения (5.140) должен описываться следующим выражением:

$$\int_0^\infty \exp(-u^3)\, du = 0{,}8934 + 0{,}316\left(\frac{D}{\nu}\right)^{0{,}36}. \qquad (5.145)$$

При $D/\nu = 10^{-3}$ значение интеграла по этому уравнению на 3% больше значения, рассчитанного по (5.140). Если использовать уравнение Грегори и Риддифорда, то константу 0,62 в уравнении (5.144) необходимо заменить выражением

$$\frac{0{,}554}{0{,}8934 + 0{,}316\left(\frac{D}{\nu}\right)^{0{,}36}}.$$

Многие исследователи проверяли правильность уравнения (5.144). Линейную зависимость между i_g и $\omega^{1/2}$, предусматриваемую этим уравнением, впервые экспериментально изучили Кабанов и Сивер [50, 51]. При исследовании восстановления кислорода и водородных ионов они нашли, что расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями предельных токов не превышают 3% . Линейную зависимость между i_g и $\omega^{1/2}$ проверили Хогг и Крейчман [52, 53], а также другие исследователи.

Основываясь на результатах подробного изучения этой зависимости, Грегори и Риддифорд [49] ввели поправочный член в уравнение (5.144). Из уравнения (5.144) следует также, что при $\omega = 0$ и $i_g = 0$. Этот вывод, очевидно, не правилен, что было показано многими учеными [49, 54—56]; наряду с конвективным существует и диффузионный массоперенос.

Следует помнить, что уравнение (5.144) относится к ламинарному течению жидкости вблизи электрода. Для сохранения ламинарности число Рейнольдса Re, которое определяется выражением

$$Re = \frac{r^2\omega}{\nu}, \qquad (5.146)$$

не должно превышать 10^5. В уравнении (5.146) r обозначает общий радиус электрода (проводник и, возможно, окружающий его изолятор). Из этого уравнения следует, что сохранению ламинарности благоприятствуют небольшие размеры диска, но в таких случаях существенную роль могут играть краевые эффекты.

Указанная граница определяет применимость дискового электрода с точки зрения ламинарности потока, если диск имеет идеально гладкую поверхность и хорошо

отцентрован. Соответствие экспериментальных данных теоретическим выводам в значительной степени зависит и от формы вращающегося дискового электрода. Исследования Блертона и Риддифорда [57, 58] показали, что электроды, погруженные в раствор части которых имеют форму цилиндра, могут давать результаты, отклоняющиеся от предусмотренных теорией. Электроды такого типа применяли, в частности, в лаборатории Адамса. Пратер и Адамс [59] провели сравнительное исследование электродов, диск которых был помещен в изолятор, имевший форму цилиндра и форму колокола. Измерения показали, что при частоте вращения 1—40 об/с расхождения данных, полученных с обоими типами электродов, находятся в пределах ошибки опыта.

Результаты зависят также от размеров сосуда, в который помещен электрод, и от расстояния между электродом и дном сосуда. Грегори и Риддифорд [49] показали, что последний фактор не существен, если это расстояние больше 0,5 см.

Пратер и Адамс [59] установили, что изменение вместимости электролитического сосуда от 100 мл до 9 л также не оказывает влияния на результаты.

5.1.5.2. Электродный процесс, протекающий на вращающемся дисковом электроде при постоянной силе тока (б). Теория электродного процесса на вращающемся дисковом электроде при постоянной силе тока была разработана методом последовательных приближений [48, 60]. Однако оба эти вывода имеют ограничения, так как они дают только приближенные решения для некоторых пределов времени. Полностью проблему решили Хейл [61], а также Филиновский и Кирианов [62]. Для получения точного решения Хейл применил численный метод, а Филиновский и Кирианов — преобразование Лапласа. Рассмотрим вкратце способ решения, примененный Филиновским и Кириановым.

Концентрацию деполяризатора C_{Ox} можно выразить одномерным уравнением конвективной диффузии

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2} - S_x\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}, \qquad (5.147)$$

где S_x — вектор скорости, который функционально зависит от места в пространстве, но не зависит от времени в случае стационарного гидродинамического состояния. Для больших значений числа Шмидта ($Sc = \nu/D$) S_x вблизи поверхности дискового электрода может быть представлено зависимостью (5.136) с хорошей точностью.

Для упрощения дальнейших расчетов введем безразмерные переменные $y = x/\delta$ и $k = Dt/\delta^2$ вместо переменных x и t, а также безразмерную концентрацию $g(y, k) = [C^0 - C(x, t)]/C^0$, где C^0 обозначает концентрацию деполяризатора в объеме раствора, а δ — толщину диффузионного слоя.

С новыми переменными уравнение (5.147) примет следующий вид:

$$\frac{\partial g}{\partial k} = \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \alpha y^2 \frac{\partial g}{\partial y}, \qquad (5.148)$$

где $\alpha = 2{,}128$.

В том случае, когда поток деполяризатора на поверхности электрода описывается уравнением

$$D_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial z}\right)_{x=0} = U(t),$$

краевые условия будут следующими:

$$k \geqslant 0, \quad y \longrightarrow \infty, \quad g \longrightarrow 0, \qquad (5.149)$$

$$k > 0, \quad y = 0, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{y=0} = W(k), \qquad (5.150)$$

где

$$W(k) = -\frac{U(t)}{i_g}, \qquad (5.151)$$

а i_g определяется зависимостью

$$i_g = \frac{nFD_{Ox}C^0A}{\delta}. \qquad (5.152)$$

Применяя преобразование Лапласа с использованием указанных условий и проводя подстановку

$$\bar{g}(y, s) = \psi(y, s) \exp\left(-\frac{\alpha y^3}{6}\right), \qquad (5.153)$$

где $\bar{g}(y, s)$ обозначает изображение функции $g(y, t)$, приходим к уравнению

$$\psi(y, s) = \frac{W(s)\, Ai\,[(s + \alpha y)/\alpha^{2/3}]}{\alpha^{1/3}\, Ai'\,(s/\alpha^{2/3})}, \qquad (5.154)$$

где $Ai(z)$ представляет собой функцию Эйри, увеличивающуюся экспоненциально при $z \to \infty$, а $Ai'(z)$ — производную этой функции.

Найти оригинальную функцию достаточно трудно; необходимо пользоваться интерполяционной формулой для логарифмической производной функции Эйри. С помощью этой формулы после необходимых преобразований получаем следующую зависимость для концентрации деполяризатора на поверхности дискового электрода в случае электролиза при постоянной плотности тока:

$$C_{Ox}(0, t) = C^0\left\{1 - \frac{i_0}{i_g}\left[1{,}07\,\mathrm{erf}\sqrt{3{,}10\frac{D_{Ox}t}{\delta^2}} - 0{,}73\exp\left(-1{,}65\frac{D_{Ox}t}{\delta^2}\right)\mathrm{erf}\sqrt{1{,}45\frac{D_{Ox}t}{\delta^2}}\right]\right\}, \qquad (5.155)$$

где i_0 — плотность применяемого при электролизе постоянного тока.

Поскольку переходное время τ достигается, когда концентрация деполяризатора на поверхности электрода падает до нуля, то, приравнивая нулю правую часть уравнения (5.155), получаем зависимость

$$\frac{nFD_{Ox}C^0A}{\delta i_0} = 1{,}07\,\mathrm{erf}\sqrt{3{,}10\frac{D_{Ox}\tau}{\delta^2}} - 0{,}73\exp\left(-1{,}65\frac{D_{Ox}\tau}{\delta^2}\right)\mathrm{erf}\sqrt{1{,}45\frac{D_{Ox}\tau}{\delta^2}}. \qquad (5.156)$$

Уравнение (5.156) описывает общую зависимость и может применяться для интерпретации процессов как с большим, так и с малым переходным временем. Это уравнение показывает, что переходное время удлиняется вследствие конвекции. В начальной стадии электролиза, при малой его продолжительности, выполняется зависимость $t \ll \delta^2/D_{Ox}$ и влияние конвекции на концентрацию

у поверхности электрода невелико. В таком случае уравнение (5.155) принимает более простую форму

$$C_{Ox}(0,t)=C^0\left[1+\frac{i_0}{i_g}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D_{Ox}t}{\delta^2}}\right]=$$
$$=C^0-\frac{2i_0\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi D_{Ox}}}. \qquad (5.157)$$

Таким образом, оно сводится к уравнению, характерному для хронопотенциометрии в неперемешиваемых растворах.

5.1.5.3. *Зависимость тока от скорости развертки потенциала для процесса, протекающего на вращающемся дисковом электроде (в).* Когда к вращающемуся дисковому электроду прилагают линейно и быстро меняющийся во времени потенциал, то в определенных условиях трудно получить хорошо выраженную площадку предельного тока.

Это происходит в тех случаях, когда время, за которое потенциал изменяется в заданных пределах, короче времени установления условий стационарной диффузии. Время установления стационарной диффузии зависит от толщины диффузионного слоя и может быть сокращено путем увеличения скорости вращения дискового электрода; при этом уменьшается и толщина диффузионного слоя.

Проблему зависимости предельного тока от потенциала в таких условиях разработали Фрид и Эльвинг [63], пользуясь концепцией диффузионного слоя Нернста. В 1967 г. была опубликована работа Гириной, Филиновского и Феоктистова [64], в которой авторы основывались на приближенном методе решения задач нестационарной конвективной диффузии к вращающемуся дисковому электроду, разработанном Филиновским и Кириановым [62]. Гирина, Филиновский и Феоктистов рассмотрели только случай обратимого электродного процесса. Если применить безразмерные параметры $k = Dt/\delta^2$ и $y = x/\delta$ и предположить, что $D_{Ox} = D_{Red} = D$, то уравнения конвективной диффузии для веществ Ox и Red

могут быть, так же как и в разделе 5.1.5.2, записаны в следующей форме:

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial k}=\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial y^2}+\alpha y^2\frac{\partial C_{Ox}}{\partial y}, \qquad (5.158)$$

$$\frac{\partial C_{Red}}{\partial k}=\frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial y^2}+\alpha y^2\frac{\partial C_{Red}}{\partial y}. \qquad (5.159)$$

Для обратимого электродного процесса краевое условие можно записать уравнением

$$\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}=\theta\exp(-\sigma k), \qquad (5.160)$$

где θ определено уравнением (5.65), C_{Ox} и C_{Red} — концентрации на поверхности электрода, а

$$\sigma=\frac{nFV\delta^2}{RTD}=0{,}412\frac{nF}{RT}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}\frac{V}{N}. \qquad (5.161)$$

В этом уравнении N — частота вращения электрода в оборотах в секунду, а V — скорость развертки.

Кроме условия (5.160), можно записать еще одно условие, которое выражает равенство потоков веществ Ox и Red на поверхности электрода:

$$D_{Red}\left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial y}\right)_{y=0}=-D_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial y}\right)_{y=0}=\frac{i(k)}{nFA}. \qquad (5.162)$$

В соответствии с результатами работы Филиновского и Кирианова [62] концентрации веществ Ox и Red на поверхности электрода можно выразить формулами

$$C_{Red}(0,k)=\frac{d}{nFdk}\int_0^k i(k-\lambda)R(\lambda)\,d\lambda, \qquad (5.163)$$

$$C_{Ox}(0,k)=C^0-\frac{d}{nFdk}\int_0^k i(k-\lambda)R(\lambda)\,d\lambda, \qquad (5.164)$$

где C^0 обозначает концентрацию вещества Ox в объеме раствора, а $R(\lambda)$ является функцией, характеризующей нестационарный диффузионный процесс на поверхности вращающегося диска.

Сочетание уравнений (5.163) и (5.164) с уравнением (5.160) приводит к зависимости, описывающей ток:

$$i(k)=\frac{nFADC^0}{\delta}\frac{d}{dk}\int_0^k \frac{1-\frac{C^0_{Red}}{C^0_{Ox}}\theta\exp[-\sigma(k-\lambda)]}{1+\theta\exp[-\sigma(k-\lambda)]}\times$$

$$\times\left[\frac{\exp(-3,10\lambda)}{(\pi\lambda)^{1/2}}+0,94\,\mathrm{erf}\,(3,10\lambda)^{1/2}\right]d\lambda. \qquad (5.165)$$

При $k \ll 1$ можно на основе уравнения (5.165) получить зависимость

$$\frac{i(k)}{i_g}=\frac{\sigma}{4}\left(1+\frac{1}{4}\right)\int_0^k \frac{d\lambda}{\sqrt{\pi(k-\lambda)}\,\mathrm{ch}\,\frac{\sigma(\lambda-k_{1/2})}{2}}, \qquad (5.166)$$

где i_g обозначает предельный ток, определенный уравнением (5.152), а посредством $k_{1/2}=\ln\theta/\sigma$ вводится потенциал полуволны.

Из зависимости (5.166) следует, что при $k \ll 1$ влияние конвекции на величину тока невелико, так как эта зависимость идентична уравнению Рендлса — Шевчика, которое действительно для неперемешиваемых растворов.

Когда $k > 1$, ток описывается зависимостью

$$\frac{i(k)}{i_g}=\frac{1-\frac{C^0_{Red}}{C^0_{Ox}}\exp[-\sigma(k-k_{1/2})]}{1+\exp[-\sigma(k-k_{1/2})]}. \qquad (5.167)$$

При поляризации электрода быстро меняющимся потенциалом ($\sigma \gg 1$) (если частота вращения электрода N невелика) на регистрируемых кривых зависимости тока от потенциала появляется максимум. Величина тока этого максимума i_m пропорциональна $\sqrt{\sigma}$, т. е. $\sqrt{V/N}$, и определяется зависимостью

$$\frac{i_m}{i_g}=1,86\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/6}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/2}. \qquad (5.168)$$

Когда скорость развертки напряжения поляризации электрода невелика, ток имеет хорошо выраженную площадку и не зависит от скорости развертки.

Эти рассуждения имеют чисто теоретический характер. Но они позволяют установить условия работы, а именно подобрать скорость развертки при данной скорости вращения электрода, для того чтобы образовалась четкая площадка предельного тока на кривых ток — напряжение.

Кроме задачи, рассмотренной в этом разделе, можно себе представить некоторые смежные проблемы, которые возникают при изменении условия (5.160). Мы обсуждали случай обратимого электродного процесса. Можно было бы рассмотреть и случаи квазиобратимого и необратимого процессов, а также обратимого процесса, ведущего к образованию нерастворимого продукта. Такие случаи пока не были решены теоретически, а их решение в будущем, по-видимому, не будет иметь большого практического значения.

5.1.6. *Обобщение приведенных зависимостей*

В этой главе мы обсуждали вывод формул, которые связывают ток в цепи с концентрацией деполяризатора в случае линейной диффузии. Анализ полученных уравнений (5.23), (5.52), (5.95) и (5.144) приводит к заключению, что ток в цепи пропорционален концентрации деполяризатора и зависит от фактора, определяющего скорость массопереноса, а также от площади электрода. Скорость массопереноса зависит от значения коэффициента диффузии деполяризатора, а также от введенного в этой книге кинетического параметра (см. гл. 3).

Если обозначить кинетический параметр через X, то названные четыре уравнения можно представить одной общей зависимостью:

$$i_g=KAC^0X^{-1/2}, \qquad (5.169)$$

где A обозначает площадь электрода, C^0 — концентрацию деполяризатора в объеме раствора, а K — константу, характеристическую для соответствующего метода. Величины, входящие в состав этой константы, приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Значение константы K в уравнении (5.169)

Метод	Кинетический параметр X	Константа K
Хроноамперометрия	t	$\frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}}$
Хронопотенциометрия	τ	$\frac{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}}{2}$
Хроновольтамперометрия	$\frac{1}{\lvert V\rvert}$	$2{,}69\cdot 10^5\, n^{3/2}\, D^{1/2}$
Метод вращающегося диска	$\frac{1}{\omega}$	$0{,}61nFD^{2/3}\,\nu^{-1/6}$

В случае хронопотенциометрии вместо i_g в уравнение (5.169) входит сила постоянного тока, который используют в исследовании.

Из уравнения (5.169) следует, что значение произведения $i_g X^{1/2}$ не должно зависеть от кинетического параметра (см. рис. 5.8), а должно зависеть от площади электрода и концентрации деполяризатора. Такой ход зависимости $i_g X^{1/2}$ — X характерен только для процесса, контролируемого скоростью линейной диффузии деполяризатора к электроду.

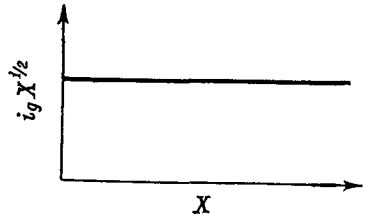


Рис. 5.8. Зависимость произведения $i_g X^{1/2}$ от кинетического параметра X.

Для того чтобы при данной концентрации и данной площади электрода можно было регистрировать большие токи, кинетический параметр должен иметь небольшое значение. Чувствительность метода анализа при этом увеличивается. Однако, как уже было сказано выше, значительное уменьшение кинетического параметра неблагоприятно влияет на результат опыта, так как при этом получаются большие емкостные токи по сравнению с фарадеевскими токами.

При значительном уменьшении кинетического параметра в методе вращающегося диска ламинарное течение переходит в турбулентное и воспроизводимость измерений ухудшается.

5.2. Электродные процессы в условиях сферической диффузии

В первом разделе этой главы мы рассмотрели электродные процессы, контролируемые только скоростью диффузии. Обсуждение касалось условий, в которых диффузия вещества к электроду линейна. В исследованиях же очень часто применяют шарообразные электроды; диффузия к таким электродам характеризуется сферической симметрией, как это имеет место в случае капельного ртутного электрода, применяемого в полярографии. В хроновольтамперометрических и хронопотенциометрических измерениях также часто используют висящие капельные ртутные электроды. Поэтому важной проблемой является оценка влияния сферичности диффузии на величину регистрируемых токов и переходного времени.

Для получения точных зависимостей необходимо решить уравнение, формулирующее второй закон диффузии Фика в условиях сферической диффузии:

$$\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial t} = D_{Ox}\left[\frac{\partial^2 C_{Ox}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial r}\right]. \quad (5.170)$$

Как и в случае линейной диффузии, для решения этого уравнения нужно сформулировать начальные условия, описывающие концентрацию деполяризатора перед началом электролиза, а также условия, которые определяют концентрацию деполяризатора на краю диффузионной области ($r \to \infty$) и устанавливают, каким образом меняется концентрация деполяризатора на поверхности электрода в ходе электролиза. Эти условия аналогичны тем, которые приводились для линейной диффузии.

Начальное условие для всех рассматриваемых в книге методов можно записать следующим образом:

$$t=0, \quad r \geqslant r_0, \quad C_{Ox}=C^0_{Ox}, \tag{5.171}$$

а общим для всех этих методов условием, определяющим концентрацию на краю области, является

$$t \geqslant 0, \quad r \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}. \tag{5.172}$$

Для решения уравнения (5.170) необходимо сформулировать еще одно краевое условие, однако для каждого из рассматриваемых методов оно различно.

5.2.1. *Хроноамперометрия*

Предположим, что при проведении процесса к сферическому электроду прилагают такой постоянный отрицательный потенциал, что концентрация окисленной формы на поверхности электрода равна нулю с момента начала хроноамперометрического электролиза. Следовательно, вторым краевым условием будет

$$t>0, \quad r=r_0, \quad C_{Ox}=0. \tag{5.173}$$

Решение уравнения (5.170) можно значительно упростить путем подстановки

$$B=rC_{Ox}. \tag{5.174}$$

При этом уравнение (5.170) принимает форму

$$\frac{\partial B(r,t)}{\partial t}=D_{Ox}\frac{\partial^2 B(r,t)}{\partial r^2}. \tag{5.175}$$

Таким образом, мы получаем уравнение, идентичное уравнению линейной диффузии.

Уравнение (5.175) можно решить [65—67] путем преобразования Лапласа аналогично ранее описанному решению для случая линейной диффузии. Конечный результат можно записать формулой

$$C_{Ox}(r,t)=C^0_{Ox}\left[1-\frac{r_0}{r}\operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{2D_{Ox}^{1/2}t^{1/2}}\right)\right]. \tag{5.176}$$

Определение функции $\operatorname{erfc}(\gamma)$ приведено ранее [см. уравнение (5.35)].

Из уравнения (5.176) следует, что с увеличением расстояния от электрода концентрация возрастает и на достаточно большом расстоянии она достигает значения начальной концентрации. Зависимость концентрации от расстояния от электрода при разной продолжительности электролиза представлена на рис. 5.9. При расчете кривых принято, что $r_0 = 0{,}1$ см и $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с.

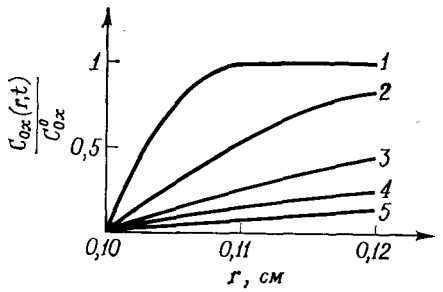


Рис. 5.9. Зависимость отношения концентрации вблизи электрода к концентрации в объеме раствора от расстояния от электрода (r) в случае электролиза при постоянном потенциале на сферическом электроде радиусом 0,1 см.

Кривые *1* — *4* иллюстрируют изменения концентрации соответственно через 1, 10, 100 и 1000 с после начала электролиза; кривая *5* представляет распределение концентраций в результате электролиза в течение бесконечного времени.

Для вывода уравнения тока необходимо продифференцировать уравнение (5.176), описывающее концентрацию, по r. При $r = r_0$ производная концентрации равна

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_0}=C^0_{Ox}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}}+\frac{1}{r_0}\right]. \tag{5.177}$$

Ток можно записать в общем виде уравнением

$$i=nFD_{Ox}A\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial r}\right)_{r=r_0}. \tag{5.178}$$

Поэтому, объединяя уравнения (5.177) и (5.178), получаем

$$i_g=nFD_{Ox}AC^0_{Ox}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}}+\frac{1}{r_0}\right]. \tag{5.179}$$

Это выражение существенно отличается от уравнения (5.23), выведенного для условий линейной диффузии.

Разница состоит в том, что в уравнении (5.179) имеется новый член $nFD_{Ox}AC^0_{Ox}/r_0$.

Регистрируемый ток на сферическом электроде больше, чем на плоском электроде с той же площадью. Чем продолжительнее электролиз, тем больше эта разница. В случае линейной диффузии с увеличением продолжительности электролиза ток приближается к нулю, а в случае сферической диффузии — к постоянной величине. Зависимость тока от времени в условиях сферической диффузии показана на рис. 5.10.

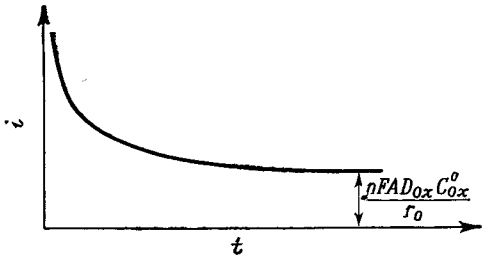


Рис. 5.10. Схема зависимости тока i от времени t в случае электролиза при постоянном потенциале на сферическом электроде.
Ток стремится к постоянному значению $nFAD_{Ox}C^0_{Ox}/r_0$.

Анализ уравнения (5.179) позволяет установить, когда можно описать ход процесса на сферическом электроде с помощью более простого уравнения, выведенного для условий линейной диффузии. Это возможно при условии

$$\frac{1}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}} \gg \frac{1}{r_0}.$$

Для выполнения этого условия имеются две возможности. Первая из них сводится к применению сферических электродов больших размеров (в этом случае мало́ выражение $1/r_0$), а вторая — к проведению электролиза в течение короткого времени даже при использовании небольших электродов. Во втором случае выражение $1/\sqrt{\pi D_{Ox}t}$ будет принимать большие значения.

На практике, однако, часто применяют электроды небольших размеров, а электролиз ведут относительно долго.

Если принять, что радиус r_0 электродов, применяемых обычно в экспериментальной работе, равен 0,05 см, а коэффициент диффузии $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с, то для того чтобы можно было пренебречь сферичностью диффузии, должно приблизительно выполняться равенство

$$\frac{1}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}} = \frac{100}{r_0} = \frac{100}{0{,}05} = 2000 \text{ см}^{-1}.$$

Из этого уравнения мы получаем максимально допустимое время хроноамперометрического электролиза, при котором зависимость тока от времени подчиняется уравнению, выведенному для условий линейной диффузии. По расчету это время равно 0,008 с. При большей продолжительности электролиза, обычно и встречающейся на практике, в расчетах необходимо учитывать влияние сферичности диффузии на регистрируемые результаты.

Из этих рассуждений следует, что пренебрежение сферичностью диффузии при выводе уравнения Ильковича должно вести к некоторому несоответствию между величинами, предсказанными на основе этой теории, и экспериментальными результатами.

5.2.2. *Полярография. Поправки к уравнению Ильковича*

Давно известно, что уравнение Ильковича было выведено для теоретических условий, отличающихся от реальных. Попытки учесть влияние сферичности диффузии в уравнении предельного тока делали Лингейн и Лавридж [68], Штаккельберг и Стрелов [69], а также Камбара и Тахи еще в 1950 г. [70, 71].

Самым простым является вывод, предложенный Лингейном и Лавриджем. Уравнение Ильковича можно вывести из зависимости силы тока от времени в потенциостатических условиях при линейной диффузии путем выражения площади капли параметрами m и t с введением коэффициента $\sqrt{7/3}$. Подобным образом в соответствии с рассуждениями Лингейна и Лавриджа можно вывести уравнение Ильковича, учитывающее сферичность диффузии, из уравнения (5.179).

Вводя в это уравнение коэффициент $\sqrt{7/3}$, учитывающий конвекцию, обусловленную ростом капли, получаем

$$i_g = nFD_{Ox}AC^0_{Ox}\left(\sqrt{\frac{7}{3\pi D_{Ox}t}}+\frac{1}{r}\right), \qquad (5.180)$$

где r — радиус ртутной капли в данный момент t ее роста. Эта величина связана с m и t следующим образом:

$$r = \left(\frac{3mt}{4\pi d}\right)^{1/3}. \qquad (5.181)$$

Выражая площадь капельного электрода формулой (5.24) и вводя числовые значения, получаем уравнение для мгновенного тока в данный момент t жизни капли:

$$i_t = 709nD^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}m^{2/3}t^{1/6} + 31{,}56nD_{Ox}C^0_{Ox}m^{1/3}t^{1/3}. \qquad (5.182)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от 0 до t_1 дает зависимость для среднего тока:

$$\bar{i}_g = 607nD^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}m^{2/3}t_1^{1/6}\left(1+\frac{39D^{1/2}_{Ox}t_1^{1/6}}{m^{1/3}}\right). \qquad (5.183)$$

Из этого уравнения следует, что при учете сферичности диффузии в уравнении Ильковича появляется член $1 + 39D^{1/2}_{Ox}t_1^{1/6}/m^{1/3}$.

Значение этого члена зависит от исследуемого вещества (его коэффициента диффузии) и характеристики капилляра. При подстановке встречающихся обычно на практике значений D_{Ox}, m и t_1 этот член равен приблизительно 1,1. Отсюда следует, что при учете сферичности средний ток оказывается приблизительно на 10% больше тока, рассчитанного на основе уравнений линейной диффузии.

Рассматривая увеличенный по сравнению с плоским электродом объем раствора, из которого деполяризатор диффундирует к сферическому электроду, Стрелов и Штаккельберг [69] получили уравнение, подобное уравнению (5.183). В случае плоского электрода диффузия идет из столба жидкости, сечение которого равно площади электрода. В случае сферического электрода столб жидкости разрастается при переходе от электрода в глубь раствора [площадь электрода равна $4\pi r_0^2$, а поверхность на расстоянии Δr от поверхности электрода имеет площадь $4\pi(r_0 + \Delta r)^2$, которая растет с увеличением Δr].

Основываясь на таких рассуждениях, Стрелов и Штаккельберг пришли к уравнению (5.183), только с другой числовой константой в поправочном члене, а именно 17. Камбара и Тахи [70, 71] установили, что эта константа равна 39, а Штаккельберг в своей следующей работе [72] привел значение константы, равное 34.

Точное уравнение диффузионного тока на капающем электроде с учетом сферичности диффузии вывели независимо Коутецкий [73] и Мацуда [74]. Уравнение Коутецкого для мгновенного тока имеет вид

$$i_t = 706nD^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}m^{2/3}t^{1/6}\left[1+\frac{39D^{1/2}_{Ox}t^{1/6}}{m^{1/3}}+150\left(\frac{D^{1/2}_{Ox}t^{1/6}}{m^{1/3}}\right)^2\right], \qquad (5.184)$$

а средний ток описывается зависимостью

$$\bar{i}_g = 607nD^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}m^{2/3}t_1^{1/6}\left[1+\frac{34D^{1/2}_{Ox}t_1^{1/6}}{m^{1/3}}+100\left(\frac{D^{1/2}_{Ox}t^{1/6}}{m^{1/3}}\right)^2\right]. \qquad (5.185)$$

Подобное уравнение получили также Камбара и Тахи [73]. Мацуда [74] вывел для обычно применяемых полярографических капилляров уравнение мгновенного тока, аналогичное зависимости (5.184), которое позволяет с большой точностью оценить эффект сферичности:

$$i_t = 709nD^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}m^{2/3}t^{1/6}\left[1+\frac{23{,}5D^{1/2}_{Ox}t^{1/6}}{m^{1/3}}+62{,}9\left(\frac{D^{1/2}_{Ox}t^{1/6}}{m^{1/3}}\right)^2+\cdots\right]. \qquad (5.186)$$

Еще один способ решения этой проблемы дан в работе [76].

Учет сферичности диффузии при выводе уравнения предельного тока не исчерпывает, как оказывается,

всех возможностей внесения поправок в уравнение Ильковича.

Многие авторы [77—85] изучали изменение мгновенного тока за время жизни отдельных капель. Некоторые из исследователей заметили, что в начальной стадии роста капли наблюдаемый ток меньше рассчитанного на основе приведенных уравнений. Эйри и Смейлс [86] объяснили эти факты тем, что раствор обедняется деполяризатором в результате электролиза на предыдущей капле. Вполне очевидно, что этот эффект должен быть наиболее заметным в начальный период роста капли, так как в дальнейшем, когда капля уже достаточно сильно разрастается, она достигает областей, не возмущенных предыдущим электролизом.

Ханс и Хенне [87] установили, что ток на первой капле после начала электролиза отличается от тока на следующих каплях. Показано, таким образом, что действительно имеет место эффект обеднения в результате полярографического электролиза. Электролиз на первой капле приводит к уменьшению концентрации у устья капилляра, и следующие капли попадают в раствор, обедненный деполяризатором. Эффект обеднения меньше на горизонтально расположенном капилляре, предложенном Смолером [88]. В этом случае во время отрыва капли почти полностью возобновляется состав раствора у устья капилляра [89].

Ханс, Хенне и Мейрер [90] получили уравнение мгновенного тока, учитывающее рассмотренный эффект обеднения:

$$i_t = 708nD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^{0}m^{2/3}t^{1/6}\left[1+\frac{\left(23{,}5+\frac{t}{t_1}\cdot 15{,}5\right)D_{Ox}^{1/2}t^{1/6}}{m^{1/3}}+\right.$$
$$\left.+\frac{3000D_{Ox}t^{1/3}}{m^{2/3}}\right]. \qquad (5.187)$$

Эффект обеднения можно уменьшить путем применения капилляра Смолера или капилляра с вытянутым концом, путем принудительного отрыва капель ртути или поляризации каждой второй капли, вытекающей из капилляра.

Применяемые обычно капилляры с плоско срезанным концом затрудняют перенос деполяризатора к верхним частям капли.

Над проблемой экранирования капель ртути стеклом капилляра работали Майрановский и Нейман [91]. Этот эффект учел Мацуда [74] при выводе уравнения (5.186). Если бы эффект экранирования не наблюдался, то мгновенный ток должен был бы, по работе Мацуды, описываться уравнением

$$i_t = 709nD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^{0}m^{2/3}t^{1/6}\left[1+\frac{36{,}3D_{Ox}^{1/2}t^{1/6}}{m^{1/3}}+\right.$$
$$\left.+343\left(\frac{D_{Ox}^{1/2}t^{1/6}}{m^{1/3}}\right)^2+\cdots\right]. \qquad (5.188)$$

В рассмотренных модификациях уравнения Ильковичс предполагалось, что капля растет от центра, как показано на рис. 5.11, *а*. В действительности же капля растет а

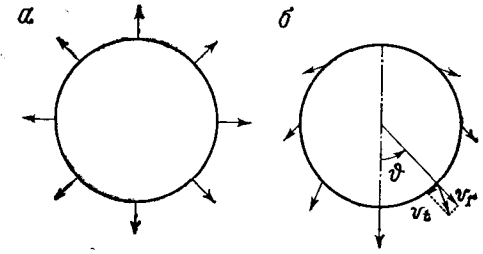


Рис. 5.11. Схема центрического (*а*) и нецентрического (*б*) роста капельного электрода.

определенной точки на ее поверхности. Нецентрический рост капли схематически изображен на рис. 5.11, *б*.

Разрастание капли ртути происходит под влиянием расширения в радиальном направлении и перемещения центра капли вниз. Относительная скорость движения раствора к электроду S_x в таком случае выражается уравнением

$$S_x = \frac{m(1+\cos\vartheta)}{4\pi d}\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{r_0^2}\right)\approx -\frac{2x}{3t}(1+\cos\vartheta), \qquad (5.189)$$

где r_0 обозначает радиус капли, d — плотность раствора, а r — радиус шара, заключающего, кроме капли ртути, постоянный, не меняющийся при росте капли объем раствора.

С учетом зависимости (5.189) диффузию и конвекцию к растущей капле ртути правильно описывает уравнение (Де-Леви [92])

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} - S_x\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} =$$

$$= D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}(1+\cos\vartheta)\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}. \quad (5.190)$$

Решение этого уравнения в форме градиента концентрации на поверхности электрода имеет вид

$$\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{C^0_{Ox}(7+4\cos\vartheta)^{1/2}}{(3\pi D_{Ox}t)^{1/2}}, \quad (5.191)$$

а зависимость плотности тока от ϑ определяется уравнением

$$i_0(\vartheta) = nFC^0_{Ox}\left[\frac{(7+4\cos\vartheta)D_{Ox}}{3\pi t}\right]^{1/2}. \quad (5.192)$$

Расчет суммарного тока, вызванного электродным процессом на всей поверхности электрода, дает числовой коэффициент в уравнении тока, почти идентичный коэффициенту Ильковича. Илькович получил величину $\sqrt{7/3} = 1{,}528$, а Де-Леви — 1,505. Нецентричность роста капли имеет, таким образом, малое влияние на величину суммарного тока.

Из уравнения (5.192) следует, что интенсивность электродного процесса неодинакова на всей поверхности капли. Снизу, где радиальная скорость в два раза больше, чем по модели Ильковича, $\vartheta = 0$ и

$$(i_0)_{\vartheta=0} = nFC^0_{Ox}\left(\frac{11D_{Ox}}{3\pi t}\right)^{1/2} = 1{,}915nFC^0_{Ox}\left(\frac{D_{Ox}}{\pi t}\right)^{1/2}. \quad (5.193)$$

Сверху, вблизи устья капилляра, поверхность капли не смещается, $\vartheta = \pi$, и плотность тока описывается выражением

$$(i_0)_{\vartheta=\pi} = nFC^0_{Ox}\left(\frac{D_{Ox}}{\pi t}\right)^{1/2}. \quad (5.194)$$

Как и можно было ожидать, это уравнение идентично уравнению зависимости тока от времени в хроноамперометрическом процессе на плоском неподвижном электроде. Из этого вывода следует, что в нижней части капли плотность тока почти в два раза больше, чем в верхней части, и что такое неравномерное распределение плотности тока имеет место даже в случае применения капилляра с очень тонкими стенками.

Во всех случаях, когда нельзя пренебречь сопротивлением раствора, неравномерное распределение тока на поверхности электрода ведет к неравномерному распределению потенциала со стороны раствора на поверхности раздела электрод — раствор. В области большей скорости переноса вещества (внизу капли) эффективный потенциал меньше, чем в областях более медленного переноса. Если плотность тока зависит от потенциала, как в области образования полярографической волны, то это может привести к усилению или частичной компенсации эффекта неодинаковой скорости переноса вещества.

Поверхностное натяжение зависит от потенциала. Поэтому вследствие неравномерного распределения потенциала поверхностное натяжение будет различным в разных частях капли. Это в свою очередь может вызвать дополнительное движение ртути, которое приведет к дополнительным движениям раствора. Поверхностное натяжение в значительной степени зависит от потенциала в области образования полярографической волны, если окисленная или восстановленная форма специфически адсорбируется на поверхности электрода, так как в этой области концентрации обеих форм резко меняются с изменением потенциала. Поэтому в таком случае можно ожидать появления максимумов первого рода.

Во всех выводах, учитывающих сферичность диффузии, принимается, что растущая капля имеет форму шара, хотя можно предположить, что под действием гравитационных сил капля вытягивается книзу и принимает форму груши. Однако Мак-Невин и Балис [93], а также Смит [94] установили, что капля диаметром, не превышающим 0,1 мм, имеет форму шара.

При выводе уравнения Ильковича было принято, что скорость вытекания ртути m постоянна. Однако под

действием капиллярных сил меняется с ростом капли величина обратного давления. Поэтому во время жизни капли может изменяться и m. В системах, где разность уровней поверхности ртути в резервуаре и устья капилляра велика, этот эффект уменьшается.

Уравнение Ильковича многократно проверяли. Сравнение экспериментальных токов с рассчитанными теоретически на основе этого уравнения весьма затруднительно, так как необходимо знать коэффициент диффузии деполяризатора в данном растворе основного электролита. Расчеты показывают, что экспериментальные значения токов обычно меньше теоретических, рассчитанных по уравнению Ильковича с поправками. Исследования Куты и Смолера [95], которые применяли горизонтальные капилляры, показали, что эти расхождения вызваны эффектом обеднения в результате поляризации предыдущих капель.

Как уже упоминалось, многие исследователи изучали зависимость мгновенного тока от времени за время жизни капли. В соответствии с первичным уравнением Ильковича зависимость $\lg i$ от $\lg t$ должна быть линейной с наклоном, равным 1/6. Установлено, что наклон этой зависимости не точно постоянен, а несколько изменяется со временем [79].

Проблему мгновенных токов, регистрируемых на первой капле с момента начала поляризации и на следующих каплях, подробно исследовали Кута и Смолер [88, 89, 96, 97]. Они показали, что зависимость тока от времени подчиняется уравнению Коутецкого (5.189), если ток записывают на первой капле после включения напряжения поляризации.

В тех случаях, когда электрод представляет собой вытекающую из капилляра амальгаму, которая подвергается электродному окислению, уравнение анодного тока отличается от вышеприведенных уравнений, учитывающих сферичность диффузии. Эффект сферичности диффузии в этом случае вызывает уменьшение переноса вещества к поверхности раздела фаз. Поэтому в уравнении перед членом, учитывающим сферичность диффузии, должен появиться знак минус.

Стрелов и Штаккельберг [69] привели следующее уравнение для среднего предельного анодного тока окисления амальгамы:

$$\bar{i}_g = 607 n D_{\mathrm{Red}}^{1/2} C_{\mathrm{Red}}^{0} m^{2/3} t_1^{1/6} \left(1 - \frac{A D_{\mathrm{Red}}^{1/2} t_1^{1/6}}{m^{1/3}}\right). \quad (5.195)$$

Принимая предложенное Коутецким значение константы $A = 34$, Штаккельберг и Тооме [98] получили хорошее совпадение между экспериментальными и теоретическими величинами токов.

Для получения правильных результатов в таких случаях рекомендуется [99] применять малые скорости вытекания ртути из капилляра — порядка 0,5 мг/с.

На величину регистрируемых предельных токов влияют состав основного электролита и его концентрация. Это влияние проявляется главным образом в изменении значений t_1 и D, а также частично и m. Изменение t_1 может быть большим. Однако t_1 входит в уравнение Ильковича в степени 1/6 и поэтому его изменение не оказывает существенного влияния на величину токов; к тому же время жизни капли можно точно измерить и учесть его влияние на регистрируемые токи.

Изменение коэффициента диффузии можно оценить на основе закона Стокса — Эйнштейна, записанного в общей форме:

$$D = \frac{\mathrm{const}}{\eta}, \quad (5.196)$$

где η обозначает вязкость.

Сочетание уравнения (5.196) с первичным уравнением Ильковича приводит к общей зависимости

$$\bar{i}_g \eta^{1/2} = \mathrm{const}. \quad (5.197)$$

Влияние вязкости на величину предельного тока изучали многие исследователи [100—103].

5.2.3. *Хроновольтамперометрия*

Теоретическая разработка метода хроновольтамперометрии в условиях сферической диффузии требует, как и в предыдущих случаях, формулировки краевого усло-ия. На основе уравнения Нернста таким условием яв-

ляется следующее:

$$t>0, \quad r=r_0, \quad \frac{C_{Ox}(r_0, t)}{C_{Red}(r_0, t)}=\theta \exp(-at), \quad (5.198)$$

где a и θ определяются соответственно уравнениями (5.66) и (5.65).

Для введения в краевое условие концентрации восстановленной формы необходимо решить систему уравнений: уравнение (5.170) и аналогичное уравнение для восстановленной формы:

$$\frac{\partial C_{Red}(r, t)}{\partial t}=D_{Red}\left[\frac{\partial^2 C_{Red}(r, t)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial C_{Red}}{\partial r}\right]. \quad (5.199)$$

Следует также сформулировать второе краевое условие для $r = r_0$:

$$t>0, \quad r=r_0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0}+$$

$$+D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0}=0. \quad (5.200)$$

Начальным условием, записанным для формы Red, будет

$$t=0, \quad r\geqslant r_0, \quad C_{Red}=0. \quad (5.201)$$

Краевое условие, определяющее концентрацию при $r \to \infty$, запишем следующим образом:

$$t\geqslant 0, \quad r \longrightarrow \infty, \quad C_{Red} \longrightarrow 0. \quad (5.202)$$

Предполагается, что обе формы — окисленная и восстановленная — растворимы в растворе.

Решение задачи, сформулированной таким образом, впервые привели Франкенталь и Шейн [104]. Хотя это решение и не приводилось в виде простой аналитической формулы, его можно было использовать в исследованиях, поскольку необходимую информацию авторы дали в таблицах. Табличные данные позволяют теоретически построить кривые ток — потенциал для условий симметричной сферической диффузии. Проблема теоретического описания формы таких кривых будет рассмотрена в гл. 7.

Уравнение для тока пика — самой интересной величины, с точки зрения аналитика, — имеет вид

$$i_p=8{,}81\cdot 10^5 n^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C_{Ox}^0 \varphi. \quad (5.203)$$

Все символы в этом уравнении, кроме φ, оговорены выше. Функция φ зависит от n, r_0, V и D_{Ox} и не может быть представлена в аналитической форме.

Значения этой функции при пике на кривой ток — потенциал в зависимости от вклада сферичности диффузии, определяемого выражением $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$, приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Функциональная зависимость φ от $\frac{1}{r_0}\left(\frac{D_{Ox}}{nV}\right)^{1/2}$ при пике на кривой ток—потенциал

$\frac{1}{r_0}\left(\frac{D_{Ox}}{nV}\right)^{1/2}$	φ	$\frac{1}{r_0}\left(\frac{D_{Ox}}{nV}\right)^{1/2}$	φ
0	0,311[а]	0,420	0,344
0	0,310[б]	0,632	0,360
0,003	0,312	1,000	0,388
0,032	0,314	2,000	0,460
0,316	0,336	3,000	0,527

[а] Экстраполировано.
[б] По Рендлсу [301].

По уравнению (5.203) и данным табл. 5.2 можно рассчитать величину тока в хроновольтамперометрии со сферическими электродами. Расчеты показывают, что в некоторых случаях сферичность диффузии может привести к увеличению тока пика по сравнению с током, который наблюдался бы в случае линейной диффузии при одинаковой площади электрода. Когда параметр $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2} = 2{,}00$, ток пика в полтора раза больше, чем ток на плоском электроде.

В исследованиях часто применяют сферические электроды диаметром около 0,04 см и такие скорости развертки, которые могут быть получены на обычных полярографах, т. е. приблизительно $7\cdot 10^{-3}$ В/с. Принимая $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с и предполагая, что электродный процесс двухэлектронный, получаем $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2} \cong 0{,}67$. Увеличение тока пика из-за сферичности диффузии, отнесен-

ное к току в условиях линейной диффузии, составляет 18% . Из этого следует, что в хроновольтамперометрических исследованиях с использованием сферических электродов небольших размеров при малой скорости развертки необходимо принимать во внимание увеличение тока, обусловленное сферичностью диффузии.

Применяя электрод радиусом 0,04 см при $D = 10^{-5}$ см^2/с и двухэлектронном процессе, можно пользоваться уравнением Рендлса — Шевчика для линейной диффузии, если скорость развертки прилагаемого напряжения превышает несколько вольт в секунду.

Неаналитическая форма уравнения (5.203) затрудняет его практическое использование, так как для каждого опыта необходимо рассчитать величину $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$, а затем по графику $\varphi - (1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$, построенному на основе табл. 5.2, найти соответствующее значение φ и ввести его в уравнение (5.203).

Рейнмут [105] представил эту зависимость в более удобной форме. Он привел следующее выражение, связывающее наблюдаемый ток i с током, который наблюдался бы на плоском электроде с той же площадью ($i_{пл}$):

$$i = i_{пл} + nFAC^0_{Ox}\frac{D_{Ox}}{r_0}\left[\frac{1-\exp(-at)}{1+\theta\exp(-at)}\right]. \qquad (5.204)$$

Второй член правой части этого уравнения определяет вклад сферичности в регистрируемый ток в случае применения сферического электрода. Этот вклад можно также представить в форме $nFAD_{Ox}(C^0_{Ox} - C_{Ox})/r_0$, где C_{Ox} обозначает мгновенную концентрацию окисленной формы на поверхности электрода. Зависимость значения этого члена от потенциала имеет форму полярографической волны.

Часть тока, вызванная сферическим эффектом, в общей величине тока меняется, таким образом, с потенциалом в соответствии с уравнением, напоминающим уравнение полярографической волны:

$$E = E^{0\prime} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_{s\infty} - i_s}{i_s}, \qquad (5.205)$$

где $E^{0\prime}$ — обозначает формальный потенциал, i_s — вклад сферичности в наблюдаемый ток при данном потенциале, а $i_{s\infty}$ — предельное значение этого вклада.

В отличие от тока, наблюдаемого при использовании плоского электрода, член, представляющий вклад сферичности в этот ток, не увеличивается линейно с квадратным корнем из скорости развертки потенциала. Поэтому при больших скоростях развертки потенциала этот член становится намного меньше тока $i_{пл}$, как следует из уравнения (5.204).

Рейнмут установил, что уравнение (5.204) дает те же результаты, что и теория Франкенталя и Шейна, в пределах экспериментальной ошибки; это уравнение также хорошо совпадает с опытом.

Уравнение тока в условиях сферической диффузии можно также представить в следующей форме:

$$i_p = 2{,}69\cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2}_{Ox} V^{1/2} C^0_{Ox} + \frac{0{,}724\cdot 10^5 nAC^0_{Ox}D_{Ox}}{r_0}. \qquad (5.206)$$

Уравнение в этой форме привели Никольсон и Шейн [28]. Она наиболее удобна для практического применения.

Уравнение (5.206) очень напоминает уравнение (5.179), которое было выведено для хроноамперометрического процесса, протекающего также в условиях сферической диффузии.

5.2.4. *Хронопотенциометрия*

Проблему переходного времени хронопотенциометрического процесса, проводимого в условиях сферической диффузии, решили Мамантов и Делахей [106]. Для определения переходного времени необходимо было получить выражение, описывающее зависимость концентрации окисленной формы (для хронопотенциометрического процесса восстановления) на поверхности электрода от продолжительности электролиза. К этому приводит решение уравнения (5.170) с начальным условием (5.171) и первым краевым условием (5.172).

Второе краевое условие формулируется так же, как при решении аналогичной задачи для условий линейной диффузии:

$$t>0, \quad r=r_0, \quad \left[\frac{\partial C_{Ox}(t,r)}{\partial r}\right]_{r=r_0}=\frac{i_0}{nFD_{Ox}}, \qquad (5.207)$$

где $i_0 = i/A$.

Уравнение зависимости концентрации электролизуемого вещества на поверхности электрода от времени, полученное Мамантовым и Делахеем, имеет вид

$$C_{Ox}(r,t)=C^0_{Ox}-\frac{i_0 r_0}{nFD_{Ox}}\left\{1-\exp\left(\frac{D_{Ox}t}{r_0^2}\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{(D_{Ox}t)^{1/2}}{r_0}\right]\right\}. \qquad (5.208)$$

Из этого выражения можно легко получить уравнение для переходного времени. Поскольку $C_{Ox}(r_0, \tau) = 0$, то

$$\frac{nFD_{Ox}C^0_{Ox}}{i_0 r_0}=1-\exp\left(\frac{D_{Ox}\tau}{r_0^2}\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{(D_{Ox}\tau)^{1/2}}{r_0}\right]. \qquad (5.209)$$

Другим методом уравнение (5.208) вывели также Коутецкий и Чижек [107].

Уравнение (5.209) неудобно для практического применения, и представление его в другой, более аналитической форме имело бы определенное значение. Если выражение $D_{Ox}\tau/r_0^2 \ll 1$ (а это имеет место, если переходное время мало́ или радиус сферического электрода большой), то в этом случае

$$\exp\left(\frac{D_{Ox}\tau}{r_0^2}\right)\cong 1 \qquad (5.210)$$

и

$$\operatorname{erf}\left[\frac{(D_{Ox}\tau)^{1/2}}{r_0}\right]\cong 1-\frac{2}{\pi^{1/2}}\frac{(D_{Ox}\tau)^{1/2}}{r_0}. \qquad (5.211)$$

При введении (5.210) и (5.211) в уравнение (5.209) получается уравнение Санда для переходного времени

в случае линейной диффузии. Этого и можно было ожидать, так как при малых значениях $D_{Ox}\tau/r_0^2$ сферичность диффузии должна быть выражена лишь в небольшой степени.

Рассматривая случай, когда значение $D_{Ox}\tau/r_0^2$ велико, можно путем разложения в ряд функции, входящей в уравнение (5.209), получить [108] более простое, приближенное выражение, которое можно легко использовать на практике:

$$i_0\tau^{1/2}=\frac{\pi^{1/2}nFD_{Ox}^{1/2}C^0_{Ox}}{2}+\frac{\pi nFD_{Ox}C^0_{Ox}\tau^{1/2}}{4r_0}. \qquad (5.212)$$

Первый член правой части этого уравнения выражает величину $i_0\tau^{1/2}$, которая была бы получена при линейной диффузии, а второй член представляет вклад сферичности. Первый член не зависит от плотности применяемого тока, а второй увеличивается с уменьшением плотности тока. При небольших плотностях тока и малых размерах сферического электрода этот член может принимать большие значения. Из уравнения (5.212) следует, что значение этого члена стремится к бесконечности, когда плотность тока приближается к нулю.

В отличие от случая линейной диффузии график зависимости $i_0\tau^{1/2}$ от i_0, полученный по результатам хронопотенциометрических измерений с использованием сферических электродов, не представляет собой прямой линии, параллельной оси токов, особенно при малых плотностях тока. Эта зависимость показана схематически на рис. 5.12 (кривая *1*). Прямая *2* на этом рисунке представляет ту же самую зависимость для электродного процесса, проводимого на плоском электроде с той же площадью.

Из предыдущих рассуждений и формулы (5.212) следует, что при больших плотностях тока обе зависимости — для сферического и плоского электродов — совпадают между собой. Уменьшение плотности тока приводит в случае сферического электрода к увеличению произведения $i_0\tau^{1/2}$. Таким образом, в условиях симметричной сферической диффузии, особенно при очень малом радиусе электрода, переходное время в определенных усло-

виях может не быть достигнуто. Это легко разъяснить, если представить уравнение (5.212) в форме

$$i_0 = \frac{\pi^{1/2} nFD_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^0}{2\tau^{1/2}} + \frac{\pi nFD_{Ox} C_{Ox}^0}{4r_0}. \qquad (5.213)$$

Из уравнения (5.213) следует, что переходное время будет соответствовать рассчитанному по уравнению Сан-

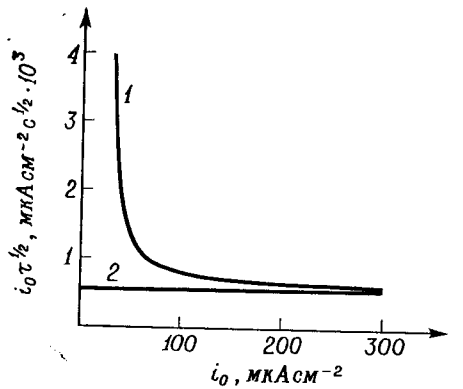


Рис. 5.12. Зависимости произведения $i_0\tau^{1/2}$.
1 — сферический электрод радиусом $r_0 = 0{,}05$ см; *2* — плоский электрод. В расчетах принято $D = 10^{-5}$ см^2/с, $n = 2$, $C^0 = 10^{-3}$ моль/л.

да, если $\pi^{1/2} nFD_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^0 / 2\tau^{1/2} \gg \pi nFD_{Ox} C_{Ox}^0 / 4r_0$. В случае, когда значения обоих членов сравнимы, происходит удлинение переходного времени по сравнению с рассчитанным для линейной диффузии. Переходное время не достигается, когда применяемая плотность тока i_0 меньше $\pi nFD_{Ox} C_{Ox}^0 / 4r_0$.

5.2.5. *Обобщение приведенных зависимостей*

Выше были приведены уравнения предельного тока, тока пика и переходного времени для хронопотенциометрии в условиях сферической диффузии [уравнения (5.179), (5.206) и (5.212)]. Пользуясь понятием кинетического параметра, можно представить эти уравнения общей зависимостью

$$i_0 X^{1/2} = G + \frac{BX^{1/2}}{r_0}, \qquad (5.214)$$

где G и B представляют собой константы, характеристические для каждого из рассматриваемых методов, а X — кинетический параметр.

Для ясности изложения и для облегчения пользования уравнением (5.214) значения этих констант приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Значения констант G и B в уравнении (5.214)

Метод	Кинетический параметр	Константа G	Константа B
Хроноамперометрия	t	$\frac{nFD^{1/2} C^0}{\pi^{1/2}}$	$nFDC^0$
Хроновольтамперометрия	$\frac{1}{V}$	$2{,}79n^{3/2} FD^{1/2} C^0$	$0{,}75nFDC^0$
Хронопотенциометрия	τ	$\frac{\pi^{1/2} nFD^{1/2} C^0}{2}$	$\frac{\pi nFDC^0}{4}$

В исследованиях, проводимых со сферическими электродами, когда существенной является оценка вклада сферичности диффузии в измеряемые величины или когда мы хотим на основе измеренного тока оценить тот ток, который был бы зарегистрирован в случае линейной диффузии, наиболее целесообразным представляется изучение зависимости $i_0 X^{1/2}$ от $X^{1/2}$. В случае линейной диффузии в этой системе получают прямую, параллельную оси $X^{1/2}$. Такая зависимость схематически показана на рис. 5.13 (прямая *1*). Если же электродный процесс протекает на сферическом электроде, то $i_0 X^{1/2}$ увеличивается с увеличением $X^{1/2}$. Такую зависимость представляет прямая *2* на рис. 5.13. Наклон этой прямой зависит

от значения константы B, а также от радиуса сферического электрода. Если радиус электрода будет увеличиваться, то при прочих неизменных параметрах прямая *2* будет приближаться к прямой *1*.

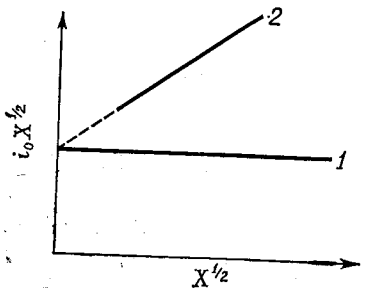


Рис. 5.13. Схематическая зависимость $i_0X^{1/2}$ от $X^{1/2}$.
1 — плоский электрод; *2* — сферический электрод.

Зависимость $i_0X^{1/2}$ от $X^{1/2}$ позволяет более количественно оценить влияние сферичности диффузии на измеряемые величины. Путем экстраполяции прямой *2* до $X = 0$ мы находим величину G, характеристическую для линейной диффузии. Сравнение этой величины с экспериментально установленным в заданных условиях произведением $i_0X^{1/2}$ позволяет установить, можно ли анализировать исследуемые процессы на основе теории, разработанной для условий линейной диффузии. Такой способ анализа результатов работы со сферическими электродами можно использовать для выявления недиффузионного переноса вещества во время опыта.

5.3. Электродные процессы в условиях цилиндрической диффузии

В электроаналитической практике часто используют, наряду со сферическими электродами, и электроды в форме цилиндра. Их изготовляют из твердых проводников, главным образом из платины. В связи с этим их обычно используют для исследования процессов в положительной (относительно водородного электрода) области потенциалов. Такие электроды очень просто приготовить: кусок платиновой проволоки закрепляют в мягком стекле или фторопласте.

Рассмотрим основные уравнения, описывающие токи и хронопотенциометрическое переходное время в случае симметричной цилиндрической диффузии. Для вывода

соответствующей зависимости необходимо решить уравнение

$$\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial t} = D_{Ox}\left[\frac{\partial^2 C_{Ox}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial r}\right]. \quad (5.215)$$

Общее для рассматриваемых методов начальное условие можно сформулировать следующим образом:

$$t=0, \quad r \geqslant r_0, \quad C_{Ox}=C^0_{Ox}. \quad (5.216)$$

Общим будет также и первое краевое условие:

$$t \geqslant 0, \quad r \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad (5.217)$$

где r_0 — радиус цилиндрического электрода.

Поскольку цилиндрические электроды используют в хроноамперометрии, хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии, рассмотрим диффузионные электродные процессы, протекающие в условиях цилиндрической диффузии, в рамках каждого из этих методов.

5.3.1. *Хроноамперометрия*

Формулируя второе краевое условие, характеристическое для хроноамперометрии, предположим, что к электроду приложен столь отрицательный потенциал, что форма Ox не может существовать на поверхности электрода, и в тот момент, когда она подходит к электроду в результате диффузии, она сразу же восстанавливается до формы Red.

Это можно записать следующим образом:

$$t>0, \quad r=r_0, \quad C_{Ox}=0. \quad (5.218)$$

Решение этой задачи для переноса тепла было получено ранее, чем она была сформулирована в электроанализе; Карслоу и Егер приводят это решение в своей монографии [109].

Риус, Поло и Лопис [110] показали, что данное решение применимо и к рассматриваемой диффузионной задаче.

Уравнение, описывающее зависимость концентрации от времени и расстояния от электрода, весьма сложно. Однако для нашего решения достаточно знать зависи-

мость концентрации у поверхности электрода от времени, так как это выражение позволяет получить уравнение зависимости тока от времени в случае хроноамперометрического процесса, протекающего на цилиндрических электродах. Это уравнение имеет форму

$$i_g = nFAD_{Ox}C^0_{Ox}\frac{4}{\pi^2 r_0}\int_0^\infty \frac{\exp\left(-\frac{D_{Ox}tu}{r_0^2}\right)}{I_0^2(u)+Y_0^2(u)}\,\frac{du}{u}, \quad (5.219)$$

где u — вспомогательная переменная, а I_0 и Y_0 — функции Бесселя первого и второго рода соответственно. Интеграл в уравнении (5.219) был рассчитан Егером и Кларком [111] для значений $D_{Ox}t/r_0^2$ в пределах от 0,01 до 10.

После разложения в ряд функции Бесселя можно представить уравнение (5.219) следующими уравнениями:

$$i_g = nFAD_{Ox}C^0_{Ox}\frac{1}{r_0}\left\{\frac{1}{\pi^{1/2}Z^{1/2}}+\frac{1}{2}-\right.$$
$$\left.-\frac{1}{4}\left(\frac{Z}{\pi}\right)^{1/2}+\frac{1}{8}Z\ldots\right\} \quad (5.220)$$

и

$$i_g = nFAD_{Ox}C^0_{Ox}\frac{2}{r_0}\left\{\frac{1}{[\ln 4Z-2\gamma]}-\frac{1}{[\ln 4Z-2\gamma]^2}\ldots\right\}, \quad (5.221)$$

где Z обозначает безразмерный параметр $D_{Ox}t/r_0^2$, а γ — константу Эйлера, равную 0,5772.

Формулу (5.220) применяют для малых значений параметра Z, а формулу (5.221) — для больших значений.

Когда Z достаточно мало, из уравнения (5.220) можно исключить все члены, кроме первого. В результате получится зависимость, выведенная в начале этой главы для хроноамперометрического процесса, протекающего в условиях линейной диффузии.

Такое упрощение допустимо, если $1/(\pi Z)^{1/2} \gg 1/2$. С некоторым допуском можно принять, что это неравенство выполняется при $Z \leqslant 0{,}01$. Если предположить, что измерения ведут с электродом диаметром 0,2 см, а $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с, то применение уравнения, выведенного для условий линейной диффузии, при обработке результатов хроноамперометрических исследований будет обоснованным в том случае, если продолжительность электролиза не будет превышать 10 с.

Как следует из уравнения (5.221), в случае большей продолжительности электролиза ток медленно уменьшается со временем. Анализ уравнения (5.221) показывает, что для достаточно больших значений Z эта зависимость сводится к более простой форме:

$$i_g = nFAD_{Ox}C^0_{Ox}\frac{2}{r_0}\frac{1}{\ln 4Z}. \quad (5.222)$$

Можно принять, также с некоторым допуском, что при $Z > 10$ можно с достаточной точностью применять уравнение (5.222) вместо уравнения (5.221). Из уравнения (5.222) следует, что при большой продолжительности электролиза ток стремится к нулю в отличие от случая линейной диффузии. При хроноамперометрическом электролизе в условиях линейной диффузии ток также стремится к нулю при увеличении t, но при использовании цилиндрических электродов ток приближается к нулю значительно медленнее. Это объясняется логарифмической зависимостью тока от времени в последнем случае. Исследование зависимости тока электролиза от времени при большой продолжительности процесса затруднительно, так как сложно устранить влияние конвективной массопередачи.

5.3.2. *Хроновольтамперометрия*

Для хроновольтамперометрического процесса, протекающего в условиях цилиндрической диффузии, второе краевое условие идентично второму краевому условию (5.198) для процесса на сферических электродах; r_0 в этом случае обозначает радиус цилиндрического электрода. Это условие включает также концентрацию восстановленной формы. Поэтому наряду с уравнением (5.215) следует решить аналогичное уравнение для восстановленной формы. Для решения этой системы двух уравнений необходимо также ввести условия, определенные зависимостями (5.200) — (5.202). Мы предполагаем, что обе формы, Ox и Red, растворимы в растворе.

Решение данной задачи привела Никольсон [112]. Однако это решение не приводит к аналитическому уравнению, как в случае сферической диффузии.

Ток пика можно выразить следующим образом:

$$i_p = 8{,}88 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C_{Ox}^0 \psi. \qquad (5.223)$$

Это уравнение действительно для температуры 25 °С. Функция ψ в приведенном уравнении зависит от параметра $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$. Эта зависимость для тока пика

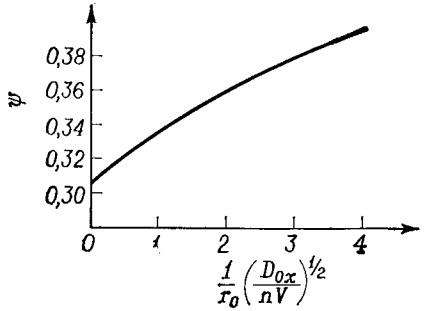


Рис. 5.14. Зависимость функции ψ от параметра $(1/r_0)(D_{Ox}/nV)^{1/2}$.

представлена на рис. 5.14. Из рисунка следует, что функция ψ достигает граничного значения 0,306, когда значение параметра $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$ приближается к нулю.

При сравнении зависимости функций ψ и φ [см. уравнение (5.203)] от параметра $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$ можно заметить, что функция ψ увеличивается медленнее. Поэтому эффект цилиндрической диффузии приводит к меньшим отклонениям результатов от предусмотренных теорией процесса для условий линейной диффузии, чем в случае сферической диффузии.

Например, при $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2} = 0{,}648$ значение функции ψ равно 0,324, а φ — 0,361. В случае линейной диффузии максимальное значение функции равно 0,310. Поэтому отклонение тока в случае сферической диффузии от тока, который наблюдался бы в идентичных условиях, но с применением плоского электрода, составляет 16,5%. Для того же значения параметра $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2} = 0{,}648$ в случае цилиндрической диффузии это отклонение составляет всего 4,5%.

Как было показано для случая сферической диффузии, если применять полярограф в качестве источника линейно увеличивающегося во времени напряжения и электрод радиусом 0,04 см, то параметр $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$ принимает значение, равное приблизительно 0,65. Таким образом, при условиях, в которых часто проводят электроанализ, влияние цилиндричности на отклонение результатов от значений тока, типичных для плоских электродов, невелико. Этим влиянием можно пренебречь, если значения параметра $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$ меньше 0,2, так как увеличение тока вследствие цилиндричности в этих случаях меньше 2%. Принимая $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с, $n = 2$ и $r_0 = 0{,}04$ см, находим, что $V = 0{,}28$ В/с. Следовательно, обработку экспериментальных данных на основе уравнений, выведенных для линейной диффузии, можно проводить в тех случаях, когда скорость развертки превышает указанную величину.

Функция ψ зависит от $(1/r_0)\,(D_{Ox}/nV)^{1/2}$. Поэтому ток пика не точно пропорционален $V^{1/2}$, как в случае линейной диффузии. Однако отклонение от пропорциональности невелико, так как функция ψ медленно меняется при изменении скорости развертки напряжения поляризации.

5.3.3. *Хронопотенциометрия*

Краевое условие, необходимое для решения уравнения (5.215), идентично условию (5.207); r_0 обозначает в этом случае радиус цилиндрического электрода. Задачу хронопотенциометрического процесса, протекающего в условиях сферической диффузии, решили Петерс и Лингейн [113], которые привели уравнение для переходного времени. Это уравнение дано в виде разложения в ряд функции Бесселя, как в случае хроновольтамперометрии в условиях симметричной цилиндрической диффузии.

$$\frac{i_0 \tau^{1/2}}{C_{Ox}^0} = \frac{\pi^{1/2} n F D_{Ox}^{1/2}}{2} \times \frac{1}{\times\left[1 - \frac{\pi^{1/2}}{4} Z^{1/2} + \frac{1}{4} Z - \frac{3\pi^{1/2}}{32} Z^{3/2} + \frac{21}{160} Z^2 - \frac{9\pi^{1/2}}{128} Z^{3/2} \ldots\right]}, \qquad (5.224)$$

где $Z = D_{Ox}\tau/r_0^2$.

Уравнение в этой форме напоминает уравнение Санда и отличается от него только членом в квадратных скобках. Этот член вводит в уравнение переходного времени эффект цилиндричности. Когда $Z \to 0$, уравнение (5.224) сводится к уравнению, выведенному для условий линейной диффузии. Однако оказалось, что это уравнение не описывает правильно процесс, когда безразмерный параметр Z принимает большие значения [114]. Поэтому Эванс и Прайс [115] включили в него дополнительные члены:

$$\frac{i_0\tau^{1/2}}{C^0_{Ox}} = \frac{\pi^{1/2} nFD^{1/2}_{Ox}}{2} L, \qquad (5.225)$$

где L является функцией параметра Z.

Функцию L можно назвать поправочным коэффициентом цилиндричности. Значение этой функции равно коэффициенту, на который необходимо умножить значение $i_0\tau^{1/2}/C^0_{Ox}$, относящееся к плоскому электроду, для того чтобы получить значение $i_0\tau^{1/2}/C^0_{Ox}$ для цилиндрического электрода.

В табл. 5.4 приведены значения параметра L для переходных времен от 0,09 до 25 с и $Z^{1/2}/\tau^{1/2}$ от 0,004 до 0,4. Эти пределы учитывают изменение коэффициента диффузии от 10^{-6} до 10^{-4} см^2/с и радиуса электрода от 0,025 до 0,25 см. Как и можно было ожидать, величина L близка к 1,000, когда τ или D_{Ox} очень мало. В этих условиях диффузионный слой весьма тонок, и процесс диффузии почти линеен. Величина L близка к единице и при очень больших значениях r_0, поскольку поверхность электрода становится при этом похожей на плоскую.

Принимая $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с и $r_0 = 0{,}04$ см, получаем $Z^{1/2}/\tau^{1/2} = 0{,}08$. Из табл. 5.4 следует, что в этом случае можно применять уравнение Санда только при условии, если переходное время короче 0,1 с.

Уравнения (5.224) и (5.225) нельзя использовать при больших значениях τ и параметра $Z^{1/2}/\tau^{1/2}$. С большой осторожностью эти уравнения можно применять, когда $Z^{1/2}/\tau^{1/2}$ превышает 0,2.

Таблица 5.4

Значения L для различных значений D_{Ox}, r_0 и τ

$Z^{1/2}/\tau^{1/2}$	τ														$Z^{1/2}/\tau^{1/2}$
	0,09	0,25	0,49	0,81	1,21	1,96	2,56	4,00	6,25	9,00	12,25	16,00	20,25	25,00	
0,004	1,001	1,001	1,001	1,002	1,002	1,002	1,003	1,004	1,004	1,005	1,006	1,007	1,008	1,009	0,004
0,006	1,001	1,001	1,002	1,002	1,003	1,004	1,004	1,005	1,007	1,008	1,009	1,011	1,012	1,013	0,006
0,008	1,001	1,002	1,002	1,003	1,004	1,005	1,006	1,007	1,009	1,011	1,012	1,014	1,016	1,018	0,008
0,01	1,001	1,002	1,003	1,004	1,005	1,006	1,007	1,009	1,011	1,013	1,015	1,018	1,020	1,022	0,01
0,02	1,003	1,004	1,006	1,008	1,010	1,012	1,014	1,018	1,022	1,026	1,031	1,035	1,039	1,044	0,02
0,03	1,004	1,007	1,009	1,012	1,015	1,019	1,021	1,026	1,033	1,039	1,046	1,052	1,059	1,065	0,03
0,04	1,005	1,009	1,012	1,016	1,019	1,025	1,028	1,035	1,044	1,052	1,061	1,070	1,078	1,087	0,04
0,05	1,007	1,011	1,015	1,020	1,024	1,031	1,035	1,044	1,055	1,065	1,076	1,087	1,097	1,108	0,05
0,06	1,008	1,013	1,019	1,024	1,029	1,037	1,042	1,052	1,065	1,078	1,091	1,104	1,116	1,129	0,06
0,07	1,009	1,015	1,022	1,028	1,034	1,043	1,049	1,061	1,076	1,091	1,106	1,120	1,135	1,150	0,07
0,08	1,011	1,018	1,025	1,032	1,039	1,049	1,056	1,070	1,087	1,104	1,120	1,137	1,154	1,171	0,08
0,09	1,012	1,020	1,028	1,036	1,043	1,055	1,063	1,078	1,097	1,116	1,135	1,154	1,173	1,192	0,09
0,10	1,013	1,022	1,031	1,039	1,048	1,061	1,070	1,087	1,108	1,129	1,150	1,171	1,192	1,213	0,10
0,11	1,015	1,024	1,034	1,043	1,053	1,067	1,076	1,095	1,118	1,141	1,164	1,187	1,211	1,235	0,11
0,12	1,016	1,026	1,037	1,047	1,058	1,073	1,083	1,104	1,129	1,154	1,179	1,204	1,230	1,257	0,12
0,13	1,017	1,029	1,040	1,051	1,062	1,079	1,090	1,112	1,139	1,666	1,194	1,221	1,250	1,281	0,13
0,14	1,019	1,031	1,043	1,055	1,067	1,085	1,097	1,120	1,150	1,179	1,209	1,239	1,271	1,306	0,14
0,15	1,020	1,033	1,046	1,059	1,072	1,091	1,104	1,129	1,160	1,192	1,224	1,257	1,293	1,333	0,15
0,16	1,021	1,035	1,049	1,063	1,076	1,097	1,110	1,137	1,171	1,204	1,239	1,276	1,316	1,364	0,16
0,17	1,022	1,037	1,052	1,067	1,081	1,103	1,117	1,146	1,181	1,217	1,255	1,295	1,342	1,398	0,17
0,18	1,024	1,039	1,055	1,070	1,086	1,109	1,124	1,154	1,192	1,230	1,271	1,316	1,370	1,439	0,18
0,20	1,026	1,044	1,061	1,078	1,095	1,120	1,137	1,171	1,213	1,257	1,306	1,364	1,439	—	0,20
0,25	1,033	1,055	1,076	1,097	1,118	1,150	1,171	1,213	1,269	1,133	—	—	—	—	0,25
0,30	1,039	1,065	1,091	1,116	1,141	1,179	1,204	1,257	1,333	—	—	—	—	—	0,30
0,40	1,052	1,087	1,120	1,154	1,187	1,239	1,276	—	—	—	—	—	—	—	0,40

Для больших значений Z правильное уравнение вывели Дорнфельд и Эванс [116], применяя метод Карслоу и Егера [117]. Оно имеет следующий вид:

$$\frac{i_0\tau^{1/2}}{C^0_{Ox}} = \frac{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}_{Ox}}{2} R, \qquad (5.226)$$

где R обозначает функцию

$$R = \left[\pi^{1/2} \left\{ \frac{\ln \Delta}{4Z^{1/2}} + \frac{(1 + \ln \Delta)}{8Z^{3/2}} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\frac{(3+\pi^2)}{2} - \ln \Delta - 3(\ln \Delta)^2}{64Z^{5/2}} \right\} \right], \qquad (5.227)$$

$$\Delta = \frac{4Z}{e^{\gamma}}, \qquad (5.228)$$

где γ — константа Эйлера.

По уравнению (5.227) можно правильно рассчитать значение R, когда $Z^{1/2}$ меньше 1,6. Поскольку зависимость (5.225) в свою очередь действительна для величины параметра $Z^{1/2}$ меньше 0,7, то в некотором интервале значений Z переходное время точно не описано.

Дорнфельд и Эванс рассчитали функцию R численным методом для значений параметра $Z^{1/2}$ от 0,20 до 2,20. Результаты их расчетов приведены в табл. 5.5.

Получено хорошее соответствие между величинами, предсказанными на основе теоретических выводов, и экспериментальными данными, полученными при восстановлении ионов водорода.

Проблемой хронопотенциометрии в условиях цилиндрической диффузии занимался также Гурвиц [118].

Уравнения для тока или переходного времени в условиях симметричной цилиндрической диффузии не удается представить в простой аналитической форме. Приведенные зависимости представляют собой приближенные уравнения, которые применимы только в определенных условиях. Рассматривая проблему в общем виде, следует отметить, что влияние цилиндричности диффузии меньше влияния сферичности. Поэтому величины тока или переходного времени, измеренные с помощью сферического электрода, больше, чем при использовании цилиндрического электрода с тем же радиусом и той же площадью.

Таблица 5.5

Зависимость поправочного фактора R от параметра Z

$Z^{1/2}$	R	$Z^{1/2}$	R	$Z^{1/2}$	R
0,20	1,086	0,90	1,368	1,60	1,628
0,25	1,108	0,95	1,388	1,65	1,646
0,30	1,128	1,00	1,407	1,70	1,664
0,35	1,149	1,05	1,426	1,75	1,682
0,40	1,170	1,10	1,444	1,80	1,700
0,45	1,190	1,15	1,463	1,85	1,718
0,50	1,210	1,20	1,482	1,90	1,735
0,55	1,230	1,25	1,501	1,95	1,753
0,60	1,250	1,30	1,519	2,00	1,770
0,65	1,270	1,35	1,538	2,05	1,788
0,70	1,291	1,40	1,556	2,10	1,805
0,75	1,310	1,45	1,574	2,15	1,822
0,80	1,330	1,50	1,592	2,20	1,840
0,85	1,349	1,55	1,610		

5.4. Электродные процессы, протекающие в условиях ограниченной области диффузии

До сих пор мы предполагали, что восстанавливающееся вещество Ox диффундирует к электроду из области, простирающейся до бесконечности; вещество Red, образующееся в результате электродного процесса, также могло, по крайней мере теоретически, удаляться от электрода на бесконечно большое расстояние.

Положение, однако, существенно меняется, если электролизу подвергается вещество, находящееся в очень тонком слое раствора, прилегающем к электроду. В таком случае все вещество Ox, находящееся в тонком слое раствора, может превращаться в форму Red при соответственно подобранных условиях. С математической точки зрения подобная проблема возникает и в случае электролитического окисления металла, находящегося в неболь-

шой капле ртути. В анализе часто применяют окисление металлов, введенных в каплю ртути. В связи с этим важна задача теоретического описания регистрируемых кривых.

Ограниченность диффузионной области затрудняет решение диффузионных задач. Поэтому решения для хроноамперометрических, хроновольтамперометрических и хронопотенциометрических процессов имеют сложный вид.

5.4.1. *Хроноамперометрия*

Хроноамперометрический электродный процесс в условиях ограниченной диффузионной области теоретически рассматривался в первую очередь для описания кривых ток — время, регистрируемых при окислении металлов, растворенных в небольшой капле ртути. Поэтому уравнение (5.199) решено с начальным условием

$$t=0, \quad r \geqslant r_0, \quad C_{\text{Red}}=C^0_{\text{Red}} \tag{5.229}$$

и краевыми условиями

$$t>0, \quad r \longrightarrow 0, \quad C_{\text{Red}} \text{ остается ограниченной,} \tag{5.230}$$

$$t>0, \quad r=r_0, \quad C_{\text{Red}}=0. \tag{5.231}$$

Подобная задача была ранее решена для переноса тепла (см., например, [119]). Приспосабливая это решение к указанным условиям диффузии, можно получить выражения для распределения концентрации внутри капли ртути в зависимости от r и t:

$$C_{\text{Red}}(r,t) =$$

$$= C^0_{\text{Red}} \sum_{k=1}^{\infty} 2\cos \nu_k \exp\left(-\frac{\nu_k^2 D_{\text{Red}} t}{r_0^2}\right) \frac{\sin \nu_k \dfrac{r}{r_0}}{\nu_k \dfrac{r}{r_0}}, \tag{5.232}$$

где $\nu_1=\pi$, $\nu_2=2\pi$, $\nu_3=3\pi\ldots$.

Дифференцируя уравнение (5.232) по r и рассчитывая полученную производную для $r=r_0$, получаем путем

сочетания полученной зависимости с уравнением (5.178) (записанным для формы Red) следующее уравнение:

$$i_g = \frac{2nFAD_{\text{Red}}C^0_{\text{Red}}}{r_0} \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\nu_k^2 D_{\text{Red}} t}{r_0^2}\right). \tag{5.233}$$

В этой форме уравнение представили Човник и Ващенко [120]; после некоторых упрощений его использовали Стромберг и Захарова [121] для определения коэффициентов диффузии металлов в ртути.

Стивенс и Шейн [122] получили решение рассмотренной задачи в другой форме:

$$i_g = nFAD_{\text{Red}}C^0_{\text{Red}}\left[-\frac{1}{(\pi D_{\text{Red}}t)^{1/2}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r_0} - \frac{2}{(\pi D_{\text{Red}}t)^{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 r_0^2}{D_{\text{Red}}t}\right)\right]. \tag{5.234}$$

Для обычно применяемых электродов с $r_0 = 0{,}05$—$0{,}1$ см третий член в скобках уравнения (5.234) мал (если продолжительность электролиза меньше 30 с), и поэтому в этом коротком интервале времени зависимость $i_g - t^{-1/2}$ должна быть линейной. По наклону прямой и точке ее пересечения с осью токов можно рассчитать коэффициент диффузии металла в ртути.

Приведенные уравнения позволяют относительно просто определять коэффициенты диффузии металлов в ртути. Особенно пригодны эти уравнения для определения коэффициентов диффузии металлов, образующих малоустойчивые амальгамы [123].

5.4.2. *Хроновольтамперометрия*

Проблема электролиза из конечной диффузионной области в случае хроновольтамперометрии теоретически разработана для диффузионной области, представляющей собой тонкий слой, параллельный поверхности электрода. В таких условиях диффузия к электроду линейна.

Исследование этой проблемы Хаббардом и Ансоном [124] охватывает в принципе только случаи, когда при-

меняются небольшие скорости развертки потенциала. Основываясь на решении аналогичных уравнений для переноса тепла в тех же условиях [125], эти авторы вывели зависимость для тока пика

$$i_p = \frac{n^2F^2AlVC^0_{Ox}}{4RT}, \qquad (5.235)$$

где A обозначает площадь электрода и одновременно площадь тонкого слоя раствора, прилегающего к электроду, а l — толщину этого слоя.

Из этого выражения следует, что в отличие от уравнения Рендлса — Шевчика ток пика в этих условиях пропорционален скорости развертки потенциала в первой степени. Уравнение (5.235) правильно описывает процесс, когда вещество Ox, содержащееся в тонком слое электролизуемого раствора, практически полностью восстанавливается на электроде.

С целью разработки теории хроновольтамперометрического анодного окисления металла из плоского электрода, покрытого очень тонким слоем амальгамы, Де-Врис и ван Дален [128] решили систему уравнений Фика для форм Ox и Red, учитывая в краевых условиях конечность диффузионной области. Полученное в результате нелинейное интегральное уравнение Вольтерра авторы решили численным методом. Приготовление таких электродов описали Морос [126], а также Рамали, Брубейкер и Энке [127].

Конечные результаты Де-Врис и ван Дален представили в виде кривых ток — потенциал, рассчитанных для определенных условий.

Разница между кривыми, регистрируемыми в условиях очень короткой диффузионной области и области, распространяющейся до бесконечности, оказалась значительной. В первом случае, когда толщина пленки ртути очень мала, а скорость развертки потенциала невелика, зависимость тока пика от скорости развертки соответствует уравнению, выведенному Хаббардом и Ансоном. Поскольку в таком случае область диффузии очень мала, металл быстро окисляется, и поэтому по достижении пикового значения ток быстро падает до нуля.

Это существенно, когда в пленке ртути одновременно растворено несколько металлов. В таком случае ошибка количественного определения растворенных в ртути металлов может быть небольшой благодаря большому разрешению из-за малой ширины пиков тока. На рис. 5.15 схематически представлены кривые тока окисления нескольких металлов, растворенных в очень тонкой пленке ртути и в висящей капле ртути.

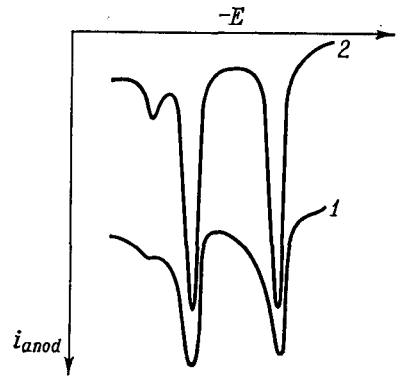


Рис. 5.15. Схематическое изображение токов окисления металлов, растворенных в висящей капле ртути (*1*) и в очень тонкой пленке ртути (*2*).

Концентрирование металлов в процессе предварительного электролиза в тонких пленках ртути (толщиной менее 0,01 см) также более эффективно, чем в случае висящего капельного ртутного электрода. Если электролитическое концентрирование проводят с пленочным и висящим капельным ртутными электродами одинаковой площади, то в первом случае получается значительно большая концентрация амальгамы, так как восстановленный металл вводится в меньший объем ртути. Это существенно с аналитической точки зрения, поскольку пленочные электроды позволяют анализировать растворы с меньшей концентрацией, чем висящие ртутные капельные электроды.

Впоследствии Де-Врис [129] более точно решил задачу хроновольтамперометрического окисления металлов в тонких слоях ртути. Предыдущее решение вело к ошибкам в случае толстых пленок ртути (около 100 мкм) и больших скоростей поляризации.

Как уже упоминалось, в анализе нашел широкое применение метод хроновольтамперометрии с предварительным электролитическим концентрированием металлов в висящем ртутном электроде.

В начальной стадии аналитического определения на электроды электролизера налагают такое напряжение, чтобы потенциал висящего ртутного электрода был достаточно отрицательным для восстановления ионов металлов, присутствующих в растворе в следовых количествах. Восстанавливаемый металл растворяется при этом в капле ртути. Поскольку диффузия через ртуть в капилляре значительно затруднена, то во время электролиза происходит постепенное концентрирование металла в капельном электроде.

Если такой электролиз продолжается несколько минут (до 20 мин), то даже из очень разбавленных растворов можно электролитически получить относительно концентрированные амальгамы, токи окисления которых можно зарегистрировать без особых трудностей. Для повышения концентрации амальгамы, а тем самым и чувствительности метода во время электролитического накопления необходимо перемешивать раствор воспроизводимым образом.

Висящие ртутные электроды различных типов позволяют сравнительно легко определять 10^{-8}—10^{-9} М концентрации ионов металлов в растворах.

Этот метод был систематически развит Кемулей и Кубликом и применен впоследствии для определения следовых примесей металлов в различных веществах.

Метод висящей капли был также широко использован в СССР Стромбергом с сотрудниками как для анализа, так и для решения других физико-химических проблем. Часть этих работ рассмотрена в монографии Нееба [142].

Осаждению металлов на твердых электродах с целью их последующего окисления и определения посвящен ряд работ Брайниной с сотрудниками. Эти исследования, наряду с работами других авторов, рассмотрены в вышедшей недавно книге [143].

5.4.3. *Хронопотенциометрия*

Теорию хронопотенциометрического процесса в условиях линейной диффузии из тонкой пленки раствора разработали Христенсен и Ансон [130]. Основываясь на решении подобной задачи в теории теплопроводности

[131], эти авторы получили следующую зависимость концентрации электролизуемого вещества на поверхности электрода от времени:

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} - \frac{il}{nFAD_{Ox}}\left[\frac{D_{Ox}t}{l^2} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}\exp\left(-\frac{D_{Ox}k^2\pi^2 t}{l^2}\right)\right], \quad (5.236)$$

где l, как и раньше, обозначает толщину пленки раствора.

$C_{Ox}(0, t)$ можно выразить другим эквивалентным уравнением:

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} - \frac{2it^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}D^{1/2}_{Ox}} - \frac{4it^{1/2}}{nFAD^{1/2}_{Ox}}\sum_{k=1}^{\infty}\operatorname{erfc}\frac{kl}{(D_{Ox}t)^{1/2}}. \quad (5.237)$$

При больших значениях l уравнение (5.237) сводится к уравнению обычной хронопотенциометрии.

Поскольку достижение переходного времени связано с условием $C_{Ox}(0, \tau) = 0$, то из уравнений (5.236) и (5.237) можно легко получить зависимости, описывающие переходное время. При $l^2 < 4\tau D_{Ox}$ можно пренебречь экспоненциальным членом в уравнении (5.236); в этом случае переходное время описывается простой зависимостью

$$\tau = \frac{nFAlC^0_{Ox}}{i} - \frac{l^2}{3D_{Ox}}. \quad (5.238)$$

Можно также подобрать такие условия опыта, что $l^2/3D_{Ox}$ окажется небольшим по сравнению с измеренным переходным временем. В данном случае переходное время будет описываться зависимостью, которая показывает, что в принятых условиях практически все вещество Ox, находящееся в пленке раствора, подвергается электродной реакции:

$$\tau = \frac{nFAlC^0_{Ox}}{i}. \quad (5.239)$$

Это уравнение позволяет простым методом определить число электронов n даже в таких случаях, когда неизвестен коэффициент диффузии исследуемого вещества.

Выведенные зависимости были экспериментально проверены Христенсеном и Ансоном. Они установили, что изменения потенциала при достижении переходного времени значительно более четко проявляются в тонкослойной хронопотенциометрии, чем в обычной.

Галюс, Кемуля и Саха [132] рассмотрели случай хронопотенциометрического окисления металлов из висящей капли ртути в условиях, когда окислению подвергается практически вся или по крайней мере значительная часть металла, введенного в каплю ртути в ходе предварительного электролитического концентрирования. Применяя к рассматриваемой задаче решение Кранка [133], эти авторы получили следующее уравнение, описывающее концентрацию металла на поверхности капли ртути:

$$C_{\mathrm{Red}}(r_0, t) = C^0_{\mathrm{Red}} - \frac{ir_0}{nFAD_{\mathrm{Red}}}\left\{\frac{3D_{\mathrm{Red}}t}{r_0^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{5} - 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-D_{\mathrm{Red}}\alpha_n t}}{\alpha_n^2 r_0^2}\right\}, \qquad (5.240)$$

где $r_0\alpha_n$ являются положительными корнями уравнения

$$r_0\alpha_n \operatorname{ctg} r_0\alpha_n = 1. \qquad (5.241)$$

Если переходное время настолько велико, что выполняется неравенство $r_0^2 < 4D_{\mathrm{Red}}t$, то третий член в скобках в уравнении (5.240) намного меньше двух остальных. Для таких условий переходное время определяется уравнением

$$\tau = \frac{nFAr_0C^0_{\mathrm{Red}}}{3i} - \frac{r_0^2}{15D_{\mathrm{Red}}}. \qquad (5.242)$$

Это уравнение сходно с уравнением (5.238), выведенным для случая линейной диффузии.

В случае, когда количество окисляемого металла в капле ртути значительно, радиус капли невелик, а сила

постоянного тока мала, уравнение (5.242) также сводится к простой форме

$$\tau = \frac{nFAr_0C^0_{\mathrm{Red}}}{3i}. \qquad (5.243)$$

Кемуля и Строек [134] по-иному рассмотрели указанную проблему.

5.5. Многостадийные электродные процессы

В предыдущих разделах этой главы излагались теория и уравнения, касающиеся одностадийного обратимого электродного процесса. Если речь идет о реакциях восстановления, то такой процесс можно записать общим уравнением

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftharpoons \mathrm{Red}. \qquad (5.244)$$

Однако существуют вещества, которые восстанавливаются в несколько стадий. В случае двухстадийного восстановления такие процессы можно схематически представить общими уравнениями

$$\mathrm{Ox} + n_1e \rightleftharpoons \mathrm{Red}_1, \qquad (5.245)$$

$$\mathrm{Red}_1 + n_2e \rightleftharpoons \mathrm{Red}_2. \qquad (5.246)$$

Вещества Ox и Red_1 электроактивны и могут восстанавливаться при различных потенциалах. Если потенциал восстановления Red_1 более отрицателен, чем потенциал восстанавления Ox, то на регистрируемых кривых должны появиться две ступени при условии, что разность потенциалов восстановления веществ Ox и Red_1 достаточно велика.

Примером такого процесса может служить электровосстановление меди(II) в растворе, одномолярном по аммиаку и хлористому аммонию. Реакция протекает в соответствии с уравнениями

$$\mathrm{Cu^{2+}} + e \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{+}}, \qquad (5.247)$$

$$\mathrm{Cu^{+}} + e \rightleftharpoons \mathrm{Cu}. \qquad (5.248)$$

Рассмотрим проблему многостадийного электродного процесса в рамках отдельных методов.

5.5.1. *Полярография*

В полярографии получают отдельную волну для каждой электродной стадии, если разности потенциалов восстановления отдельных веществ, участвующих в многоступенчатом электродном процессе, превышают $200/n$ мВ. При двухступенчатом восстановлении получается полярограмма с двумя волнами. Первая из них соответствует восстановлению вещества Ox до Red_1 (в элементарной реакции обменивается n_1 электронов), а вторая — восстановлению Ox до Red_2 (в элементарной реакции обмениваются $n_1 + n_2$ электронов). Отношение высот обеих волн равно отношению n_1 к n_2. При $n_1 = n_2$ высоты волн одинаковы.

5.5.2. *Метод вращающегося диска*

В методе вращающегося диска наблюдаются те же закономерности, что и в полярографии. При достаточной разности потенциалов восстановления веществ Ox и Red_1 регистрируются две волны, отношение высот которых равно n_1/n_2.

5.5.3. *Хроновольтамперометрия*

Проблему многоступенчатого электродного процесса в хроновольтамперометрии рассмотрели Я. П. Гохштейн и А. Я. Гохштейн [135, 136]. Их теоретическая разработка весьма обща и касается многоступенчатого обмена зарядов в обратимых, необратимых и квазиобратимых системах. Результаты их работы не могут быть использованы непосредственно для интерпретации экспериментальных кривых. Поэтому тем же вопросом занялись Польцин и Шейн [137], которые обсудили двухступенчатый электродный процесс.

Минимальная разность потенциалов восстановления, необходимая для получения двух независимых катодных пиков в случае обратимого процесса, составляет $118/n$ мВ. Если эта разность меньше $100/n$ мВ, то оба пика соединяются в один широкий растянутый пик. Один пик получают и в том случае, если Red_1 восстанавливается легче, чем Ox. Высота этого пика соответствует непосредственному восстановлению Ox до Red_2.

Для измерения высоты второго пика нужно знать, какой ток наблюдался бы при потенциале второго пика, если бы протекал только первый процесс восстановления. Это необходимо для установления нулевой линии, от которой надо измерять ток второго пика. Эту проблему рассмотрели Я. П. Гохштейн и А. Я. Гохштейн [136, 138] и более подробно Польцин и Шейн.

5.5.4. *Хронопотенциометрия*

Проблема многоступенчатого электродного процесса является наиболее сложной в случае хронопотенциометрии. В то время как в трех ранее рассмотренных методах регистрируемые токи многоступенчатого восстановления пропорциональны числу электронов, обмениваемых в каждой ступени, между измеряемыми переходными временами в случае двухступенчатого хронопотенциометрического процесса имеет место следующая зависимость:

$$\tau_2 = \tau_1\left[2\frac{n_2}{n_1} + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right], \qquad (5.249)$$

где τ_1 и τ_2 — соответственно первое и второе переходное время. Эту зависимость вывели Берзинс и Делахей [139].

В случаях полярографии, хроновольтамперометрии и метода вращающегося диска измеренные токи были равной величины, когда n_1 равнялось n_2. Однако в хронопотенциометрии, как следует из уравнения (5.249), при $n_1 = n_2$ $\tau_2 = 3\tau_1$, а при $n_2 = 2n_1$ $\tau_2 = 8\tau_1$.

Эту зависимость Берзинс и Делахей проверили на примере двухступенчатого восстановления кислорода. Экспериментальный результат $\tau_2 = 2{,}97\tau_1$ хорошо соответствует теоретическим данным.

Подобными вопросами занимались Маррей и Рейли [27], а также Эванс [140].

5.6. Электродные процессы с участием нескольких деполяризаторов

В предыдущем разделе мы вкратце рассмотрели случай многоступенчатого электродного процесса одного деполяризатора в растворе. Однако очень часто, особенно

в анализе, приходится исследовать растворы, содержащие два деполяризатора или больше. Задача описания предельных токов для случая, когда в растворе присутствует несколько деполяризаторов, сходна с ранее рассмотренной проблемой.

5.6.1. *Полярография*

Каждый деполяризатор характеризуется собственной независимой полярографической волной, если только потенциалы полуволн отдельных процессов достаточно удалены один от другого. Для хорошего разрешения волн отдельных деполяризаторов разность потенциалов должна быть больше $200/n$ мВ*. Поскольку обе волны не зависят одна от другой, то каждую из них можно описать уравнением Ильковича.

5.6.2. *Хроновольтамперометрия*

Каждый деполяризатор характеризуется отдельным пиком тока, когда разность потенциалов, при которых протекают электродные процессы отдельных деполяризаторов, превышает $120/n$ мВ. Уменьшение токов восстановления более электроположительных элементов при развертке потенциала затрудняет измерение высот второго и следующих пиков. Если вносить поправки на токи восстановления более электроположительных элементов при потенциалах измеряемых пиков, то каждый пик тока можно рассматривать независимо и его величина описывается уравнением Рендлса — Шевчика.

5.6.3. *Метод вращающегося диска*

Замечания, приведенные в разделе 5.6.1, касаются и метода вращающегося диска.

* Разрешение зависит и от соотношения концентраций деполяризаторов.— *Прим. перев.*

5.6.4. *Хронопотенциометрия*

Проблему присутствия в растворе нескольких деполяризаторов, как и проблему многоступенчатого электродного процесса одного деполяризатора, сложнее всего решить в рамках хронопотенциометрии. Берзинс и Делазей [139] вывели уравнение для переходных времен в случае присутствия нескольких деполяризаторов в растворе:

$$(\tau_1+\tau_2)^{1/2}-\tau_1^{1/2}=\frac{\pi^{1/2}\, n_2 F D_{\mathrm{Ox}_2}^{1/2} C_{\mathrm{Ox}_2}^0}{2i_0}. \qquad (5.250)$$

где τ_1 и τ_2 обозначают переходное время деполяризаторов, легче и труднее реагирующих с электродом, — соответственно Ox_1 и Ox_2; C_{Ox_2} обозначает концентрацию деполяризатора Ox_2 в объеме раствора; символы D_{Ox_2} и n_2 относятся к деполяризатору Ox_2.

Из уравнения (5.250) следует, что время τ_2 зависит от концентрации деполяризатора Ox_1, восстанавливающегося при более положительных потенциалах. Это решение можно оценить на простом примере. Принимая $C_{\mathrm{Ox}_1}^0 = C_{\mathrm{Ox}_2}^0$, $n_1 = n_2$ и $D_{\mathrm{Ox}_1} = D_{\mathrm{Ox}_2}$, получаем $\tau_2 = 3\tau_1$.

Рейли, Эверет и Джонс [141] доказали, что для случая, когда в растворе присутствует N электроактивных веществ, действительно следующее выражение:

$$(\tau_1+\tau_2+\cdots+\tau_N)^{1/2}-(\tau_1+\tau_2+\cdots+\tau_{N-1})^{1/2}=$$
$$=\frac{\pi^{1/2}\, n_N F D_{\mathrm{Ox}_N}^{1/2} C_{\mathrm{Ox}_N}^0}{2i_0}, \qquad (5.251)$$

где индекс N относится к N-ному веществу.

В этой главе рассматривались процессы электродного восстановления. Но приведенные уравнения не изменились бы, если бы обсуждались процессы анодного окисления:

$$\mathrm{Red} - ne \rightleftarrows \mathrm{Ox}. \qquad (5.252)$$

В таком случае следовало бы заменить индекс «Ox» у некоторых символов в указанных уравнениях на индекс «Red». Это относится в первую очередь к коэффициенту диффузии и к концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cottrell F. G.*, Z. phys. Chem., **42**, 385 (1902).
2. *Laitinen H. A.*, *Kolthoff I. M.*, J. Phys. Chem., **45**, 1062 (1941).
3. *Laitinen H. A.*, *Kolthoff I. M.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3344 (1939).
4. *Laitinen H. A.*, Trans. Electrochem. Soc., **82**, 289 (1942).
5. *Adams R. N.*, *Zimmerman J.*, неопубликованная работа.
6. *Zimmerman J.* Thesis, Univers. Kansas, Lawrence, 1964.
7. *Churchill R. V.*, Operational Mathematics, McGraw-Hill, New York — Toronto — London, 1958.
8. *Doetsch G.*, Praktyka przekształcenia Laplace'a, PWN, Warszawa, 1964.
9. *Weber H. F.*, Wied. Ann., 7, 536 (1879).
10. *Sand H. J. S.*, Phil. Mag., **1**, 45 (1901).
11. *Rosebrugh T. R.*, *Miller W. L.*, J. Phys. Chem., **14**, 816 (1910).
12. *Karaoglanoff Z.*, Z. Elektrochem., **12**, 5 (1906).
13. *Bard A. J.*, Anal. Chem., **33**, 11 (1961).
14. *Bard A. J.*, Anal. Chem., **35**, 340 (1963).
15. *Delahay P.*, *Mattax C. C.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 874 (1954).
16. *Delahay P.*, *Mamantov G.*, Anal. Chem., **27**, 478 (1955).
17. *Kuwana T.*, Thesis, Univers. Kansas, Lawrence, 1959.
18. *Russel C. D.*, *Peterson J. M .*, J. Electroanal. Chem., **5**, 467 (1963).
19. *Iwamoto R. T.*, Anal. Chem., **31**, 1062 (1959).
20. *Rodgers R. S.*, *Meites L.*, J. Electroanal. Chem., **16**, 1 (1968).
21. *Senda M.*, Rev. Polarography (Japan), **4**, 89 (1956).
22. *Kambara T.*, *Tachi I.*, J. Phys. Chem., **61**, 1405 (1957).
23. *Hurwitz H.*, *Gierst L.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 128 (1961).
24. *Hurwitz H.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 142 (1961).
25. *Hurwitz H.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 328 (1961).
26. *Murray R. W.*, *Reilley C. N.*, J. Electroanal. Chem., **3**, 64 (1962).
27. *Murray R. W.*, *Reilley C. N.*, J. Electroanal. Chem., **3**, 182 (1962).
28. *Nicholson R. S.*, *Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 [1964).
29. *Ševčik A.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **13**, 349 (1948).
30. *Randles J. E. B.*, Trans. Faraday Soc., **44**, 327 (1948).
31. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1793 (1961).
32. *Matsuda H.*, *Ayabe Y.*, Z. Electrochem., **59**, 494 (1955).
33. *Гохштейн Я. П.*, ДАН СССР, **126**, 598 (1959).
34. *de Vries W. T.*, *van Dalen E.*, J. Electroanal. Chem., **6**, 490 (1963).
35. *Delahay P.*, J. Phys. Colloid. Chem., **54**, 630 (1950).
36. *Mueller T. R.*, *Adams R. N.*, Anal. Chim. Acta, **25**, 482 (1961).
37. *Berzins T.*, *Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 555 (1953).
38. *Carslaw H. S.*, *Jaeger J. C.*, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London, 1947, p. 372.
39. *Miller W. R.*, *Gordon A. R.*, J. Phys. Chem., **35**, 2785 (1931).
40. *Ilkovič D.*, Coll.Czechoslov. Chem. Communs, **6**, 498 (1934)

41. *Ilkovič D.*, J. chim. phys., **35**, 129 (1938).
42. *Lingane J. J.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 583 (1943).
43. *Lingane J. J.*, *Loveridge B. A.*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1425 (1944).
44. *Meites L.*, Polarographic Techniques, Interscience Publishers, New York — London — Sydney, 1965.
45. *von Karman T.*, Z. angew. Math. Mech., **1**, 244 (1921).
46. *Cochran W. G.*, Proc. Cambridge Phil. Soc., **30**, 365 (1934).
47. *Lewicz W. G.*, Acta Physicochim. U. R. S. S., **17**, 257 (1942).
48. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
49. *Gregory D. P.*, *Riddiford A. C.*, J. Chem. Soc., **1956**, 3756.
50. *Сивер Ю. Г.*, *Кабанов Б. Н.*, ЖФХ, **22**, 53 (1948).
51. *Кабанов Б. Н.*, ЖФХ, **23**, 1428 (1949).
52. *Hogge E. A.*, *Kraichman M. B.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1431 (1954).
53. *Kraichman M. B.*, *Hogge E. A.*, J. Phys. Chem., **59**, 986 (1955).
54. Плесков Ю. В., ЖФХ, 34, 623 (1960).
55. *Galus Z.*, *Olson C.*, *Lee H. Y.*, *Adams R. N.*, Anal. Chem., **34**, 164 (1962).
56. *Дезидериев Г. П.*, *Березина С. И.*, ДАН СССР, **130**, 1270 (1960).
57. *Blurton K. F.*, *Riddiford A. C.*, J. Electroanal. Chem., **10**,457 (1965).
58. *Riddiford A. C.*, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., **4**, 47 (1966).
59. *Prater K. B.*, *Adams R. N.*, Anal. Chem., **38**, 153 (1966).
60. *Сивер Ю. Г.*, ЖФХ, **34**, 577 (1960).
61. *Hale J. M.*, J. Electroanal. Chem., **6**, 187 (1963).
62. *Филиновский В. Ю.*, *Кирианов В. А.*, ДАН СССР, **156**, 1412 (1964).
63. *Fried I.*, *Elving P. J.*, Anal. Chem., **37**, 464, 803 (1965).
64. *Гирина Г. П.*, *Филиновский В. Ю.*, *Феоктистов Л. Г.*, Электрохимия, **3**, 941 (1967).
65. *Lederer E. L.*, Kolloid-Z., **44**, 108; **46**, 169 (1928).
66. *MacGillavry D.*, *Rideal E. K.*, Rec. trav. chim., **56**, 1013 (1937).
67. *Carslaw H. S.*, *Jaeger J. C.*, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London, 1947, p. 209.
68. *Lingane J. J.*, *Loveridge B. A.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 438 (1950).
69. *Strehlow H.*, *von Stackelberg M.*, Z. Elektrochem., **54**, 51 (1950).
70. *Kambara T.*, *Tachi I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **23**, 226 (1950).
71. *Kambara T.*, *Tachi I.*, Sbornik I Mezinar. Polarogr. Sjezdu, tom 1, str. 126, Přirodověd. vydavatelstvi, Praha, 1951.
72. *von Stackelberg M.*, Z. Elektrochem., **57**, 338 (1953).
73. *J. Koutecký*, Československ. čas. fys., **2**, 117 (1952); Czechoslov. J. Phys., **2**, 50 (1953).
74. *Matsuda H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 342 (1953).
75. *Kambara T.*, *Tachi I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 284 (1952); Polarogr. Ber., **1**, 506 (1953).

76. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 538.
77. *Schulman J. H.*, *Battey H. B.*, *Jelatic D. B.*, Rev. Sci. Instr., **18**, 226 (1947).
78. *McKenzie H. A.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3147 (1948).
79. *Taylor J. K.*, *Smith R. E.*, *Cooter J. L.*, J. Research Nat. Bur. Standards, **42**, 387 (1949).
80. *Smith G. S.*, Nature, **163**, 290 (1949).
81. *Kambara T.*, *Suzuki M.*, *Tachi I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **23**, 219 (1950).
82. *Meites L.*, *Meites T.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4843 (1950).
83. *Gardner H. J.*, Australian J. Sci., **15**, 177 (1953).
84. *Lingane J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 788 (1953).
85. *Vlček A. A.*, Chem. Listy, **47**, 1440 (1953).
86. *Airey L.*, *Smales A. A.*, Analyst, **75**, 287 (1950).
87. *Hans W.*, *Henne W.*, Naturwiss., **40**, 524 (1953).
88. *Smoler I.*, Chem. Listy, **47**, 1667 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **19**, 238 (1954).
89. *Smoler I.*, Chem. Zvesti, 8, 867 (1954).
90. *Hans W.*, *Henne W.*, *Meurer E.*, Z. Elektrochem., **58**, 836 (1954).
91. *Майрановский С. Г.*, *Нейман М. Б.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 420.
92. *de Levie R.*, J. Electroanal. Chem., **9**, 311 (1965).
93. *McNevin W. M.*, *Balis E. W.*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 660 (1943).
94. *Smith G. S.*, Trans Faraday Soc., **47**, 63 (1952).
95. *Smoler I.*, *Kuta J.*, Z. phys. Chem. (Leipzig), Sonderheft, **58** (1958).
96. *Kuta J.*, *Smoler I.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **26**, 224 (1961).
97. *Kuta J.*, *Smoler I.*, Progress in Polarography, v. 1, p. 43, Interscience, New York, 1962.
98. *von Stackelberg M.*, *Toome V.*, Z. Elektrochem, **58**, 226 (1954).
99. *Kuta J.*, *Smoler I.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **28**, 2874 (1963).
100. *Vitek V.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs., **7**, 537 (1935)
101. *Brasher D. M.*, *Jones F. R.*, Trans. Faraday Soc., **42**, 775 (1946).
102. *Vavruch I.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **12**, 429 (1947).
103. *Scholander A.*, Sbornik I mezinar. polarograf. sjezdu, tom 1, str. 260, Přirodověd. vydavatelstvi, Praha, 1951.
104. *Frankenthal R. P.*, *Shain I.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2969 (1956).
105. *Reinmuth W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6358 (1957).
106. *Mamantov G.*, *Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5323 (1954).
107. *Koutecký J.*, *Čižek J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 914 (1957).
108. *Gumiński C.*, *Galus Z.*, Roczniki Chem., **44**, 1767 (1970).
109. *Carslaw H. S.*, *Jaeger J. C.*, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London, 1947, p. 280.
110. *Rius A.*, *Polo S.*, *Llopis J.*, Anales fis. y. quim. (Madrid), **45**, 1029 (1949).

111. *Jaeger J. C.*, *Clarke M.*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **A61**, 226 (1942).
112. *Nicholson M. M.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2539 (1954).
113. *Peters D. G.*, *Lingane J. J.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 1 (1961).
114. *Lingane J. J.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 46 (1961).
115. *Evans D. H.*, *Price J. E.*, J. Electroanal. Chem., **5**, 77 (1963).
116. *Dornfeld D. I.*, *Evans D. H.*, J. Electroanal. Chem., **20**, 341 (1969).
117. *Carslaw H. S.*, *Jaeger J. C.*, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London, 1959, p. 338.
118. *Hurwitz H. D.*, J. Electroanal. Chem., **7**, 368 (1964).
119. *Лыков А. Л.*, Теория теплопроводности, Гостехиздат, М., 1952.
120. *Човнык Н. Г.*, *Ващенко В. В.*, ЖФХ, **37**, 538 (1963).
121. *Стромберг А. Г.*, *Захарова Э. А.*, Электрохимия, **1**, 1036 (1965).
122. *Stevens W. G.*, *Shain I.*, J. Phys. Chem., **70**, 2276 (1966).
123. *Dowgird A.*, *Galus Z.*, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., **18**, 255 (1970).
124. *Hubbard A. T.*, *Anson F. C.*, Anal. Chem., **38**, 58 (1966).
125. *Carslaw H. S.*, *Jaeger J. C.*, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London, 1959, part 3.5.
126. *Moros S. A.*, Anal. chem., **34**, 1584 (1962).
127. *Ramaley R.*, *Brubaker R. L.*, *Enke C. G.*, Anal. Chem., **35**, 1088 (1963).
128. *de Vries W. T.*, *van Dalen E.*, J. Electroanal. Chem., **8**, 366 (1964).
129. *de Vries W. T.*, J. Electroanal. Chem., **9**, 448 (1965).
130. *Christensen C. R.*, *Anson F. C.*, Anal. Chem., **35**, 205 (1963).
131. *Carslaw H. S.*, *Jaeger J. C.*, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London, 1959, p. 112.
132. *Galus Z.*, *Kemula W.*, *Sacha S.*, J. Polarogr. Soc., **14**, 59 (1968).
133. *Crank J.*, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 1956, p. 91.
134. *Kemula W.*, *Strojek J.*, Roczniki Chem., **41**, 1807 (1967).
135. *Гохштейн Я. П.*, *Гохштейн А. Я.*, ДАН СССР, **128**, 985 (1959).
136. *Gochsztejn Y. P.*, *Gochsztejn A. Y.*, Advances in Polarography, ed. I. S. Longmuir, Pergamon Press, New York, 1960, v. 2, p. 465.
137. *Polcyn D. S.*, *Shain I.*, Anal. Chem., **38**, 370 (1966).
138. *Гохштейн Я. П.*, *Гохштейн А. Я.*, ЖФХ, **34**, 1654 (1960).
139. *Berzins T.*, *Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4205 (1953).
140. *Evans D. H.*, J. Electroanal. Chem., **6**, 419 (1963).
141. *Reilley C. N.*, *Everett G. W.*, *Johns R. H.*, Anal. Chem., **27**, 483 (1955).
142. *Neeb R.*, Inverse Polarographie und Voltammetrie, Akadem.-Verlag, Berlin, 1969.
143. *Брайнина Х. З.*, Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз, изд-во «Химия», М., 1972.

6

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, КОНТРОЛИРУЕМЫЕ СКОРОСТЬЮ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

В предыдущей главе обсуждались проблемы, связанные с протеканием электродных процессов, скорость которых контролируется только скоростью переноса реагирующего вещества. Краевые условия, необходимые для решения уравнений массопереноса, формулировались двояко: 1) концентрация деполяризатора на поверхности электрода равна нулю при достаточно отрицательном потенциале электрода; 2) концентрация деполяризатора на поверхности электрода может принимать значения от 0 до C°_{Ox}, а отношение концентраций окисленной и восстановленной форм связано с потенциалом электрода уравнением Нернста.

Для необратимых систем можно сформулировать такое же краевое условие, как и в первом пункте. Это значит, что можно создать условия, в которых концентрация деполяризатора на поверхности электрода равна нулю. Однако в таком случае необходимо приложить к электроду значительно более отрицательный потенциал, чем в случае обратимого процесса. Тем не менее решения задач массопереноса в обоих случаях идентичны.

Ситуация будет иной, если к электроду приложат такой потенциал, который, например, в полярографических условиях слишком положителен для того, чтобы была достигнута площадка предельного катодного диффузионного тока. Как и в обратимом процессе, концентрация формы Ox на поверхности электрода будет больше нуля, но отношение концентраций окисленной и восстановленной форм уже не связано с потенциалом уравнением Нернста. Из-за медленного протекания электродной реакции концентрация окисленной формы на поверхности электрода больше той концентрации, которая предусматривается этим уравнением. При анодном процессе концентрация восстановленной формы превышает рассчитанную по уравнению Нернста.

Количественная мера этих отклонений зависит от степени обратимости электродного процесса, характеризующейся константой скорости этого процесса. Чем более необратим процесс, тем меньше константа его скорости и тем больше наблюдаемые отклонения процесса от нернстовской зависимости.

Из этих рассуждений следует, что в краевое условие, которое описывает способ превращения вещества Ox на поверхности электрода во время электродного процесса, необходимо ввести константу скорости этого процесса.

6.1. Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда в условиях линейной диффузии

Рассмотрим подробно медленный процесс восстановления

$$Ox + ne \underset{k_{bh}}{\overset{k_{fh}}{\rightleftharpoons}} Red, \tag{6.1}$$

где k_{fh} и k_{bh} являются гетерогенными константами скорости электродного процесса: k_{fh} характеризует процесс восстановления, k_{bh} — процесс окисления.

Мы полагаем, что процесс восстановления Ox до Red является процессом первого порядка и имеет одну медленную стадию, которая описывается константами скорости k_{fh} и k_{bh}. Далее мы предполагаем, что вещество Ox доставляется к электроду путем линейной диффузии, а форма Red, образующаяся в электродном процессе, растворима в растворе или в фазе электрода и диффундирует от электрода в глубь раствора.

Эти процессы диффузии описывает второй закон линейной диффузии Фика:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}, \tag{6.2}$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2}. \tag{6.3}$$

Начальные условия для решения этих уравнений можно сформулировать одинаково для всех рассматриваемых методов. Мы полагаем, что до начала электродного процесса в растворе нет восстановленной формы.

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox}=C^0_{Ox}, \quad C_{Red}=0. \qquad (6.4)$$

C^0_{Ox} обозначает начальную концентрацию окисленной формы.

Предполагается, что на краях области во время протекания электродного процесса выполняются следующие условия:

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0. \qquad (6.5)$$

Краевые условия, описывающие изменение концентраций Ox и Red на поверхности электрода, будут приведены при обсуждении отдельных методов.

6.1.1. *Хроноамперометрия*

Как следует из предыдущей главы, расчет хода процесса в хроноамперометрических условиях приводит к приближенному описанию полярографического процесса; хроноамперометрическое решение для обратимого процесса отличается от решения, при выводе которого учитывался и конвективный массоперенос (из-за роста капельного электрода во времени), лишь значением константы в уравнении. Можно предположить, что хроноамперометрическое решение, полученное для необратимого процесса, позволит описать и необратимый полярографический процесс после простых преобразований.

Первые попытки разработки теории необратимых электродных процессов в полярографических условиях предприняли Эйринг, Маркер и Кво [1]. Их работа основывалась на концепции диффузионного слоя Нернста [2] и поэтому имела только приближенный характер.

Подобные концепции развивали также Танака и Тамамуши [3]. Более точно эту проблему исследовали независимо Смутек [4], Делахей [5, 6], Эванс и Хаш [7], а также Камбара и Тахи [8]. Их работы касались в принципе хроноамперометрических условий, так как решались уравнения (6.2) и (6.3), не учитывающие конвективный

массоперенос, вызванный ростом капли ртути. Однако эти решения были приспособлены к полярографическим условиям.

Одно краевое условие, необходимое для решения этих уравнений, можно сформулировать путем определения числа молей формы Ox, которая превращается за единицу времени в форму Red, другими словами, путем определения скорости процесса восстановления. Эта скорость дается уравнением

$$\frac{dN_{Ox}}{dt}=k_{fh}C_{Ox}(0,t)-k_{bh}C_{Red}(0,t), \qquad (6.6)$$

где N_{Ox} обозначает число молей формы Ox.

Поскольку вещество Ox подходит к электроду путем диффузии, то эту скорость можно описать первым уравнением Фика

$$\frac{dN_{Ox}}{dt}=D_{Ox}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}. \qquad (6.7)$$

Объединяя уравнения (6.6) и (6.7), получаем первое краевое условие

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=k_{fh}C_{Ox}(0,t)-k_{bh}C_{Red}(0,t). \qquad (6.8)$$

Второе краевое условие можно записать следующим образом:

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=-D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}, \qquad (6.9)$$

так как форма Red образуется в результате восстановления Ox на поверхности электрода.

Чтобы не осложнять проблему, предположим, что рассматриваемый электродный процесс контролируется только скоростью переноса заряда. В таком случае при потенциалах, при которых катодный процесс протекает с заметной скоростью, скорость анодного процесса будет настолько мала, что не будет оказывать влияния на общую скорость процесса; тогда краевое условие (6.8) сведется к форме

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}=k_{fh}C_{Ox}(0,t). \qquad (6.10)$$

Используя простое условие (6.10), можно путем преобразования Лапласа решить уравнение (6.2), принимая во внимание условия (6.4) и (6.5). Это решение дает выражение для концентрации окисленной формы на поверхности электрода:

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}), \qquad (6.11)$$

где $l = k_{fh}/D^{1/2}_{Ox}$.

Сочетая уравнения (6.10) и (6.11), получаем зависимость

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh} C^0_{Ox} \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}). \qquad (6.12)$$

Поскольку

$$i = nFDA\left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0}, \qquad (6.13)$$

то

$$i = nFAC^0_{Ox} k_{fh} \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}). \qquad (6.14)$$

Уравнение (6.14) вывели Делахей и Страсснер [6] и независимо Эванс и Хаш [7].

Если бы краевое условие не было упрощено и вместо уравнения (6.10) была применена зависимость (6.8), то решение системы уравнений (6.2) и (6.3) было бы более сложным:

$$i = nFAC^0_{Ox} k_{fh} \exp(\bar{l}^2 t) \operatorname{erfc}(\bar{l}t^{1/2}), \qquad (6.15)$$

где $\bar{l} = (k_{fh}/D^{1/2}_{Ox}) + (k_{bh}/D^{1/2}_{Red})$.

Уравнение (6.15) вывели независимо Делахей [5], Смутек [4], а также Камбара и Тахи [8]. Из этого уравнения следует, что величина тока в рассматриваемом случае определяется постоянными для данного опыта значениями C^0_{Ox}, A и k_{fh}. При наложении на электрод постоянного потенциала зависимость тока от времени определяется изменениями значений функции $\exp(\bar{l}^2 t) \operatorname{erfc}(\bar{l}t^{1/2})$ при изменении параметра $\bar{l}t^{1/2}$. Такая зависимость представлена на рис. 6.1.

Значения функции $\exp\lambda^2 \operatorname{erfc}\lambda$ табулированы для различных значений λ. Из зависимости, представленной на

рис. 6.1, следует, что функция уменьшается при увеличении ее аргумента. При $t = 0$, когда аргумент функции равен нулю, функция принимает значение, равное единице. Когда аргумент становится очень большим, значение функции $\exp(\bar{l}^2 t) \operatorname{erfc}(\bar{l}t^{1/2})$ приближается к нулю. Это следует из разложения функции $\exp(\bar{l}^2 t) \operatorname{erfc}(\bar{l}t^{1/2})$ в ряд:

$$\exp(\bar{l}^2 t) \operatorname{erfc}(\bar{l}t^{1/2}) = \frac{1}{\pi^{1/2}\bar{l}t^{1/2}}\left\{1 - \frac{1}{2\bar{l}^2 t} + \frac{1\cdot 3}{(2\bar{l}^2 t)^2} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{(2\bar{l}^2 t)^3} + \cdots\right\}. \qquad (6.16)$$

При очень большом аргументе функции можно пренебречь всеми членами разложения (6.16), кроме первого. Таким образом, при $\bar{l}t^{1/2} \to \infty$

$$\exp(\bar{l}^2 t) \operatorname{erfc}(\bar{l}t^{1/2}) \cong \frac{1}{\pi^{1/2}\bar{l}t^{1/2}}. \qquad (6.17)$$

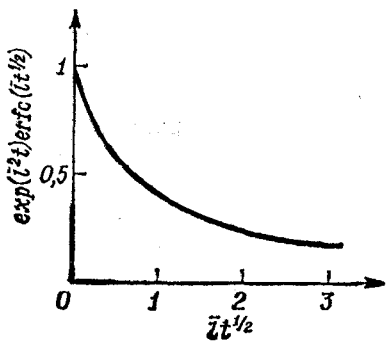


Рис. 6.1. Зависимость функции $\exp(\bar{l}^2 t)\operatorname{lrfc}(\bar{l}t^{1/2})$ от параметра $\bar{l}t^{1/2}$.

Эта зависимость действительна, когда константа k_{fh} стремится к бесконечности. В таком случае электродный процесс обратим, а уравнение (6.14) превращается в уравнение, которое описывает зависимость тока от времени в случае обратимого потенциостатического процесса. Объединяя выражения (6.17) и (6.14), получаем

$$i_g = \frac{nFAD^{1/2}_{Ox} C^0_{Ox}}{(\pi t)^{1/2}}. \qquad (6.18)$$

На практике зависимость (6.17) выполняется, когда константа k_{fh} настолько велика, что скорость процесса ограничивается только скоростью диффузии.

Поделив уравнение (6.14) на уравнение (6.18), получим зависимость

$$\frac{i}{i_g} = \pi^{1/2} lt^{1/2} \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}). \quad (6.19)$$

Из анализа уравнения (6.19) и хода функции $\exp(l^2t)\operatorname{erfc}(lt^{1/2})$ следует, что ток контролируется диффузией, когда $lt^{1/2}$ больше 5; тогда $i/i_g \cong 1$. Это имеет место, когда, как уже упоминалось, константа k_{fh} очень велика или когда константа мала, но продолжительность электролиза очень велика.

Можно рассматривать проблему достижения обратимости процесса и в другой плоскости. Ранее уже говорилось, что в обратимом процессе скорость электродного процесса должна быть значительно больше скорости массопереноса. Отметим, что параметр $lt^{1/2}$, записанный в развернутой форме $k_{fh}t^{1/2}/D_{Ox}^{1/2}$, определяет отношение скорости электродного процесса при данном потенциале к скорости переноса $\bar{v}$. С некоторым произволом можно принять, что процесс обратим, когда

$$\frac{k_{fh}}{\bar{v}} > 5, \quad (6.20)$$

так как в этом случае он ограничен в основном скоростью массопереноса.

Неравенство (6.20) можно переписать в форме

$$k_{fh}t^{1/2} > 5D_{Ox}^{1/2}. \quad (6.21)$$

Поскольку значения коэффициентов диффузии обычно колеблются около 10^{-5} см^2/с, то условие обратимости потенциостатического процесса можно записать следующим образом:

$$k_{fh}t^{1/2} > 1{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}. \quad (6.22)$$

6.1.2. *Хроновольтамперометрия*

При выводе уравнения для величины тока электролиза в хроновольтамперометрическом методе в случае необратимого процесса рассматриваются, как и ранее, уравнения, которые были приведены в начале этой главы [(6.2)—(6.5)]. Если предположить, что скорость процесса контролируется исключительно скоростью переноса заряда, то в этом случае нет необходимости вводить в краевое условие концентрацию восстановленной формы, как это делалось при обсуждении хроновольтамперометрического процесса, контролируемого скоростью диффузии.

Краевое условие, описывающее при этом концентрацию деполяризатора по поверхности электрода, можно сформулировать следующим образом:

$$t > 0; \quad x = 0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh} C_{Ox}(0,t), \quad (6.23)$$

где

$$k_{fh} = k_s \exp\left[\frac{\alpha n_\alpha F (E - E^0)}{RT}\right]; \quad (6.24)$$

k_s обозначает стандартную константу скорости электродного процесса, а α — коэффициент переноса.

Используя зависимость

$$E = E_i - Vt, \quad (6.25)$$

можно выразить краевое условие в окончательной форме

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = C_{Ox}(0,t)\, k_i \exp(bt), \quad (6.26)$$

где

$$k_i = k_s \exp\left[-\frac{\alpha n_\alpha F (E_i - E^0)}{RT}\right] \quad (6.27)$$

и

$$b = \frac{\alpha n_\alpha F V}{RT}; \quad (6.28)$$

k_i обозначает константу скорости электродного процесса восстановления при начальном потенциале E_i.

Поступая так, как и в случае обратимого процесса, приходим при решении рассматриваемой задачи к интегральному уравнению, которое впервые получил Делахей [9]:

$$1 - \int_0^{bt} \frac{\chi(z)\, dz}{\sqrt{bt - z}} = (e^{u-bt})\, \chi(bt), \quad (6.29)$$

где

$$e^u = \frac{\sqrt{\pi D_{Ox} b}}{k_i} = \frac{\sqrt{\pi D_{Ox} b}}{k_s} \exp\left[\frac{\alpha n_a F (E_i - E^0)}{RT}\right]. \quad (6.30)$$

Решение уравнения (6.29) для данного значения u позволяет найти зависимость $\chi(bt)$ от bt.

Значения $\chi(bt)$ оказываются независимыми от u, если принять, что u больше 7; это соответствует выбору более анодного начального потенциала, чем потенциал основания волны. Значения $\chi(bt)$ можно использовать для вычисления силы тока как функции потенциала:

$$i = nFAC^0_{Ox} \sqrt{\pi D_{Ox} b}\, \chi(bt). \quad (6.31)$$

Значения функции $\chi(bt)$ рассчитал впервые численным методом на основе уравнения (6.29) Делахей, а позднее — Мацуда и Аябе [10]. Эту функцию вычислили также Никольсон и Шейн [11].

Функцию $\chi(bt)$ можно также представить следующим рядом [12]:

$$\chi(bt) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}} \exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_a F}{RT}\right)\left(E - E^0 + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{\sqrt{\pi D_{Ox} b}}{k_s}\right)\right]. \quad (6.32)$$

Максимальное значение функции $\chi(bt)$ равно 0,280. Если ввести это значение в уравнение (6.31), то получится выражение для тока пика необратимого электродного процесса:

$$i_p = 0{,}280 nFAC^0_{Ox} \sqrt{\pi D_{Ox} b}. \quad (6.33)$$

При температуре 25 °С ток пика описывается следующим выражением:

$$i_p = 3{,}00 \cdot 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} AD_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C^0_{Ox}. \quad (6.34)$$

Параметры в этом уравнении выражены в тех же единицах, в которых были выражены параметры уравнения для тока пика в случае обратимого процесса. Уравнение (6.34) впервые вывел Делахей [9], а затем Мацуда и Аябе [10].

Ток пика — как при обратимом, так и при необратимом процессе — пропорционален квадратному корню из скорости развертки напряжения, прилагаемого к электродам. Эта зависимость перестает быть линейной, когда электродный процесс контролируется одновременно кинетикой переноса электронов и скоростью диффузии. Этот случай мы и обсудим вкратце.

6.1.2.1. Электродный процесс, контролируемый одновременно скоростью обмена электронов и скоростью диффузии. Теорию таких процессов в хроновольтамперометрических условиях разработали Мацуда и Аябе. Она охватывает процессы, для которых параметр λ, описываемый уравнением

$$\lambda = \frac{k_s \left(\frac{1}{\sqrt{D_{Ox}}}\right)^{\beta} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{Red}}}\right)^{\alpha}}{a}, \quad (6.35)$$

заключается в следующих пределах:

$$15 \geqslant \lambda \geqslant 10^{-2(1+\alpha)}. \quad (6.36)$$

Для таких процессов ток описывается уравнением, сходным с уравнением (6.26):

$$i = nFAC^0_{Ox} \sqrt{D_{Ox} a}\, \chi^*(at), \quad (6.37)$$

но функция $\chi^*(at)$ зависит от параметра λ и коэффициентов переноса электродного процесса.

На рис. 6.2 представлена зависимость функции $\chi^*(at)$ от at для двух постоянных значений α и для переменных значений параметра λ. Графики, представленные на этом рисунке, свидетельствуют о сложности рассматриваемой проблемы.

Максимальное значение функции $\chi^*(at)$ зависит от условий опыта (параметр a) и химизма исследуемого процесса. Ток пика для процесса, контролируемого одновременно кинетикой обмена электронов и скоростью диффузии, зависит от этих факторов и может быть в общем виде представлен уравнением

$$i_p = 0{,}452 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} AD_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C^0_{Ox} K(\lambda, \alpha), \quad (6.38)$$

где функция $K(\lambda, \alpha)$ зависит от параметра λ и коэффициента переноса электродного процесса.

Учитывая уравнение Рендлса — Шевчика для тока пика обратимого процесса, можно выразить зависимость (6.38) следующим образом:

$$i_p = i_p^r K(\lambda, \alpha), \qquad (6.39)$$

где i_p^r обозначает ток пика обратимого процесса.

Уравнение (6.39) хорошо характеризует смысл функции $K(\lambda, \alpha)$.

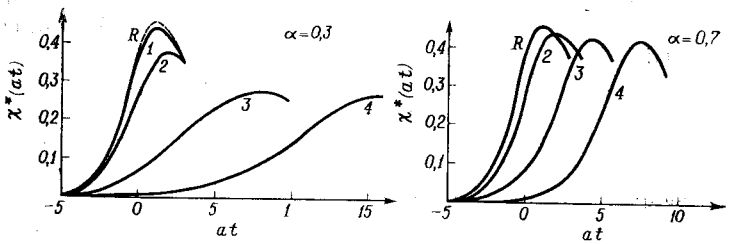


Рис. 6.2. Зависимость функции $\chi^*(at)$ от at.
R — обратимый процесс; *1*) $\lambda = 10$; *2*) $\lambda = 1$; *3*) $\lambda = 10^{-1}$; *4*) $\lambda = 10^{-2}$.

Зависимость этой функции от λ для некоторых значений коэффициента переноса α приведена на рис. 6.3 по данным Мацуды и Аябе.

Обсудив три случая электродного процесса в хроновольтамперометрических условиях, можно представить на графике зависимость тока пика от скорости развертки потенциала. Если речь пойдет о процессе с не слишком большой стандартной константой скорости электродного процесса, то для относительно небольших скоростей развертки скорость такого процесса может контролироваться диффузией. В таком случае в соответствии с уравнением Рендлса — Шевчика должна наблюдаться линейная зависимость между током пика и квадратным корнем из скорости развертки. Эту зависимость представляет прямая *1* на рис. 6.4. Дальнейшее увеличение скорости развертки приводит к увеличению скорости переноса деполяризатора к электроду, что может вызвать квазиобратимость электродного процесса, если скорость диффузионного переноса приближается к скорости переноса электронов. В этой области (средняя часть рис. 6.4), как следует из уравнения (6.38), ток пика перестает быть линейной функцией $V^{1/2}$; зависимость этих величин схематически представлена на рис. 6.4 кривой, соединяющей прямые *1* и *2*. Дальнейшее повышение скорости развертки, которое ведет к увеличению скорости массопереноса, может преобразовать квазиобратимый процесс в полностью необ-

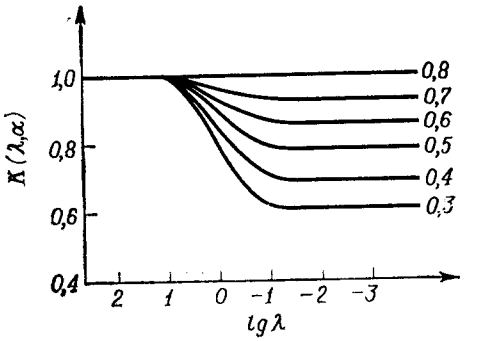


Рис. 6.3. Зависимость функции $K(\lambda, \alpha)$ от $\lg\lambda$.
Цифрами обозначены величины коэффициента переноса.

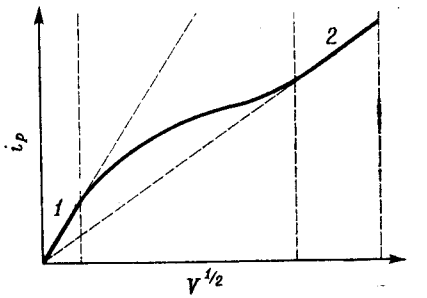


Рис. 6.4. Схематическая зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки напряжения поляризации.
1 — область обратимости процесса; *2* — область необратимости. Промежуточная область соответствует квазиобратимости.

ратимый, если только скорость массопереноса будет значительно превышать скорость переноса электронов. В таком случае в соответствии с уравнением (6.33) ток пика снова линейно зависит от квадратного корня из скорости развертки потенциала, но наклон получающейся прямой (*2* на рис. 6.4) обычно меньше наклона прямой, которая описывает зависимость i_p — $V^{1/2}$ при обратимом электродном процессе.

Выведенные уравнения для токов пиков экспериментально проверили их авторы. Получено хорошее совпадение между результатами опытов и теорией.

6.1.3. *Хронопотенциометрия*

При выводе хроноамперометрического уравнения мы исходили из предположения, что электродный процесс обратим. Однако при выводе зависимостей распределения концентраций электроактивного вещества от времени и расстояния от электрода мы не делали такого предположения. Поэтому можно будет использовать эти зависимости и при рассмотрении необратимых процессов.

Поскольку формула для концентрации $C_{Ox}(x, t)$ такая же, как и в случае обратимого процесса, то из нее можно вывести выражение для переходного времени, идентичное формуле Санда для обратимого процесса, если приравнять $C_{Ox}(0, t)$ нулю.

Таким образом, путем измерения переходного времени нельзя отличить обратимый процесс от необратимого. В случае необратимого процесса при потенциалах, при которых протекает обратимый электродный процесс, скорость электродной реакции может быть настолько мала, что при электродном превращении может не потребляться такого количества электричества, которое необходимо для протекания через цепь тока с определенной постоянной силой. Поэтому в таком случае электродный процесс восстановления проходит при более отрицательных потенциалах, так как его скорость при этом больше. На рис. 6.5 схематически представлены хронопотенциометрические кривые обратимого, квазиобратимого и необратимого процессов.

Чем более необратим электродный процесс, тем меньше константа скорости электродной реакции и тем больше перенапряжение, необходимое для протекания процесса. Смещение хронопотенциометрической кривой в сторону отрицательных потенциалов тем больше, чем больше плотность применяемого тока. Это можно доказать, исходя из зависимости (6.6).

Для процесса, контролируемого только скоростью переноса заряда, это уравнение можно упростить до формы

$$\frac{dN_{Ox}}{dt} = k_{fh} C_{Ox}(0, t). \quad (6.40)$$

Ток, наблюдаемый при протекании электродного процесса, пропорционален числу молей вещества Ox, восстанавливающегося за единицу времени:

$$i = nFA \frac{dN_{Ox}}{dt}. \quad (6.41)$$

Следовательно,

$$\frac{i_0}{nF} = k_{fh} C_{Ox}(0, t), \quad (6.42)$$

где i_0 — плотность тока.

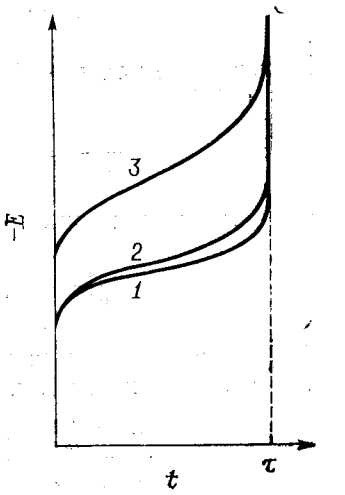


Рис. 6.5. Схемы хронопотенциометрических кривых.
1 — обратимый процесс; *2* — квазиобратимый процесс; *3* — необратимый процесс.

В левую часть уравнения (6.42) входят постоянные для данного эксперимента величины, так как плотность тока в классической хронопотенциометрии постоянна. При потенциалах, близких к нормальному, в случае необратимого процесса k_{fh} невелика; поэтому процесс должен протекать при более отрицательных потенциалах, при которых k_{fh} больше.

В ходе электродного процесса $C_{Ox}(0, t)$ уменьшается, и поэтому, как следует из уравнения (6.42), k_{fh} должно возрастать. Это возрастание проявляется в смещении хронопотенциометрических кривых в направлении более отрицательных потенциалов. Чем больше плотность тока

тем больше должно быть значение k_{fh}, а следовательно, тем более отрицательным должен быть потенциал, при котором наблюдается процесс восстановления.

Пользуясь уравнением (6.42), можно оговорить условия, при которых электродный процесс становится обратимым. Поскольку

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} - \frac{2i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} nF D^{1/2}_{Ox}}. \quad (6.43)$$

то сочетание уравнений (6.43) и (6.42) приводит к зависимости [13]

$$\frac{i_e}{nF} = k_{fh}\left(C^0_{Ox} - \frac{2i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} nF D^{1/2}_{Ox}}\right). \quad (6.44)$$

Это уравнение можно выразить в форме

$$\frac{i_0}{nF} = k_{fh}\left(\frac{2i_0\tau^{1/2} - 2i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} nF D^{1/2}_{Ox}}\right). \quad (6.45)$$

Сокращая одинаковые выражения в обеих частях уравнения и умножая обе части на $1/\tau^{1/2}$, получаем

$$\frac{\pi^{1/2} D^{1/2}_{Ox}}{2k_{fh}\tau^{1/2}} = \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} = 1 - \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}}. \quad (6.46)$$

Уравнение (6.46) удобно выразить в следующей форме:

$$\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}} = 1 - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}_{Ox}}{2\tau^{1/2} k_{fh}}. \quad (6.47)$$

Это уравнение следует интерпретировать как выражение отношения квадратных корней из времени, измеренного при том потенциале, для которого взято значение k_{fh}, и из переходного времени, которое наблюдалось бы при этом потенциале, если бы электродный процесс был обратимым.

Из уравнения (6.47) следует, что процесс становится обратимым, когда $\pi^{1/2} D^{1/2}_{Ox}/2\tau^{1/2} k_{fh} \ll 1$. Обратимость процесса может быть достигнута, когда константа k_{fh} очень велика или когда плотность тока подобрана так, что переходное время достаточно продолжительно.

В хронопотенциометрии скорость массопереноса описывается уравнением

$$\bar{v} = \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}_{Ox}}{2\tau^{1/2}}. \quad (6.48)$$

Поэтому уравнение (6.47) можно преобразовать в зависимость

$$\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}} = 1 - \frac{\bar{v}}{k_{fh}}. \quad (6.49)$$

Можно принять, что процесс обратим и контролируется только скоростью массопереноса, когда

$$k_{fh} > 10\bar{v}. \quad (6.50)$$

Вводя $\bar{v}$ из уравнения (6.48) в неравенство (6.50), получаем

$$k_{fh} > 10\frac{\pi^{1/2} D^{1/2}_{Ox}}{2\tau^{1/2}}. \quad (6.51)$$

Принимая $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с, получаем условие обратимости хронопотенциометрического процесса:

$$k_{fh}\tau^{1/2} > 2{,}8\cdot 10^{-2} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1/2}. \quad (6.52)$$

6.1.4. *Полярография*

Природу полярографических токов в случае протекания необратимых процессов можно приближенно проанализировать на основе уже выведенного хроноамперометрического уравнения, подобно тому как можно было приближенно вывести уравнение Ильковича, решая уравнение второго закона Фика, записанное для условий линейной диффузии. Такой путь избрал Делахей, который множил результат, полученный для неподвижного плоского электрода, на фактор $\sqrt{7/3}$ с целью учета увеличения тока из-за постепенного увеличения площади капельного электрода.

Точное решение для капельного электрода впервые получил Мейман [14] на примере разряда ионов водорода.

Более общее решение предложил Коутецкий [15]. Он решил систему дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}, \quad (6.53)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}. \quad (6.54)$$

При решении этих уравнений были приняты начальные условия, идентичные условиям (6.4), а краевые условия — условиям (6.8) и (6.9), которые использовались при рассмотрении хроноамперометрического процесса.

Решение Коутецкого для мгновенных токов обычно представляют в форме функции $F(\chi)$ параметра χ. Функция $F(\chi)$ определяет отношение тока медленного электродного процесса к току, который наблюдался бы, если бы скорость электродного процесса контролировалась только массопереносом (i_g^x):

$$F(\chi) = \frac{i}{i_g^x}. \quad (6.55)$$

Параметр χ описывается следующим образом:

$$\chi = \sqrt{\frac{12t}{7}}\left(\frac{k_{fh}}{D_{Ox}^{1/2}} + \frac{k_{bh}}{D_{Red}^{1/2}}\right). \quad (6.56)$$

Коутецкий табулировал значения функции $F(\chi)$ для различных значений параметра.

Для средних токов Вебер и Коутецкий [16] привели зависимость, аналогичную уравнению (6.55):

$$\bar{F}(\chi_1) = \frac{\bar{i}}{i_g^x}, \quad (6.57)$$

где

$$\chi_1 = \sqrt{\frac{12t_1}{7}}\left(\frac{k_{fh}}{D_{Ox}^{1/2}} + \frac{k_{bh}}{D_{Red}^{1/2}}\right). \quad (6.58)$$

Значения функций $F(\chi)$ и $\bar{F}(\chi_1)$ в зависимости от параметров χ и χ_1 приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Значения функций $F(\chi)$ и $\bar{F}(\chi_1)$

χ или χ_1	$F(\chi)$	$\bar{F}(\chi_1)$	χ или χ_1	$F(\chi)$	$\bar{F}(\chi_1)$
0,005	0,00441	0,00309	1,2	0,5552	0,4443
0,01	0,00880	0,00617	1,4	0,5970	0,4845
0,02	0,01748	0,01128	1,6	0,6326	0,5196
0,03	0,02604	0,01831	1,8	0,6623	0,5505
0,04	0,03447	0,02429	2,0	0,6879	0,5777
0,05	0,04281	0,03021	2,5	0,7391	0,6339
0,06	0,05102	0,03605	3,0	0,773	0,677
0,08	0,06712	0,04758	4,0	0,825	0,739
0,1	0,08279	0,05886	5,0	0,8577	0,781
0,2	0,1551	0,1119	6,0	0,8803	0,812
0,3	0,2189	0,1600	8,0	0,9093	0,8535
0,4	0,2749	0,2036	10,0	0,9268	0,8801
0,5	0,3245	0,2433	15,0	0,9508	0,9177
0,6	0,3688	0,2796	20,0	0,9629	0,9373
0,7	0,4086	0,3129	30	0,9752	0,9576
0,8	0,4440	0,3435	50	0,9851	0,9743
0,9	0,4761	0,3717	110	0,9932	0,9882
1,0	0,5050	0,3977	350	0,9979	0,9963

Функцию $\bar{F}(\chi_1)$ можно с хорошей точностью интерполировать с помощью формулы

$$\bar{F}(\chi_1) = \frac{0{,}676\chi_1}{1 + 0{,}676\chi_1}. \quad (6.59)$$

Из этой формулы и табл. 6.1 следует, что функция $\bar{F}(\chi_1)$ или $F(\chi)$ становится равной единице, и, следовательно, $i = i_g$, когда параметр χ или χ_1 принимает большие значения; измеряемый ток в этом случае контролируется исключительно массопереносом.

Для типичного необратимого процесса электродного восстановления

$$\chi = \sqrt{\frac{12t}{7}}\frac{k_{fh}}{D_{Ox}^{1/2}}. \quad (6.60)$$

В этих условиях при потенциалах основания волны константа k_{fh} невелика. Невелико и значение параметра χ. В связи с этим процесс контролируется в основном кине-

тикой переноса заряда. При изменении потенциала в направлении отрицательных значений константа k_{fh} увеличивается. В результате увеличивается и значение $F(\chi)$. При потенциалах верхней площадки волны константа k_{fh} столь велика, что функция $F(\chi)$ приближается к единице из-за больших значений параметра χ. Ток при этом контролируется главным образом скоростью массопереноса.

6.1.5. *Метод вращающегося диска*

В случае метода вращающегося диска, как и при обратимых электродных процессах, необходимо решить уравнение

$$S_x \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2}. \qquad (6.61)$$

Поскольку рассматриваемая задача остается неизменной, то начальные и краевые условия также должны быть прежними. Здесь можно принять условия, которые были использованы в теории хроноамперометрии, так как в обоих методах к электроду прилагают потенциал и регистрируют наблюдаемый при этом ток. Таким образом, разница в конечных результатах обусловлена не различиями краевых условий, а изменением способа доставки деполяризатора к электроду и различием уравнений, описывающих массоперенос в обоих случаях.

Принимая условия (6.4), (6.5) и (6.10), получаем [17], как и в случае обратимого электродного процесса, общее решение

$$C_{Ox} = C_1 \int_0^x \exp\left\{\frac{1}{D_{Ox}} \int_0^t S_x(z)\, dz\right\} dt + C_2, \qquad (6.62)$$

где C_1 и C_2 — константы интегрирования.

На поверхности электрода интегральное выражение в уравнении (6.62) равно нулю. Поэтому

$$C_{Ox}(0) = C_2. \qquad (6.63)$$

Выражение $C_{Ox}(0)$ обозначает концентрацию формы Ox на поверхности дискового электрода.

Выполняется также зависимость

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right]_{x=0} = D_{Ox} C_1. \qquad (6.64)$$

На основе зависимостей (6.63) и (6.64) можно выразить краевое условие (6.10) следующим образом:

$$D_{Ox} C_1 = k_{fh} C_2. \qquad (6.65)$$

Уравнение (6.62) в сочетании с краевым условием (6.5) приводит к выражению

$$C^0_{Ox} = C_1 \int_0^x \exp\left\{\frac{1}{D_{Ox}} \int_0^t S_x(z)\, dz\right\} dt + C_2. \qquad (6.66)$$

Интеграл в выражении (6.66) был вычислен в предыдущей главе. Мы его обозначили символом δ. Поэтому запишем соотношение (6.66) следующим образом:

$$C^0_{Ox} = C_1 \delta + C_2 \qquad (6.67)$$

или

$$C_1 = \frac{C^0_{Ox} - C_2}{\delta}. \qquad (6.67а)$$

Используя зависимость (6.63), можно выразить уравнение (6.67а) в форме

$$C_1 = \frac{C^0_{Ox} - C_{Ox}(0)}{\delta}. \qquad (6.68)$$

Сила тока выражена уравнением (6.13). Поэтому, объединяя уравнения (6.64) и (6.68), получаем в итоге выражение для тока в случае процесса, проводимого на вращающемся дисковом электроде:

$$i = nFAD_{Ox} \frac{[C^0_{Ox} - C_{Ox}(0)]}{\delta}. \qquad (6.69)$$

Поскольку

$$\delta = 1{,}62 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \qquad (6.70)$$

то

$$i = 0{,}62 nFAD_{Ox}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} [C^0_{Ox} - C_{Ox}(0)] \qquad (6.71)$$

(D обозначает коэффициент диффузии, ν — кинематическую вязкость раствора, ω — угловую скорость вращения электрода).

Если принять, что процесс имеет диффузионный характер и $C_{Ox}(0) = 0$, то из уравнения (6.71) можно получить выражение для предельного тока на дисковом электроде, которое было выведено в предыдущей главе:

$$i_g = 0{,}62nFAD_{Ox}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_{Ox}^0. \qquad (6.72)$$

Для того чтобы уравнение (6.71) могло быть использовано для решения проблемы необратимых электродных реакций, необходимо связать концентрацию на поверхности электрода с концентрацией в объеме раствора. Такую связь можно получить из зависимости (6.62) и уравнений (6.63) и (6.68), если принять, что электродная реакция первого порядка. В этом случае

$$D_{Ox}\left[\frac{C_{Ox}^0 - C_{Ox}(0)}{\delta}\right] = k_{fh}C_{Ox}(0). \qquad (6.73)$$

Решая это уравнение относительно $C_{Ox}(0)$, получаем

$$C_{Ox}(0) = \frac{D_{Ox}C_{Ox}^0}{\delta k_{fh} + D_{Ox}}. \qquad (6.74)$$

Подставляя $C_{Ox}(0)$ в уравнение (6.69), получаем зависимость

$$i = \frac{nFAD_{Ox}C_{Ox}^0 k_{fh}}{\delta k_{fh} + D_{Ox}}. \qquad (6.75)$$

Это уравнение позволяет связать обратимость электродного процесса на вращающемся дисковом электроде с характеристикой системы (k_{fh}) и условиями опыта (δ). Если константа скорости процесса очень велика, то в знаменателе выражения (6.75) можно пренебречь D_{Ox}, и уравнение сводится к зависимости (6.72), описывающей предельный ток процесса, контролируемого только скоростью массопереноса. Для случая, когда константа скорости электродного процесса очень мала и можно пренебречь δk_{fh} в знаменателе уравнения (6.75), получаем

$$i = nFAk_{fh}C_{Ox}^0. \qquad (6.76)$$

Удобно оценивать обратимость электродного процесса, пользуясь отношением измеренного тока к току, который наблюдался бы в условиях опыта, если бы процесс контролировался только скоростью массопереноса. Это отношение можно получить, если поделить уравнение (6.75) на уравнение (6.72) и воспользоваться зависимостью (6.70):

$$\frac{i}{i_g} = \frac{\delta k_{fh}}{\delta k_{fh} + D_{Ox}}. \qquad (6.77)$$

Из уравнения (6.77) следует, что процесс обратим, если выполняется неравенство

$$\delta k_{fh} \gg D_{Ox}, \qquad (6.78)$$

так как при этом $i = i_g$.

Для $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с можно с хорошим приближением записать условие обратимости следующим образом:

$$\delta k_{fh} > 10^{-4}\ \text{см}^2\text{с}^{-1}. \qquad (6.79)$$

В соответствии с уравнением (6.77) электродный процесс контролируется только скоростью переноса заряда, если

$$D_{Ox} \gg k_{fh}\delta. \qquad (6.80)$$

Таким образом, при необратимом процессе

$$\frac{i}{i_g} = \frac{k_{fh}\delta}{D_{Ox}}. \qquad (6.81)$$

Принимая, как и ранее, $D_{Ox} = 10^{-5}$ см^2/с, можно приближенно записать условие необратимости

$$\delta k_{fh} < 10^{-6}\ \text{см}^2\text{с}^{-1}. \qquad (6.82)$$

На основании приведенных уравнений можно выразить зависимость обратимости электродного процесса от скорости вращения дискового электрода. Эта зависимость представлена на рис. 6.6. Она схематична и могла бы быть получена при исследовании электродного процесса, который был бы обратим при скоростях вращения электрода, близких к нулю. Как следует из уравнения (6.77), при увеличении скорости вращения электрода процесс становится квазиобратимым. При очень боль-

ших скоростях вращения электрода толщина диффузионного слоя может быть настолько малой, что выражение $k_{fh}\delta/D_{Ox}$ будет приближаться к нулю.

Уравнение (6.77) позволяет также проанализировать зависимость обратимости электродного процесса от потенциала в данных условиях опыта. Если рассмотреть типичный необратимый электродный процесс, то при потенциалах начала образования волны константа k_{fh} очень мала; поэтому очень мало́ и отношение i/i_g (как и при больших скоростях вращения электрода). В случае процессов восстановления при более отрицательных потенциалах увеличивается k_{fh}, а следовательно, увеличивается и отношение i/i_g. При потенциалах, близких к площадке предельного тока, константа скорости k_{fh} настолько велика, что отношение i/i_g приближается к единице. Отсюда следует, что схематическая зависимость i/i_g от потенциала напоминает зависимость $(i/i_g) - \omega^{1/2}$, представленную на рис. 6.6.

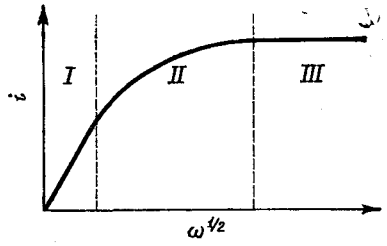


Рис. 6.6. Зависимость тока i от квадратного корня из частоты вращения ω дискового электрода.
Потенциал электрода соответствует области образования волны, а электродный процесс протекает с умеренной скоростью. Область *I* — процесс контролируется скоростью массопереноса; область *II* — процесс контролируется одновременно диффузией и кинетикой обмена заряда; область *III* — активационный контроль.

6.1.6. *Обсуждение приведенных зависимостей*

В случае электродных процессов, контролируемых только скоростью переноса заряда, уравнения для тока имеют весьма простую форму, так как величина тока не зависит от параметров, которые определяют скорость массопереноса. Общее уравнение для всех рассмотренных методов можно записать в форме

$$i = nFAk_{fh}C^0_{Ox}. \qquad (6.83)$$

Это уравнение действительно только для начальной области регистрируемых кривых ток — потенциал. В полярографии и в методе вращающегося диска оно описывает только область потенциалов образования основания волны.

Поскольку константа k_{fh} связана с потенциалом зависимостью

$$k_{fh} = k^0_{fh} \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha FE}{RT}\right), \qquad (6.84)$$

то начальная область кривых ток — потенциал описывается уравнением

$$i = nFAk^0_{fh} \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha FE}{RT}\right). \qquad (6.85)$$

Из этого уравнения следует, что зависимость $\lg i$ от потенциала линейна, а наклон прямой зависит от коэффициента переноса электродного процесса.

В полярографии в качестве критерия обратимости электродного процесса часто используют зависимость тока от высоты h резервуара с ртутью. При обратимых процессах ток линейно увеличивается с квадратным корнем из h. Для того чтобы установить соответствующую зависимость для необратимых процессов, выразим площадь электрода в уравнении (6.83) параметрами капли m и t. При этом получим

$$i = 0{,}81nFm^{2/3}t^{2/3}k_{fh}C^0_{Ox}. \qquad (6.86)$$

Поскольку m увеличивается пропорционально h, а зависимость между t и h обратно пропорциональна, то величина тока необратимого процесса не должна зависеть от высоты резервуара с ртутью. Следует, однако, помнить, что этот вывод можно подтвердить экспериментально лишь при условии, если исследование проводят при таком значении потенциала капельного электрода, которое находится в области основания полярографической волны.

6.2. Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда в условиях симметричной сферической диффузии

Для исследования необратимых процессов часто используют сферические электроды. В предыдущей главе было показано, что в случае обратимых процессов токи

и переходные времена, наблюдаемые со сферическими электродами, значительно отличаются от соответствующих величин, наблюдаемых при использовании плоских электродов. Можно ожидать, что некоторые различия такого рода будут иметь место и при необратимых процессах.

Исследуемый электродный процесс описывается схемой (6.1), но диффузионные уравнения, которые необходимо решить, должны учитывать сферичность диффузии:

$$\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial t} = D_{Ox}\left[\frac{\partial^2 C_{Ox}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial r}\right], \quad (6.87)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(r,t)}{\partial t} = D_{Red}\left[\frac{\partial^2 C_{Red}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_{Red}(r,t)}{\partial r}\right]. \quad (6.88)$$

Начальное условие можно записать так же, как и в случае линейной диффузии:

$$t=0, \quad r \geqslant r_0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \quad C_{Red} = 0. \quad (6.89)$$

Это условие предполагает, что форма Red образуется только в ходе электродной реакции. Можно модифицировать условие, если принять, что форма Red находится в растворе перед началом опыта; тогда $C_{Red} = C^0_{Red}$.

После принятия начального условия (6.89) первое краевое условие можно записать следующим образом:

$$t>0, \quad r \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0. \quad (6.90$$

6.2.1. *Хроноамперометрия*

Два вторых краевых условия сформулируем так же, как в случае линейной диффузии, поскольку мы решаем идентичную задачу, но в другом диффузионном поле:

$$t>0, \quad r=r_0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} =$$

$$= k_{fh} C_{Ox}(r_0,t) - k_{bh} C_{Red}(r_0,t); \quad (6.91)$$

$$-D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(r_0,t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(r_0,t)}{\partial r}\right]_{r=r_0}. \quad (6.92)$$

Эту задачу решили Шейн, Мартин и Росс [18], а позднее — Будевский и Десимиров [19].

Шейн с сотр. [18], применив преобразование Лапласа, получил выражение

$$i = \frac{nFA(k_{fh}C^0_{Ox} - k_{bh}C^0_{Red})}{1 + \frac{r_0}{D}(k_{fh}+k_{bh})}\left\{1 + \right.$$

$$+\frac{r_0}{D}(k_{fh}+k_{bh})\exp\left[\left(\frac{1}{r_0}+\frac{k_{fh}+k_{bh}}{D}\right)^2 Dt\right]\times$$

$$\left.\times \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{1}{r_0}+\frac{k_{fh}+k_{bh}}{D}\right)(Dt)^{1/2}\right]\right\}. \quad (6.93)$$

При выводе этого выражения принято, что коэффициенты диффузии форм Ox и Red одинаковы. Общий коэффициент диффузии обозначен символом D ($D_{Ox} = D_{Red} = D$).

Если радиус электрода r_0 велик или продолжительность электролиза мала, то зависимость (6.93) упрощается до уравнения, которое было выведено для плоского электрода.

Для необратимого процесса, контролируемого только скоростью переноса заряда, исключим из уравнения (6.93) члены, связанные с обратной реакцией (окисления Red до Ox). При этом получим

$$\frac{(k_{fh}r_0 + D)i}{k_{fh}nFADC^0_{Ox}} = 1 + \frac{k_{fh}r_0}{D}\exp\left[\left(\frac{k_{fh}r_0}{D}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+1\right)^2\frac{Dt}{r_0^2}\right]\operatorname{erfc}\left[\left(\frac{k_{fh}r_0}{D}+1\right)\left(\frac{Dt}{r_0^2}\right)^{1/2}\right]. \quad (6.94)$$

В случае, когда радиус электрода велик или продолжительность электролиза мала, задача сводится к уже рассмотренной проблеме необратимого хроноамперометрического процесса в условиях линейной диффузии. Зависимость (6.94) при этом упрощается до уравнения (6.83).

Выведенные зависимости проверил Шейн с сотрудниками на примере восстановления иодатов при pH 7,2. Опыт подтвердил правильность теории и ее пригодность для исследования кинетики медленных электродных процессов. Идентичную задачу решили Будевский и Десимиров [19]. Они использовали руководство Кранка [20].

Результаты их работы сходятся с данными, опубликованными Шейном с сотрудниками. Этой проблеме посвящены также работы Барнарта и Джонсона [21, 22].

6.2.2. *Хроновольтамперометрия*

Теорию необратимых хроновольтамперометрических процессов в условиях сферической диффузии разработали Де-Марс и Шейн [23]. Они решили уравнение (6.87) с начальным условием (6.89) и первым краевым условием (6.90), относящимися к форме Ox. Второе краевое условие было определено на основе предположения о полной необратимости реакции следующим образом:

$$D_{\mathrm{Ox}}\left[\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}(r,t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = \\ = C_{\mathrm{Ox}}(r_0,t)\,k_{\mathrm{s}}\exp\left[-\frac{\alpha n_a F}{RT}(E_i - E^0 - Vt)\right]. \qquad (6.95)$$

В этом уравнении k_{s} обозначает стандартную константу скорости, E_i — потенциал электрода при $t = 0$, а V — скорость развертки напряжения поляризации.

На основе уравнения (6.95) можно выразить зависимость для тока в общем виде

$$i = nFAC^0_{\mathrm{Ox}}k_{\mathrm{s}}\exp\left[-\frac{\alpha n_a F}{RT}(E_i - E^0)\right]U(C_{\mathrm{Ox}},T)\times \\ \times\exp\left[\frac{\alpha n_a FVt}{RT}\right]. \qquad (6.96)$$

Член $U(C_{\mathrm{Ox}}, T)$ является функцией концентрации вещества Ox на поверхности электрода и уменьшается в ходе электролиза.

Одновременно последний экспоненциальный фактор в уравнении (6.96) увеличивается во времени. В результате получается кривая ток — напряжение с характерным пиком тока. Уравнение (6.96) содержит несколько членов, которые сложным образом взаимосвязаны. Поэтому изменение какого-либо из этих членов приводит к сложным изменениям тока, и невозможно получить уравнение кривой ток — напряжение, которое позволило бы однозначно рассчитать кинетические параметры электродной реакции.

С целью расчета этих величин для данной системы необходимо сравнить экспериментальные кривые с теоретическими, рассчитанными для различных значений параметров уравнения (6.96). При больших скоростях развертки напряжения поляризации ток должен приближаться к значениям, которые наблюдались бы с плоским электродом той же площади. Изменение радиуса электрода приводит к меньшим изменениям тока, чем в случае обратимых процессов.

Из приведенных зависимостей следует, что, хотя выражения, которые описывают необратимые электродные процессы в условиях сферической диффузии в хроновольтамперометрии, сложны, все же кинетические параметры электродного процесса могут быть определены на основе одной экспериментальной кривой. Из-за указанной сложности зависимости (6.96) некоторые исследователи пытались представить уравнение тока в более аналитической форме. Рейнмут [12] сообщил о получении решения в виде ряда, который сходится в области потенциалов образования кривой. Однако это решение не позволило упростить порядок действий при теоретической обработке хроновольтамперометрических кривых необратимых процессов. Поэтому Никольсон и Шейн [11] рассчитали теоретически большое число кривых ток — потенциал; на их основе были рассчитаны разности между токами, которые наблюдались бы в идентичных условиях на сферическом электроде и плоском электроде той же площади.

Графики зависимости этих разностей от безразмерного параметра $D^{1/2}(RT)^{1/2}/r_0(\alpha n_a FV)^{1/2}$ показали, что для значений параметра, меньших чем 0,1, указанная зависимость линейна. Экспериментальные исследования обычно проводят в таких условиях, что значения этого параметра не превышают 0,1.

На этой основе был рассчитан дополнительный член, учитывающий сферичность диффузии. Как и в случае обратимых процессов, наблюдаемый ток разделили на два компонента:

$$i = i_{\mathrm{пл}} + i_{\mathrm{сф}}, \qquad (6.97)$$

где $i_{пл}$ обозначает ток, который наблюдался бы, если бы электрод был плоским, а $i_{сф}$ — увеличение тока из-за сферичности диффузии.

Уравнение (6.97) можно записать подробно

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox} b}\,\chi(bt) + \frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}\varphi(bt)}{r_0}. \quad (6.98)$$

Первый член в правой части уравнения (6.98) описывает ток на плоском электроде (см. выше).

Функция $\chi(bt)$ имеет форму регистрируемого хроновольтамперометрического пика, так как другие величины в этом члене уравнения для данного опыта постоянны. Для потенциалов, соответствующих началу кривой, функция $\varphi(bt)$ равна нулю, а для более отрицательных потенциалов, чем потенциал пика, эта функция равна единице. Из уравнения (6.98) следует, что при больших значениях r_0 оно сводится к зависимости, которая была выведена для процессов, протекающих в условиях линейной диффузии.

6.2.3. *Хронопотенциометрия*

Теория необратимых процессов в хронопотенциометрии должна основываться на уравнении (6.42), но при этом необходимо учитывать влияние сферичности диффузии на концентрацию $C_{Ox}(0, t)$.

Как и в случае линейной диффузии, в данном случае при выводе зависимости концентрации формы Ox на поверхности электрода от продолжительности электролиза не сделано каких-либо предположений о скорости электродного процесса. Поэтому нельзя сделать никаких выводов о скорости электродного процесса на основании результатов измерения переходного времени. При электродном процессе, контролируемом скоростью переноса заряда, хронопотенциометрическая кривая все же формируется при более отрицательных потенциалах, чем потенциалы формирования кривой обратимого процесса в системе с тем же формальным потенциалом.

Объединяя уравнение (6.42) с уравнением зависимости концентрации формы Ox на поверхности сферического электрода от времени при хронопотенциометрическом электролизе [24, 25]

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} - \frac{i_0 r_0}{nFD_{Ox}}\left[1 - \exp\left(\frac{D_{Ox}t}{r_0^2}\right)\operatorname{erfc}\frac{(D_{Ox}t)^{1/2}}{r_0}\right], \quad (6.99)$$

получаем зависимость

$$\frac{i_0}{nF} = k_{fh}\left\{C^0_{Ox} - \right.$$

$$\left. - \frac{i_0 r_0}{nFD_{Ox}}\left[1 - \exp\left(\frac{D_{Ox}t}{r_0^2}\right)\operatorname{erfc}\frac{(D_{Ox}t)^{1/2}}{r_0}\right]\right\}. \quad (6.100)$$

В этом случае действительны общие замечания, которые приведены в разделе 6.1.3 в связи с уравнением (6.44).

6.3. Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда в условиях симметричной цилиндрической диффузии

Теории необратимых электродных процессов, протекающих в условиях симметричной цилиндрической диффузии, до сих пор уделялось немного внимания.

Джонсон и Барнарт [26] получили приближенное уравнение для хроноамперометрических процессов, контролируемых одновременно скоростью массопереноса и скоростью обмена заряда. В случае хронопотенциометрического процесса значение переходного времени не зависит от кинетики электродного процесса; переходное время описывается уравнением (5.224).

Необратимые процессы, протекающие в хроновольтамперометрических условиях, до настоящего времени теоретически не рассматривались. Из общих соображений можно утверждать, что, как и в случае обратимых процессов, влияние цилиндричности диффузии на токи, регистрируемые в хроновольтамперометрии или хроноамперометрии, должно быть меньше, чем влияние сферичности (если радиусы и площади электродов, а также другие условия совпадают).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eyring H., Marker L., Kwoh T. C.*, J. Phys. a. Colloid Chem., **54**, 1453 (1949).
2. *Nernst W.*, Z. phys. Chem., **47**, 52 (1904).
3. *Tanaka N., Tamamushi R.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 187 (1949); *Tamamushi R., Tanaka N.*, ibid., **22**, 227 (1949); ibid., **23**, 110 (1950).
4. *Smutek M.*, Chem. Listy, **45**, 241 (1951).
5. *Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1430 (1953).
6. *Delahay P., Strassner J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5218 (1951).
7. *Evans M. G., Hush N. S.*, J. Chim. Phys., **49**, 159 (1952).
8. *Kambara T., Tachi I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 135 (1952).
9. *Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1190 (1953).
10. *Matsuda H., Ayabe Y.*, Z. Elektrochem., **59**, 494 (1955).
11. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
12. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1793 (1961).
13. *Delahay P., Berzins T.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486 (1953).
14. *Мейман Н.*, ЖФХ, **22**, 1454 (1948).
15. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **47**, 323 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **18**, 597 (1953).
16. *Weber J., Koutecký J.*, Chem. Listy, **49**, 562 (1955); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 980 (1955).
17. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 56.
18. *Shain I., Martin K. J., Ross J. W.*, J. Phys. Chem., **65**, 259 (1961).
19. *Будевский Е., Десимиров Г.*, ДАН СССР, **149**, 120 (1963).
20. *Crank J.*, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Oxford, 1957, p. 98.
21. *Johnson C. A., Barnartt S.*, J. Phys. Chem., **71**, 1637 (1967).
22. *Barnartt S., Johnson C. A.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 1091 (1969); J. Electroanal. Chem., **24**, 226 (1970).
23. *De Mars R. D., Shain I.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2654 (1959).
24. *Mamantov G., Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5323 (1954).
25. *Koutecký J., Čížek J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 914 (1957); Chem. Listy, **51**, 827 (1957).
26. *Johnson C. A., Barnartt S.*, J. Phys. Chem., **73**, 3374 (1969).

7

УРАВНЕНИЯ КРИВЫХ, РЕГИСТРИРУЕМЫХ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА

В предыдущих главах при описании электроаналитических методов мы обращали внимание в первую очередь на зависимость регистрируемых предельных токов (или переходного времени в хронопотенциометрии) от концентрации и факторов, определяющих продолжительность опыта. Обсудим теперь полный ход кривых на регистрограммах этих методов. В каждом из них в пределах определенного вида диффузии (линейной, сферической, цилиндрической) можно теоретически различить три случая, характеризующихся соответствующими уравнениями. Это случаи процессов: а) обратимого, б) необратимого и в) контролируемого совместно скоростью диффузии и кинетикой переноса заряда.

Уравнения для обратимого и необратимого процессов легко вывести, если известно распределение концентраций компонентов окислительно-восстановительной системы на поверхности электрода. Самым сложным является квазиобратимый процесс, так как в этом случае форма кривых зависит от значения кинетического параметра. При уменьшении его величины регистрируемые кривые напоминают кривые необратимого процесса.

По величине предельного тока или переходного времени нельзя судить о кинетике электродного процесса. Но форма кривой и потенциалы, при которых она регистрируется, позволяют не только решить, контролируется ли процесс в условиях опыта диффузией или нет, но и рассчитать константу скорости процесса, если установлена его необратимость. Способы и возможности изучения кинетики электродных процессов с помощью четырех рассмотренных методов обсуждаются в этой главе.

7.1. Полярография

7.1.1. *Уравнения полярографических кривых обратимого электродного процесса*

Вывод уравнения обратимой полярографической волны основан на уравнении Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} C_{Ox}(0, t)}{f_{Red} C_{Red}(0, t)}. \qquad (7.1)$$

Это уравнение связывает потенциал электрода с концентрациями окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода; f_{Ox} и f_{Red} обозначают коэффициенты активности этих форм.

Искомое уравнение кривой можно получить, если связать эти концентрации с током, протекающим через цепь электролизера в условиях полярографии.

Для вывода зависимости тока от концентрации воспользуемся уравнением Ильковича. Рассмотрим процесс восстановления $Ox + ne \rightleftarrows Red$ и предположим, что в начале опыта в растворе присутствует только окисленная форма, как это обычно и бывает на практике. Для данных условий получим зависимость

$$\bar{i} = 607 n m^{2/3} D_{Ox}^{1/2} t_1^{1/6} [C_{Ox}^0 - C_{Ox}(0, t)], \qquad (7.2)$$

где $\bar{i}$ обозначает средний ток, который меняется вдоль полярографической волны, а $C_{Ox}(0, t)$ — концентрацию окисленной формы на поверхности электрода.

Из уравнения (7.2) следует, что когда $C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}^0$, т. е. когда потенциал положительнее потенциала основания волны, ток равен нулю. При $C_{Ox}(0, t) = 0$ ток равен предельному току и не зависит от потенциала. Изменения концентрации $C_{Ox}(0, t)$ между значениями 0 и C_{Ox}^0 приводят к изменениям силы тока. Если обозначить

$$\overline{K_{II(Ox)}} = 607 n m^{2/3} D_{Ox}^{1/2} t_1^{1/6}, \qquad (7.3)$$

где $K_{II(Ox)}$ — так называемая константа Ильковича, то можно записать уравнение (7.2) в более краткой форме

$$\bar{i} = K_{II(Ox)} [C_{Ox}^0 - C_{Ox}(0, t)]. \qquad (7.4)$$

Образующееся в результате восстановления вещество Red диффундирует от электрода, и его концентрация на поверхности электрода пропорциональна силе протекающего тока. Максимального значения эта концентрация достигает тогда, когда концентрация вещества Ox на поверхности электрода становится равной нулю. Это можно сформулировать следующим уравнением:

$$\bar{i} = 607 n m^{2/3} D_{Red}^{1/2} t_1^{1/6} C_{Red}(0, t). \qquad (7.5)$$

Так же как мы поступали ранее, запишем

$$K_{II(Red)} = 607 n m^{2/3} D_{Red}^{1/2} t_1^{1/6}. \qquad (7.6)$$

При этом уравнение (7.5) принимает более простую форму

$$\bar{i} = K_{II(Red)} C_{Red}(0, t). \qquad (7.7)$$

Как следует из сравнения уравнений (7.3) и (7.6), константы Ильковича $K_{II(Red)}$ и $K_{II(Ox)}$ различаются только коэффициентами диффузии.

Если в уравнение (7.1) ввести значения $C_{Ox}(0, t)$ и $C_{Red}(0, t)$, рассчитанные по уравнениям (7.4) и (7.7), то получится зависимость

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} (K_{II(Ox)} C_{Ox}^0 - \bar{i}) K_{II(Red)}}{f_{Red} K_{II(Ox)} \bar{i}}. \qquad (7.8)$$

Средний предельный ток выражается зависимостью

$$\bar{i}_g = K_{II(Ox)} C_{Ox}^0, \qquad (7.9)$$

поэтому уравнение (7.8) можно представить следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} K_{II(Red)}}{f_{Red} K_{II(Ox)}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}}. \qquad (7.10)$$

Поскольку разница между константами Ильковича окисленной и восстановленной форм обусловлена только различием коэффициентов диффузии, то уравнение (7.10) можно представить в форме

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D_{Red}^{1/2}}{f_{Red} D_{Ox}^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}}. \qquad (7.11)$$

Это уравнение описывает зависимость тока от потенциала электрода в случае протекания на нем обратимого процесса восстановления. Таким образом, оно является уравнением полярографической волны обратимого восстановления.

Уравнение полярографической волны впервые вывели Гейровский и Илькович [1]. Пользуясь этим уравнением, трудно приписать какой-либо характеристический потенциал исследуемому деполяризатору, так как оно определяет интервал потенциалов, в котором наблюдается полярографическая волна. Однако анализ этого уравнения показывает, что при $\bar{i} = \frac{1}{2}\bar{i}_g$ уравнение (7.11) сводится к зависимости

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D_{Red}^{1/2}}{f_{Red} D_{Ox}^{1/2}}. \qquad (7.12)$$

Потенциал $E_{1/2}$, соответствующий половине высоты регистрируемой волны, не зависит от концентрации деполяризатора. Поэтому по потенциалу полуволны можно часто определить, какой деполяризатор присутствует в растворе. При увеличении концентрации деполяризатора потенциал выделения смещается в направлении положительных потенциалов, но потенциал полуволны остается неизменным. Вводя потенциал полуволны в уравнение (7.11), получаем

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}}. \qquad (7.13)$$

Это уравнение можно записать и в другой форме:

$$\bar{i} = \frac{\bar{i}_g}{1 + \exp \frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})}. \qquad (7.14)$$

Из уравнения (7.14) следует, что при достаточно положительных относительно $E_{1/2}$ потенциалах $\bar{i} = 0$, а при значениях E, достаточно отрицательных относительно потенциала полуволны, экспоненциальный член в уравнении (7.14) практически равен нулю и $\bar{i} = \bar{i}_g$.

Таким же образом можно рассмотреть и волну анодного процесса окисления. Речь может идти об окислении

металла, растворенного в ртути, например амальгамы цинка, или об окислении вещества, растворенного в растворе. В таком случае анодный ток описывается зависимостью

$$-\bar{i} = K_{II\,(Red)} [C^0_{Red} - C_{Red}(0, t)]. \qquad (7.15)$$

Если принять, что перед началом опыта в растворе не было вещества Ox и оно образуется только в процессе окисления, то действительна зависимость

$$-\bar{i} = K_{II\,(Ox)} C_{Ox}(0, t). \qquad (7.16)$$

Определяя концентрации $C_{Ox}(0, t)$ и $C_{Red}(0, t)$ по уравнениям (7.15) и (7.16) и вводя их в уравнение Нернста, получаем зависимость

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D_{Red}^{1/2} \bar{i}}{f_{Red} D_{Ox}^{1/2} ({}_{anod}\bar{i}_g - \bar{i})} \qquad (7.17)$$

или, с учетом уравнения (7.12),

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}}{{}_{anod}\bar{i}_g - \bar{i}}. \qquad (7.18)$$

В этих уравнениях ${}_{anod}\bar{i}_g$ обозначает предельный анодный ток, который описывается зависимостью

$$-{}_{anod}\bar{i}_g = K_{II\,(Red)} C^0_{Red}. \qquad (7.19)$$

В некоторых случаях перед началом опыта в растворе могут присутствовать обе формы обратимой системы. Это может быть раствор, содержащий оксалатные комплексы закисного и окисного железа, которые реагируют обратимо с ртутным электродом. В другом случае это может быть раствор основного электролита с небольшой концентрацией соли кадмия; капающий электрод представляет собой при этом разбавленную амальгаму кадмия. В обоих этих случаях при наложении на электрод значительно более положительного потенциала, чем нормальный потенциал соответствующей системы, наблюдается предельный ток окисления. По мере смещения потенциала в сторону отрицательных значений ток уменьшается и наконец достигает нуля. Но при дальнейшем смещении

потенциала электрода в ту же сторону вновь появляется ток — на этот раз катодный. Катодный ток увеличивается с увеличением отрицательного потенциала электрода. Образование такой волны показано схематически на рис. 7.1.

Для такого случая действительно уравнение (7.4), а также следующее уравнение:

$$\bar{i} = K_{\text{II (Red)}} [C_{\text{Red}}(0, t) - C^0_{\text{Red}}]. \qquad (7.20)$$

Когда $C_{\text{Red}}(0, t)$ равно нулю (при достаточно положительных потенциалах относительно нормального потен-

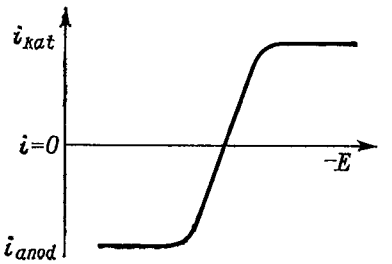


Рис. 7.1. Схема анодно-катодной полярографической волны.

циала системы), уравнение (7.20) сводится к выражению (7.19). Определяя $C_{\text{Ox}}(0, t)$ и $C_{\text{Red}}(0, t)$ с помощью уравнений (7.4) и (7.20) и вводя эти концентрации в уравнение Нернста, получаем уравнение анодно-катодной волны

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}} K_{\text{II (Red)}} (K_{\text{II (Ox)}} C^0_{\text{Ox}} - \bar{i})}{f_{\text{Red}} K_{\text{II (Ox)}} (K_{\text{II (Red)}} C^0_{\text{Red}} + \bar{i})} \qquad (7.21)$$

или, в более краткой форме,

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{-\,{}_{\text{anod}}\bar{i}_g + \bar{i}}. \qquad (7.22)$$

Уравнение (7.22) более общее, чем ранее выведенные уравнения анодной волны и катодной волны. В этом легко убедиться. Если в растворе нет восстановленной формы, то ${}_{\text{anod}}\bar{i}_g = 0$ и выражение (7.22) сводится к уравнению (7.13). Аналогично, если в растворе присутствует только восстановленная форма, то $\bar{i}_g = 0$ и уравнение (7.22) отождествляется с уравнением анодной волны (7.18).

Анализ уравнения (7.22) приводит к заключению, что при потенциале полуволны анодно-катодной волны

$$\bar{i} = \frac{\bar{i}_g + {}_{\text{anod}}\bar{i}_g}{2}, \qquad (7.23)$$

так как именно при таком значении $\bar{i}_g$ второе слагаемое в правой части уравнения (7.22) превращается в нуль.

Из приведенных уравнений следует, что в каждом случае анодного и катодного процессов потенциал полуволны не зависит от концентрации деполяризатора.

Когда в растворе присутствует несколько деполяризаторов с достаточно различающимися потенциалами, мы получаем полярографическую кривую с несколькими волнами. Для того чтобы каждая волна имела хорошо выраженную площадку предельного тока, необходимо, чтобы потенциалы полуволны отдельных деполяризаторов различались не менее чем на 200 мВ. Если разности потенциалов полуволн значительно меньше этой величины, то получают одну общую волну, высота которой пропорциональна сумме концентраций.

Уравнение волны было впервые выведено Гейровским и Ильковичем. Уравнение волны позволяет проводить соответствующий анализ экспериментальных полярографических кривых. Рассмотрим для простоты уравнение катодной волны (7.13). Из него следует, что график зависимости $\lg [(\bar{i}_g - \bar{i})/\bar{i}]$ от потенциала должен представлять собой прямую линию. Ее наклон связан с числом электронов n, обмениваемых в элементарном процессе. Указанная зависимость схематически представлена на рис. 7.2.

В соответствии с уравнением (7.13) наклон прямой описывается зависимостью

$$-\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}}} = \frac{2{,}303RT}{nF}. \qquad (7.24)$$

Подобные линейные зависимости наблюдаются также в случаях анодной волны и анодно-катодной волны. В первом из них на оси ординат откладывают значения $\lg\frac{\bar{i}}{\text{анод}\bar{i}_g-\bar{i}}$, а во втором — значения $\lg\frac{\bar{i}_g-\bar{i}}{-\text{анод}\bar{i}_g+\bar{i}}$.

Такой анализ позволяет получить два принципиальных вывода. Первый касается обратимости процесса. Если известно число электронов, обмениваемых в элементарном процессе, следовательно, известен и теоретический наклон прямой для обратимой системы. Если наблюдается отклонение от зависимости (7.24), то можно судить о необратимости или квазиобратимости электродного процесса. Если же в свою очередь известно, что процесс обратим, то из наклона прямой в системе, представленной на рис. 7.2, можно легко рассчитать число электронов, обмениваемых в элементарном процессе. Если температура, при которой ведется опыт, равна 25 °С, то наклон в случае одно-, двух- и трехэлектронного процесса соответственно равен 59, 29,5 и 19,7 мВ на единицу логарифма. В тех случаях, когда мы не имеем сведений об обратимости процесса, совпадение результата логарифмического анализа полярографической волны с одним из указанных трех условий позволяет с большой степенью вероятности утверждать, что процесс обратим, и рассчитать значение n.

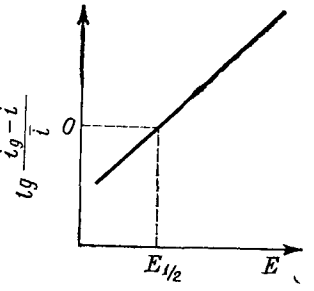


Рис. 7.2. Схематическая зависимость $\lg[(\bar{i}_g-\bar{i})/\bar{i}]$ от потенциала при обратимом процессе.

График зависимости $\lg[(\bar{i}_g-\bar{i})/\bar{i}]$ от потенциала позволяет также точно определить потенциал полуволны (это второй вывод). Из уравнений волны следует, что потенциал полуволны соответствует потенциалу, при котором указанный логарифм равен нулю. Способ определения потенциала полуволны этим методом показан схематически на рис. 7.2.

Существует и другой способ определения обратимости процесса и числа электронов n на основе полярографической кривой, известный под названием критерия Томеша [2]. Из уравнения (7.13) следует, что потенциал, измеренный при 1/4 высоты волны, не зависит от концентрации, так же как и потенциал полуволны, и описывается уравнением

$$E_{1/4}=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln 3. \qquad (7.25)$$

Потенциал, измеренный при 3/4 высоты волны, определяется зависимостью

$$E_{3/4}=E_{1/2}-\frac{RT}{nF}\ln 3. \qquad (7.26)$$

Из зависимостей (7.25) и (7.26) следует, что полярографическая волна обратимого процесса симметрична относительно потенциала полуволны, так как потенциалы $E_{1/4}$ и $E_{3/4}$ удалены от него на одинаковое число милливольт. Если из уравнения (7.25) вычесть уравнение (7.26), то получится зависимость

$$E_{1/4}-E_{3/4}=\frac{2RT}{nF}\ln 3 \qquad (7.27)$$

или, для температуры 25 °С,

$$E_{1/4}-E_{3/4}=\frac{0{,}056}{n}\text{ В}. \qquad (7.28)$$

Из уравнения (7.28) очевидно, что разность потенциалов $E_{1/4}$ и $E_{3/4}$ зависит только от числа электронов, обменивающихся в элементарном процессе. Для одноэлектронного процесса она равна 56 мВ, для двухэлектронного 28 мВ и т. д.

Этот критерий позволяет быстро и точно оценить, отклоняется ли исследуемый процесс от обратимого. Для обратимых систем можно на основе этого критерия очень просто определить число n.

До сих пор при выводе уравнений полярографических волн мы основывались на простом уравнении Ильковича, которое не учитывает влияния сферичности диффузии на электродный процесс. Это было в какой-то степени обоснованно, поскольку таким образом нам удалось получить очень простые уравнения, достаточно верно

описывающие экспериментальные результаты. Коутецкий [3] показал, что при учете сферичности диффузии сохранилась бы ранее найденная форма волны, но потенциал полуволны описывался бы более сложной зависимостью. Для процесса полярографического восстановления с учетом сферичности диффузии действительно выражение

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{Red}}^{1/2}}{D_{\text{Ox}}^{1/2}}, \qquad (7.29)$$

где

$$E'_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} 3{,}4 \frac{t_1^{1/6}}{m^{1/3}} (D_{\text{Ox}}^{1/2} + D_{\text{Red}}^{1/2}). \qquad (7.30)$$

В этом случае потенциал полуволны зависит от параметров опыта, а именно от параметров капли — m и t. В литературе имеются противоречивые экспериментальные данные о влиянии характеристики капилляра на потенциал полуволны [4, 5]. Нужно отметить, что эту зависимость трудно изучить, поскольку — как следует из уравнения (7.30) — влияние параметров капли на $E'_{1/2}$ невелико и возможные изменения потенциала полуволны из-за изменений m и t настолько малы, что не превышают ошибки определения потенциала.

Рассмотрим также вкратце случай восстановления иона до металлического состояния, предполагая, что образующийся при восстановлении металл не растворяется в ртути. Потенциал такой системы описывается уравнением

$$E = E^0_{\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln f_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}(0, t), \qquad (7.31)$$

где E^0_{M} — стандартный потенциал реакции $\text{Me}^{n+} + ne \rightarrow \text{Me}$.

Концентрацию $C_{\text{Ox}}(0, t)$ можно в этом случае выразить с помощью уравнения (7.4). Сочетание уравнений (7.31) и (7.4) приводит к зависимости

$$E = E^0_{\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{K_{\text{II (Ox)}}} + \frac{RT}{nF} \ln (\bar{i}_g - \bar{i}). \qquad (7.32)$$

Потенциал, соответствующий половине величины предельного тока, определяется выражением

$$E_{1/2} = E^0_{\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{K_{\text{II (Ox)}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_g}{2} \qquad (7.33)$$

или, с учетом зависимости (7.9),

$$E_{1/2} = E^0_{\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln f_{\text{Ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{2}. \qquad (7.34)$$

Из уравнения (7.34) следует, что в этом случае в отличие от ранее обсужденных случаев потенциал полуволны является функцией концентрации деполяризатора в объеме раствора. При десятикратном увеличении концентрации деполяризатора потенциал полуволны смещается на 2,303 RT/nF в направлении положительных потенциалов. Уравнение (7.32) трудно проверить экспериментально. С одной стороны, при использовании ртутного электрода трудно найти металл, практически нерастворимый в ртути, ионы которого обратимо восстанавливаются на ртутном электроде. С другой стороны, если для проверки уравнения используют твердые электроды, например платиновые, то в начальный период, пока восстанавливаемый металл не полностью покрывает электрод, активность металла меняется. Это противоречит уравнению (7.32), из которого было выведено уравнение волны.

7.1.1.1. Интерпретация потенциалов полуволны. Как следует из уравнения (7.12), потенциал полуволны должен быть очень близким к нормальному потенциалу. Разность между этими потенциалами возникает, когда коэффициенты активности и коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм различаются между собой. Коэффициенты активности металла, растворимого в ртути, близки к единице, так как образующиеся при полярографическом восстановлении амальгамы обычно очень разбавлены. Коэффициенты активности окисленной формы также могут незначительно отличаться от единицы, когда концентрация основного электролита невысока. Если даже и имеется некоторое различие между этими коэффициентами, то оно лишь в незначительной степени сказывается на величине потенциала полуволны. Следует

учесть, что в выражении для потенциала полуволны десятичный логарифм отношения коэффициентов активности умножается на $0{,}059/n$ В (для температуры 25 °С).

Влияние различия коэффициентов диффузии на потенциал полуволны также невелико. В не слишком концентрированных растворах основных электролитов один из коэффициентов диффузии окисленной или восстановленной формы может быть в два раза больше другого, но часто эта разница значительно меньше, особенно тогда, когда обе формы, окисленная и восстановленная, растворимы в растворе.

Влияние различия коэффициентов диффузии на величину потенциала полуволны незначительно еще и потому, что в уравнение, связывающее $E_{1/2}$ с E^0, отношение коэффициентов диффузии входит в степени 1/2. Таким образом, потенциал полуволны должен быть приблизительно равным нормальному потенциалу. Так и бывает в действительности, когда окисленная и восстановленная формы растворимы в растворе. Если же восстановленная форма образует амальгаму, то в некоторых случаях потенциал полуволны отличается от нормального потенциала системы ион — металл на сравнительно большую величину.

Значения нормальных потенциалов и потенциалов полуволны некоторых ионов приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Нормальные потенциалы и потенциалы полуволны некоторых деполяризаторов

Деполяризатор	Нормальный потенциал E^0_M, В	Потенциал полуволны $E_{1/2}$, В
Ba^{2+}	—2,90	—1,94
Na^+	—2,961	—2,12
K^+	—3,170	—2,14
Pb^{2+}	—0,372	—0,388
Tl^+	—0,582	—0,459
Zn^{2+}	—1,008	—0,997

Из этой таблицы видно, что разность E^0_M и $E_{1/2}$ в некоторых случаях может достигать одного вольта. В других

случаях эта разность невелика, хотя восстановленный металл растворяется в ртути. Разность потенциалов между E^0_M и $E_{1/2}$ обусловлена главным образом сродством металла к ртути.

Проблему количественного описания этой разности разработали независимо Лингейн [6] и Штаккельберг [7].

Рассмотрим электрохимический элемент, один из полуэлементов которого составлен из твердого металла Me и его ионов Me^{n+}, а второй — из насыщенной двухфазной амальгамы металла Me, находящейся в равновесии с тем же самым раствором. В сокращенной записи этот элемент можно представить следующим образом:

$$Me \mid Me^{n+} \mid Me\,(Hg)_{нас}. \qquad (7.35)$$

Пусть $a_{нас}$ обозначает активность металла в насыщенной амальгаме. Фазу этой насыщенной амальгамы может образовать чистый металл Me или твердое интерметаллическое соединение металла с ртутью. Электродвижущую силу этого элемента выражает зависимость

$$\Delta E = E^0 - E^0_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{нас}}, \qquad (7.36)$$

где E^0_M — стандартный потенциал системы, образующей левый полуэлемент элемента (7.35), а a_{Hg} — активность ртути в насыщенной амальгаме, отнесенная к активности чистой ртути.

Мы обсуждаем обратимые процессы. Поэтому

$$-\Delta G = nF\Delta E, \qquad (7.37)$$

где ΔG — изменение термодинамического потенциала в реакции металла с ртутью. Если металл не образует с ртутью интерметаллических соединений или твердых растворов, то $\Delta G = 0$ и $\Delta E = 0$.

Пользуясь зависимостью (7.37), можно записать уравнение (7.36) в другой форме, если принять, что активность ртути в амальгаме не отличается в существенной мере от активности чистой ртути:

$$E^0 = E^0_M - \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{нас}. \qquad (7.38)$$

Объединяя уравнения (7.38) и (7.12), получаем зависимость

$$E_{1/2} = E^0_M - \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{нас} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D^{1/2}_{Red}}{f_{Red} D^{1/2}_{Ox}}. \quad (7.39)$$

Если можно принять, что $D^{1/2}_{Red} = D^{1/2}_{Ox}$ и $f_{Ox} = f_{Red}$, то уравнение (7.39) сводится к более простой зависимости

$$E_{1/2} = E^0_M - \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{нас}. \quad (7.40)$$

Если металл хорошо растворим в ртути и не образует в твердой фазе соединений с ртутью, то $E_{1/2}$ близок к E^0_M, так как при этом $\Delta G = 0$ и $a_{нас}$ приближается к единице. Типичным для данного случая примером является цинк.

Если металл образует соединение с ртутью, то $\Delta G < 0$ и $E^0_M < E_{1/2}$; примером могут служить щелочные металлы, представленные в табл. 7.1. Когда металл слабо растворим в ртути и не образует с ней соединений в твердой фазе, $\Delta G = 0$, а $E^0_M > E_{1/2}$.

7.1.2. *Уравнения полярографических кривых необратимого электродного процесса*

Уравнения полярографических кривых необратимого электродного процесса были выведены несколькими авторами. Самое точное уравнение получил Коутецкий [8]. Эту задачу решили также Делахей и Страснер [9].

Керн [10] вывел на основе теории Коутецкого заключение, что зависимость $\lg [i/(i_g - i)]$ от E должна быть линейной с наклоном $0{,}059/\alpha n$ В при 25 °С. Этот результат подтвердили некоторые исследователи [11, 12]. Однако по данным других исследований такая зависимость не должна быть линейной, а должна представлять собой кривую, наклон асимптот которой при потенциалах, соответствующих началу и концу полярографической волны, отличается в два раза. Кивало, Олдем и Лайтинен [13] получили даже экспериментальное подтверждение этой точки зрения, но в дальнейшем было доказано, что к такому экспериментальному результату привело введение в исследуемый раствор поверхностно-активного вещества.

Эту проблему вновь рассмотрели Мейтс и Израэл [14]. В основу обсуждения авторы взяли работу Коутецкого. Была введена вспомогательная переменная Δ, которая связана с параметром χ следующим уравнением:

$$\Delta = \sqrt{\frac{7}{12}}\chi = k_{fh} \frac{t_1^{1/2}}{D^{1/2}_{Ox}}. \quad (7.41)$$

Уравнение (7.41) учитывает реакцию только в одном направлении и может быть использовано только в случае полностью необратимых процессов.

Константа k_{fh} зависит от потенциала электрода:

$$k_{fh} = k^0_{fh} \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha FE}{RT}\right). \quad (7.42)$$

Объединяя уравнения (7.41) и (7.42), получаем

$$E = \frac{0{,}434RT}{\alpha n_\alpha F} \lg \frac{k^0_{fh} t_1^{1/2}}{D^{1/2}_{Ox}} - \frac{0{,}434RT}{\alpha n_\alpha F} \lg \Delta. \quad (7.43)$$

На основе таблиц функции χ Коутецкого можно показать, что $\lg\Delta$ представляет собой линейную функцию $\lg [i/(i_g - i)]$ почти во всей области образования полярографической волны. Для максимальных токов эта зависимость описывается уравнением

$$\lg \Delta = -0{,}1300 + 0{,}9163 \lg \frac{i}{i_g - i}, \quad (7.44)$$

которое действительно для интервала отношений i/i_g между 0,1 и 0,94 при средней погрешности расчета $\lg [i/(i_g - i)]$ только $\pm 0{,}0043$. Эта погрешность меньше экспериментальных ошибок, связанных с измерением тока по зарегистрированным полярограммам.

Объединяя уравнения (7.43) и (7.44), получаем для температуры 25 °С выражение

$$E = \frac{0{,}059}{\alpha n_\alpha} \lg \frac{1{,}349 k^0_{fh} t_1^{1/2}}{D^{1/2}_{Ox}} - \frac{0{,}0542}{\alpha n_\alpha} \lg \frac{i}{i_g - i}. \quad (7.45)$$

Таким образом, если t_1 и α постоянны и не зависят от потенциала, то $\lg [i/(i_g - i)]$ меняется линейно с потенциалом, а наклон соответствующей прямой равен $-0{,}0542/\alpha n_\alpha$ В.

Уравнение (7.45) можно записать следующим образом:

$$E = E_{1/2} - \frac{0{,}0542}{\alpha n_\alpha} \lg \frac{i}{i_g - i}, \qquad (7.46)$$

где

$$E_{1/2} = \frac{0{,}059}{\alpha n_\alpha} \lg \frac{1{,}349 k^0_{\text{fh}}\, t^{1/2}}{D^{1/2}_{\text{Ox}}}. \qquad (7.47)$$

Можно легко доказать, что

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{0{,}0517}{\alpha n_\alpha}. \qquad (7.48)$$

Из уравнения (7.47) следует, что в отличие от обратимых волн потенциал полуволны необратимых процессов зависит от периода капания.

Как видно из уравнения (7.46), наклон прямой $\lg [i/(i_g - i)] - E$ меньше, чем в случае обратимых волн. Анализируя волну катодного процесса, можно легко рассчитать значение αn_α по наклону полученной прямой. В соответствии с уравнением (7.47) это значение можно определить и по зависимости потенциала $E_{1/2}$ от периода капания. В случае, когда рассматривают средние токи, перед логарифмом $\bar{i}/(\bar{i}_g - \bar{i})$ ставят ранее найденный Керном [10] коэффициент $0{,}059/\alpha n_\alpha$ (для температуры 25 °С).

В приведенных уравнениях не учтено влияние сферичности диффузии к капающему электроду. По результатам работы Коутецкого и Чижека [15] для учета сферичности необходимо ввести поправку в функцию $F(\chi)$:

$$\frac{i}{i^{\chi}_g} = F(\chi) - \varepsilon_0 H(\chi), \qquad (7.49)$$

где

$$\varepsilon_0 = 50{,}4 D^{1/2}_{\text{Ox}}\, t^{1/6}\, m^{1/3}. \qquad (7.50)$$

Значения функции $H(\chi)$ табулированы Коутецким и Чижеком.

Мейтс и Израэл показали, что учет сферичности вносит небольшие изменения в уравнение зависимости $\lg [i/(i_g - i)]$ от потенциала. Изменение ε_0 от 0 до 0,2 (этот интервал охватывает обычно встречающиеся на практике величины ε_0) приводит к изменению наклона прямой $E - \lg [i/(i_g - i)]$ только на 1,5%, а потенциала полуволны — на 10 мВ. Таким образом, на практике не всегда нужно учитывать поправки на сферичность диффузии, особенно если значения ε_0 меньше 0,2.

Приведенные зависимости относятся к процессу восстановления, но аналогично можно вывести и выражения для необратимых анодных волн.

7.1.3. *Определение кинетических параметров электродного процесса методом полярографии*

В случае необратимого полярографического процесса анализ полярографических волн позволяет весьма просто определить кинетические параметры αn_α и константу скорости процесса. На основе уравнения (7.46) можно рассчитать αn_α по наклону прямой $E - \lg [i/(i_g - i)]$. Из этого же графика при $\lg [i/(i_g - i)] = 0$ находим потенциал полуволны, описанный уравнением (7.47). Вводя ранее найденное значение αn_α в это уравнение, определяем величину k^0_{fh}.

Константа k^0_{fh} определяет скорость катодной реакции при потенциале, принятом за нулевой. Обычно это потенциал нормального водородного электрода. Несмотря на определение k^0_{fh}, нахождение стандартной константы скорости электродного процесса может оказаться трудным в связи со сложностью точного определения стандартного потенциала.

Более сложно определять константы скорости электродных процессов, контролируемых одновременно диффузией и обменом заряда. Известно несколько разработок этой проблемы. Работа Рендлса [16, 17] касается сложных квазиобратимых анодно-катодных процессов (принимается, что перед началом опыта в растворе присутствуют обе формы — Ox и Red). Наряду с точным решением существует и приближенный метод Стромберга [18].

Практическое значение этих двух работ ограничено в связи с необходимостью записи сложных анодно-катодных волн. На практике легче приготовить раствор одной формы, например Ox, и регистрировать волну восстановления этого вещества в растворе. Анализу таких квазиобратимых волн посвящены работы Хейла и Парсонса [19, 20], а также Сатхианараяна [21].

Рассмотрим электродную реакцию

$$Ox + ne \rightleftarrows Red,$$

протекающую в обоих направлениях в соответствии с кинетикой реакции первого порядка. Примем, что форма Ox растворима в растворе, а форма Red — в растворе или в материале электрода (металл, растворимый в ртути). По Рендлсу, мгновенный ток в конце жизни капли описывается в этом случае выражением

$$\frac{i_t}{i_g^x} = \frac{1 - \exp nf\eta}{1 + r\exp nf\eta} F(\chi), \qquad (7.51)$$

где i_t обозначает мгновенный ток в конце жизни капли, i_g^x — ток, который наблюдался бы в условиях измерения i_t, если бы процесс контролировался только скоростью массопереноса, r — отношение предельных катодного и анодного токов ($_{kat}i_g/_{anod}i_g = r$); $\eta = E - E^r$ (здесь E обозначает потенциал, при котором измеряют ток i_t, а E^r — равновесный потенциал электрода); $f = F/RT$; n — число электронов, обмениваемых в стадии, определяющей скорость электродной реакции.

Функция Коутецкого $F(\chi)$ рассматривалась в предыдущей главе; там же приведена таблица ее значений.

Рассмотрим теперь случай, когда форма Red не вводилась в раствор перед началом опыта, а образуется только в результате протекания электродного процесса. Поскольку $_{anod}i_g = KC^0_{Red}$, а $C^0_{Red} = 0$, то r становится бесконечно большим, и уравнение (7.51) нельзя применить для исследования кинетики такого процесса.

Однако из уравнения Нернста

$$C^0_{Ox} = C^0_{Red}\exp[nf(E^r - E^0_f)] \qquad (7.52)$$

и уравнения Ильковича в форме

$$_{anod}i_g = \sqrt{\frac{7}{3\pi}}\, nFAD^{1/2}_{Red} t^{-1/2} C^0_{Red} \qquad (7.53)$$

можно получить зависимость

$$r\exp nf\eta = \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2} \exp[nf(E - E^0_f)]. \qquad (7.54)$$

Объединяя уравнения (7.51) и (7.54), можно прийти к зависимости

$$\frac{i_t}{i_g^x} = \frac{(1 - \exp nf\eta)F(\chi)}{1 + \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2} \exp[nf(E - E^0_f)]}. \qquad (7.55)$$

Уравнение (7.55) можно использовать для расчета $F(\chi)$ по экспериментальным значениям i_t и i_g^x, если известен формальный потенциал E^0_f или его можно рассчитать.

По вычисленным значениям $F(\chi)$ и таблицам этой функции находят значения параметра χ для различных потенциалов, при которых измеряли i_t. Константа скорости восстановления связана с этим параметром следующим уравнением:

$$\chi = \sqrt{\frac{12t}{7}}\, \frac{k_{fh}}{D^{1/2}_{Ox}}\left[1 + \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2} \exp[nf(E - E^0_f)]\right]. \qquad (7.56)$$

По значениям k_{fh}, рассчитанным для различных потенциалов E, строят график зависимости $\lg k_{fh}$ от E. Эта зависимость должна быть линейной в соответствии с уравнением

$$k_{fh} = k_s \exp[-\alpha n_\alpha f(E - E^0_f)]. \qquad (7.57)$$

Из наклона полученной прямой можно рассчитать коэффициент переноса для катодного процесса, а величина k_{fh}, соответствующая $E = E^0_f$, представляет собой искомую стандартную константу скорости электродного процесса k_s.

Простой способ расчета константы скорости электродного процесса по полярографическим данным привел Корыта [22]. Из функции Коутецкого

$$\overline{F}(\chi)=\frac{\overline{i}}{\overline{i}_g^x}=\frac{0{,}676\chi_1}{1+0{,}676\chi_1} \qquad (7.58)$$

была получена зависимость

$$\frac{\overline{i}}{\overline{i}_g^x-\overline{i}}=0{,}676\chi_1, \qquad (7.59)$$

где

$$\chi_1=\sqrt{\frac{12t_1}{7}}\left(k_{\mathrm{fh}}D_{\mathrm{Ox}}^{-1/2}+k_{\mathrm{bh}}D_{\mathrm{Red}}^{-1/2}\right). \qquad (7.60)$$

Константы скорости k_{fh} и k_{bh} можно отнести к обратимому потенциалу полуволны, пользуясь уравнением (7.57) и аналогичной зависимостью для k_{bh}, а также уравнением (7.12). Получим

$$k_{\mathrm{fh}}=k_{\mathrm{s}}\left(\frac{D_{\mathrm{Ox}}}{D_{\mathrm{Red}}}\right)^{\alpha/2}\exp\left[-\alpha nf\left(E-E_{1/2}\right)\right], \qquad (7.61)$$

$$k_{\mathrm{bh}}=k_{\mathrm{s}}\left(\frac{D_{\mathrm{Red}}}{D_{\mathrm{Ox}}}\right)^{\frac{1-\alpha}{2}}\exp\left[(1-\alpha)f\left(E-E_{1/2}\right)\right]. \qquad (7.62)$$

Обозначим через $\hat{i}$ ток, измеренный при потенциале полуволны обратимого процесса. Выражая k_{fh} и k_{bh} в уравнении (7.60) с помощью уравнений (7.61) и (7.62), получаем

$$k_{\mathrm{s}}=\frac{\hat{i}}{\hat{i}_g^x-\hat{i}}\cdot\frac{D_{\mathrm{Red}}^{\alpha/2}D_{\mathrm{Ox}}^{\frac{1-\alpha}{2}}}{2\cdot 0{,}886t_1^{1/2}}. \qquad (7.63)$$

При $E=E_{1/2}$ ток обратимого процесса равен половине предельного тока: $\overline{i}_g^x=\frac{1}{2}\overline{i}_g$. Поэтому уравнение (7.63) можно представить в форме

$$k_{\mathrm{s}}=\frac{\hat{i}}{\overline{i}_g-2\hat{i}}\,\frac{D_{\mathrm{Red}}^{\alpha/2}D_{\mathrm{Ox}}^{\frac{1-\alpha}{2}}}{0{,}886t_1^{1/2}}. \qquad (7.64)$$

Токи в этих уравнениях представляют собой средние токи.

Приведенные выводы Корыты позволяют простым способом рассчитать кинетические параметры электродного процесса. С этой целью вычерчивают график зависимости $\lg[\overline{i}/(\overline{i}_g-\overline{i})]$ от E. Как уже упоминалось, эта зависимость линейна для обратимого процесса. В случае одновременного контроля процесса скоростью массопереноса и скоростью обмена заряда эта зависимость перестает быть линейной. На рис. 7.3 представлена такая зависимость для квазиобратимого процесса.

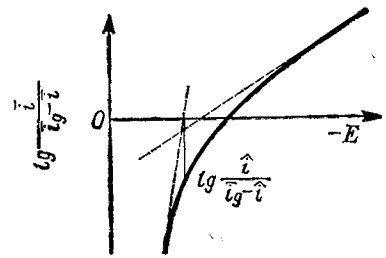


Рис. 7.3. Зависимость $\lg[\overline{i}/(\overline{i}_g-\overline{i})]$ от потенциала для квазиобратимого процесса.

При достаточно положительных потенциалах у основания полярографической волны измеряемый ток практически равен току, который наблюдался бы, если бы процесс был полностью обратимым. Поэтому асимптота кривой при потенциалах начала волны пересекает ось потенциалов при потенциале обратимого электродного процесса. Коэффициент переноса катодного процесса α можно определить из наклона асимптоты при отрицательных потенциалах (см. рис. 7.3). В этих условиях $k_{\mathrm{fh}}\gg k_{\mathrm{bh}}$.

Этим методом можно исследовать кинетику электродных процессов, стандартная константа скорости которых не превышает $2\cdot 10^{-2}$ см/с.

Проблемам необратимых полярографических волн и их использования для установления кинетики электродного процесса посвятили свою работу Мацуда и Аябе

[23]. Для квазиобратимого процесса они описывают полярографическую волну уравнением

$$E=E_{1/2}+\frac{2,3RT}{\alpha nF}\lg 0{,}885t_1^{1/2}+\frac{2,3RT}{\alpha nF}\lg\lambda-$$

$$-\frac{2,3RT}{\alpha nF}\lg\frac{\bar{i}}{\bar{i}_g-\bar{i}}, \qquad (7.65)$$

где

$$\lambda=k_s\frac{f_{Ox}^{\beta}f_{Red}^{\alpha}}{(D_{Ox}^{\beta}D_{Red}^{\alpha})^{1/2}}, \qquad (7.66)$$

а α и β — коэффициенты переноса соответственно катодного и анодного процессов. Коэффициент α можно определить путем логарифмического анализа полученной полярографической волны. При отрицательных потенциалах логарифмическая зависимость должна быть линейной, а наклон прямой определяет коэффициент α:

$$\alpha=\frac{2,3RT}{nF}\left[\frac{\Delta\lg\dfrac{\bar{i}}{\bar{i}_g-\bar{i}}}{\Delta(-E)}\right]_{E\to\infty} \qquad (7.67)$$

Этот способ определения α идентичен способу Корыты.

Экстраполирование линейного участка логарифмической зависимости до $\lg[\bar{i}/(\bar{i}_g-\bar{i})]=0$ позволяет найти значение потенциала $E_{1/2}$. Из этого значения, а также из известного или рассчитанного значения обратимого потенциала полуволны можно рассчитать параметр λ:

$$\lg\lambda=\frac{\alpha nF}{2,3RT}(E'_{1/2}-E_{1/2})-\lg t_1^{1/2}+0{,}053. \qquad (7.68)$$

Параметр λ позволяет просто вычислить стандартную константу скорости реакции по уравнению (7.66).

Этот способ исследования кинетики электродных процессов применили Гаур и Госвами [24] при исследовании системы $Mn^{2+}/Mn(Hg)$.

Наряду с рассмотренными методами определения потенциала полуволны обратимый потенциал полуволны

квазиобратимого процесса можно найти по предложенной Геллингсом [25] зависимости

$$\lim_{i\to 0}\left[E-\frac{RT}{nF}\ln\frac{\bar{i}_g-\bar{i}}{\bar{i}}\right]=E_{1/2}. \qquad (7.69)$$

7.2. Хроновольтамперометрия

7.2.1. *Уравнения хроновольтамперометрических кривых обратимого электродного процесса*

Ход хроновольтамперометрических кривых для обратимых электродных процессов описали Рендлс и Шевчик. Однако на основании полученных ими результатов трудно было строить теоретические кривые с целью сравнения с экспериментальными. С практической точки зрения удобно описание кривой не сложным уравнением, а таблицей зависимости функции тока $\chi(at)$ от потенциала.

Никольсон [26] привела значения функции тока для различных потенциалов и различных значений параметра $D^{1/2}/n^{1/2}V^{1/2}r_0$ в хроновольтамперометрии с цилиндрической диффузией. Франкенталь и Шейн [27] получили зависимость этой функции от потенциала для обратимого хроновольтамперометрического процесса на сферических электродах. И в этом случае функция тока зависит от параметра $D^{1/2}/n^{1/2}V^{1/2}r_0$. На основании этих данных можно начертить теоретические хроновольтамперометрические кривые, принимая значения функции тока для параметра $D^{1/2}/n^{1/2}V^{1/2}r_0=0$, т. е. для условий, когда влияние сферичности или цилиндричности диффузии исчезает вследствие больших размеров электрода или больших скоростей развертки напряжения поляризации.

В табл. 7.2 приведены значения функции $\chi(at)$, умноженные на $\pi^{1/2}$, при различных потенциалах для электродного процесса, протекающего в условиях линейной диффузии.

Значения функции $\chi(at)$ в сочетании с общим уравнением

$$i=nFAC_{Ox}^0\sqrt{\pi D_{Ox}a}\,\chi(at) \qquad (7.70)$$

позволяют начертить кривую ток — потенциал.

Таблица 7.2

Значения функций $\pi^{1/2}\chi(at)$ и $\varphi(at)$ обратимого электродного процесса

Потенциал[a], мВ	$\pi^{1/2}\chi(at)$	$\varphi(at)$	Потенциал[a], мВ	$\pi^{1/2}\chi(at)$	$\varphi(at)$
120	0,009	0,008	—5	0,400	0,548
100	0,020	0,019	—10	0,418	0,596
80	0,042	0,041	—15	0,432	0,641
60	0,084	0,087	—20	0,441	0,685
50	0,117	0,124	—25	0,445	0,725
45	0,138	0,146	—28,5	0,4463	0,7516
40	0,160	0,173	—30	0,446	0,763
35	0,185	0,208	—35	0,443	0,796
30	0,211	0,236	—40	0,438	0,826
25	0,240	0,273	—50	0,421	0,875
20	0,269	0,314	—60	0,399	0,912
15	0,298	0,357	—80	0,353	0,957
10	0,328	0,403	—100	0,312	0,980
5	0,355	0,451	—120	0,280	0,991
0	0,380	0,499	—150	0,245	0,997

[a] Потенциал приведен в масштабе $(E-E_{1/2})\,n$.

В табл. 7.2 потенциалы отнесены к потенциалу полуволны. Поэтому таблица позволяет установить простые зависимости между потенциалом пика (или полупика) тока и потенциалом полуволны. Функция $\chi(at)$, а следовательно, и кривая ток — потенциал достигает максимума при потенциале, на $28{,}5/n$ мВ более отрицательном, чем потенциал полуволны. Это значение действительно для температуры 25 °С, так как именно для этой температуры рассчитывались значения, которые приведены в табл. 7.2. Потенциал E_p пика тока связан с обратимым полярографическим потенциалом полуволны общей зависимостью

$$E_p = E_{1/2} - (1{,}109 \pm 0{,}002)\frac{RT}{nF}. \qquad (7.71)$$

На практике не всегда можно точно измерить потенциал пика, и поэтому часто определяют деполяризатор по потенциалу половины пика тока. Из табл. 7.2 следует,

что при 25 °С этот потенциал опережает полярографический потенциал полуволны на $28/n$ мВ. Общая зависимость этих двух величин имеет форму

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1{,}09\frac{RT}{nF}. \qquad (7.72)$$

Уравнения (7.71) и (7.72) можно использовать для проверки обратимости электродного процесса и установления числа электронов, обменивающихся в элементарном электродном процессе. Однако на практике эти зависимости неудобны, так как для их применения необходимо точно знать формальные потенциалы. К тому же небольшое смещение потенциала электрода сравнения от теоретического значения или появление диффузионного потенциала могут привести к ошибочным выводам. Поэтому на практике удобнее всего использовать разность потенциалов пика и половины пика тока. Из уравнений (7.71) и (7.72) можно получить

$$E_{p/2} - E_p = 2{,}20\frac{RT}{nF} \qquad (7.73)$$

или для температуры 25 °С

$$E_{p/2} - E_p = \frac{0{,}0565}{n}\text{ В}. \qquad (7.73а)$$

Это самый простой и, пожалуй, самый подходящий критерий, который позволяет определить, обратим ли исследуемый процесс.

Кроме этих зависимостей, для анализа хроновольтамперометрических кривых пытались использовать [28] и логарифмическую зависимость, аналогичную зависимости, которую используют в полярографии, заменяя предельный ток током пика. Однако этот метод был подвергнут критике Рейнмутом [29], который установил, что в большей части хроновольтамперометрической кривой зависимость $\lg[(i_p - i)^2/i]$ от потенциала линейна и ее наклон равен $2{,}3RT/nF$.

Зависимости (7.71) и (7.72) позволяют быстро определить обратимый полярографический потенциал полуволны. Можно определить его и другим способом: из анализа значений функции $\chi(at)$ (см. табл. 7.2) вытекает,

что потенциал $E_{1/2}$ соответствует току, который составляет 85,17% тока пика.

Приведенные зависимости действительны для хроновольтамперометрического процесса в условиях линейной диффузии. На практике, однако, хроновольтамперометрические измерения часто ведут на висящих ртутных капельных электродах. Если в таких случаях размеры сферических электродов невелики и, кроме того, скорость развертки напряжения поляризации невелика, то отклонения от линейной диффузии могут быть настолько значительными, что приведенные уравнения не будут выполняться.

В таком случае кривые ток — потенциал описываются, по Никольсону и Шейну [30], следующей зависимостью:

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox}a}\,\chi(at) + nFAD_{Ox}C^0_{Ox}\varphi(at)/r_0. \quad (7.74)$$

Функция $\chi(at)$ — это та самая функция тока, которая приведена в табл. 7.2.

Из уравнения (7.70) следует, что второй член в правой части уравнения (7.74) является поправкой на сферичность диффузии. Как уже упоминалось, эта поправка невелика при большом радиусе электрода. Отношение величины поправки к величине первого члена уменьшается при увеличении скорости развертки напряжения поляризации, так как с увеличением этой скорости увеличивается только первый член.

В уравнение (7.74) входит и функция $\varphi(at)$. Ее значения также приведены в табл. 7.2. Ход зависимости этой функции от потенциала имеет форму полярографической волны. Функция достигает величины, равной единице, при сравнительно отрицательных потенциалах относительно потенциала полуволны; она равна нулю при значительно более положительных потенциалах, чем потенциал полуволны, и, наконец, при потенциале полуволны достигает половины своего максимального значения.

Влияние сферичности диффузии на хроновольтамперометрические кривые показано на рис. 7.4. Кривая *2* описывает зависимость ток — потенциал для сферического электрода, а кривая *1* показывает, как изменилась бы эта зависимость, если бы сферический электрод был заменен плоским с той же площадью. Основной эффект сферичности проявляется в увеличении тока пика и тока при других потенциалах. Кроме того, кривая восстановления несколько смещается в направлении отрицательных потенциалов. Это смещение тем больше, чем больше значение параметра $D^{1/2}/n^{1/2}V^{1/2}r_0$.

Таким образом, смещается как потенциал пика, так и потенциал полупика, и перестают выполняться зависимости (7.71) и (7.72), поскольку полярографический

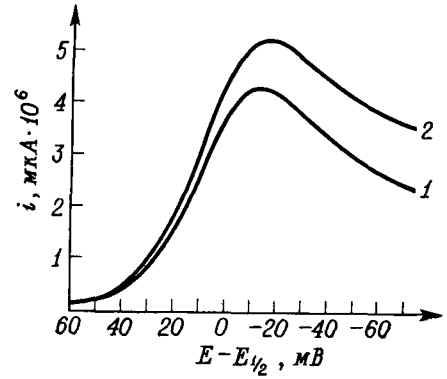


Рис. 7.4. Хроновольтамперометрические кривые ток — потенциал обратимых электродных процессов, протекающих на плоском и сферическом электродах.
V = 0,2 В/мин; r_0 = 0,05 см; n = 2; D = 10^{-5} см²/с.

потенциал полуволны не зависит от условий опыта. Перестает действовать и зависимость (7.73), хотя значительные отклонения от нее наблюдаются при сравнительно больших значениях параметра $D^{1/2}/n^{1/2}V^{1/2}r_0$. Это происходит потому, что, как следует из зависимости (7.74), в условиях сферической диффузии смещение потенциала пика в направлении отрицательных потенциалов больше смещения потенциала полупика.

Для условий цилиндрической диффузии трудно описать кривую ток — потенциал в такой компактной форме, как уравнение (7.74). Поэтому необходимо пользоваться функциональными зависимостями, приведенными Никольсон [26]. Однако при цилиндрической диффузии

отклонения от закономерностей, характерных для линейной диффузии, невелики, даже при сравнительно больших значениях параметра $D^{1/2}/n^{1/2}V^{1/2}r_0$. Поэтому для цилиндрической диффузии можно применять зависимости (7.73) и (7.73а) в сравнительно широком интервале значений радиуса электрода и скоростей развертки напряжения поляризации.

Если электродный процесс ведут в условиях ограниченной области диффузии, то хроновольтамперометрические кривые имеют качественно другой ход. Когда слой электролизуемого раствора очень тонок и скорость развертки мала, потенциал пика совпадает с потенциалом полуволны [31, 32], а за пиком наблюдается очень быстрое падение тока до нулевого значения, что связано с быстрым истощением деполяризатора из всего объема электролизуемого раствора.

7.2.2. *Уравнения хроновольтамперометрических кривых необратимого электродного процесса*

Хроновольтамперометрические кривые необратимого процесса впервые описал Делахей [33], затем Мацуда и Аябе [34] и Рейнмут [35]. Однако эти авторы не привели точных значений функций тока $\chi(bt)$ в зависимости от потенциала. Эти данные опубликовали лишь Никольсон и Шейн [30]. Вычисленные ими значения $\pi^{1/2}\chi(bt)$ приведены в табл. 7.3.

Значения функции $\chi(bt)$ в сочетании с уравнением

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{D_{Ox}\pi b}\,\chi(bt) \qquad (7.75)$$

позволяют вычертить теоретическую кривую ток — потенциал для необратимого хроновольтамперометрического процесса.

Из табл. 7.3 следует, что пик тока достигается при потенциале —5,34 мВ в используемой в таблице шкале потенциалов. Поэтому потенциал пика описывается уравнением

$$(E_p - E^0)\,\alpha n_\alpha + \frac{RT}{F}\ln\frac{\sqrt{\pi D_{Ox}b}}{k_s} = -5{,}34 \text{ мВ}. \qquad (7.76)$$

Таблица 7.3

Значения функций $\pi^{1/2}\chi(bt)$ и $\varphi(bt)$ для необратимого электродного процесса

Потенциал[a], мВ	$\pi^{1/2}\chi(bt)$	$\varphi(bt)$	Потенциал[a], мВ	$\pi^{1/2}\chi(bt)$	$\varphi(bt)$
160	0,003	0	15	0,437	0,323
140	0,008	0	10	0,462	0,396
120	0,016	0	5	0,480	0,482
110	0,024	0	0	0,492	0,600
100	0,035	0	—5	0,496	0,685
90	0,050	0	—5,34	0,4958	0,694
80	0,073	0,004	—10	0,493	0,755
70	0,104	0,010	—15	0,485	0,823
60	0,145	0,021	—20	0,472	0,895
50	0,199	0,042	—25	0,457	0,952
40	0,264	0,083	—30	0,441	0,992
35	0,300	0,115	—35	0,423	1,00
30	0,337	0,154	—40	0,406	1,00
25	0,372	0,199	—50	0,374	1,00
20	0,406	0,253	—70	0,323	1,00

[a] Потенциал приведен в шкале $(E-E^0)\,\alpha n_\alpha + \frac{RT}{F}\ln\frac{\sqrt{\pi D_{Ox}b}}{k_s}$, где $b = \alpha n_\alpha FV/RT$.

Это уравнение можно представить в форме, описывающей явно потенциал пика тока:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\left[0{,}78 - \ln k_s + \ln\sqrt{D_{Ox}b}\right]. \qquad (7.77)$$

Из уравнения (7.77) вытекает, что потенциал пика тем больше отличается от стандартного потенциала деполяризатора, чем медленнее процесс переноса заряда. E_p зависит от параметра b, а следовательно, и от скорости развертки напряжения поляризации. Зависимость E_p от $\ln V$ линейна. В процессе восстановления с увеличением скорости развертки потенциал пика тока восстановления становится все более отрицательным.

Из табл. 7.3 также следует, что ток, соответствующий половине тока пика, достигается при потенциале 42,36 мВ.

Запишем это уравнением

$$(E_{p/2}-E^0)\,\alpha n_\alpha+\frac{RT}{F}\ln\frac{\sqrt{\pi D_{Ox}b}}{k_s}=42{,}36\text{ мВ}. \quad (7.78)$$

Уравнения (7.77) и (7.78) можно использовать для определения коэффициентов переноса электродного процесса. Для их определения необходимо провести измерения при нескольких скоростях развертки; αn_α рассчитывают по наклону линейной зависимости E_p или $E_{p/2}$ от $\ln V$. Из уравнений (7.77) и (7.78) можно, однако, получить формулу, которая позволяет определить αn_α на основе только одного опыта: разность потенциалов пика и полупика связана с параметром αn_α простой зависимостью

$$E_p-E_{p/2}=-1{,}857\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}, \quad (7.79)$$

а для температуры 25 °С

$$E_{p/2}-E_p=\frac{0{,}048}{\alpha n_\alpha}\text{ В}. \quad (7.79а)$$

Теоретическое описание кривых необратимого электродного процесса для условий сферической диффузии впервые привели Рейнмут [35], а также Де-Марс и Шейн [36]. Однако использование результатов их работ на практике оказалось трудоемким и неудобным. Поэтому Никольсон и Шейн [30] попытались представить решение этой проблемы в простой форме. На основе результатов анализа большого числа теоретических кривых, вычерченных для различных значений r_0 и b, им удалось выразить ток в виде двух слагаемых:

$$i=nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox}b}\,\chi(bt)+\frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}\varphi(bt)}{r_0}. \quad (7.80)$$

Первый член правой части этого уравнения совпадает с правой частью выражения (7.75). Этот член описывает ток, который наблюдался бы, если бы опыт проводили с плоским электродом. Второй член представляет собой поправку на сферичность диффузии. Как и в случае функции $\varphi(at)$ обратимого процесса, в данном случае ход функции $\varphi(bt)$ также напоминает полярографическую волну.

На рис. 7.5 показано, как сферичность диффузии меняет ход хроновольтамперометрических кривых по сравнению с кривыми процесса, протекающего на плоском электроде. Из уравнения (7.80) следует, что влияние сферичности уменьшается при увеличении радиуса электрода и скорости развертки напряжения поляризации.

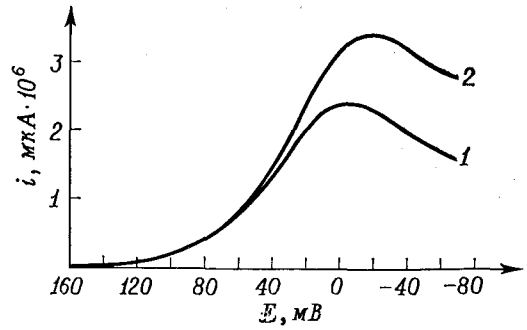


Рис. 7.5. Хроновольтамперометрические кривые ток — потенциал необратимых процессов, протекающих на плоском (*1*) и сферическом (*2*) электродах.
V = 0,2 В/мин; r_0 = 0,05 см; n = 2; αn_α = 0,5; D = 10^{-5} см²/с.

Хроновольтамперометрические кривые квазиобратимого процесса описали Мацуда и Аябе [34]. Описание этих кривых очень сложно и, по-видимому, до сих пор не использовалось на практике.

7.2.3. *Определение кинетических параметров электродного процесса хроновольтамперометрическим методом*

Хроновольтамперометрический метод можно с успехом использовать для исследования кинетики электродных процессов. Расчеты особенно просты, когда исследуемый процесс необратим в условиях опыта. В таком случае удобнее всего рассчитать коэффициент переноса с помощью уравнения (7.79), а константу скорости — на основе уравнения (7.77), описывающего потенциал

пика тока. Для определения стандартной константы скорости электродного процесса по этому уравнению необходимо знать стандартный потенциал. Если этот потенциал неизвестен, то можно преобразовать уравнение (7.77) в выражение

$$E_p = -1{,}14\frac{RT}{\alpha n_\alpha F} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{k^0_{fh}}{D^{1/2}_{Ox}} - \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F}\ln \alpha n_\alpha V, \quad (7.81)$$

по которому можно определить константу скорости k^0_{fh}.

Рейнмут [37] указал на другую возможность анализа хроновольтамперометрических кривых с целью определения кинетических параметров. Он использовал тот факт, что на начальном участке кривой ток не зависит от скорости развертки и может быть описан простым уравнением

$$i = nFAC^0_{Ox}k_{fh}. \quad (7.82)$$

При замене константы k_{fh} на стандартную константу k_s в это уравнение одновременно вводится потенциал и в результате получается зависимость

$$i = nFAC^0_{Ox}k_s \exp\left[-\frac{\alpha n_\alpha F(E-E^0)}{RT}\right]. \quad (7.83)$$

Следует, однако, подчеркнуть, что уравнение (7.83) относится к токам, не превышающим 10 % тока пика необратимого процесса.

И для этого способа определения k_s необходимо предварительно узнать величину стандартного потенциала E^0.

Как мы уже показали, анализ катодной и анодной хроновольтамперометрических кривых на основе зависимости (7.83) дает хорошие результаты в тех случаях, когда можно зарегистрировать кривые для форм Ox и Red. Тогда можно определить формальный потенциал, константу скорости при этом потенциале и коэффициенты переноса. Такой способ особенно пригоден для анализа циклических кривых необратимого процесса. Поэтому мы рассмотрим этот способ подробнее в главе, посвященной циклическим методам.

В случае квазиобратимых процессов определить кинетические параметры электродного процесса очень сложно. Можно использовать для этой цели теорию Мацуды и Аябе [34], но, кроме самих авторов, никто, по-видимому, не применял эту теорию для исследования кинетики. С теоретической точки зрения проще увеличить скорость развертки напряжения поляризации, для того чтобы превратить квазиобратимый процесс в необратимый. Как мы уже говорили, анализ результатов при этом становится несложным.

Из циклических кривых необратимого процесса нетрудно определить стандартные константы скорости на основе теории, разработанной Никольсоном [38]. Этот метод мы подробнее обсудим в гл. 17.

Метод хроновольтамперометрии пригоден для исследования кинетики электродных процессов и, кроме того, прост в аппаратурном оформлении.

Как уже отмечалось в гл. 3, при больших скоростях развертки напряжения поляризации (порядка 100 В/с) отклонения от обратимости наблюдаются в тех случаях, когда стандартная константа скорости электродного процесса составляет менее 0,1 см/с. На практике иногда используют скорости развертки, превышающие 100 В/с [39], что дает возможность исследования кинетики электродных реакций с константами скорости, превышающими 0,1 см/с.

7.3. Хронопотенциометрия

7.3.1. *Уравнения хронопотенциометрических кривых обратимого электродного процесса*

Описание хронопотенциометрических кривых обратимого электродного процесса сводится к нахождению зависимости между потенциалом электрода и продолжительностью электролиза при постоянном токе в цепи. Как и в случае полярографии, воспользуемся уравнением Нернста, в которое входят концентрации окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода. Примем, что электродный процесс протекает на плоских электродах в полубесконечном пространстве и что обе формы растворимы в растворе или в материале электрода.

Как указывалось в гл. 5, концентрации можно при этом выразить уравнениями

$$C_{Ox}(0,t)=C^0_{Ox}-\frac{2i_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}\,nFD^{1/2}_{Ox}}, \qquad (7.84)$$

$$C_{Red}(0,t)=\frac{2i_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}\,nFD^{1/2}_{Red}}. \qquad (7.84a)$$

Введем эти концентрации в уравнение Нернста. Сначала получим зависимость

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_{Ox}}{f_{Red}}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{C^0_{Ox}-\dfrac{2i_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}\,nFD^{1/2}_{Ox}}}{\dfrac{2i_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}\,nFD^{1/2}_{Red}}}. \qquad (7.85)$$

После преобразования, упрощений и использования уравнения для переходного времени эта зависимость сводится к более простой форме [40]

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_{Ox}D^{1/2}_{Red}}{f_{Red}D^{1/2}_{Ox}}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}. \qquad (7.86)$$

Первые два члена правой части уравнения (7.86) равны обратимому полярографическому потенциалу полуволны, поэтому

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}. \qquad (7.87)$$

Это уравнение позволяет проводить простой анализ хронопотенциометрических кривых. После подстановки постоянных величин и замены натуральных логарифмов на десятичные получаем для температуры 25 °С

$$E=E_{1/2}+\frac{0{,}059}{n}\lg\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}. \qquad (7.87a)$$

Зависимость $\lg[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}]$ от потенциала прямолинейна. Она представлена схематически на рис. 7.6. Наклон прямой равен $0{,}059/n$ В на единицу логарифма. Следовательно, по наклону можно рассчитать число электронов n, обмениваемых в элементарном процессе

[41]. На рисунке обозначен также потенциал полуволны, который может быть точно определен по точке пересечения прямой с осью абсцисс.

При рассмотрении полярографических кривых мы установили, что потенциал полуволны не зависит от условий опыта (т. е. концентрации деполяризатора и параметров капли) в случае обратимых электродных процессов. Анализ уравнения (7.87) показывает, что в случае хронопотенциометрии также можно найти такой характеристический потенциал. Принимая $t=\tau/4$ и подставляя эту величину в уравнение (7.87), получаем

$$E_{\tau/4}=E_{1/2}, \qquad (7.88)$$

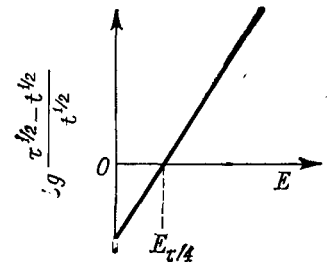


Рис. 7.6. Схематическая зависимость $\lg[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}]$ от потенциала для обратимого процесса.

где $E_{\tau/4}$ обозначает потенциал, измеренный при 1/4 переходного времени.

Из уравнения (7.88) вытекает, что потенциал $E_{\tau/4}$, как и потенциал полуволны, не зависит от условий опыта, а следовательно, и от плотности тока, применяемого при хронопотенциометрическом электролизе, и от концентрации деполяризатора. Можно предложить для хронопотенциометрии критерий, подобный применяемому в полярографии критерию Томеша, хотя в хронопотенциометрии обратимость электродного процесса по такому критерию пока не оценивалась.

Из уравнения (7.87а) находим, что в случае обратимых электродных процессов при 25 °С потенциал, измеренный при 3/4 переходного времени, описывается зависимостью

$$E_{3\tau/4}=E_{1/2}-\frac{0{,}048}{n}\text{ В}. \qquad (7.89)$$

Вычитая уравнение (7.89) из уравнения (7.88), получаем

$$E_{\tau/4}-E_{3\tau/4}=\frac{0{,}048}{n}\text{ В}. \qquad (7.90)$$

На основе зависимости (7.90) можно быстро установить, обратим ли процесс, и к тому же определить число электронов, обмениваемых в элементарном процессе.

Приведенные зависимости действительны для обратимого процесса восстановления, протекающего в условиях линейной диффузии. Для описания процесса, проводимого на сферических электродах, следовало бы ввести в уравнение Нернста зависимости, выражающие концентрации веществ Ox и Red. Такие зависимости приводили Делахей и Мамантов [42], а также Коутецкий и Чижек [43], но из-за достаточно сложной формы этих зависимостей трудно использовать на практике получающееся с их помощью уравнение хронопотенциометрической кривой. Применение этого весьма сложного уравнения обосновано только тогда, когда переходное время порядка секунд, а радиус электрода относительно невелик (не более 0,1 см).

Кривые восстановления в тонкослойной хронопотенциометрии [44], т. е. в процессе, в котором происходит практически полное истощение вещества, реагирующего на электроде, описываются уравнением

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau - t}{t}. \qquad (7.91)$$

Такой же формулой описывается и кривая хронопотенциометрического восстановления, когда ток увеличивается линейно с $t^{1/2}$ [45].

7.3.2. *Уравнения хронопотенциометрических кривых необратимого электродного процесса*

Ход хронопотенциометрических кривых необратимого электродного процесса исследовали Делахей и Берзинс [46]. Предложенное ими описание кривых касается процессов с одной медленной стадией. Плотность тока в таких случаях связана со скоростью электродного процесса следующим уравнением:

$$\frac{i_0}{nF} = k^0_{\text{fh}} C_{\text{Ox}}(0, t) \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha F E}{RT}\right). \qquad (7.92)$$

Поскольку уравнение (7.84) выводилось без каких-либо предположений о кинетике электродного процесса, то с помощью этого уравнения можно выразить $C_{\text{Ox}}(0, t)$ в уравнении (7.92). При этом получаем

$$\frac{i_0}{nF} = k^0_{\text{fh}}\left(C^0_{\text{Ox}} - \frac{2i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} nF D^{1/2}_{\text{Ox}}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha F E}{RT}\right) \qquad (7.93)$$

или после преобразования с учетом уравнения Санда:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln(\tau^{1/2} - t^{1/2}) - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}_{\text{Ox}}}{2k^0_{\text{fh}}}. \qquad (7.94)$$

На практике в хронопотенциометрии необратимых процессов восстановления обычно используют следующее выражение зависимости потенциала от продолжительности электролиза:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{nFC^0_{\text{Ox}} k^0_{\text{fh}}}{i_0} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln\left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right]. \qquad (7.95)$$

Это уравнение подсказывает простой способ анализа хронопотенциометрических кривых. Зависимость $\lg[1 - (t/\tau)^{1/2}]$ от потенциала должна быть линейной. Наклон прямой равен $2{,}3RT/\alpha n_\alpha F$.

Для получения зависимости потенциала электрода от продолжительности электролиза в условиях сферической или цилиндрической диффузии необходимо ввести в уравнение (7.92) концентрации $C_{\text{Ox}}(0, t)$, выведенные для соответствующих условий диффузии.

7.3.3. *Определение кинетических параметров электродного процесса хронопотенциометрическим методом*

Определить константу скорости необратимого электродного процесса можно весьма просто, используя уравнение (7.95). Из него следует, что значение потенциала при $t = 0$ описывается зависимостью

$$E_{t=0} = \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{nFC^0_{\text{Ox}} k^0_{\text{fh}}}{i_0}. \qquad (7.96)$$

Поскольку $E_{t=0}$ и n определяются из зависимости $\lg[1-(t/\tau)^{1/2}]$ от E, а C^0_{Ox} и i_0 известны, то можно без труда определить k^0_{fh}. Эту константу можно быстро пересчитать на стандартную константу k_s, если только известен стандартный потенциал исследуемой системы.

В случае процесса, контролируемого как диффузией, так и кинетикой обмена заряда, можно применить метод, предложенный Берзинсом и Делахеем [47].

Плотность тока определяется общим уравнением

$$i_0 = nFk_s\left\{C_{Ox}(0,t)\exp\left[-\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right] - C_{Red}(0,t)\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}\right]\right\}, \quad (7.97)$$

а концентрации $C_{Ox}(0, t)$ и $C_{Red}(0, t)$ выражаются в хронопотенциометрии следующими формулами:

$$C_{Ox}(0,t) = C^0_{Ox}\left[1-\left(\frac{t}{\tau_{Red}}\right)^{1/2}\right], \quad (7.98)$$

$$C_{Red}(0,t) = C^0_{Red}\left[1+\left(\frac{t}{\tau_{Ox}}\right)^{1/2}\right], \quad (7.99)$$

где τ_{Red} и τ_{Ox} обозначают соответственно переходное время процесса восстановления и процесса окисления.

Сочетание уравнений (7.97) — (7.99) приводит к зависимости

$$\frac{\exp\left[\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right]}{nFk_s} = \frac{C^0_{Ox}\left[1-\left(\frac{t}{\tau_{Red}}\right)^{1/2}\right] - C^0_{Red}\left[1+\left(\frac{t}{\tau_{Ox}}\right)^{1/2}\right]\exp\left[\frac{nF(E-E^0)}{RT}\right]}{i_0}. \quad (7.100)$$

Из этого уравнения следует, что зависимость величины

$$\ln\frac{C^0_{Ox}\left[1-\left(\frac{t}{\tau_{Red}}\right)^{1/2}\right] - C^0_{Red}\left[1+\left(\frac{t}{\tau_{Ox}}\right)^{1/2}\right]\exp\left[\frac{nF(E-E^0)}{RT}\right]}{i_0}$$

от $E - E^0$ должна быть линейной, с наклоном $\alpha nF/RT$.

Точка пересечения прямой с осью ординат позволяет определить $-\ln nFk_s$.

Таким образом, по этому графику можно найти две величины, существенные для кинетики электродного процесса: константу скорости k_s и коэффициент переноса α.

Константу скорости можно определить и другим способом. Если принять $C^0_{Ox} = C^0_{Red} = C^0$, то хронопотенциометрическую кривую квазиобратимого процесса можно описать зависимостью

$$E = E^0 - \frac{i_0RT}{nF}\left\{\frac{\frac{1}{nFk_s} + \frac{2}{\pi^{1/2}nF}\left(\frac{1}{D^{1/2}_{Ox}} + \frac{1}{D^{1/2}_{Red}}\right)t^{1/2}}{C^0 - \frac{2i_0}{\pi^{1/2}nF}\left[\frac{\alpha}{D^{1/2}_{Ox}} - \frac{(1-\alpha)}{D^{1/2}_{Red}}\right]t^{1/2}}\right\}. \quad (7.101)$$

Поскольку обычно $D_{Ox} \approx D_{Red}$ и $0 < \alpha < 1$, то уравнение (7.101) можно свести к форме

$$E = E^0 - \frac{i_0RT}{nF}\left[\frac{1}{nFC^0k_s} + \frac{2}{\pi^{1/2}nFC^0}\left(\frac{1}{D^{1/2}_{Ox}} + \frac{1}{D^{1/2}_{Red}}\right)t^{1/2}\right]. \quad (7.102)$$

Проблемой определения констант скорости на основе хронопотенциометрических измерений занимались Хейл и Парсонс [20].

С хронопотенциометрией связаны гальваностатический метод, а также методы единичного и двойного импульса тока. Не упоминая более ранних работ, касающихся этого вопроса, мы рекомендуем читателю, интересующемуся данной проблемой, новейшие работы [48, 49], в которых можно найти ее подробное и полное обсуждение.

7.4. Метод вращающегося диска

7.4.1. *Уравнения кривых обратимого электродного процесса, регистрируемых методом вращающегося дискового электрода*

Кривые, регистрируемые с помощью вращающегося дискового электрода, напоминают по форме полярографические волны. Предположим, что в растворе присутст-

вуют обе формы обратимой системы: форма Ox в концентрации C^0_{Ox} и форма Red в концентрации C^0_{Red}. В таких условиях регистрируют анодно-катодную кривую ток — напряжение.

Если принять, что градиент концентраций линеен, то для катодного тока действительна следующая зависимость:

$$i = \frac{nFAD_{Ox}[C^0_{Ox} - C_{Ox}(0)]}{\delta_{Ox}}, \qquad (7.103)$$

где δ_{Ox} обозначает толщину диффузионного слоя формы Ox.

Для описания кривой ток — напряжение необходимо установить зависимость концентрации $C_{Ox}(0)$ от потенциала электрода. Для этой цели используем равенство потоков форм Ox и Red у поверхности электрода:

$$\frac{D_{Ox}[C^0_{Ox} - C_{Ox}(0)]}{\delta_{Ox}} = -\frac{D_{Red}[C^0_{Red} - C_{Red}(0)]}{\delta_{Red}}. \qquad (7.104)$$

Для простоты расчетов примем, что коэффициенты диффузии и толщины диффузионных слоев обеих форм Ox и Red равны между собой: $D_{Ox} = D_{Red}$ и $\delta_{Ox} = \delta_{Red}$. При таком условии из уравнения (7.104) получаем

$$C_{Ox}(0) = C^0_{Ox} + C^0_{Red} - C_{Red}(0). \qquad (7.105)$$

Концентрацию $C_{Red}(0)$ в уравнении (7.105) можно выразить с помощью уравнения Нернста, которое запишем в форме

$$\frac{C_{Ox}(0)}{C_{Red}(0)} = \theta, \qquad (7.106)$$

где

$$\theta = \exp\left[\frac{nF(E - E^0)}{RT}\right]. \qquad (7.107)$$

Объединяя уравнения (7.105) и (7.106), получаем

$$C_{Ox}(0) = C^0_{Ox} + C^0_{Red} - \left(\frac{C_{Ox}(0)}{\theta}\right). \qquad (7.108)$$

Уравнение (7.108) можно привести к форме

$$C_{Ox}(0) = \frac{(C^0_{Ox} + C^0_{Red})\theta}{(\theta + 1)}. \qquad (7.109)$$

Выражая $C_{Ox}(0)$ в уравнении (7.103) формулой (7.109), получаем зависимость

$$i = \frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}}{\delta_{Ox}} - \frac{nFAD_{Ox}}{\delta_{Ox}}\left[\frac{(C^0_{Ox} + C^0_{Red})\theta}{\theta + 1}\right]. \qquad (7.110)$$

Поскольку предельный катодный ток

$$i_g = \frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}}{\delta_{Ox}}, \qquad (7.111)$$

а предельный анодный

$$_{anod}i_g = -\frac{nFAD_{Red}C^0_{Red}}{\delta_{Red}}, \qquad (7.112)$$

то при принятом условии равенства коэффициентов диффузии и толщин диффузионных слоев можно выразить уравнение (7.110) соотношением

$$i = i_g - \left[\frac{(-_{anod}i_g + i_g)\theta}{\theta + 1}\right], \qquad (7.113)$$

которое может быть записано и в другой форме:

$$\theta = \frac{i_g - i}{i - {}_{anod}i_g}. \qquad (7.114)$$

Подставляя θ из формулы (7.107) в уравнение (7.114), наконец получаем

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_g - i}{i - {}_{anod}i_g}. \qquad (7.115)$$

E^0 в уравнении (7.115) появилось в результате упрощающих предположений $\delta_{Ox} = \delta_{Red}$ и $D_{Ox} = D_{Red}$, так как потенциал полуволны связан с E^0 зависимостью

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{D_{Red}\delta_{Ox}f_{Ox}}{D_{Ox}\delta_{Red}f_{Red}}. \qquad (7.116)$$

Замена E^0 на потенциал полуволны в уравнении (7.115) приводит к уравнению, сходному с уравнением анодно-катодной полярографической волны:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_g - i}{i - {}_{anod}i_g}. \qquad (7.117)$$

Потенциал полуволны, описанный уравнением (7.116), отличается от полярографического потенциала полуволны, но эта разница невелика и обычно не превышает не-

скольких милливольт (она тем меньше, чем ближе значения коэффициентов диффузии форм Ox и Red).

Путем исключения соответствующего предельного тока можно использовать уравнение (7.117) для анализа полярограмм растворов, содержащих только форму Ox или только форму Red. Описанный уравнениями ход кривых ток — напряжение наблюдается тогда, когда к электродам поочередно прилагают некоторую постоянную разность потенциалов или когда разность потенциалов приложена постоянно, но скорость изменения потенциала невелика, а скорость вращения электрода большая.

Кривые, получаемые при приложении к электродам быстро меняющегося напряжения, описали Фрид и Эльвинг [50], а также Гирина, Филиновский и Феоктистов [51].

7.4.2. *Уравнения кривых необратимого электродного процесса, регистрируемых методом вращающегося дискового электрода*

Кривые необратимого электродного процесса можно описать аналогично обратимому процессу, но в первом случае необходимо применить вместо уравнения Нернста

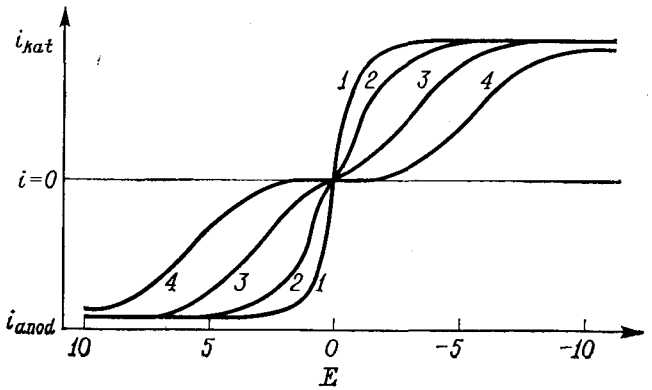


Рис. 7.7. Кривые ток — потенциал, полученные с помощью вращающегося дискового электрода.

Единица масштаба по оси потенциала равна 2,3 RT/nF В; *1* — обратимый процесс; *2* — $k_s = 10^{-3}$ см/с; *3* — $k_s = 10^{-4}$ см/с; *4* — $k_s = 10^{-5}$ см/с.

уравнение зависимости тока от потенциала (7.97). Концентрацию $C_{Ox}(0)$ в этом уравнении можно выразить зависимостью

$$C_{Ox}(0) = \frac{\delta_{Ox}}{nFD_{Ox}A}(i_g - i), \qquad (7.118)$$

а $C_{Red}(0)$ — уравнением (7.105).

При условии $\delta_{Ox} = \delta_{Red} = \delta$ и $D_{Ox} = D_{Red} = D$ получаем путем сочетания уравнений (7.97), (7.105) и (7.118) следующую зависимость:

$$i = nFAk_s \times$$

$$\times \left\{ \frac{C^0_{Ox} \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^0)\right] - C^0_{Red} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^0)\right]}{1 + \frac{\delta k_s}{D}\left\{\exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^0)\right] + \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^0)\right]\right\}} \right\}. \qquad (7.119)$$

Это уравнение вывел Делахей [52], основываясь на результатах работы Эйринга, Маркера и Кво [53].

Для лучшего выяснения смысла зависимости (7.119) был рассчитан на ее основе ряд кривых ток — потенциал для различных значений стандартных констант k_s. В расчетах было принято $C^0_{Ox} = C^0_{Red}$, $\alpha = 0{,}5$, $\delta = 5 \cdot 10^{-3}$ см и $D = 10^{-5}$ см^2/с. Полученные кривые представлены на рис. 7.7. Из рисунка видно, что значение константы k_s влияет на форму кривых, но не на величину предельного тока.

Уравнение (7.118) описывает как необратимые, так и квазиобратимые процессы. Если принять, что процесс полностью необратим, то можно — с учетом зависимости (7.111) — свести уравнение (7.119) к форме

$$i = \frac{i_g}{1 + \frac{D}{k_s\delta}\exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^0)\right]}. \qquad (7.120)$$

Это уравнение можно выразить и в другой форме:

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{D}{k_s\delta} + \frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{i_g - i}{i}. \qquad (7.121)$$

Из уравнения (7.121) следует, что потенциал полуволны описывается в этом случае зависимостью

$$E_{1/2}=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{D}{k_s\delta}. \qquad (7.122)$$

Таким образом, при необратимом процессе потенциал полуволны зависит от условий опыта и в особенности от скорости вращения дискового электрода, которая определяет значение δ.

Рассматривая аналогично необратимый анодный процесс, можно из уравнения (7.119) вывести уравнение необратимой анодной волны.

7.4.3. *Определение кинетических параметров электродного процесса методом вращающегося диска*

Предложено несколько способов определения кинетических параметров на основе измерений, проведенных с использованием вращающегося дискового электрода. С этой целью можно использовать уравнение (см. [54]) для электродной реакции первого порядка, контролируемой как диффузией, так и скоростью обмена заряда. В случае катодного процесса

$$i=\frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}}{1{,}61D_{Ox}^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}+\dfrac{D_{Ox}}{k_{fh}}}. \qquad (7.123)$$

Это уравнение можно записать в более простой форме

$$i=\frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}}{\delta_{Ox}+\dfrac{D_{Ox}}{k_{fh}}}. \qquad (7.123а)$$

В зависимости от соотношения δ_{Ox} и D_{Ox}/k_{fh} уравнение (7.123) можно упростить до зависимости, действительной для электродной реакции, контролируемой только диффузией или только скоростью переноса заряда.

Если принять, что $\delta_{Ox}=10^{-3}$ см, а $D_{Ox}=10^{-5}$ см^2/с, то для $k_{fh}>10^{-1}$ см/с мы получаем уравнение (2.25)

(см. гл. 2), описывающее предельный ток катодного восстановления.

При условии $k_{fh}<10^{-4}$ см/с уравнения (7.123) и (7.123а) сводятся к форме

$$i=nFAk_{fh}C^0_{Ox}. \qquad (7.124)$$

Уравнение (7.123), так же как и уравнение (7.124), позволяет определить константу скорости для определенного потенциала дискового электрода. По значениям k_{fh} при нескольких потенциалах можно построить график зависимости $\lg k_{fh}-E$. Из этого графика при стандартном потенциале можно определить $\lg k_s$, а по наклону прямой рассчитать коэффициент переноса.

Приведенные уравнения действительны для катодных реакций, но их можно легко приспособить и для исследования анодных процессов.

Такой способ определения констант скорости использовали на практике [55] при исследовании кинетики системы Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Для исследования кинетики электродных реакций можно использовать и уравнения, выведенные Рендлсом [16]. Они применимы для квазиобратимых систем в тех случаях, когда анодно-катодные волны регистрируются в условиях полярографии или с помощью вращающегося дискового электрода. Для расчетов применяют уравнение

$$-\lg nFk_{fh}C^0_{Ox}=\lg\left[\left(\frac{1}{i}-\frac{1}{i_g}\right)-\left(\frac{1}{i}+\frac{1}{a_{nod}i_g}\right)\exp\frac{nF\eta}{RT}\right], \qquad (7.125)$$

где η обозначает перенапряжение.

Аналогичное уравнение можно написать и для расчета k_{bh}.

Еще один способ определения констант скорости предложили Джан и Фильштих [56]. Если в уравнении

$$i_0=nF\left[k_{fh}C_{Ox}(0)-k_{bh}C_{Red}(0)\right] \qquad (7.126)$$

(где i_0 обозначает плотность протекающего тока) концентрации заменить выражениями, полученными из зависимостей

$$i_0 = \frac{nFD_{Ox}\,[C^0_{Ox} - C_{Ox}(0)]}{\delta_{Ox}}, \qquad (7.127)$$

$$i_0 = -\frac{nFD_{Red}[C^0_{Red} - C_{Red}(0)]}{\delta_{Red}}, \qquad (7.128)$$

то получится зависимость

$$i_0 = \frac{nF\,(k_{fh}C^0_{Ox} - k_{bh}C^0_{Red})}{1 + \dfrac{k_{fh}B_{Ox}}{D_{Ox}\sqrt{\omega}} + \dfrac{k_{bh}B_{Red}}{D_{Red}\sqrt{\omega}}}, \qquad (7.129)$$

где $B = \delta\sqrt{\omega}$.

Уравнение (7.129) удобно выразить в форме

$$\frac{1}{i_0} = \frac{1}{nF\,(k_{fh}C^0_{Ox} - k_{bh}C^0_{Red})}\left[1 + \left(\frac{k_{fh}B_{Ox}}{D_{Ox}} + \frac{k_{bh}B_{Red}}{D_{Red}}\right)\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right]. \qquad (7.130)$$

По наклону прямой, представляющей зависимость $1/i_0$ от $1/\sqrt{\omega}$ при постоянных значениях перенапряжения, и по точке пересечения прямой с осью абсцисс (при $\omega = \infty$) определяют значения k_{fh} и k_{bh}. Эти константы для определенного перенапряжения можно легко пересчитать на стандартные константы. Коэффициенты переноса вычисляют по зависимости k_{fh} и k_{bh} от перенапряжения.

Джан и Фильштих применили этот метод для определения кинетических параметров системы ферроцианид — феррицианид на платиновом электроде.

Проблемам исследования электродной кинетики методом вращающегося диска посвящена опубликованная недавно работа Энио и Йокояма [57].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heyrovsky J., Ilkovič D.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **7**, 198 (1935).
2. *Tomeš J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **9**, 12 (1937).
3. *Koutecký J.*, Československ. čas. fys., **2**, 117 (1952); Czechoslov. J. Phys., **2**, 50 (1953).
4. *Strehlow H., von Stackelberg M.*, Z. Elektrochem., **54**, 51 (1950).

5. *Micka K.*, Chem. Listy, **50**, 203 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **21**, 1246 (1956).
6. *Lingane J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2099 (1939).
7. *Von Stackelberg M.*, Z. Elektrochem., **45**, 446 (1939).
8. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **47**, 323 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **18**, 597 (1953).
9. *Delahay P., Strassner J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5219 (1951).
10. *Kern D. M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4234 (1954).
11. *Delahay P.*, Record of Chemical Progress, **19**, 83 (1958).
12. *Reinmuth W. H., Rogers L. B.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 802 (1960).
13. *Kivalo P., Oldham K. B., Laitinen H. A.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4148 (1953).
14. *Meites L., Israel Y.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4903 (1961).
15. *Koutecký J., Čižek J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **21**, 836 (1956).
16. *Randles J. E. B.*, Can. J. Chem., **37**, 238 (1959).
17. *Randles J. E. B.*, in «Progress in Polarography», ed. P. Zuman, Interscience Publishers, New York, 1962, v. 1, p. 123.
18. *Стромберг А. Г.*, ЖФХ, **36**, 2714 (1962).
19. *Hale J. M., Parsons R.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **27**, 2444 (1962).
20. *Hale J. M., Parsons R.*, J. Electroanal. Chem., **8**, 247 (1964).
21. *Sathyanarayana S.*, J. Electroanal. Chem., **7**, 403 (1964).
22. *Koryta J.*, Electrochim. Acta, **6**, 67 (1962).
23. *Matsuda H., Ayabe Y.*, Z. Elektrochem., **63**, 1164 (1959); *Matsuda H.*, Z. Elektrochem., **62**, 977 (1958).
24. *Gaur J. N., Goswami N.K.*, Electrochim. Acta, **12**, 1483, 1489 (1967).
25. *Gellings P. J.*, Z. Elektrochem., **66**, 447, 481, 799 (1962); **67**, 167 (1963).
26. *Nicholson M. M.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2539 (1954).
27. *Frankenthal R. P., Shain I.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2969 (1956).
28. *Mueller T. R., Adams R. N.*, Anal. Chim. Acta, **25**, 482 (1961).
29. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1793 (1961); **34**, 1446 (1962).
30. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
31. *Hubbard A. T., Anson F. C.*, Anal. Chem., **38**, 58 (1966).
32. *de Vries W. T., Van Dalen E.*, J. Electroanal. Chem., **8**, 366 (1964); *de Vries W. T.*, J. Electroanal. Chem., **9**, 488 (1965).
33. *Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1190 (1953).
34. *Matsuda H., Ayabe Y.*, Z. Elektrochem., **59**, 494 (1955).
35. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1793 (1961).
36. *De Mars R. D., Shain I.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2654 (1959).
37. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **32**, 1891 (1960).
38. *Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **37**, 1351 (1965).
39. *Perone S. P.*, Anal. Chem., **38**, 1158 (1966).
40. *Karaoglanoff Z.*, Z. Elektrochem., **12**, 5 (1906).
41. *Delahay P., Mattax C. C.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 874 (1954).
42. *Mamantov G., Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5323 (1954).
43. *Koutecký J., Čižek J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 914 (1957).

44. *Christensen C. R., Anson F. C.*, Anal. Chem., **35**, 205 (1963).
45. *Hurwitz H., Gierst L.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 128 (1961); *Hurwitz H.*, J. Electroanal. Chem., **2**, 142 (1961).
46. *Delahay P., Berzins T.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486 (1953).
47. *Berzins T., Delahay P.*, Z. Elektrochem., **59**, 792 (1955).
48. *Birke D. L., Roe D. K.*, Anal. Chem., **37**, 450 (1965).
49. *Birke D. L., Roe D. K.*, Anal. Chem., **37**, 455 (1965).
50. *Fried I., Elving P. J.*, Anal. Chem , **37**, 464, 803 (1965).
51. *Гирина Г. П., Филиновский В. Ю., Феоктистов Л. Г.*, Электрохимия, **3**, 941 (1967).
52. *Делахей П.*, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957.
53. *Eyring H., Marker L., Kwoh T. C.*, J. Phys. a. Colloid Chem., **53**, 1453 (1949).
54. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952, стр. 56.
55. *Galus Z., Adams R. N.*, J. Phys. Chem., **67**, 866 (1963).
56. *Jahn D., Vielstich W.*, J. Electrochem. Soc., **109**, 849 (1962).
57. *Enyo M., Yokoyama T.*, Electrochim. Acta, **15**, 183 (1970).

8

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ПРЕДШЕСТВУЮЩИМИ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

До сих пор мы занимались только такими электродными процессами, в которых деполяризатор реагировал с электродом и образовывал продукт реакции. В таком случае сила предельного тока или величина переходного времени в хронопотенциометрии связана с концентрацией деполяризатора в объеме раствора уравнениями (2.21), (2.22), (2.25) и (2.27).

Бывают, однако, случаи, когда измеряемые токи значительно меньше рассчитанных на основе этих уравнений. Это наблюдается тогда, когда исследуемое вещество может существовать в растворе в двух формах, между которыми устанавливается состояние равновесия

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox, \tag{8.1}$$

описываемое константой равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2}. \tag{8.2}$$

Только одна из форм (Ox) способна реагировать на электроде в рассматриваемом интервале потенциалов. Поэтому реакция (8.1) протекает в направлении слева направо, когда концентрация этой формы на поверхности электрода уменьшается.

Весь процесс можно записать общей схемой

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red. \tag{8.3}$$

Может случиться, что равновесие химической реакции настолько смещено влево, что в растворе практически присутствует только форма A. Однако и в таком случае

можно наблюдать ток восстановления, если константа скорости k_1 велика. Если бы константа скорости k_1 была очень малой, то регистрируемый ток был бы пропорционален концентрации формы Ox, находящейся в равновесии с A. Такое состояние в случае полярографии схематически показано на рис. 8.1.

Если константа скорости k_1 очень велика, то после восстановления на поверхности электрода части вещества Ox его концентрация пополняется путем быстрой реакции (8.1). В результате величина регистрируемого тока может соответствовать значению, рассчитанному по уравнению Ильковича. В таком случае наблюдается предельный ток, и полярографическая кривая не позволяет обнаружить процесс (8.1), предшествующий реакции переноса заряда (кривая *1* на рис. 8.1).

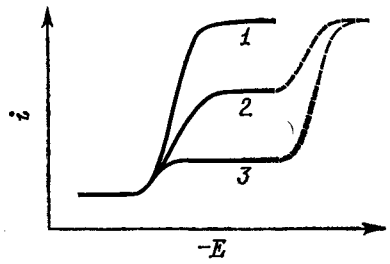


Рис. 8.1. Схемы полярографических кривых электродного процесса, описанного уравнением (8.3). *1* — $k_1 = \infty$; *2* — k_1 имеет конечное значение; *3* — $k_1 = 0$.

Когда константа скорости k_1 близка к нулю, величина регистрируемого тока пропорциональна равновесной концентрации вещества Ox. При большой константе равновесия K наблюдается и большой ток. Когда константа равновесия и константа скорости k_1 очень малы, то очень мал и регистрируемый ток (кривая *3*).

И в том и в другом случае ток, как говорят, не имеет кинетического характера.

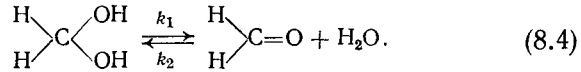
На кривой *3* рис. 8.1 показано, что форма A может восстанавливаться при более отрицательных потенциалах, чем потенциал реакции (8.3). Волна восстановления вещества A обозначена прерывистой линией.

Сумма высот обеих волн, обусловленных восстановлением A и Ox, должна практически равняться высоте волны *1*, когда $k_1 \to \infty$.

Кинетический ток i_k представлен кривой *2*; этот ток больше тока i_r, вызванного восстановлением формы Ox,

находящейся в равновесии с формой A, но меньше предельного тока i_g. Разность токов $i_k - i_r$ вызвана кинетическим эффектом превращения A в Ox вблизи поверхности электрода. Чем больше скорость этого превращения, тем больше указанная разность.

Примером такого процесса служит реакция электродного восстановления муравьиного альдегида в буферных растворах. В водном растворе муравьиный альдегид находится в гидратированной форме, которая не подвергается восстановлению на ртутном катоде в рассматриваемом интервале потенциалов. Эта форма находится в равновесии с негидратированной формой:



(8.4)

На электроде восстанавливается только негидратированная форма. Поэтому после начала процесса, когда равновесие (8.4) на поверхности электрода нарушается, происходит образование именно этой формы HCOH.

Константа равновесия реакции (8.4) равна приблизительно 10^4. Следовательно, если бы имел место кинетический эффект и ток был бы пропорционален только равновесной концентрации негидратированной формы, то он должен был бы иметь очень малую величину даже в относительно концентрированных растворах формальдегида.

Известны также процессы, которые можно описать схемами, напоминающими реакцию (8.3). В растворе могут существовать два вещества (оба способны к электродной реакции в доступном интервале потенциалов), между которыми устанавливается равновесие.

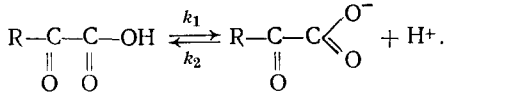
$$Ox_1 + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox_2. \qquad (8.5)$$

С электродом реагируют формы Ox_1 и Ox_2, но форма Ox_2 восстанавливается при более положительных потенциалах.

Как и в предыдущем случае, по мере расходования формы Ox_2 равновесие смещается вправо. Поэтому, когда k_1 очень велика, наблюдается только процесс восстанов-

ления Ox_2, так как Ox_1 на поверхности электрода исчезает, превращаясь в Ox_2. Когда константа скорости очень мала, то наблюдаются два тока; на полярограммах появляются две волны, высоты которых пропорциональны равновесным концентрациям веществ Ox_1 и Ox_2, как показано на рис. 8.1 (кривая *3*).

Примером таких процессов является восстановление некоторых слабых кислот. Например, на полярограммах пировиноградной кислоты наблюдаются две волны восстановления. В растворах с pH ниже 4,5 и выше 8 наблюдается только одна волна, но при разных потенциалах в обоих случаях. В промежуточной области pH 4,5—8 наблюдаются две полярографические волны; сумма их высот постоянна и пропорциональна концентрации кислоты в растворе. Брдичка [1] высказал предположение, что эти две волны отражают восстановление недиссоциированных молекул кислоты и ее анионов, находящихся в равновесии между собой:



(8.6)

Токи обеих волн, отнесенные к суммарному току, меняются с pH в соответствии с зависимостью

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K' + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}, \qquad (8.7)$$

где A^- и HA обозначают соответственно анион и молекулу слабой кислоты, которые находятся в равновесии

$$A^- + H^+ \rightleftarrows HA. \qquad (8.8)$$

K' в уравнении (8.7) обозначает константу диссоциации кислоты HA.

Если бы кинетического эффекта не было, то в соответствии с уравнением (8.7) волны должны были бы иметь равную величину при $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K'$ исследуемой кислоты. В действительности же при этом значении pH первая волна, связанная с восстановлением недиссоциированных молекул HA, больше из-за кинетического эффекта рекомбинации кислоты [уравнение (8.8)] вблизи поверхности электрода. Высоты волн уравниваются при pH, превышающем $\mathrm{p}K'$. Соответствующая величина pH равна $\mathrm{p}\bar{K}$ и называется кажущейся полярографической константой диссоциации.

Другим примером проявления кинетических токов является восстановление альдоз. Такие альдозы, как декстроза, манноза и ряд других, существуют в растворах в двух формах. Первая из них — альдегидная — восстанавливается на ртутном электроде, а вторая — циклическая — не восстанавливается в области потенциалов восстановления альдегидной формы. В водных растворах между этими формами существует равновесие, которое в значительной степени смещено в направлении циклической формы.

Природу токов восстановления альдоз убедительно разъяснил Виснер [2]. Ранее предполагалось [3], что предельные токи альдоз пропорциональны равновесной концентрации свободной альдегидной формы.

Кинетические токи часто наблюдаются и при восстановлении комплексов металлов, если в растворе находятся в равновесии несколько комплексов одного и того же иона металла, различающихся числом лигандов, при условии, что восстановление этих комплексов происходит при различных потенциалах.

Первое исследование проблемы кинетических токов касалось условий полярографии. Решение этой проблемы не было, однако, точным; оно основывалось на концепции реакционного слоя, выдвинутой Виснером и Брдичкой [4—7]. В соответствии с данной концепцией предполагается существование тонкого слоя толщиной μ, распространяющегося от поверхности электрода в глубь раствора. Из-за уменьшения концентрации формы Ox во время электродного процесса в этом слое образуются новые количества деполяризатора, который реагирует с электродом. Предполагается стационарное распределение концентраций в области реакционного слоя. При указанных условиях число молей вещества, образующегося в единицу времени на поверхности электрода, определяется уравнением

$$\left[\frac{\partial N_{Ox}(x,t)}{\partial t}\right]_{x=0} = \mu \left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t}\right]_{x=0} \qquad (8.9)$$

или

$$\left[\frac{\partial N_{Ox}(x,t)}{\partial t}\right]_{x=0} = \mu k_1 C_A(0,t) - \mu k_2 C_{Ox}(0,t). \quad (8.10)$$

Если мы хотим узнать величину предельного тока, то необходимо приложить к электроду достаточно отрицательный потенциал, для того чтобы выполнялось условие $C_{Ox}(0, t) = 0$. Поскольку

$$i = nFA\frac{\partial N_{Ox}}{\partial t}, \quad (8.11)$$

то, объединяя уравнения (8.9) и (8.11), можно получить для механизма (8.3) зависимость

$$i_k = nFA\mu k_1 C_A(0,t). \quad (8.12)$$

Уравнение (8.12) связывает кинетический ток i_k с площадью электрода, константой скорости образования формы Ox из A, концентрацией формы A на поверхности электрода и толщиной реакционного слоя.

Для того чтобы можно было использовать измерения кинетических токов, например, для исследования кинетики химических реакций, предшествующих электродному процессу, необходимо определить толщину реакционного слоя μ и поверхностную концентрацию формы A.

Виснер предположил [8], что толщина слоя пропорциональна пути, который проходит деполяризатор Ox за среднее время его жизни. Это время, обозначенное t', обратно пропорционально константе k_2 в уравнениях (8.1) или (8.3):

$$t' = \frac{1}{k_2}. \quad (8.13)$$

При учете зависимостей (8.2) и (8.3) получается выражение

$$t' = \frac{k'}{K}. \quad (8.14)$$

Для того чтобы электроактивное вещество смогло подойти к электроду, расстояние между ними не должно превышать средний путь, который это вещество сможет преодолеть за время t'. Этот средний путь определяется формулой Эйнштейна — Смолуховского

$$\Delta = \sqrt{2Dt'}. \quad (8.15)$$

Первоначально Виснер предполагал, что к поверхности электрода может подойти только половина частиц Ox, образующихся на расстоянии Δ. Следовательно, в соответствии с этим предположением

$$\mu = \frac{1}{2}\sqrt{2Dt'} \quad (8.16)$$

или, после объединения уравнений (8.16) и (8.14),

$$\mu = \sqrt{\frac{DK}{2k_1}}. \quad (8.17)$$

При сопоставлении точных решений [9] с решениями, полученными на основе концепции реакционного слоя, и в результате статистических исследований выяснилось, что

$$\mu = \sqrt{\frac{DK}{k_1}} = \sqrt{\frac{D}{k_2}}. \quad (8.18)$$

Это уравнение показывает, что толщина реакционного слоя зависит от констант скорости образования деполяризатора и обратно пропорциональна квадратному корню из константы скорости превращения деполяризатора Ox в неактивную форму A.

Если принять $D = 10^{-5}$ см^2/с, то оказывается, что при $k_2 = 10^2$ с$^{-1}$ μ равна $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ см, а при константе скорости $k_2 = 10^{10}$ толщина реакционного слоя достигает в соответствии с формулой (8.18) молекулярных размеров — $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ см.

Ранее мы установили, что для применения формулы (8.12) необходимо знать μ и $C_A(0, t)$. Займемся теперь определением $C_A(0, t)$.

Предполагая, что неактивная форма A подходит к электроду путем диффузии, можно с некоторым приближением получить на основе уравнения Ильковича зависимость

$$i_k = K_{II}[C_A^0 - C_A(0,t)], \quad (8.19)$$

где K_{II} — константа Ильковича.

В уравнении (8.19) предполагается, что ток пропорционален потоку вещества А на поверхности электрода, т. е. пропорционален градиенту концентрации вблизи электрода.

Если бы вещество А реагировало с электродом, то предельный ток восстановления А равнялся бы $K_{II}C_A^0$. Поэтому уравнение (8.19) можно представить в форме

$$C_A(0, t) = \frac{i_g - i_k}{K_{II}}, \tag{8.20}$$

где i_g обозначает гипотетический предельный ток формы А.

Выражая в уравнении (8.12) μ и $C_A(0, t)$ зависимостями (8.18) и (8.20), получаем

$$i_k = i_g \frac{\frac{nFAD^{1/2}}{k_2 K_{II}}}{1 + \frac{nFAD^{1/2}}{k_2 K_{II}}}. \tag{8.21}$$

Если константа скорости k_2 невелика, то в знаменателе уравнения (8.21) можно пренебречь единицей; измеряемый ток при этом равен предельному току. Если же константа k_2 очень велика, то член $nFAD^{1/2}/k_2K_{II}$ невелик по сравнению с единицей и уравнение (8.21) принимает форму

$$i_k = \frac{nFAD^{1/2}}{k_2 K_{II}} i_g \tag{8.22}$$

или

$$i_k = \frac{nFAD^{1/2} C_A^0}{k_2}. \tag{8.22a}$$

Это уравнение описывает чисто кинетический ток, т. е. такой ток, который наблюдается только благодаря кинетической реакции (8.1), поскольку предположение о большом значении константы k_2 равносильно принятию значительного смещения равновесия реакции (8.1) в сторону образования формы А.

Гануш [9] предложил приближенный способ описания кинетических токов, несколько отличающийся от предыдущего. Приведенное выше описание кинетических токов

касалось хроноамперометрических или полярографических условий в зависимости от способа описания площади электрода A и константы Ильковича в уравнении (8.19). Делахей показал [10], что метод, основанный на концепции реакционного слоя, применим для описания кинетических процессов в хронопотенциометрии. Использование этого метода для описания кинетических токов на вращающемся дисковом электроде [11] также приводит к результатам, незначительно отличающимся от результатов, полученных точным методом.

Несмотря на достаточно хорошее совпадение уравнений кинетических токов, полученных на основе концепции реакционного слоя, с экспериментальными данными, Коутецкий и Брдичка [12] еще в 1947 г. разработали точную теорию для случая линейной диффузии. Для этого они решили уравнения Фика с учетом изменений концентраций в результате химической реакции (8.3).

Для форм А и Ox эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{\partial C_A(x, t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x, t)}{\partial x^2} - k_1 C_A(x, t) + k_2 C_{Ox}(x, t), \tag{8.23}$$

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2} + k_1 C_A(x, t) - k_2 C_{Ox}(x, t). \tag{8.24}$$

Начальные условия следующие:

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad \frac{C_{Ox}(x, 0)}{C_A(x, 0)} = K \tag{8.25}$$

и

$$C_{Ox}(x, 0) + C_A(x, 0) = C^0, \tag{8.26}$$

где C^0 — суммарная концентрация форм А и Ox в объеме раствора.

Электродную неактивность вещества А отражает одно общее краевое условие

$$D_A \left[\frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0. \tag{8.27}$$

Кроме того, на краях диффузионной области

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox}(x,t)+C_A(x,t) \longrightarrow C^0, \tag{8.28}$$

$$\frac{C_{Ox}(x,t)}{C_A(x,t)} \longrightarrow K. \tag{8.29}$$

Перейдем теперь к обсуждению проблемы, сформулированной уравнением (8.3), в рамках отдельных методов.

8.1. Хроноамперометрия

Для решения системы уравнений (8.23) и (8.24) необходимо сформулировать второе краевое условие, характерное для хроноамперометрического метода. Это условие можно записать в простой форме, если принять, что к электроду приложен достаточно отрицательный потенциал, в результате чего концентрация формы Ox на поверхности электрода равна нулю.

Итак,

$$t>0, \quad x=0, \quad C_{Ox}(0,t)=0. \tag{8.30}$$

Решение уравнений (8.23) и (8.24) при этом условии привели Коутецкий и Брдичка [12].

Для того чтобы упростить решение, принимается, что коэффициенты диффузии форм A и Ox равны; общий коэффициент диффузии обозначен D. Принимается также, что равновесие химической реакции в значительной степени смещено в сторону образования A. Таким образом, в объеме раствора $C_A = C^0$, и в общем токе можно пренебречь током восстановления формы Ox, диффундирующей к электроду из глубины раствора. При таких условиях уравнение кинетического тока имеет следующий вид:

$$i_k = nFAD^{1/2}\,C^0K^{1/2}\,k_1^{1/2}\exp(Kk_1t)\operatorname{erfc}(Kk_1t)^{1/2}. \tag{8.31}$$

В этом уравнении t обозначает время, прошедшее с момента начала электролиза, а erfc — дополнение функции ошибок, аргументом которой является $(Kk_1t)^{1/2}$.

Уравнение (8.31) по форме напоминает уравнение для тока необратимого электродного процесса в условиях

хроноамперометрии. Деля это уравнение на уравнение диффузионного тока, получаем

$$\frac{i_k}{i_g} = \pi^{1/2}\,K^{1/2}\,k_1^{1/2}\,t^{1/2}\exp(Kk_1t)\operatorname{erfc}(Kk_1t)^{1/2}. \tag{8.32}$$

Зависимость отношения токов i_k/i_g от $(Kk_1t)^{1/2}$ описана в гл. 6 для формально аналогичного случая необратимых электродных процессов.

Когда $(Kk_1t)^{1/2}$ стремится к нулю, функция $\exp(Kk_1t)\operatorname{erfc}(Kk_1t)^{1/2}$ стремится к единице; при этом уравнение (8.31) сводится к форме

$$i_k = nFAD^{1/2}\,C^0K^{1/2}\,k_1^{1/2}. \tag{8.33}$$

Это уравнение эквивалентно зависимости (8.22а), которая была выведена приближенным методом, основанным на концепции реакционного слоя. Очевидно, что условия, принятые при выводе уравнения (8.22а), обязательны и для уравнения (8.33).

С некоторым приближением можно применить уравнения (8.31) — (8.33) и для описания результатов полярографических исследований. Площадь электрода A следует при этом выразить параметрами капли, а время t заменить периодом капания t_1.

Проблема электродного процесса с предшествующей химической реакцией образования деполяризатора в условиях хроноамперометрии была решена также для условий сферической диффузии. Будевский и Десимиров [13] получили результат, который может быть представлен с принятыми обозначениями в следующем виде:

$$i_k = nFA\left(1+\frac{1}{K}\right)C_A^0D\left[\frac{h}{1+hr_0}+\right.$$

$$\left.+\frac{h^2r_0}{1+hr_0}\exp(\bar{h}^2Dt)\operatorname{erfc}(\bar{h}\sqrt{Dt})\right]. \tag{8.34}$$

В этом уравнении

$$h = K\left(\sqrt{\frac{k_1+k_2}{D}}+\frac{1}{r_0}\right), \tag{8.35}$$

а

$$\bar{h} = h+\frac{1}{r_0}. \tag{8.36}$$

Уравнение (8.34) можно записать в форме, более напоминающей уравнение (8.31):

$$i_k = nFAC^0D\left[\frac{h}{1+hr_0} + \frac{h^2r_0}{1+hr_0}\exp\left(\bar{h}^2Dt\right)\operatorname{erfc}\left(\bar{h}\sqrt{Dt}\right)\right], \quad (8.37)$$

где C^0 — сумма равновесных концентраций форм Ox и A.

Можно легко проверить, что уравнение (8.37) сведется к зависимости (8.31), если принять, что радиус электрода очень большой. Уравнение, которое при этом получится, будет отличаться от зависимости (8.31) только тем, что вместо k_1 появится сумма k_1 и k_2. В этом уравнении будет учтена кинетика образования вещества Ox и его превращения в A.

8.2. Полярография

Как уже упоминалось, хроноамперометрические уравнения можно приспособить для приближенного описания результатов полярографических исследований. Теорию электродного процесса, протекающего по схеме (8.3) с предшествующей реакцией первого порядка, разработал для полярографических условий Коутецкий [14]. Он решил систему уравнений

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} - k_1C_A(x,t) + k_2C_{Ox}(x,t), \quad (8.38)$$

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} + k_1C_A(x,t) - k_2C_{Ox}(x,t) \quad (8.39)$$

с начальными и краевыми условиями, аналогичными условиям (8.25) — (8.27):

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_A(x,0) = C_A^0, \quad C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^0, \quad (8.40)$$

$$t>0, \quad x=0, \quad C_{Ox}(0,t)=0,$$

$$D_A\left[\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0. \quad (8.41)$$

Было принято также, что $K \ll 1$.

Если химическая реакция протекает с очень большой скоростью, то в непосредственной близости от электрода устанавливается стационарное состояние между химической реакцией и диффузией. В таком случае уравнения (8.23) и (8.24) упрощаются:

$$D\frac{d^2C_A(x,t)}{dx^2} - k_1C_A(x,t) + k_2C_{Ox}(x,t) = 0, \quad (8.42)$$

$$D\frac{d^2C_{Ox}(x,t)}{dx^2} + k_1C_A(x,t) - k_2C_{Ox}(x,t) = 0. \quad (8.43)$$

Если можно пренебречь диффузией формы A, как в случае процессов, контролируемых исключительно кинетикой химической реакции, и если, кроме того, $C_{Ox} \ll C_A$, то решение уравнения (8.43) приводит к зависимости

$$C_{Ox}(x,t) = KC_A^0\left[1 - \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{\frac{DK}{k_1}}}\right)\right]. \quad (8.44)$$

Поскольку ток описывается зависимостью

$$i = nFAD\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0}, \quad (8.45)$$

то, дифференцируя уравнение (8.44) по x, принимая $x = 0$ и подставляя результат в уравнение (8.45), получаем

$$i_k = nFDAC_A^0K^{1/2}k_1^{1/2}. \quad (8.46)$$

Это уравнение идентично уравнению (8.33), которое было выведено для хроноамперометрии.

Чижек, Корыта и Коутецкий [15, 16], а также Коутецкий и Корыта [17] доказали в общем виде, что этим выражением можно пользоваться в качестве краевого условия при решении уравнения диффузии для вещества A. Этот способ применили Мацуда [18], а также Гурвиц и Гирст [19—22] для решения проблемы влияния двойного слоя на скорость химической реакции, предшествующей электродному процессу.

Как уже упоминалось, систему уравнений (8.38) — (8.41) решил Коутецкий [14]. Он применил метод безразмерных параметров.

В случае быстрой химической реакции, когда устанавливается стационарное состояние между скоростью химической реакции и диффузией, а $K \ll 1$, отношение мгновенного тока к предельному описывает функция

$$F(\chi)=\frac{i_k}{i_g}, \tag{8.47}$$

параметр χ в которой выражается зависимостью

$$\chi=\sqrt{\frac{12}{7}Kk_1t}. \tag{8.48}$$

Подобным образом описывается и средний ток:

$$\bar{F}(\chi_1)=\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g}. \tag{8.49}$$

В этом случае параметр

$$\chi_1=\sqrt{\frac{12}{7}Kk_1t_1}. \tag{8.50}$$

Значения функций $F(\chi)$ и $\bar{F}(\chi)$ по Коутецкому и Веберу [23, 24] приведены в гл. 6. Они не зависят от того, тормозится ли электродный процесс медленной предшествующей химической реакцией образования деполяризатора или медленным обменом электронов. Меняется лишь смысл параметра χ.

Функцию $\bar{F}(\chi_1)$ можно с хорошим приближением описать интерполяционным уравнением

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g}=\frac{0{,}886\sqrt{Kk_1t_1}}{1+0{,}886\sqrt{Kk_1t_1}}. \tag{8.51}$$

Чаще это уравнение применяют в другой форме:

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g-\bar{i}_k}=0{,}886\sqrt{Kk_1t_1}. \tag{8.52}$$

В предыдущих рассуждениях, касающихся полярографии, мы не принимали во внимание сферичности диффузии, а только конвективный массоперенос, вызванный ростом капельного электрода. Влияние сферичности диффузии на предельные полярографические токи электродных процессов с предшествующей химической реакцией первого порядка учли в своей теории Коутецкий и Чижек [25]. В таком случае отношение средних токов выражается зависимостью

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g}=\bar{F}(\chi_1)-\varepsilon_{1,1}\bar{H}_c(\chi_1). \tag{8.53}$$

Функция $\bar{F}(\chi_1)$ определяется уравнением (8.49), а параметр

$$\varepsilon_{1,1}=\sqrt{\frac{12D}{7r^2}}\cdot t_1^{1/6}, \tag{8.54}$$

где r — радиус капельного электрода в момент $t=1$.

Значения функций $H_c(\chi)$ и $\bar{H}_c(\chi_1)$ для различных значений параметров χ и χ_1 приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Значения функций $H_c(\chi)$ и $\bar{H}_c(\chi_1)$

χ или χ_1	$H_c(\chi)$	$\bar{H}_c(\chi_1)$	χ или χ_1	$H_c(\chi)$	$\bar{H}_c(\chi_1)$
0,01	0,0069	0,0042	3,00	0,1942	0,1835
0,05	0,0327	0,0202	5,00	0,1412	0,147
0,10	0,0617	0,0388	10,00	0,0804	0,093
0,20	0,1097	0,0706	15,00	0,056	0,067
0,50	0,1977	0,1362	20,00	0,043	0,052
1,00	0,2458	0,1857	25,00	0,034	0,041
1,50	0,2446	0,2001	30,00	0,029	0,036
2,00	0,2314	0,1996	50,00	0,017	0,023
2,50	0,2136	0,1931			

Анализ уравнений (8.53) и (8.54) показывает, что отношение кинетического и предельного токов зависит не только от продолжительности жизни капли, как это следует из уравнения (8.51), но и от скорости m вытекания ртути, так как от этой величины зависит радиус r. Необходимо отметить, что Гануш [26] экспериментально установил такую зависимость еще в 1951 г.

Предыдущие выкладки, касающиеся полярографии, были основаны на предположении о равенстве коэффициентов диффузии неактивной формы A и электроактивной формы Ox. Если коэффициенты диффузии веществ A и Ox значительно различаются между собой, то, как показал Коутецкий [27], кинетический ток описывается зависимостью

$$\bar{i}_k = \bar{K} C^0 \sqrt{\bar{D}} \frac{0{,}886\sqrt{K k_1 t_1} M}{1 + 0{,}886\sqrt{K k_1 t_1} M}, \qquad (8.55)$$

где $\bar{D}$ обозначает средний коэффициент диффузии, который определяется уравнением

$$\bar{D} = \frac{K D_{Ox} + D_A}{1 + K}, \qquad (8.56)$$

а $\bar{K} = 607\, nm^{2/3} t_1^{1/6}$ и $C^0 = C_{Ox} + C_A$. Параметр M описывается уравнением

$$M = \frac{D}{D_A}\sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_A}}.$$

Когда K очень мало, то, как следует из уравнения (8.56), можно принять $D = D_A$ и M определяется отношением $(D_{Ox}/D_A)^{1/2}$.

8.3. Хроновольтамперометрия

Для условий хроновольтамперометрии проблему электродного процесса с предшествующей химической реакцией образования деполяризатора первого порядка решили Савант и Вианелло [28]. Этот вопрос подробно рассмотрели Никольсон и Шейн [29]. Для решения задачи условия (8.25) — (8.29), сформулированные в начале этой главы, необходимо дополнить краевым условием; для обратимого электродного процесса это условие имеет вид

$$t > 0, \quad x = 0, \quad \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = \theta e^{-at}, \qquad (8.57)$$

где

$$\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right] \qquad (8.58)$$

и

$$a = \frac{nFV}{RT}. \qquad (8.59)$$

Для введения концентрации вещества Red в краевое условие (8.57) следует решить наряду с уравнениями (8.23) и (8.24) и уравнение Фика, записанное для этой формы:

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} \qquad (8.60)$$

с начальным условием

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Red} = C^0_{Red} = 0 \qquad (8.61)$$

и краевыми

$$t > 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Red} \longrightarrow 0, \qquad (8.62)$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = -D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}. \qquad (8.63)$$

Влияние предшествующей химической реакции на электродный процесс зависит от нескольких факторов. Обсуждение этого вопроса можно разделить на три части в зависимости от значения отношения l/a, где $l = k_1 + k_2$.

Если это отношение очень мало, то кинетический эффект не проявляется, так как во время опыта происходит лишь незначительное превращение A в Ox. В таком случае форма кривых ток — напряжение совпадает с формой кривых, которые регистрируются при диффузионном процессе, но величина тока пропорциональна равновесной концентрации формы Ox в растворе. Функцию тока $\chi(at)$ в этом случае описывает уравнение

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\sqrt{j}\left(\frac{K}{1+K}\right) \times \exp\left[\left(-\frac{jnF}{RT}\right)(E - E_{1/2})\right]. \qquad (8.64)$$

Это уравнение очень похоже на приведенное Рейнмутом [30] уравнение функции $\chi(at)$ для обратимого электродного процесса без кинетических осложнений. Единственная разница состоит в том, что в уравнении (8.64) имеется член $K/(1+K)$.

Если равновесие реакции (8.1) в значительной степени смещено вправо (значение K велико), то этот член практически равен единице и уравнение (8.64) сводится к уравнению диффузионного процесса. Если же равновесие реакции смещено в направлении формы A, ток определяется равновесной концентрацией формы Ox.

Когда отношение l/a велико, то могут иметь место два случая в зависимости от величины $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$. Если она мала, то функция $\chi(at)$ выражается уравнением

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j} \times$$

$$\times \exp\left[\left(-\frac{jnF}{RT}\right)\left(E - E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{1+K}\right)\right]. \qquad (8.65)$$

Это уравнение идентично уравнению обратимого процесса, но в данном случае область потенциалов, в которой появляется пик тока, зависит от константы равновесия химического процесса.

Когда значения $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ большие, функция $\chi(at)$ описывается выражением

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j!} K \sqrt{l/a} \exp\left[\left(-\frac{jnF}{RT}\right) \times\right.$$

$$\left. \times \left(E - E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{1+K} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{a}}{K\sqrt{l}}\right)\right]. \qquad (8.66)$$

Анализ этого выражения сложен. Однако, поскольку в каждом члене суммы появляется выражение $l/\sqrt{a}$, можно судить, что ток в этом случае не зависит от скорости развертки напряжения поляризации. Анализ хроновольтамперометрических кривых для случаев, промежуточных между указанными предельными, выполнили

Никольсон и Шейн. В зависимости от значений параметра $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ меняется вид регистрируемых кривых. Когда значения параметра стремятся к нулю, форма кривой приближается к форме теоретической кривой обратимого процесса. Увеличение параметра $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ приводит к уменьшению тока пика, кривые растягиваются, а пик тока плохо выражен. При больших значениях $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ регистрируемые кривые скорее напоминают по форме полярографические волны, чем характерные для хроновольтамперометрии пики тока.

Когда известна константа равновесия химической реакции, то можно определить константы скорости этой реакции путем сравнения экспериментальных хроновольтамперометрических кривых с теоретическими кривыми, вычерченными для различных значений параметра $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$. При построении таких кривых можно основываться на данных табл. 8.2. Этот метод очень кропотлив и трудоемок, так как он требует подгонки экспериментальной кривой к теоретической. Поэтому Никольсон и Шейн предложили другой способ.

Они начертили ряд теоретических кривых для различных значений параметра $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$. На основе этих кривых они построили зависимость i_k/i_p от упомянутого параметра. Эта зависимость с точностью до 1% (за исключением случаев, когда параметр $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ имеет небольшие значения; при этом, однако, ошибка не превышает 1,5%) описывается эмпирическим уравнением

$$\frac{i_k}{i_p} = \frac{1}{1{,}02 + 0{,}471\sqrt{a}/K\sqrt{l}}. \qquad (8.67)$$

Это уравнение позволяет быстро определять значения $K\sqrt{l}$ на основе измеренного кинетического тока i_k, рассчитанного пика диффузионного тока i_p и установленного для данных условий работы параметра a.

Как можно судить на основе уравнения (8.64), в случае малых значений параметра $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ потенциал, при котором наблюдается пик тока, не зависит от значения этого параметра. При больших значениях параметра $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ десятикратное увеличение его значения при-

Таблица 8.2

Значения функции тока $\sqrt{\pi}\chi(at)$ для обратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка

Потенциал[a]	Параметр $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$						
	0,2	0,5	1,0	1,5	3,0	6,0	10,0
120	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008
100	0,019	0,019	0,019	0,019	0,018	0,017	0,015
80	0,041	0,040	0,039	0,038	0,035	0,031	0,027
60	0,081	0,080	0,075	0,072	0,063	0,051	0,041
50	0,113	0,108	0,100	0,094	0,080	0,062	0,049
45	0,132	0,125	0,116	0,108	0,089	0,068	0,052
40	0,152	0,144	0,131	0,121	0,099	0,074	0,055
35	0,174	0,164	0,149	0,135	0,109	0,079	0,059
30	0,199	0,184	0,164	0,150	0,118	0,084	0,062
25	0,224	0,206	0,183	0,164	0,127	0,089	0,064
20	0,249	0,228	0,199	0,178	0,136	0,093	0,067
15	0,275	0,249	0,216	0,191	0,144	0,098	0,069
10	0,301	0,270	0,232	0,204	0,151	0,101	0,071
5	0,324	0,289	0,246	0,215	0,158	0,104	0,072
0	0,345	0,307	0,259	0,225	0,163	0,107	0,074
—5	0,364	0,321	0,271	0,234	0,168	0,109	0,075
—10	0,379	0,334	0,280	0,241	0,173	0,111	0,076
—15	0,391	0,344	0,288	0,247	0,176	0,113	0,077
—20	0,399	0,351	0,293	0,252	0,179	0,114	0,077
—25	0,404	0,355	0,297	0,255	0,181	0,115	0,078
—30	0,406	0,358	0,299	0,257	0,182	0,116	0,078
—35	0,405	0,358	0,300	0,258	0,183	0,116	0,079
—40	0,402	0,357	0,300	0,258	0,183	0,117	0,079
—45	0,397	0,353	0,298	0,258	0,183	0,117	0,079
—50	0,390	0,349	0,296	0,256	0,183	0,117	0,079
—60	0,373	0,338	0,289	0,252	0,181	0,116	0,079
—80	0,337	0,310	0,272	0,240	0,176	0,115	0,078
—100	0,301	0,284	0,253	0,227	0,170	0,113	0,077
—120	0,273	0,260	0,236	0,214	0,164	0,110	0,076
—140	0,250	0,240	0,222	0,203	0,158	0,108	0,075
$E_{p/2}$	+29,3	+31,3	+34,4	+37,5	+44,2	+53,4	+62,2

[a] Потенциалы приведены в шкале $(E-E_{1/2})\,n-\frac{RT}{nF}\ln\frac{K}{1+K}$.

водит к смещению пика восстановления в направлении положительных потенциалов на величину $60/n$ мВ при температуре 25 °С. Точное определение потенциала пика при больших значениях $\sqrt{a}/K\sqrt{l}$ затруднено, так как пики при этом оказываются растянутыми. В таких случаях лучше пользоваться потенциалами половины пика тока, которые можно определить точно.

Наши выкладки касались обратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка. Теорию необратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией в условиях хроновольтамперометрии разработали Никольсон и Шейн [29]. Они решили систему уравнений (8.23) и (8.24) с начальными условиями (8.25) и (8.26) и краевыми условиями (8.27) — (8.29). Второе краевое условие для $x = 0$ в данном случае можно записать следующим образом:

$$D_{\mathrm{Ox}}\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}}{\partial x}=kC_{\mathrm{Ox}}=k_iC_{\mathrm{Ox}}\exp(bt), \qquad (8.68)$$

где

$$k_i=k_{\mathrm{s}}\exp\left[\left(-\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}\right)(E_i-E^0)\right], \qquad (8.69)$$

$$b=\alpha n_\alpha FV/RT.$$

Из уравнения (8.69) следует, что k_i представляет собой константу скорости электродного процесса при начальном потенциале E_i.

Как и в случае обратимого процесса, решение указанной системы уравнений с условием (8.68) можно представить различным образом в зависимости от величины параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$.

Когда величина отношения l/b мала, регистрируемые кривые по форме идентичны кривым обычного необратимого процесса; потенциал, при котором протекает процесс, не зависит от кинетики химической реакции, а величина тока пропорциональна равновесной концентра-

ции вещества Ox. Функцию тока $\chi(bt)$ для такого случая представляет уравнение

$$\chi(bt)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}}\left(\frac{K}{1+K}\right)\times$$

$$\times\exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_a F}{RT}\right)\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}\right)\right]. \quad (8.70)$$

Это уравнение сходно с функцией $\chi(bt)$ для необратимого процесса без кинетических осложнений. Единственное различие состоит в том, что в уравнение (8.70) входит член $K/(1+K)$.

Если отношение l/b велико, то ход кривых зависит от величины параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$. Когда этот параметр принимает небольшие значения, функция тока определяется выражением

$$\chi(bt)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}}\times$$

$$\times\exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_a F}{RT}\right)\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{K}{1+K}\right)\right]. \quad (8.71)$$

Это уравнение отличается от уравнения функции $\chi(bt)$ для простого необратимого процесса наличием члена $(-RT/\alpha n_a F)\cdot\ln[K/(1+K)]$. Потенциал, при котором регистрируют пик тока, зависит от константы равновесия химической реакции.

Когда параметр $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$ принимает большие значения, функцию $\chi(bt)$ описывает другое уравнение:

$$\chi(bt)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}(\sqrt{\pi})^j K\sqrt{l/b}\times$$

$$\times\exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_a F}{RT}\right)\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{K}{1+K}+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{K\sqrt{\pi b}}{\sqrt{l}}\right)\right]. \quad (8.72)$$

В таких условиях на регистрируемых кривых не наблюдается пика тока, и они скорее напоминают полярографические волны. Величина наблюдаемого тока и область потенциалов возникновения волны не зависят от параметра b. Таким образом, ток полностью контролируется скоростью химической реакции, предшествующей электродному процессу. В этом случае ток описывается уравнением

$$i=\frac{nFAC^0D^{1/2}K\sqrt{l}}{1+\exp\left[\frac{\alpha n_a F}{RT}\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{\sqrt{\pi b}(1+K)}{\sqrt{l}}\right)\right]}. \quad (8.73)$$

Никольсон и Шейн рассчитали значения функции $\chi(bt)$ для необратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка в зависимости от потенциала электрода и значения параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$. Значения этой функции приведены в табл.8.3. Они позволяют описать интервал значений параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$ между двумя рассмотренными крайними случаями.

Как и для обратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией, в данном случае кинетические параметры химического процесса можно определить на основе теоретической зависимости отношения кинетического и диффузионного токов i_k/i_p

Таблица 8.3

Значения функции тока $\sqrt{\pi}\,\chi(bt)$ для необратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка при различных значениях параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$

Потенциал[a]	Параметр $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$						
	0,2	0,5	1,0	1,5	3,0	6,0	10,0
160	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
140	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
120	0,016	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015	0,014
110	0,024	0,024	0,023	0,023	0,022	0,021	0,019
100	0,035	0,034	0,034	0,033	0,031	0,029	0,026
90	0,050	0,049	0,048	0,047	0,044	0,039	0,033
80	0,070	0,070	0,067	0,065	0,059	0,050	0,042
70	0,102	0,099	0,094	0,090	0,079	0,063	0,050
60	0,140	0,134	0,126	0,117	0,100	0,076	0,058
50	0,190	0,179	0,164	0,151	0,122	0,088	0,065
40	0,248	0,230	0,205	0,185	0,143	0,099	0,070
35	0,280	0,257	0,226	0,201	0,152	0,103	0,072
30	0,312	0,282	0,244	0,216	0,161	0,107	0,074
25	0,343	0,307	0,263	0,230	0,168	0,110	0,076
20	0,370	0,330	0,279	0,241	0,174	0,112	0,077
15	0,395	0,349	0,292	0,251	0,179	0,115	0,078
10	0,414	0,364	0,302	0,260	0,183	0,116	0,079
5	0,430	0,375	0,310	0,265	0,186	0,117	0,079
0	0,440	0,382	0,315	0,269	0,188	0,118	0,080
—5	0,444	0,385	0,318	0,271	0,189	0,119	0,080
—10	0,443	0,386	0,318	0,272	0,189	0,119	0,080
—15	0,438	0,383	0,317	0,271	0,189	0,119	0,080
—20	0,430	0,378	0,314	0,269	0,189	0,119	0,080
—25	0,419	0,371	0,310	0,267	0,188	0,119	0,080
—30	0,407	0,362	0,306	0,263	0,187	0,118	0,080
—35	0,394	0,354	0,301	0,260	0,186	0,118	0,080
—40	0,381	0,345	0,295	0,257	0,184	0,117	0,079
—50	0,355	0,327	0,283	0,248	0,180	0,116	0,079
—60	0,333	0,309	0,272	0,240	0,177	0,115	0,078
—70	0,313	0,294	0,261	0,233	0,174	0,114	0,078
$E_{p/2}$, мВ	+44,2	+47,3	+51,4	+54,5	+62,2	+71,9	+82,2

[a] Потенциалы приведены в шкале $(E-E^0)\,\alpha n_\alpha - \frac{RT}{F}\ln\frac{K}{1+K} + \frac{RT}{F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}$.

от параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$. Эту зависимость описывает уравнение, напоминающее уравнение (8.67):

$$\frac{i_k}{i_p} = \frac{1}{1{,}02 + 0{,}531\sqrt{b}/K\sqrt{l}}. \qquad (8.74)$$

Уравнением (8.74) можно пользоваться так же, как и зависимостью (8.67).

В области малых значений параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$ потенциалы образования кривой не зависят от параметра, а в случае больших значений параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$ его увеличение приводит к смещению потенциала пика регистрируемых кривых в направлении положительных потенциалов.

Теория электродных процессов, контролируемых одновременно скоростью диффузии и скоростью переноса заряда, с предшествующей химической реакцией первого порядка пока не разрабатывалась. Решение этой проблемы сложно, так как изменение скорости развертки напряжения поляризации влияет в этих условиях не только на большее или меньшее ограничение электродной химической реакции, но и на смещение квазиобратимого процесса в область процессов, контролируемых исключительно скоростью переноса заряда или только скоростью массопереноса.

8.4. Хронопотенциометрия

Решение уравнений (8.23) и (8.24) для хронопотенциометрии требует формулировки дополнительного краевого условия, характерного для этого метода:

$$\left[\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right]_{x=0} = \lambda, \qquad (8.75)$$

где $\lambda = i_0/nFD_{Ox}$.

Эту задачу решили методом преобразования Лапласа Делахей и Берзинс [31]. Они применили подстановку

$$\psi(x,t) = C_{Ox}(x,t) + C_A(x,t), \qquad (8.76)$$

$$\varphi(x,t) = C_A(x,t) - \frac{k_2}{k_1}C_{Ox}(x,t) \qquad (8.77)$$

и приняли, что $D_A = D_{Ox} = D$.

Конечные результаты приводят к зависимости концентраций форм A и Ox от времени и от расстояния от электрода. Однако существенной в этих выводах является зависимость концентрации формы Ox на поверхности электрода от времени:

$$C_{Ox}(0, t) = \frac{k_1}{k_1 + k_2}\left\{C^0 - 2\lambda\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} - \right.$$
$$\left. - \lambda\frac{k_2}{k_1}\frac{D^{1/2}}{(k_1 + k_2)^{1/2}}\operatorname{erf}\left[(k_1 + k_2)^{1/2} t^{1/2}\right]\right\}. \qquad (8.78)$$

Из этого уравнения, в котором $C^0 = C_{Ox} + C_A$, мы получаем при условии $C_{Ox}(0, t) = 0$ уравнение для переходного времени кинетического процесса

$$\tau_k^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFD^{1/2} C^0}{2i_0} -$$
$$- \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_1 + k_2)^{1/2}}\operatorname{erf}\left[(k_1 + k_2)^{1/2}\tau_k^{1/2}\right]. \qquad (8.79)$$

Это уравнение имеет общий характер, но оно неудобно в практическом применении, так как кинетическое переходное время τ_k входит в аргумент функции ошибок. Поэтому целесообразно рассмотреть случаи, когда аргумент функции ошибок принимает значения, находящиеся в определенных интервалах. Если аргумент больше двух, то функция ошибок практически равна единице и уравнение (8.79) принимает простую форму

$$\tau_k^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFC^0 D^{1/2}}{2i_0} - \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_1 + k_2)^{1/2}}. \qquad (8.80)$$

Это уравнение часто применяют на практике для определения кинетических параметров химических реакций, предшествующих электродному процессу. В соответствии с предложением Гирста и Жульярда [32] переходные времена, измеренные при разных плотностях тока, представляют в форме зависимости $i_0\tau_k^{1/2}$ от i_0.

Из уравнения Санда вытекает, что в случае электродного процесса, контролируемого только скоростью диффузии, получается прямая линия, параллельная оси

плотностей тока. Такую зависимость представляет прямая *1* на рис. 8.2.

Произведения $i_0\tau_k^{1/2}$, получаемые для кинетического процесса, всегда меньше, чем для диффузионного, как следует из уравнения

$$\tau_k^{1/2} i_0 = \tau^{1/2} i_0 - \frac{\pi^{1/2} i_0}{2K(k_1 + k_2)^{1/2}}, \qquad (8.81)$$

которое выводится из уравнения (8.80). На основе уравнения (8.81) можно сделать вывод, что $\tau_k^{1/2} i_0$ стремится к $\tau^{1/2} i_0$, когда плотность тока стремится к нулю. При увеличении плотности тока произведение $i_0\tau^{1/2}$ уменьшается линейно. Как следует из уравнения (8.81), наклон соответствующей прямой зависит от константы равновесия и констант скоростей химического процесса. Чем больше произведение $K(k_1 + k_2)^{1/2}$, тем меньше второй член правой части уравнения (8.81) и тем ближе прямая зависимости $i_0\tau_k^{1/2}$ от i_0 к соответствующей зависимости для диффузионного процесса, которая представлена прямой *1*. Прямые *2*—*5* изображают схематически зависимости для увеличивающихся значений $K(k_1 + k_2)^{1/2}$.

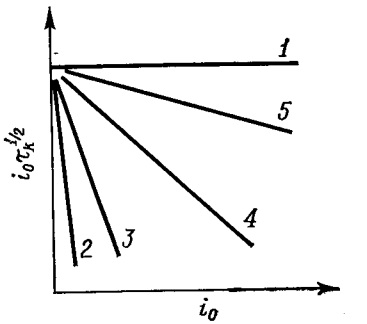


Рис. 8.2. Схематическая зависимость $i_0\tau_k^{1/2}$ от i_0.

1 — диффузионный процесс; *2* — *5* — зависимости для увеличивающихся значений $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ в случае электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка.

Из этих рассуждений следует, что невозможно определить константы скорости химической реакции, предшествующей электродному процессу, если выражение $\pi^{1/2} i_0 / 2K(k_1 + k_2)^{1/2}$ мало по сравнению с произведением $i_0\tau^{1/2}$. Точное измерение коротких переходных времен, которые целесообразно использовать при исследовании быстрых электродных процессов, практически ограничивается 1 мс. Поэтому, если принять, что в широком интервале плотностей тока можно заметить изменения пе-

реходного времени, превышающие 10% , то из уравнения (8.79) следует, что кинетический эффект становится заметным, когда произведение $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ становится меньше 500 $с^{-1/2}$.

Наши выкладки касались определенной области применения уравнения (8.77), а именно области, в которой аргумент функции ошибок, определяемый произведением $(k_1 + k_2)^{1/2}\tau_k^{1/2}$, превышал 2. Когда этот аргумент становится меньше, необходимо учитывать зависимость значения функции ошибок от τ_k. В таком случае для определения предельного значения произведения $i_0\tau_k^{1/2}$ при больших плотностях тока можно использовать разложение функции ошибок в ряд:

$$\operatorname{erf} X = \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(X - \frac{X^3}{3\cdot 1!} + \frac{X^5}{5\cdot 2!} - \frac{X^7}{7\cdot 3!}\cdots\right). \qquad (8.82)$$

Учтем только первый член ряда, так как возведение малых значений X в целую степень больше единицы дает величины значительно меньшие, чем X. Подставляя полученное выражение в уравнение (8.77), получаем зависимость

$$\left(i_0\tau_k^{1/2}\right)_{\text{при } i_0\to\infty} = \frac{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}\, C^0}{2\left(1 + \frac{1}{K}\right)}. \qquad (8.83)$$

Как и при диффузионном процессе, в этом случае значения произведения $i_0\tau_k^{1/2}$ не зависят от плотности тока, но они меньше значений $i_0\tau^{1/2}$ для диффузионного процесса тем в большей степени, чем меньше константа равновесия K. Когда константа равновесия очень мала, то можно пренебречь единицей в скобках знаменателя в уравнении (8.83). В таком случае получается более простая зависимость

$$\left(i_0\tau_k^{1/2}\right)_{\text{при } i_0\to\infty} = \frac{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}\, C^0 K}{2}. \qquad (8.84)$$

При этом переходное время пропорционально равновесной концентрации C^0_{Ox}, которая определяется произведением KC^0.

При очень большой константе равновесия уравнение (8.83) сводится к уравнению Санда.

Хронопотенциометрические исследования электродных процессов с предшествующей химической реакцией в условиях больших плотностей тока позволяют определять константу скорости химического процесса в тех случаях, когда достигается независимость произведения $i_0\tau_k^{1/2}$ от плотности тока.

8.5. Метод вращающегося диска

Для метода вращающегося диска проблему, представленную схемой (8.3), первым решил Будевский [33]. Он принял, что в пределах диффузионного слоя жидкость неподвижна.

Полное решение задачи представлено в работе [34]; ее авторы решили систему уравнений конвективной диффузии, учитывающих образование и исчезновение форм A и Ox в результате химической реакции, предшествующей электродному процессу. Эти уравнения имеют следующую форму:

$$S_x\frac{dC_{\text{A}}}{dx} = D\frac{d^2C_{\text{A}}}{dx^2} - k_1C_{\text{A}} + k_2C_{\text{Ox}}, \qquad (8.85)$$

$$S_x\frac{dC_{\text{Ox}}}{dx} = D\frac{d^2C_{\text{Ox}}}{dx^2} + k_1C_{\text{A}} - k_2C_{\text{Ox}}, \qquad (8.86)$$

где S_x — составляющая скорости раствора, перпендикулярная поверхности диска.

И в этом случае перед началом опыта выполняются условия (8.25) и (8.26), которые остаются действительными для областей раствора, достаточно отдаленных от поверхности электрода. Мы полагаем, что скорость электродной реакции очень большая, а потенциал электрода настолько отрицателен, что концентрация окисленной формы на поверхности электрода всегда равна нулю, а вещество A неактивно. Таким образом, выполняются условия (8.27) и (8.30), которые были приведены для процесса в условиях хроноамперометрии.

Систему уравнений (8.85) и (8.86) можно решить путем подстановок

$$\varphi = k_2C_{\text{Ox}} - k_1C_{\text{A}} \qquad (8.87)$$

и

$$\psi = C_{\text{Ox}} + C_{\text{A}}. \qquad (8.88)$$

Вместо уравнений (8.85) и (8.86) при этом получаем

$$S_x \frac{d\psi}{dx} = D \frac{d^2\psi}{dx^2} \tag{8.89}$$

и

$$S_x \frac{d\varphi}{dx} = D \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \varphi l, \tag{8.90}$$

где

$$l = k_1 + k_2. \tag{8.91}$$

Соответственно следует выразить в новых переменных и краевые условия.

Уравнение (8.89) идентично уравнению конвективной диффузии к дисковому электроду. В соответствии с выкладками, приведенными в гл. 5, его общее решение можно представить зависимостью

$$\psi = a_1 \int_0^x \exp\left\{\int_0^t \frac{S_x(t')\,dt'}{D}\right\} dt + (C^0 - a_1\delta), \tag{8.92}$$

где C^0 обозначает сумму концентраций форм A и Ox в объеме раствора, а δ — толщину диффузионного слоя, которая определяется зависимостью

$$\delta = 1{,}61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \tag{8.93}$$

При решении уравнения (8.90) принято, что скорость химической реакции настолько велика, что выполняется зависимость

$$S_x \frac{d\varphi}{dx} \ll \varphi l. \tag{8.94}$$

В таком случае вместо уравнения (8.90) можно получить

$$D \frac{d^2\varphi_0}{dx^2} = \frac{l\varphi_0}{D}, \tag{8.95}$$

где φ_0 — значение φ в случае, когда в уравнении (8.90) отсутствует конвективный член.

Решением уравнения (8.95) является

$$\varphi_0 = (C^0 - a_1\delta) \exp\left\{-\sqrt{\frac{l}{D}}\, x\right\}, \tag{8.96}$$

а уравнение (8.92) может быть выражено в более полной форме

$$\psi = \frac{C_0}{\left(1 + \frac{1}{K\delta}\sqrt{\frac{D}{l}}\right)\delta} \int_0^x \exp\left\{\int_0^t \frac{S_x(t')\,dt'}{D}\right\} dt + (C^0 - a_1\delta). \tag{8.97}$$

Обсудим теперь влияние химической реакции, предшествующей электродному процессу, на значение регистрируемого тока. Ток будет определяться уравнением

$$i = nFDA\left(\frac{dC_{Ox}}{dx}\right)_{x=0} = nFDA\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = \frac{nFDAC^0}{\left(1 + \frac{1}{K\delta}\sqrt{\frac{D}{l}}\right)\delta}. \tag{8.98}$$

Поскольку предельный ток i_g в случае вращающегося дискового электрода дается общим уравнением

$$i_g = \frac{nFADC^0}{\delta}, \tag{8.99}$$

то выражение (8.98) с учетом (8.97) примет форму

$$i_k = \frac{i_g}{1 + \frac{1}{K\delta}\sqrt{\frac{D}{l}}}. \tag{8.100}$$

Параметр $\sqrt{D/l}$ можно аналогично δ назвать толщиной реакционного слоя и обозначить δ_k. Неравновесный кинетический процесс протекает только в слое толщиной δ_k. В случае дискового электрода δ_k не зависит от места на поверхности диска.

Вводя в уравнение (8.100) полные выражения для i_g и δ, получим общее уравнение кинетического тока

$$i_k = \frac{DC^0}{1{,}61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}\left[1 + \frac{1}{1{,}61K}\omega^{1/2} l^{-1/2} D^{1/6} \nu^{-1/6}\right]}. \tag{8.101}$$

Для того чтобы выяснить значение условия (8.94), рассчитаем поправку к φ.

Примем, что $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1$ (где $\varphi_1 \ll \varphi_0$). При этом удовлетворяется уравнение

$$\frac{d^2\varphi_1}{dx^2} - l\varphi_1 = S_x \frac{d\varphi_0}{dx}. \qquad (8.102)$$

Подставляя значение S_x на поверхности диска

$$S_x = -0{,}51 \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} x^2, \qquad (8.103)$$

находим для φ_1 выражение

$$\varphi_1 = -\frac{1\omega^{3/2}}{4\nu^{1/2}\, l} a_3 x \exp\left(-\sqrt{\frac{l}{D}}\, x\right)\left(\frac{1}{2} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{l}{D}}\, x + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{l}{D}}\, x^2\right). \qquad (8.104)$$

Основываясь на этой зависимости, приходим к уравнению

$$\frac{1}{K}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_0}{dx}\right)_{x=0}\left[1 + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{\omega^3}{l^3}\frac{D}{\nu}}\right]. \qquad (8.105)$$

Из уравнения (8.105) следует, что найденное решение (8.101), в котором не учитывается конвективный член, действительно, если выполняется условие

$$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\omega^3 D}{l^3 \nu}} \ll 1. \qquad (8.106)$$

Неравенство (8.106) указывает, что в случае быстрой химической реакции основное изменение φ происходит в слое δ_k, толщина которого мала по сравнению с δ. Поскольку, как известно, конвективный массоперенос на расстоянии $x < \delta$ невелик, то в уравнении (8.90) можно пренебречь конвективным членом.

Мы рассматривали случай электродного процесса на вращающемся дисковом электроде с предшествующей химической реакцией первого порядка при условии равенства коэффициентов диффузии форм A и Ox. Догонадзе [35] решил ту же задачу, принимая, что коэффициенты диффузии веществ A и Ox различны.

Фильштих и Джан [36], которые использовали метод вращающегося диска для исследования кинетики диссоциации слабых кислот, представили кинетическое уравнение (8.101) в другой форме. Она позволяет определять параметры кинетического процесса из зависимости $i_k/\omega^{1/2} - i_k$:

$$\frac{i_k}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{D^{1/6} i_k}{1{,}61\nu^{1/6} K (k_1 + k_2)^{1/2}}. \qquad (8.107)$$

Этот метод удобнее, так как не требует знания величины предельного тока. Параметр $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ находят по наклону прямой в системе $i_k/\omega^{1/2} - i_k$.

8.6. Общее обсуждение

Кинетические уравнения целесообразно представить в форме, которая позволяет определить кинетические параметры химических реакций, предшествующих электродному процессу, не обращаясь к сравнению кинетического тока с предельным. Это удобно потому, что не всегда можно экспериментально определить значение предельного тока, а его вычисление может быть сопряжено с ошибками. В связи с этим удобно определять кинетические константы химической реакции по наклону зависимости $i_0\tau_k^{1/2} - i_0$, построенной по результатам хронопотенциометрических измерений. По той же причине целесообразно использовать и уравнение (8.107). Оказывается, что кинетические уравнения, приведенные для четырех рассмотренных методов, можно представить одним общим уравнением

$$i_k X^{1/2} = G i_g X^{1/2} - B \frac{i_k}{K (k_1 + k_2)^{1/2}}, \qquad (8.108)$$

где G и B являются константами, характеристическими для данного метода, а X обозначает кинетический параметр.

Величины, входящие в состав этих констант, приведены в табл. 8.4. Константа G практически одинакова для всех рассмотренных методов (кроме хроновольтамперометрии) и равна единице. Константа B имеет некоторые различия.

Таблица 8.4

Значения констант G и B в уравнении (8.108)

Метод	Константа G	Константа B
Полярография	1	$\frac{1}{0{,}886}$
Хроновольтамперометрия		
обратимый процесс	0,98	$0{,}462\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2}$
необратимый процесс	0,98	$0{,}521\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)^{1/2}$
Хронопотенциометрия	1	$\frac{\pi^{1/2}}{2}$
Метод вращающегося диска	1	$\frac{D^{1/6}}{1{,}61\nu^{1/6}}$

Введение соответствующего кинетического параметра и констант G и B в уравнение (8.108) приводит к частному уравнению. Подставляя вместо X кинетический параметр t_1, мы получаем полярографическое уравнение (8.52) в другой форме записи. Подстановка $1/V$, $1/\omega$ и τ, а также соответствующих констант из табл. 8.4 позволяет таким же образом получить уравнения для хроновольтамперометрии [(8.67), (8.73)], метода вращающегося диска [(8.107)] и соответственно хронопотенциометрии [(8.79)].

Поскольку уравнения, описывающие кинетический процесс в рамках определенного метода, могут быть представлены общей зависимостью (8.108), то можно предложить и общий метод определения кинетических констант химической реакции без вычисления предельного тока или переходного времени для диффузионного процесса.

В соответствии с уравнением (8.108) для определения кинетических констант химической реакции $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ необходимо построить график зависимости $i_k X^{1/2}$ от i_k. При очень большом параметре $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ произведение $i_k X^{1/2}$ не зависит от i_k, так как второй член правой части уравнения (8.108) в этом случае практически равен нулю.

Ход графика отражает при этом диффузионный характер процесса (прямая *1* на рис. 8.3). Когда параметр $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ имеет конечное значение, указанная зависимость также линейна, но с увеличением i_k произведение $i_k X^{1/2}$ уменьшается. Такую зависимость представляет прямая *2* на рис. 8.3. Наклон этой прямой зависит от константы равновесия и констант скорости химической реакции. По наклону экспериментальной прямой можно легко определить произведение $K(k_1 + k_2)^{1/2}$:

$$\frac{\Delta (i_k X^{1/2})}{\Delta i_k} = -\frac{B}{K(k_1 + k_2)^{1/2}}. \qquad (8.109)$$

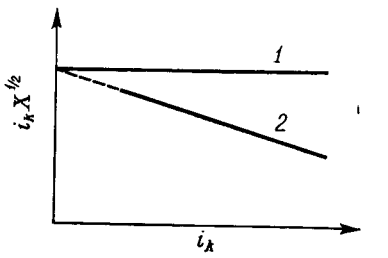


Рис. 8.3. Схематическая зависимость $i_k X^{1/2}$ от i_k для электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка (прямая *2*).
1 — зависимость для диффузионного процесса.

Из этого произведения можно вычислить константы скорости k_1 и k_2, если константа равновесия химической реакции известна. В принципе эту константу равновесия можно определить с помощью рассмотренных электрохимических методов. Однако этот способ определения константы K применим только при условии, если скорость химической реакции невелика и во время электрохимического процесса с электродом реагирует только форма Ox, которая остается в равновесии с формой A. Опыт должен быть столь непродолжительным, чтобы за время его проведения можно было исключить возможность превращения A в Ox на поверхности электрода.

Предложенный метод определения констант скорости химического процесса по зависимости $i_k X^{1/2}$ от i_k наиболее широко применяется в хронопотенциометрии, о чем свидетельствует многолетнее использование этого метода на практике.

В применении к хронопотенциометрии следует несколько изменить уравнение (8.108), так как в отличие от других методов в этом случае независимой переменной

является плотность тока, а не кинетический параметр. Поэтому индексы k и g должны приводиться у переходных времен, а плотность тока в этом уравнении должна иметь одно значение — плотности, которая задается программой опыта.

В применении к полярографии, хроновольтамперометрии и методу вращающегося диска уравнение (8.108) используют скорее для исследования процессов, контролируемых совместно скоростью диффузии и скоростью химической реакции. Когда процесс контролируется только скоростью химической реакции, кинетический ток не зависит от кинетического параметра и возможность исследования зависимости $i_k X^{1/2}$ от i_k ограничена.

8.7. Электродные процессы с предшествующими химическими реакциями псевдопервого порядка

Ранее обсуждались электродные процессы с предшествующей химической реакцией образования деполяризатора первого порядка. Такие процессы можно представить в общем виде схемой (8.3). Но электродным процессам могут предшествовать и более сложные химические реакции. Чаще всего на практике встречаются процессы, которые описываются следующими схемами:

$$A + C \underset{k_2'}{\overset{k_1'}{\rightleftarrows}} Ox + ne \rightleftharpoons Red, \qquad (8.110)$$

$$A \underset{\bar{k}_2}{\overset{\bar{k}_1}{\rightleftarrows}} Ox + C, \quad Ox + ne \rightleftharpoons Red, \qquad (8.111)$$

где C представляет собой вещество, которое не реагирует с электродом в области потенциалов реакции $Ox + ne \rightleftharpoons Red$.

В соответствии с реакциями (8.110) и (8.111) скорость образования формы Ox зависит от концентрации вещества C. Когда эта концентрация сравнима с концентрацией вещества A, концентрация C вблизи поверхности электрода меняется во время опыта и процесс сложен с математической точки зрения. На практике, однако, можно получить столь высокую концентрацию вещества C, что его концентрация на поверхности электрода остается практически

равной концентрации вещества C в объеме раствора, несмотря на протекание электродного процесса. Примером может служить реакция (8.4). Теоретически ее можно записать схемой (8.111). Однако концентрация вещества C (в данном случае воды) на несколько порядков превышает концентрацию формальдегида, и поэтому эту реакцию можно описать и исследовать с использованием уравнений, выведенных для процессов первого порядка.

В таких случаях константы скорости и константы равновесия реакций (8.110) и (8.111) связаны с ранее введенными константами K, k_1 и k_2 реакции первого порядка следующими зависимостями:

$$k_1 = k_1' C_C^0, \quad k_2 = k_2', \quad K = K' C_C^0, \qquad (8.112)$$

где

$$K' = \frac{C_{Ox}^0}{C_C^0 C_A^0}, \qquad (8.113)$$

а также

$$k_1 = \bar{k}_1, \quad k_2 = \bar{k}_2 C_C^0, \quad K = \frac{\bar{K}}{C_C^0}, \qquad (8.114)$$

где

$$\bar{K} = \frac{C_{Ox}^0 C_C^0}{C_A^0}. \qquad (8.115)$$

Верхние индексы у концентраций обозначают равновесные концентрации.

Объединяя уравнения (8.108) и (8.112), получаем общее кинетическое уравнение для процесса (8.110):

$$i_k X^{1/2} = A i_g X^{1/2} - \frac{B i_k}{K' C_C^0 (k_1' C_C^0 + k_2')^{1/2}}. \qquad (8.116)$$

Общее кинетическое уравнение для процесса, описанного схемой (8.111), можно получить, объединяя уравнения (8.114) и (8.108):

$$i_k X^{1/2} = A i_g X^{1/2} - \frac{B i_k C_C^0}{\bar{K} (\bar{k}_1 + \bar{k}_2 C_C^0)^{1/2}}. \qquad (8.117)$$

Из этих уравнений следует, что сила тока в таких процессах зависит от концентрации вещества C, но эта зависимость различна для процессов (8.110) и (8.111).

8.8. Электродные процессы с двумя предшествующими химическими реакциями первого порядка

В электрохимической практике встречаются электродные процессы с двумя предшествующими химическими реакциями. Это обычно предшествующие переносу заряда реакции рекомбинации анионов с ионами водорода, приводящие к образованию двухосновных кислот. Такие процессы наблюдаются и при электроаналитическом исследовании комплексов.

Предполагая, что эти химические реакции являются реакциями первого порядка, можно описать такие процессы общей схемой

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red. \qquad (8.118)$$

Для электродного процесса с предшествующими реакциями рекомбинации кислот схема (8.118) принимает форму

$$A^{2-} + H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HA^- + H^+ \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2A + ne \rightleftharpoons Red. \qquad (8.119)$$

H_2A восстанавливается при наименее отрицательных потенциалах.

Теорию таких процессов для полярографических условий разработали Гануш и Брдичка [37]. Они получили приближенное решение на основе концепции реакционного слоя. Точное решение получил Коутецкий [38], который предположил равенство коэффициентов диффузии молекул кислоты и образующихся при ее диссоциации анионов.

В соответствии с этой работой константу скорости k_3 описывает зависимость

$$k_3 = \left\{ \frac{1}{0{,}886} \frac{([H^+] + K_{a2})}{[H^+]^2} \frac{\bar{i}_k}{(\bar{i}_g - \bar{i}_k)} \right\}^2 \frac{K_{a1}}{t_1}, \qquad (8.120)$$

где K_{a1} и K_{a2} — соответственно первая и вторая константы диссоциации кислоты H_2A, а i_k — предельный ток первой волны, отражающей восстановление молекул H_2A. Решение, основанное на концепции реакционного слоя, приводит к подобному результату, только числовой коэффициент равен 0,81, а не 0,886.

Учитывая различие коэффициентов диффузии ионизированных и неионизированных форм, можно представить точное решение в форме

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g - \bar{i}_k} = 0{,}886 Y \sqrt{t_1}, \qquad (8.121)$$

где

$$Y = \frac{k_3 [H^+]^2}{K_{a1}^{1/2} \left\{ [H^+] + K_{a2} \left(\frac{D_1}{D_2} \right) \right\}^{1/2} (K_{a2} + [H^+])^{1/2}}. \qquad (8.122)$$

D_1 обозначает коэффициент диффузии иона A^{2-}, а D_2 — коэффициент диффузии иона HA^-; принято, что он равен коэффициенту диффузии молекул кислоты H_2A.

Схему реакций (8.118) в общем виде рассмотрели Ашли и Рейли [39] в замечательной работе, посвященной электродным процессам, сочетающимся различным образом с одной или двумя химическими реакциями. Они рассматривали хроноамперометрию и хронопотенциометрию. Хотя авторы и не привели частных решений, но на основе их работы можно вывести более конкретные зависимости.

Теория хронопотенциометрического процесса с двумя предшествующими химическими реакциями первого порядка разработана и автором этой книги [40]. Для решения задачи применен метод преобразования Лапласа, а конечное решение представлено в виде уравнения, которое описывает наблюдаемое в таких условиях кинетическое переходное время.

8.9. Влияние структуры двойного слоя на кинетику химических реакций, связанных с электродным процессом

Гомогенные химические реакции, связанные с электродным процессом, как, например, реакции диссоциации и рекомбинации кислот, реакции образования и распада комплексов и ионных пар, могут протекать в электрическом поле двойного слоя, которое может существенным

образом влиять на указанные реакции. Влияние двойного слоя должно особенно проявляться в тех случаях, когда толщина реакционного слоя не превышает в существенной мере толщины диффузной части двойного слоя.

В подобных случаях можно влиять на скорость химической реакции, изменяя структуру двойного слоя, например, путем изменения концентрации основного электролита или потенциала нулевого заряда (при ведении процесса на электродах из амальгамы таллия различной концентрации).

Примеры влияния строения двойного слоя на кинетику химических реакций, предшествующих процессу обмена заряда, можно найти в работе Гирста [19]. Ему удалось интерпретировать ряд аномальных электродных процессов влиянием двойного слоя. Примером может служить объяснение механизма восстановления никеля(II) в концентрированных растворах некомплексообразующих электролитов, которое ранее пытались интерпретировать [41] как процесс, приводящий к образованию никеля(I).

Обнаружено также влияние двойного слоя на процесс разряда $Cd(CN)_4^{2-}$. Когда концентрация цианида превышает 0,05 М, процессу электровосстановления предшествует химическая реакция [19, 42, 43]

$$Cd(CN)_4^{2-} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cd(CN)_3^- + CN^-. \qquad (8.123)$$

Предельный кинетический ток можно менять, добавляя электролит, ионы которого специфически не адсорбируются на поверхности электрода.

Теория влияния двойного слоя на кинетические токи разрабатывалась Гирстом [22], Гурвицем [44] и особенно подробно Мацудой [45].

Мацуда рассмотрел два вида реакций, предшествующих электродному процессу типа (8.110) и (8.111):

$$\text{I. } A^{z_A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox^{z_{Ox}} + \nu Y^{z_Y} \quad (z_A = z_{Ox} + \nu z_Y); \qquad (8.124)$$

$$\text{II. } A^{z_A} + \nu Y^{z_Y} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox^{z_{Ox}} \quad (z_{Ox} = z_A + \nu z_Y). \qquad (8.125)$$

Теоретически были выведены функции G_I и G_{II} соответственно для реакций I и II. Эти функции представляют собой сложные функции потенциала φ_2, зарядов ионов, участвующих в реакции, и толщины реакционного слоя.

Свойства функции G_I представлены кривыми на рис. 8.4 и 8.5, взятых из работы Мацуды.

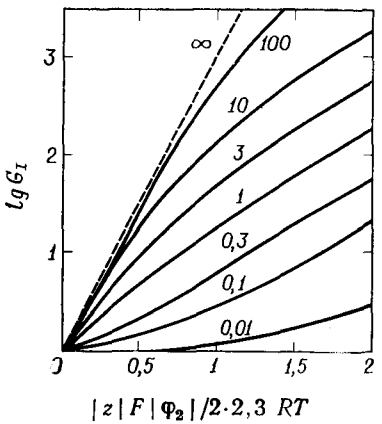


Рис. 8.4. Зависимость функции G_I от потенциала φ_2.
Цифрами у кривых обозначены величины $1/\mu k$.

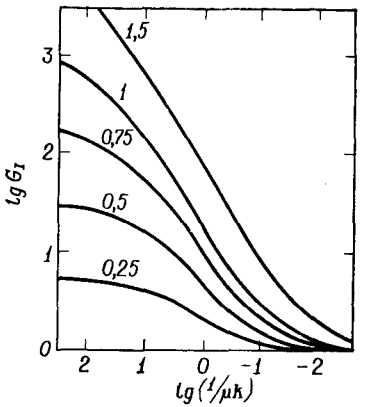


Рис. 8.5. Зависимость функции G_I от $1/\mu k$ при различных потенциалах φ_2.
Цифрами у кривых обозначены величины $|z|F|\varphi_2|/2\cdot 2,3\ RT$.

На рис. 8.4 $\lg G_I$ представлен как функция $|z|F|\varphi_2|/2\cdot 2{,}3RT$ для различных значений $1/\mu k$. При этом принято, что основной электролит относится к типу 1—1, $z_A = -2$ и $z_{Ox} = -1$; этот случай соответствует реакции (8.123).

На рис. 8.5 показана зависимость G_I от $1/\mu k$ для различных значений φ_2. $\mu = [D_{Ox}/k_2(C_Y^0)^\nu]^{1/2}$, а $1/k = (RTD^0/8\pi z^2F^2C^p)^{1/2}$, где D^0 обозначает диэлектрическую проницаемость, а C^p — концентрацию основного электролита.

Переходное время электродной реакции с предшествующей химической реакцией I можно рассчитать по зависимости

$$i_0\tau_k^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}\, nFD_A^{1/2}\, C_A^0}{2} - \frac{\pi^{1/2}\,(D_A/D_{Ox})^{1/2}\, i_0}{2K_d\left[k_2/(C_Y^0)^{\nu}\right]^{1/2}} G_I, \quad (8.126)$$

а кинетический средний предельный ток определяется уравнением

$$\frac{\bar{i}_g - \bar{i}_k}{\bar{i}_k} = \left(\frac{D_A}{D_{Ox}}\right)^{1/2} \frac{G_I}{0{,}89 t_1^{1/2} K_d \left[k_2/(C_Y^0)^{\nu}\right]^{1/2}}. \quad (8.127)$$

Правильность этого уравнения была подтверждена Клейнерманом в лаборатории проф. Делахея.

В уравнениях (8.126) и (8.127) K_d обозначает константу диссоциации A^{z_A}. Когда $1/\mu k < 0{,}01$, т. е. когда толщина диффузной части двойного слоя $1/k$ значительно меньше толщины реакционного слоя μ, то $G_I \approx 1$ и влияния двойного слоя на кинетику реакций, предшествующих электродному процессу, не наблюдается.

Напротив, когда $1/\mu k > 100$, т. е. когда диффузный слой значительно толще реакционного слоя, функция G_I экспоненциально увеличивается с потенциалом φ_2:

$$G_I = \exp\left[\frac{(z_{Ox} + z_A) F\varphi_2}{2RT}\right]. \quad (8.128)$$

При этом получается простое уравнение для кинетического тока. Такое уравнение использовали Грабовский и Бартель [46] при исследовании влияния ионной силы (потенциала φ_2) на кинетический ток *n*-диметиламинобензальдегида, контролируемый скоростью предшествующей протонизации группы $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$.

Влияние структуры двойного слоя на кинетику электродных процессов обсудил Фрумкин [47] еще в 1933 г.

В последние годы исследовалось диссоциирующее влияние поля электрода, состоящее в увеличении скорости диссоциации в слое раствора, расположенном в непосредственной близости от внешней плоскости Гельмгольца. Влияние поля электрода особенно заметно при

больших разностях потенциала электрода и потенциала электрокапиллярного нуля, т. е. при больших зарядах электрода. Этот эффект может даже оказаться доминирующим в общем влиянии двойного слоя на кинетику химических реакций, предшествующих переносу заряда.

В результате многолетнего обсуждения [48—50] на основе полученных данных был сделан вывод о торможении диссоциации в поле двойного слоя. Однако этот вывод противоречит исследованиям Нюрнберга [51—55], который изучил влияние структуры двойного слоя на диссоциацию ряда органических кислот, используя метод фарадеевского выпрямления. Нюрнберг разработал теорию диссоциирующего влияния поля двойного слоя, которая соответствует экспериментальным результатам.

Из приведенных рассуждений следует, что результаты исследования кинетики химических реакций, основанные на электродных измерениях, не всегда надежны. Для получения истинных значений необходимо вносить поправку, учитывающую указанные эффекты двойного слоя.

Проблемам кинетических полярографических токов посвящена монография Майрановского [56]. В ней рассмотрены различные примеры влияния двойного слоя на кинетику химических реакций, связанных с электродными процессами.

8.10. Оценка возможности применения рассмотренных методов в исследованиях кинетики гомогенных реакций

Для оценки возможности применения рассмотренных методов в исследованиях кинетики химических реакций, связанных с электродными процессами, необходимо связать константу скорости химической реакции с константой скорости электродного процесса с помощью уравнения

$$k_{fh} = k_1\mu, \quad (8.129)$$

где μ обозначает толщину реакционного слоя, которая определяется уравнением

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{k_2}}. \quad (8.130)$$

Из уравнений (8.129) и (8.130) получаем

$$k_{fh} = k_1 k_2^{-1/2} D^{1/2}, \qquad (8.131)$$

а после введения константы химического равновесия $K = k_1/k_2$

$$k_{fh} = K k_2^{1/2} D^{1/2}. \qquad (8.132)$$

Максимальные константы скорости k_{fh}^m, которые можно определить, превышают не более чем в 10 раз максимальную скорость массопереноса $\bar{v}_m$; следовательно,

$$k_{fh}^m = 10\bar{v}_m. \qquad (8.133)$$

Объединяя уравнения (8.132) и (8.133), получаем общую зависимость

$$(Kk_2^{1/2})^m = \frac{10\bar{v}_m}{D^{1/2}}, \qquad (8.134)$$

где $(Kk_2^{1/2})^m$ — максимальное значение параметра $Kk_2^{1/2}$, какое можно определить в данных условиях.

Подставляя рассчитанные в гл. 3 максимальные скорости массопереноса для четырех рассмотренных методов и принимая $D = 10^{-5}$ см^2/с, можно вычислить значения $(Kk_2^{1/2})^m$:

Полярография	$\bar{v}_m = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ см/с	$(Kk_2^{1/2})^m = 7{,}6$ с$^{-1/2}$
Хронопотенциометрия	$\bar{v}_m = 6 \cdot 10^{-2}$ см/с	$(Kk_2^{1/2})^m = 1{,}9 \cdot 10^2$ с$^{-1/2}$
Хроновольтамперометрия	$\bar{v}_m = 1{,}2 \cdot 10^{-1}$ см/с	$(Kk_2^{1/2})^m = 3{,}8 \cdot 10^2$ с$^{-1/2}$
Метод вращающегося диска	$\bar{v}_m = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ см/с	$(Kk_2^{1/2})^m = 5{,}1 \cdot 10^1$ с$^{-1/2}$

Из приведенных данных видно, что, как и в исследовании электродной кинетики, в исследованиях скорости химических реакций, связанных с электродными процессами, хронопотенциометрия и хроновольтамперометрия являются самыми эффективными из рассмотренных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brdička R.*, Chem. Listy, **39**, 35 (1945).
2. *Wiesner K.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **12**, 64 (1947).
3. *Cantor L. M., Peniston Q. M. J.*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2113 (1940).

4. *Wiesner K.*, Z. Elektrochem., **49**, 164 (1943).
5. *Brdička R., Wiesner K.*, Věstnik Kral. Čs.-spol. nauk. tř. mat.-přirod., **18**, 1 (1943).
6. *Brdička R., Wiesner K.*, Naturwiss., **31**, 247 (1943).
7. *Brdička R., Wiesner K.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **12**, 39 (1947).
8. *Wiesner K.*, Chem. Listy, **41**, 6 (1947).
9. *Hanuš V.*, Chem. Zvesti, **8**, 702 (1954).
10. *Делахей П.*, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957.
11. *Galus Z., Adams R. N.*, J. Electroanal. Chem., **4**, 248 (1962).
12. *Koutecký J., Brdička R.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **12**, 337 (1947).
13. *Будевский Е., Десимиров Г.*, ДАН СССР, **149**, 120 (1963).
14. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **47**, 323 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **18**, 597 (1953).
15. *Čížek J., Koryta J., Koutecký J.*, Chem. Listy, **52**, 201 (1958); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **24**, 663 (1959).
16. *Čížek J., Koryta J., Koutecký J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **24**, 3844 (1959).
17. *Koutecký J., Koryta J.*, Electrochim. Acta, **4**, 318 (1961).
18. *Matsuda H.*, J. Phys. Chem., **64**, 336 (1960).
19. *Gierst L.*, Cinétique d'approche et réactions d'électrode irreversibles, Diss., Université Libre, Bruxelles, 1958.
20. *Gierst L., Hurwitz H.*, Z. Elektrochem., **64**, 36 (1960).
21. *Hurwitz H.*, Z. Elektrochem., **65**, 178 (1961).
22. *Gierst L.*, Transactions of the Symposium on Electrode Processes, J. Wiley, New York, 1961, p. 109.
23. *Weber J., Koutecký J.*, Chem. Listy, **49**, 562 (1955).
24. *Weber J., Koutecký J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 980 (1955).
25. *Koutecký J , Čížek J.*, Chem. Listy, **50**, 196 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **21**, 836 (1956).
26. *Hanuš V.*, Sbornik I mezinar. polarograf. sjezdu, Přirodoved. vydavatelstvi, Praha, 1951, t. 1. str. 811.
27. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **47**, 1758 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **19**, 857 (1954).
28. *Saveant J. M., Vianello E.*, Electrochim. Acta, **8**, 905 (1963).
29. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
30. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1793 (1961); **34**, 1446 (1962).
31. *Delahay P., Berzins T.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486 (1953).
32. *Gierst L., Juliard A.*, Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermod. and Kinet., 2nd Meeting, Tamburini, Milan, 1950, p. 117, 279.

33. *Будевский Е.*, Изв. Блъг. АН. Отд. физ.-мат. и тех. наук, сер. физ., **3**, 43 (1952); **4**, 119 (1954).
34. *Коутецкий Я., Левич В. Г.*, ЖФХ, **32**, 1565 (1958); ДАН СССР, **117**, 441 (1957).
35. *Догонадзе Р. Р.*, ЖФХ, **32**, 2437 (1958).
36. *Vielstich W., Jahn D.*, Z. Elektrochem., **64**, 43 (1960).
37. *Hanuš V., Brdička R.*, Chem. Listy, **44**, 29 (1950); Химия, **1**, 28 (1951).
38. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **48**, 360 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **19**, 1093 (1954).
39. *Ashley J. W., Jr., Reilley C. N.*, J. Electroanal. Chem., **7**, 253 (1964).
40. *Галюс З.*, Электрохимия, **4**, 553 (1968).
41. *Orlemann E., Sanborn R.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4852 (1956).
42. *Gerischer H.*, Z. phys. Chem., N. F., **2**, 79 (1954).
43. *Breiter M., Kleinerman M., Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5111 (1958).
44. *Hurwitz H.*, Z. Elektrochem., **65**, 178 (1961).
45. *Matsuda H.*, J. Phys. Chem., **64**, 336 (1960).
46. *Grabowski Z. R., Bartel E. T.*, Roczniki Chem., **34**, 611 (1960).
47. *Frumkin A. N.*, Z. phys., Chem., **164**, 121 (1933).
48. *Sanfeld A., Steinchen-Sanfeld A., Hurwitz H. D., Defay R.*, J. Chim. Phys., **58**, 139 (1962).
49. *Hurwitz H. D., Sanfeld A., Steinchen-Sanfeld A.*, Electrochim. Acta, **9**, 929 (1964).
50. *Sanfeld A., Steinchen-Sanfeld A.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 1907 (1966).
51. *Nürnberg H. W., Barker G. C.*, Naturwiss., **51**, 191 (1964).
52. *Nürnberg H. W.*, Fortschr. chem. Forsch., **8**, 24 (1967).
53. *Nürnberg H. W.*, in «Polarography 1964», ed. G. J. Hills, MacMillan, London, 1966, p. 149.
54. *Nürnberg H. W., Dürbeck H. W., Wolff G.*, Z. phys. Chem., N. F., **52**, 144 (1967).
55. *Nürnberg H. W.*, Disc. Faraday Soc., **39**, 136 (1965).
56. *Майрановский С. Г.*, Каталитические и кинетические волны в полярографии, изд-во «Наука», М., 1966.

9

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

В предыдущей главе рассматривались электродные процессы, связанные с химической реакцией, предшествующей переносу заряда. Известны, однако, и такие электродные процессы, в которых химическая реакция протекает после обмена заряда.

Если принять, что электродный процесс состоит в восстановлении вещества Ox, то можно представить этот процесс следующей схемой:

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A. \qquad (9.1)$$

Продукт электродной реакции неустойчив и в результате химической реакции превращается в форму A; константа скорости превращения k_1.

В электроаналитической практике часто встречаются более сложные механизмы, чем представленный схемой (9.1). В реакции превращения Red в A обычно участвует другое вещество. Однако в большинстве случаев удается создать в реакционной среде настолько высокую концентрацию этого второго вещества, что она практически не изменяется в ходе процесса. В таком случае химическая реакция является процессом псевдопервого порядка, и ее описывают с соответствующими изменениями зависимости, выведенные для схемы (9.1).

К наиболее давно известным электродным реакциям с последующей химической реакцией относится окисление аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты [1, 2]. Последняя в свою очередь подвергается быстрой гидратации. Образующийся конечный продукт не реагирует с электродом в области потенциалов превращения аскорбиновой кислоты в дегидроаскорбиновую кислоту. Полярографические исследования показали, что потенциалы полуволны этого процесса окисления приблизи-

тельно на 200 мВ более положительны, чем равновесные потенциалы, измеренные в статических условиях.

Первую попытку математического описания таких процессов для условий полярографии сделал Вавржин [2], однако правильное решение задачи было дано лишь в работах Керна [3, 4].

Для этого решения необходимо написать систему дифференциальных уравнений, учитывающих изменения концентраций в результате химической реакции. Для схемы (9.1) и веществ Ox, Red и A эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}, \qquad (9.2)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} - k_1 C_{Red}(x,t) + k_2 C_A(x,t), \qquad (9.3)$$

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D_A\frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} + k_1 C_{Red}(x,t) - k_2 C_A(x,t). \qquad (9.4)$$

Для всех рассматриваемых методов можно привести общие начальные условия

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox}=C^0_{Ox}, \quad C_{Red}=0, \quad C_A=0. \qquad (9.5)$$

Выполняются и общие краевые условия

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0, \quad C_A \longrightarrow 0. \qquad (9.6)$$

Из принятых начальных условий вытекает, что перед началом электрохимического процесса в растворе присутствует только форма Ox в концентрации C^0_{Ox}. Во время процесса можно найти в диффузионном пространстве, на достаточном отдалении от поверхности электрода, такую точку, в которой сохраняется начальное распределение концентраций (9.5).

9.1. Полярография

После того как Вавржин [2] попытался математически описать электродный процесс с последующей химической реакцией, Керн [3] разработал эту проблему, основываясь

на концепции реакционного слоя. Впоследствии он опубликовал точное решение задачи [4]. При выводе зависимостей было принято, что последующая химическая реакция протекает с большой скоростью. В таком случае можно пренебречь третьим членом правой части уравнения (9.3) и не учитывать уравнения (9.4).

Краевые условия на поверхности электрода Керн сформулировал следующим образом:

$$t>0, \quad x=0, \quad \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)}=c\ (\text{const}), \qquad (9.7)$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} + D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0. \qquad (9.8)$$

Константа c связана с приложенным потенциалом E зависимостью

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln c, \qquad (9.9)$$

где E^0 — стандартный потенциал системы Ox/Red.

Керн ограничил рассмотрение случаями, когда разность потенциала полуволны и нормального потенциала превышает 0,03 В; это однозначно с предположением о большой скорости химической реакции.

Полученное решение описывает полярографическую волну уравнением

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i_g-i}{i}+\frac{RT}{nF}\ln 0{,}65+\frac{RT}{2nF}\ln k_1 t_1. \qquad (9.10)$$

Из уравнения (9.10) следует, что потенциал полуволны зависит от времени жизни капли и константы скорости последующей реакции:

$$E^k_{1/2}=E^0+\frac{RT}{nF}\ln 0{,}65+\frac{RT}{2nF}\ln k_1 t_1. \qquad (9.11)$$

Как видно из уравнений (9.2) — (9.4), данное решение получено для условий линейной диффузии и не может быть вполне точным в применении к полярографическому процессу. Применительно к полярографии точное решение, учитывающее рост капли ртути во времени, получил Коутецкий [5, 6] для условий, когда равновесие химической реакции в значительной степени смещено в сто-

рону образования А. Принимая, что форма А образуется с большой скоростью, можно на основе работы Коутецкого представить потенциал полуволны уравнением, подобным уравнению Керна (9.11):

$$E^k_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln 0{,}886 - \\ - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{Ox}}{D_{Red}} + \frac{RT}{2nF} \ln k_1 t_1. \qquad (9.12)$$

Выведенные зависимости описывают только те процессы, в которых перенос заряда протекает быстро. Это следует из того, что в решении используется уравнение Нернста, действительное для обратимых процессов. В случае необратимых процессов концентрация продукта электродной реакции не влияет на потенциал, при котором протекает процесс. Поэтому изменение этой концентрации, вызванное последующей реакцией, также не влияет на потенциал процесса.

Уравнения (9.11) и (9.12) показывают, что потенциал полуволны не постоянен, а зависит от константы скорости последующего процесса и от времени жизни капли. Зависимость $E^k_{1/2}$ от логарифма t_1 линейна, с наклоном $2{,}3RT/2nF$. Линейную зависимость между этими величинами в случае окисления аскорбиновой кислоты установил Керн.

В реакции полярографического восстановления увеличение времени жизни капли приводит к смещению потенциала полуволны в направлении положительных потенциалов. В реакции окисления потенциал смещается в противоположную сторону.

9.2. Хроновольтамперометрия

Точное решение для хроновольтамперометрического процесса с последующей химической реакцией дали в 1964 г. Никольсон и Шейн [7]. Ранее, а именно в 1960 г., автор настоящей книги получил решение, основанное на концепции реакционного слоя, но оно было опубликовано только в диссертации [8].

Решение, полученное Никольсоном и Шейном, касается как обратимой, так и необратимой последующей химической реакции.

Для решения уравнений (9.2) — (9.4) наряду с условиями (9.5) и (9.6) были сформулированы дополнительные краевые условия, которые описывают способ изменения концентраций веществ Ox, Red и A на поверхности электрода:

$$t > 0, \quad x = 0, \quad \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \theta e^{-at}, \qquad (9.13)$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} + D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0, \qquad (9.14)$$

$$D_A\left[\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0. \qquad (9.15)$$

θ и a описаны в гл. 5.

Условие (9.15) означает, что конечный продукт А не реагирует с электродом.

При рассмотрении решения для обратимой химической реакции можно выделить три случая.

Первый из них — это случай очень быстрой последующей реакции; система все время находится в состоянии равновесия, и влияние химической реакции по сравнению с простым диффузионным процессом проявляется только в том, что кривые восстановления смещены в направлении положительных потенциалов. В таком случае функция тока имеет форму

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j} \exp\left\{-\frac{jnF}{RT} \times \right. \\ \left. \times \left[E - E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln(1+K)\right]\right\}. \qquad (9.16)$$

Она отличается от функции тока диффузионного процесса только выражением $\frac{RT}{nF} \ln(1+K)$ в экспоненциальном члене.

Второй случай — это очень медленная химическая реакция. Если отношение $(k_1 + k_2)/a$ мало, то химическая

реакция практически не влияет на регистрируемые хроновольтамперометрические кривые.

Наиболее интересным с точки зрения кинетики является третий случай, когда большие значения имеют одновременно и $(k_1 + k_2)/a$, и параметр $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$. При этом функция тока описывается выражением

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{jnF}{RT}\left[E - E_{1/2} - \frac{RT}{nF}\ln(1+K) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{RT}{nF}\ln K\sqrt{\frac{\pi a}{k_1 + k_2}}\right]\right\}. \qquad (9.17)$$

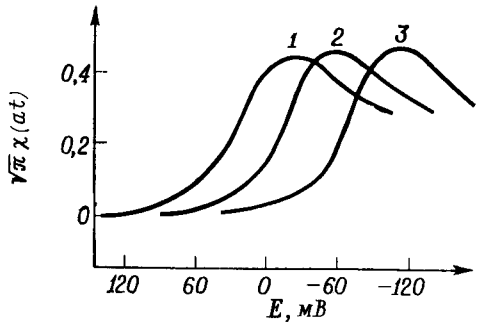


Рис. 9.1. Зависимость функции тока $\sqrt{\pi}\chi(at)$ от потенциала для обратимого электродного процесса с последующей обратимой химической реакцией.

1 — параметр $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)} = 0{,}1$; *2* — параметр равен 5,0; *3* — параметр равен 50.

Значения функции тока при различных потенциалах и разных значениях параметра $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$ были рассчитаны и табулированы Никольсоном и Шейном. Увеличение параметра $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$ приводит к возрастанию функции тока, но эти изменения невелики. При изменении параметра на три порядка максимальное значение функции тока увеличивается с 0,446 до 0,496. Эти зависимости показаны на рис. 9.1, на котором представлены функции тока для нескольких значений параметра $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$.

Такие небольшие изменения тока при изменении кинетического параметра не могут быть использованы для кинетического анализа последующей химической реакции. В этом случае можно воспользоваться уравнением, которое описывает потенциал пика тока:

$$E_p^k = E_{1/2} - \frac{RT}{nF}\left[0{,}78 + \ln K\sqrt{\frac{a}{k_1 + k_2}} - \ln(1+K)\right]. \qquad (9.18)$$

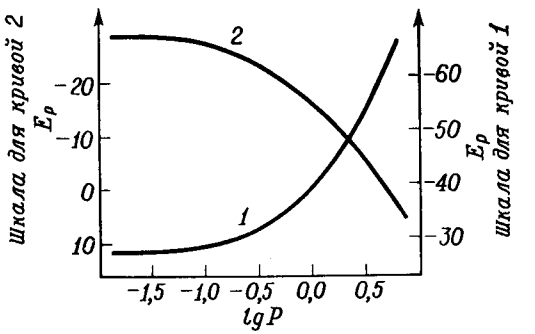


Рис. 9.2. Зависимость потенциала пика от lg $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$ для обратимого электродного процесса.

1 — обратимая последующая реакция, параметр $P = K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$; *2* — необратимая последующая реакция, параметр $P = k_1/a$. Шкала слева приведена для кривой *2* и относится к потенциалу $E_{1/2}$. Шкала справа приведена для кривой *1*, потенциал пика относится к потенциалу $E_{1/2}$ следующим образом: $(E_p - E_{1/2})n = RT/F \ln(K+1)$.

Из уравнения (9.18) следует, что при десятикратном уменьшении значения параметра $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$ потенциал пика (рассматривается процесс восстановления) смещается на $2{,}3RT/nF$ В в направлении положительных потенциалов. Если значение параметра больше единицы, то зависимость потенциала пика от логарифма $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$ линейна. При меньших значениях параметра зависимость перестает быть линейной (рис. 9.2).

Теория электродного процесса с последующей необратимой химической реакцией более проста. Ее также

полностью разработали Никольсон и Шейн [7], а вкратце эти проблемы были рассмотрены Рейнмутом [9]. В данном случае в полученные уравнения не входит константа равновесия химической реакции, а только константа скорости k_1.

Если отношение k_1/a принимает малые значения, то влияние последующей химической реакции на регистрируемые кривые незначительно; форма кривых и потенциалы их образования такие же, как для процессов, контролируемых скоростью диффузии.

Когда отношение k_1/a велико, функцию тока описывает уравнение

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}} \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{jnF}{RT}\left(E - E'_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{k_1}{\pi a}}\right)\right]. \qquad (9.19)$$

Как видно из таблиц функции $\chi(at)$, которая определяется уравнением (9.19), значение функции существенно не меняется при изменении отношения k_1/a. Как и в случае электродного процесса с последующей обратимой химической реакцией, увеличение отношения k_1/a на три порядка приводит к увеличению максимального значения функции $\chi(at)$ приблизительно на 10 %. Поэтому изменения функции тока нельзя использовать для исследований кинетики химических реакций.

Потенциал пика тока описывается простым уравнением

$$E_p^k = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} 0{,}78 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{k_1}{a} \qquad (9.20)$$

или, с учетом величин, входящих в a,

$$E_p^k = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} 0{,}78 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{k_1}{V}. \qquad (9.21)$$

Из этого уравнения следует, что в случае процесса восстановления потенциал пика смещен относительно обратимого потенциала полуволны в направлении положительных потенциалов. Это смещение тем больше, чем

больше константа скорости последующей реакции и чем меньше скорость развертки напряжения поляризации.

При больших значениях отношения k_1/a десятикратное его увеличение приводит к смещению потенциала пика в направлении положительных значений на $2{,}3RT/2nF$ В. При меньших значениях этого отношения зависимость E_p^k от k_1/a перестает быть линейной (см. рис. 9.2).

Необходимо добавить, что при значительных величинах параметра k_1/a меняется форма хроновольтамперометрических кривых. При этом получаются более крутые кривые, чем кривые диффузионных процессов с одинаковым числом электронов, которые обмениваются в элементарном процессе. Увеличение наклона сопровождается увеличением тока пика.

Указанные изменения формы хроновольтамперометрических кривых в случае электродного процесса с последующей химической реакцией наблюдались и экспериментально.

9.3. Хронопотенциометрия

Теорию хронопотенциометрического электродного процесса с последующей обратимой химической реакцией разработал Делахей с сотр. [10]. Для решения уравнений (9.2) — (9.4) были сформулированы дополнительные краевые условия

$$D_{\mathrm{Ox}}\left[\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{i_0}{nF}, \qquad (9.22)$$

$$-D_{\mathrm{Red}}\left[\frac{\partial C_{\mathrm{Red}}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{i_0}{nF}, \qquad (9.23)$$

$$D_{\mathrm{A}}\left[\frac{\partial C_{\mathrm{A}}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0. \qquad (9.24)$$

Для обратимого электродного процесса с последующей обратимой химической реакцией Делахей с сотр. [10]

получил следующее уравнение хронопотенциометрических кривых:

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}-\frac{RT}{nF}\ln\left\{\frac{1}{1+K}+\right.$$
$$\left.+\frac{\pi^{1/2}K\,\mathrm{erf}\,[(k_1+k_2)^{1/2}t^{1/2}]}{2(1+K)(k_1+k_2)^{1/2}t^{1/2}}\right\}, \qquad (9.25)$$

где K — константа равновесия химической реакции, определяемая отношением k_1/k_2.

Хронопотенциометрические кривые, построенные на основе этого уравнения, напоминают кривые диффузионного процесса; переходное время остается без изменений, меняется только наклон кривых. При формальном логарифмическом анализе таких кинетических кривых, выражающих зависимость $\lg[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}]$ от E, получают завышенные значения n. С увеличением константы равновесия и константы скорости k_1 кривые восстановления смещаются в направлении положительных потенциалов. Эти смещения удобно относить к потенциалу $E_{\tau/4}$. На основе уравнения (9.25) можно легко описать кинетический потенциал $E_{\tau/4}$ уравнением

$$E^k_{\tau/4}=E_{1/2}-\frac{RT}{nF}\ln\left\{\frac{1}{1+K}+\frac{\pi^{1/2}K\,\mathrm{erf}\left[(k_1+k_2)^{1/2}\left(\frac{\tau}{2}\right)^{1/2}\right]}{(1+K)(k_1+k_2)^{1/2}\tau^{1/2}}\right\}. \qquad (9.26)$$

Если скорость последующей реакции невелика, то при больших плотностях тока, когда переходное время очень короткое, химическая реакция не влияет на электродный процесс; он заканчивается до того, как произойдет заметное превращение Red в A. В таком случае аргумент функции ошибок в уравнении (9.26) невелик. Разлагая функцию в ряд

$$\mathrm{erf}\,\lambda=\frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\lambda-\frac{\lambda^3}{3\cdot1!}+\frac{\lambda^5}{5\cdot2!}-\cdots\right), \qquad (9.27)$$

можно доказать, что в этих условиях $E^k_{\tau/4}$ равен $E_{1/2}$.

Можно также доказать, что, когда процесс протекает при малой плотности тока (переходное время велико, и

система в каждый момент достигает состояния равновесия), потенциал $E_{\tau/4}$ описывается зависимостью

$$E_{\tau/4}=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln K. \qquad (9.28)$$

В области малых плотностей тока потенциал $E_{\tau/4}$ не зависит от условий опыта, однако он смещается в направлении положительных потенциалов пропорционально логарифму константы равновесия химической реакции.

В области промежуточных плотностей тока потенциал $E_{\tau/4}$ зависит от плотности тока в соответствии с уравнением (9.26). Если принять, что аргумент функции ошибок больше двух, а равновесие химической реакции смещено в значительной степени вправо (случай хронопотенциометрического процесса с последующей необратимой химической реакцией), то можно представить уравнение (9.26) в форме [11]

$$E^k_{\tau/4}=E_{1/2}+\frac{RT}{2nF}\ln\frac{1}{\pi}+\frac{RT}{2nF}\ln\tau k_1. \qquad (9.29)$$

Это уравнение убедительно показывает, что в процессе восстановления потенциал $E_{\tau/4}$ тем в большей степени смещен относительно обратимого потенциала полуволны в направлении положительных потенциалов, чем больше переходное время и константа скорости k_1. В случае процесса окисления потенциал $E^k_{\tau/4}$ смещен по отношению к $E_{1/2}$ в направлении отрицательных потенциалов.

9.4. Метод вращающегося диска

Приближенная теория электродного процесса на вращающемся дисковом электроде с последующей химической реакцией была разработана в 1962 г. Адамсом и автором данной книги [12].

На основе концепции реакционного слоя было получено для случая быстрой необратимой последующей химической реакции следующее выражение для потенциала полуволны электровосстановления:

$$E^k_{1/2}=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln 1{,}61\nu^{1/6}D_{\mathrm{Red}}^{-1/6}+\frac{RT}{2nF}\ln\frac{k_1}{\omega}. \qquad (9.30)$$

Из этого уравнения следует, что кинетический потенциал полуволны смещен в направлении положительных значений относительно потенциала, который наблюдался бы при диффузионном контроле. При десятикратном увеличении отношения k_1/ω смещение потенциала равно $2{,}3RT/2nF$ В.

В дальнейшем точное решение рассматриваемой проблемы получили независимо две группы исследователей [13, 14]. Их работы охватывали случаи как необратимой, так и обратимой химической реакции.

Уравнение для потенциала полуволны, полученное Кирьяновым и Филиновским [13], может быть представлено зависимостью

$$E^k_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1{,}06 + K \dfrac{[3{,}10 + k_2 (1 + K)\, \delta^2/D]^{1/2}}{1{,}65 + k_2 (1 + K)\, \delta^2/D}}{1 + K}, \quad (9.31)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Для случая быстрой необратимой химической реакции это уравнение сводится к зависимости (9.30). При очень медленной последующей химической реакции потенциал полуволны практически равен E^0.

Уравнение Тонга, Каи Ляна и Руби [14] эквивалентно уравнению (9.31) и отличается от него лишь по форме.

Филп [15] доказал при исследовании окисления N,N,N′,N′-тетраметил-*n*-фенилендиамина, что зависимость, полученная Тонгом с сотрудниками, сводится при $(k_1/\omega)^{1/2} > 10$ и типичных значениях D и ν к уравнению, выведенному Галюсом и Адамсом.

В работе [14] рассматривалось также взаимодействие первичного продукта электродной реакции с другим веществом в растворе. Образующийся промежуточный продукт по этой схеме вновь реагирует с первичным продуктом электродной реакции.

9.5. Обобщение приведенных зависимостей

Приведенные уравнения для обратимого электродного процесса с последующей химической реакцией первого порядка, в которую вступает первичный продукт электродной реакции, имеют сходную форму. Это особо заметно при сравнении уравнений для случая с необратимой последующей реакцией. Для полярографии, хронопотенциометрии и метода вращающегося диска эти уравнения [соответственно (9.12), (9.29) и (9.30)] можно представить одной общей зависимостью с кинетическим параметром X:

$$E^k_{1/2} = E_{1/2} + B + \frac{RT}{2nF} \ln k_1 X. \quad (9.32)$$

Для того чтобы свести уравнение (9.21) к форме (9.32), нужно провести некоторые преобразования и записать его эквивалентной формулой

$$E^k_{1/2} = E_{1/2} + 0{,}33 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{k_1}{V}. \quad (9.33)$$

Значения константы B приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Значения константы B в уравнении (9.32)

Метод	Кинетический параметр	Константа B
Полярография	t_1	$\frac{RT}{nF} \ln 0{,}886$
Хроновольтэмперометрия	$\frac{1}{V}$	$0{,}33 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF}$
Хронопотенциометрия	τ	$\frac{RT}{2nF} \ln \frac{1}{\pi}$
Метод вращающегося диска	$\frac{1}{\omega}$	$\frac{RT}{nF} \ln 1{,}61 \nu^{1/6} D_{\mathrm{Red}}^{-1/6}$

Уравнение (9.32) позволяет сформулировать общий критерий, отличающий процессы этого типа. Зависимость кинетического потенциала полуволны $E^k_{1/2}$ от логарифма кинетического параметра X должна быть линейной. Наклон соответствующей прямой равен $2{,}3RT/2nF$. Увеличение кинетического параметра приводит к смеще-

нию $E^k_{1/2}$ в сторону положительных потенциалов, если исследуется процесс восстановления, и в противоположном направлении в случае анодных процессов.

Этот критерий может оказаться недостаточным для определения типа процесса, так как аналогично зависит от X и потенциал полуволны необратимого процесса. Однако в последнем случае наклон прямой не равен $2{,}3RT/2nF$.

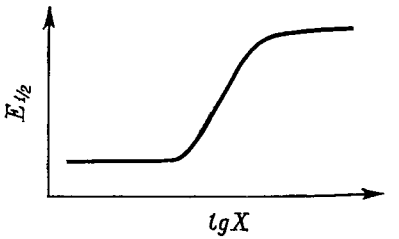


Рис. 9.3. Схема зависимости потенциала полуволны от lg X.

Уравнение (9.32) действительно для не слишком больших значений кинетического параметра. Когда кинетический параметр очень большой, последующая реакция может достигнуть состояния равновесия и дальнейшее увеличение кинетического параметра уже не будет влиять на потенциал полуволны. При очень малых значениях X потенциал полуволны также может не меняться, поскольку химическая реакция не влияет при этом на концентрацию первичного продукта электродной реакции. Зависимость потенциала полуволны от кинетического параметра представлена схематически на рис. 9.3.

Приведенные уравнения относятся лишь к таким случаям, когда последующая химическая реакция сопутствует обратимому электродному процессу.

Кроме механизма, представленного схемой (9.1), предлагались и более сложные механизмы, в которых после переноса заряда первичный продукт подвергается двум последовательным химическим реакциям первого порядка. В общем виде этот механизм рассмотрели Ашли и Рейли [16]. Подробное рассмотрение такого механизма для условий хронопотенциометрии приведено в работе Галюса [17].

9.6. Примеры электродных процессов с последующей химической реакцией

Наряду с уже упомянутым процессом анодного окисления аскорбиновой кислоты известны случаи проявления подобного механизма и при окислении других ендиоловых соединений [18, 19].

Катодное восстановление ионов марганца(II) на ртутном электроде также связано с дезактивацией амальгамы марганца [20, 21]. По-видимому, это связано с образованием интерметаллического соединения марганца с ртутью [21]. Последующая реакция сопутствует восстановлению комплексного соединения ртути(II) с комплексоном III в присутствии ионов магния(II) [22]. Дальнейшим примером электродной реакции с последующей химической реакцией является анодное окисление амальгамы кадмия в буферном растворе в присутствии ЭДТА [23].

Рассмотренные в этой главе зависимости трудно использовать для определения кинетических параметров химических реакций, так как в эти уравнения входит обратимый потенциал полуволны, который не всегда известен. Однако, как показали Кемуля и Галюс [24], эти уравнения можно с успехом применять для исследования кинетики образования интерметаллических соединений в ртути. Эти авторы исследовали хронопотенциометрическим методом кинетику образования соединения AuZn в ртути. Хронопотенциометрический процесс восстановления ионов цинка проводили на висящем электроде из чистой ртути. Таким образом определяли $E_{1/2}$. В другой серии опытов восстанавливали цинк(II) на амальгаме золота. Выделяющиеся атомы цинка реагировали с амальгамой золота, образуя AuZn. В связи с этим измеренный потенциал $E^k_{\tau/4}$ оказался на несколько десятков милливольт положительнее $E_{1/2}$. В этом случае определение константы скорости химического процесса не представляло больших трудностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cattaneo C., Sartori G.*, Gazz. chim. ital., **72**, 351 (1942).
2. *Vavřin Z.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **14**, 367 (1949).
3. *Kern D. M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2473 (1953).
4. *Kern D. M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1011 (1954).
5. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **48**, 1314 (1954).
6. *Koutecký J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 116 (1955)
7. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
8. *Galus Z.*, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, 1960.
9. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1793 (1961).
10. *Delahay P., Mattax C. C., Berzins T.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5319 (1954).
11. *Galus Z.*, Chemia anal., **10**, 803 (1965).
12. *Galus Z., Adams R. N.*, J. Electroanal. Chem., **4**, 248 (1962).
13. *Кирьянов В. А., Филиновский В. Ю.*, в сб. «Третье совещание по полярографии. Тезисы докладов», изд. ИОНХ АН УССР, Киев, 1965, стр. 42.
14. *Tong L. K. J., Kai Liang, Ruby W. R.*, J. Electroanal. Chem., **13**, 245 (1967).
15. *Philp R. H., Jr.*, J. Electroanal. Chem., **27**, 369 (1970).
16. *Ashley J. W., Jr., Reilley C. N.*, J. Electroanal. Chem., **7**, 253 (1964).
17. *Galus Z.*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. chim., **13**, 433 (1965).
18. *Šantavý F., Bitter B.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **15**, 112 (1950).
19. *Brdička R., Zuman P.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **15**, 766 (1950).
20. *Biernat J., Koryta J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **25**, 38 (1960).
21. *Kemula W., Galus Z.*, Roczniki Chem., **36**, 1223 (1962).
22. *Kern D. M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1563 (1959).
23. *Koryta J., Zabranský Z.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **25**, 3153 (1960).
24. *Kemula W., Galus Z.*, Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **7**, 729 (1959).

10

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В предыдущих главах были рассмотрены случаи электродных процессов, в которых или субстрат, или продукт электродного процесса остаются в равновесии с другим веществом, не реагирующим с электродом в изучаемой области потенциалов. В случае электродной реакции с предшествующей химической реакцией кинетический ток всегда меньше предельного тока, рассчитанного на основе уравнений диффузии. Химическая реакция, которой подвергается продукт электродной реакции, не оказывает существенного влияния на величину тока.

В этой главе мы обсудим каталитические процессы, которые существенным образом отличаются от рассмотренных ранее. Ток, который протекает в результате каталитических процессов, всегда превышает значение предельного тока процесса, не осложненного химическими реакциями.

Принимая, что электродная реакция является катодным восстановлением, можно представить такие процессы общими схемами

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftharpoons \mathrm{Red}, \tag{10.1}$$

$$\mathrm{Red} + \mathrm{Z} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ox}, \tag{10.2}$$

где k_1 — константа скорости превращения Red в Ox. В этой реакции участвует вещество Z. Будем считать, что вещество Z не реагирует с электродом и его концентрация в растворе настолько высока, что она практически не меняется в результате протекания электродного процесса.

Примером каталитического процесса может служить электровосстановление ионов железа(III) в присутствии перекиси водорода в кислой среде. В отсутствие перекиси ионы Fe^{3+} восстанавливаются уже начиная с потен-

циала окисления ртути. При введении перекиси водорода в исследуемый раствор регистрируемые токи увеличиваются, так как часть образовавшихся в процессе восстановления ионов железа(II) окисляется обратно до железа(III).

В полярографической практике каталитические токи были открыты уже давно Виснером [1], а первые попытки создания теории каталитических токов в полярографии предприняли Брдичка и Виснер [2—4]. На основе концепции реакционного слоя они получили приближенное уравнение, действительное для очень быстрых химических реакций, участвующих в каталитическом процессе.

Как и в случае электродных процессов с предшествующей химической реакцией, в данном случае для точного решения необходимо дополнить уравнения Фика членами, учитывающими протекание каталитической химической реакции. Для каталитического процесса, описанного уравнениями (10.1) и (10.2), мы получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + k_1 C_{Red}(x,t)\, C_Z(x,t) - k_2 C_{Ox}(x,t), \quad (10.3)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} - k_1 C_{Red}(x,t)\, C_Z(x,t) + k_2 C_{Ox}(x,t). \quad (10.4)$$

В эти уравнения входит концентрация C_Z, которая подвергалась бы изменениям в ходе электродного процесса, если бы концентрация вещества Z была невысокой. Для таких условий теоретическое решение диффузионной задачи было бы очень сложным. Поэтому мы принимаем, что концентрация вещества Z в растворе настолько высока, что во время электрохимического процесса остается постоянной. Эту постоянную концентрацию, равную начальной концентрации вещества Z, обозначим C_Z^0.

Это условие в значительной мере упрощает рассматриваемую проблему. Для дальнейшего упрощения теоретического рассмотрения каталитических токов часто принимают, что каталитическая реакция протекает быстро.

В таком случае уравнения (10.3) и (10.4) превращаются в более простые зависимости

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + k_1 C_Z^0\, C_{Red}(x,t), \quad (10.5)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} - k_1 C_Z^0 C_{Red}(x,t). \quad (10.6)$$

Начальные условия определяются зависимостями

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C_{Ox}^0, \quad C_{Red} = 0. \quad (10.7)$$

Мы полагаем, что форма Red образуется только в ходе электродного процесса.

На краях диффузионной области выполняются условия

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C_{Ox}^0, \quad C_{Red} \longrightarrow 0. \quad (10.8)$$

Для всех рассматриваемых методов можно записать одно общее первое краевое условие при $x = 0$:

$$t \geqslant 0, \quad x=0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} + D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0. \quad (10.9)$$

Это условие отражает тот факт, что сумма потоков веществ Ox и Red у поверхности электрода равна нулю.

10.1. Хроноамперометрия

Для решения проблемы электродного процесса с каталитической регенерацией деполяризатора в условиях хроноамперометрии необходимо сформулировать еще одно краевое условие, которое описывает изменение концентрации Ox на поверхности электрода в ходе электродного процесса. Обычно принимают, что к электроду приложен достаточно отрицательный потенциал (в процессе восстановления), чтобы концентрация формы Ox на поверхности электрода равнялась нулю. Это такой потенциал, при котором достигается предельный ток в условиях

полярографии. В этом случае краевое условие имеет простую форму

$$t>0, \quad x=0, \quad C_{Ox}=0. \tag{10.10}$$

Решение сформулированной таким образом задачи получили независимо Делахей и Стил [5], а также Поспишил [6] и Миллер [7].

Выражение для силы тока электродного процесса, сопряженного с каталитической реакцией, имеет следующую форму:

$$i_k=nFAD^{1/2}C_{Ox}^0\left\{(k_1C_Z^0)^{1/2}\,\mathrm{erf}\,[(k_1C_Z^0t)^{1/2}]+\right.$$

$$\left.+\frac{\exp(-k_1C_Z^0t)}{(\pi t)^{1/2}}\right\}. \tag{10.11}$$

Для анализа уравнения (10.11) разделим его на уравнение для диффузионного тока хроноамперометрического электродного процесса, не осложненного химическими реакциями. При этом получится зависимость

$$\frac{i_k}{i_g}=\gamma^{1/2}\left[\pi^{1/2}\,\mathrm{erf}\,(\gamma^{1/2})+\frac{\exp(-\gamma)}{\gamma^{1/2}}\right], \tag{10.12}$$

где

$$\gamma=k_1C_Z^0t. \tag{10.13}$$

Для некоторых условий уравнение (10.12) можно представить в более простом виде. Если аргумент функции ошибок больше 2, то функция ошибок практически равна единице, а второй член в скобках в уравнении (10.12) мал по сравнению с $\pi^{1/2}$, и поэтому его можно не учитывать. Таким образом, при $\gamma^{1/2}>2$

$$\frac{i_k}{i_g}=\pi^{1/2}\gamma^{1/2}. \tag{10.14}$$

Зависимость отношения i_k/i_g от параметра $\gamma^{1/2}$ показана на рис. 10.1. Из этого рисунка видно, что уравнение (10.14) можно действительно применять на практике только при больших значениях $\gamma^{1/2}$. Тогда оба решения (10.12) и (10.14) приводят к идентичным результатам. Уравнение (10.14) может привести к ошибочному заключению, что в случае аргументов, стремящихся к нулю, отношение i_k/i_g также должно стремиться к нулю.

Вполне очевидно и не требует дальнейших разъяснений, что нижней границей значений i_k/i_g в случае каталитических процессов является единица; это следует из уравнения (10.12).

На основе приведенных уравнений можно определять константы скорости каталитических процессов. Для этого следует проводить процесс в одинаковых условиях в присутствии вещества Z и в его отсутствие. Второе измерение позволяет определить значение предельного тока процесса, не осложненного каталитической реакцией.

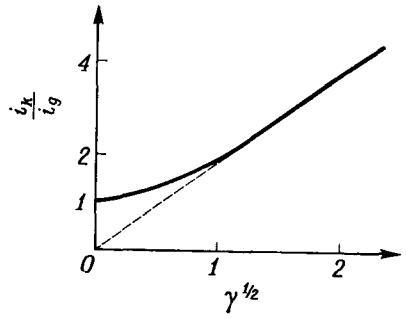


Рис. 10.1. Зависимость отношения токов i_k/i_g от $\gamma^{1/2}$.
Непрерывная линия получена на основе уравнения (10.12), прерывистая — на основе уравнения (10.14).

Зная отношение i_k/i_g, можно определить (хотя бы по рис. 10.1) значение аргумента γ, соответствующее этому отношению. Это позволяет вычислить константу скорости каталитической реакции, если известны концентрация вещества Z и время электролиза, по истечении которого был измерен ток.

Проблему электродного процесса с каталитической регенерацией деполяризатора в условиях сферической диффузии разработали Дельмастро и Буман [8].

10.2. Хроновольтамперометрия

Рассмотрение этого метода необходимо разделить на две части, так как описание каталитических токов в хроновольтамперометрии зависит от степени обратимости электродной реакции. Сначала обсудим случай обратимого электродного процесса с сопутствующей ему регенерацией формы Ox.

10.2.1. *Обратимый электродный процесс*

Описание тока каталитической реакции можно получить путем решения уравнений (10.5) и (10.6). В этом случае применимы также условия (10.7) — (10.9). Второе краевое условие, описывающее изменение концентрации формы Ox во времени, мы получаем на основе уравнения Нернста:

$$t > 0, \quad x=0, \quad \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \theta e^{-at}, \tag{10.15}$$

где

$$a = \frac{nFV}{RT}, \tag{10.16}$$

$$\theta = \exp\left[\frac{nF(E_i - E^0)}{RT}\right]. \tag{10.17}$$

E_i — начальный потенциал, от которого начинается развертка потенциала поляризации.

Сформулированную таким образом задачу решили Савант и Вианелло [9] в 1960 г. Полное решение проблемы получили Никольсон и Шейн [10], но и оно касается только необратимой химической реакции.

Влияние химической реакции регенерации деполяризатора проявляется в первую очередь в увеличении регистрируемого тока. Здесь можно различить два крайних случая. Первый случай относится к малым значениям отношения $k_1 C_Z^0/a$; тогда за время процесса степень прохождения химической реакции оказывается небольшой, и ток практически описывается уравнением Рендлса — Шевчика. Второй случай касается больших значений $k_1 C_Z^0/a$. При этом условии функцию тока $\chi(at)$ описывает уравнение

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{\frac{k_1 C_Z^0}{a}} \times \exp\left[\frac{-jnF(E - E_{1/2})}{RT}\right], \tag{10.18}$$

а ток определяется зависимостью

$$i_k = \frac{nFA\sqrt{Dk_1}\, C_{Ox}^0 (C_Z^0)^{1/2}}{1 + \exp\left[\frac{nF(E - E_{1/2})}{RT}\right]}. \tag{10.19}$$

Уравнение (10.19) описывает полный ход зависимости каталитического тока от потенциала. Из этого уравнения следует, что при больших значениях $k_1 C_Z^0/a$ на кривых ток — потенциал не должен наблюдаться пик тока, а форма регистрируемых кривых должна напоминать полярографические волны. В соответствии с уравнением (10.19) ток достигает половины максимального значения при полярографическом потенциале полуволны.

При потенциале, достаточно отрицательном относительно $E_{1/2}$, уравнение (10.19) сводится к зависимости, выведенной Савантом и Вианелло [9]:

$$i_k = nFAC_{Ox}^0 D^{1/2} k_1^{1/2} (C_Z^0)^{1/2}. \tag{10.20}$$

Как видно из уравнения (10.20), в этом случае ток не зависит от скорости развертки потенциала поляризации, но пропорционален квадратному корню из константы скорости регенерации деполяризатора.

Деля уравнение (10.20) на i_p, определенный уравнением Рендлса — Шевчика, получаем зависимость

$$\frac{i_k}{i_p} = \frac{k_1^{1/2} (C_Z^0)^{1/2}}{0{,}446 a^{1/2}}, \tag{10.21}$$

из которой следует, что зависимость i_k/i_p от корня квадратного из скорости развертки потенциала поляризации должна быть линейной. Как и уравнение (10.20), уравнение (10.21) действительно только тогда, когда отношение $k_1 C_Z^0$ к скорости развертки велико. Уравнение (10.21) приводит к ошибочному заключению, что при увеличении скорости развертки значение i_k/i_p стремится к нулю. Нижней границей отношения каталитического тока к диффузионному току пика является, конечно, единица.

Для промежуточных значений $k_1 C_Z^0/a$, не превышающих единицы, зависимость i_k/i_p от $V^{1/2}$ не может быть представлена таким простым уравнением, как (10.21). Для этого случая Никольсон и Шейн [10] рассчитали

Таблица 10.1

Значения функции тока $\pi^{1/2}\chi\,(at)$ для каталитического процесса с обратимым обменом заряда (потенциалы отнесены к потенциалу полуволны, который условно принят за нуль)

Потенциал E, мВ	Параметр $\frac{k_1 C_Z^0}{a}$								
	0,04	0,1	0,2	0,4	0,6	1,0	1,78	3,16	10,0
120	0,009	0,010	0,010	0,011	0,012	0,013	0,015	0,019	0,030
100	0,020	0,021	0,021	0,023	0,025	0,028	0,033	0,040	0,060
80	0,042	0,043	0,045	0,049	0,052	0,059	0,069	0,086	0,139
60	0,086	0,088	0,093	0,100	0,108	0,121	0,144	0,176	0,289
50	0,120	0,123	0,129	0,140	0,150	0,170	0,201	0,249	0,409
45	0,140	0,145	0,152	0,165	0,178	0,201	0,239	0,294	0,482
40	0,163	0,168	0,177	0,193	0,207	0,234	0,279	0,345	0,567
35	0,189	0,195	0,205	0,224	0,242	0,273	0,326	0,403	0,665
30	0,216	0,224	0,236	0,258	0,278	0,315	0,378	0,467	0,773
25	0,245	0,254	0,267	0,294	0,318	0,361	0,433	0,539	0,894
20	0,275	0,285	0,301	0,331	0,359	0,409	0,493	0,614	1,022
15	0,306	0,318	0,337	0,371	0,403	0,461	0,558	0,695	1,162
10	0,336	0,349	0,370	0,410	0,447	0,512	0,623	0,782	1,310
5	0,364	0,380	0,404	0,449	0,491	0,566	0,690	0,867	1,459
0	0,391	0,408	0,436	0,487	0,534	0,617	0,756	0,955	1,614
—5	0,414	0,434	0,465	0,522	0,574	0,668	0,821	1,042	1,769
—10	0,432	0,455	0,489	0,552	0,611	0,715	0,883	1,124	1,919
—15	0,448	0,472	0,510	0,580	0,644	0,757	0,942	1,204	2,061
—20	0,459	0,485	0,527	0,604	0,673	0,796	0,996	1,278	2,197
—25	0,465	0,494	0,540	0,622	0,697	0,829	1,044	1,345	2,322
—30	0,468	0,499	0,548	0,638	0,719	0,861	1,088	1,406	2,436
—35	0,467	0,500	0,553	0,649	0,735	0,885	1,126	1,462	2,540
—40	0,463	0,499	0,556	0,658	0,749	0,907	1,159	1,510	2,633
—45	0,457	0,495	0,555	0,663	0,759	0,924	1,188	1,552	2,713
—50	0,450	0,490	0,553	0,666	0,766	0,939	1,211	1,587	2,782
—60	0,431	0,476	0,545	0,668	0,776	0,961	1,250	1,644	2,894
—80	0,390	0,442	0,522	0,662	0,782	0,984	1,295	1,715	3,034
—100	0,354	0,413	0,502	0,653	0,781	0,994	1,315	1,749	3,102
—120	0,326	0,390	0,486	0,646	0,779	0,997	1,326	1,765	3,134
—140	0,305	0,374	0,474	0,641	0,777	0,999	1,330	1,772	3,149

значения функции тока $\chi(at)$. Эти значения для различных потенциалов и различных значений отношения $k_1C_Z^0/a$ приведены в табл. 10.1. На основе данных этой таблицы и значений тока пика обратимого процесса можно описать зависимость i_k/i_p от $V^{1/2}$ для небольших значений $k_1C_Z^0/a$. Когда это отношение меньше 0,06, i_k/i_p зависит от него в незначительной степени.

Из представленных решений следует, что константу скорости каталитической химической реакции можно определить на основе измерений тока. Это не единственная (по крайней мере теоретически) возможность получения информации о кинетике реакции регенерации деполяризатора. Для этой цели можно использовать изменения потенциала, соответствующего половине максимального тока. В случае малых значений $k_1C_Z^0/a$ потенциал $E_{p/2}$ постоянен и не зависит от $k_1C_Z^0/a$, как в случае простого процесса, не осложненного химическими реакциями. Когда $k_1C_Z^0/a$ увеличивается, потенциал половины пика тока смещается в направлении отрицательных потенциалов. Это смещение равно $60/n$ мВ при десятикратном увеличении отношения $k_1C_Z^0/a$. Одновременно меняется и форма пика тока; он становится все шире, и при значениях k_1/a, превышающих 1,0, пик на регистрируемых кривых исчезает, а кривые напоминают полярографические волны.

Вебер [11] вывел поправочный член для анализа результатов опытов со сферическими электродами по уравнениям, выведенным для условий линейной диффузии.

Проблему каталитического процесса в хроновольтамперометрических условиях при значительном смещении равновесия химической реакции вправо исследовал также Као с сотр. [12].

Приведенные решения касались каталитического процесса с необратимой химической реакцией, описанного уравнениями (10.5) и (10.6). Каталитический процесс с обратимой электродной реакцией и обратимой реакцией регенерации деполяризатора теоретически разработала Рампаццо [13, 14]. Она решила более сложную систему уравнений (10.3) и (10.4) с соответственно сформулированными начальными и краевыми условиями и получила общее выражение для мгновенного тока. Это выражение

имеет довольно сложную форму. Однако при малых скоростях развертки напряжения поляризации по сравнению со скоростью химической реакции из общего выражения получается уравнение, сходное с зависимостью (10.20):

$$i_k = nFAC^0_{Ox} D^{1/2} \sqrt{k_1 C^0_Z + k_2}. \qquad (10.22)$$

Рассмотрение обратного случая, когда скорость развертки велика по сравнению со скоростью химической реакции, приводит к уравнению Рендлса — Шевчика.

10.2.2. *Необратимый электродный процесс*

В этом случае для решения уравнений (10.5) и (10.6) введем следующее краевое условие:

$$t > 0, \quad x = 0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right] = $$

$$= C_{Ox} k_s \exp\left[-\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}(E_i - E^0)\right] e^{bt}, \qquad (10.23)$$

где $b = \alpha n_\alpha F V/RT$. В сочетании с условиями (10.7) — (10.9) условие (10.23) позволяет теоретически описать каталитический хроновольтамперометрический процесс с необратимым обменом зарядов.

Для необратимой химической реакции ту же проблему разработали Никольсон и Шейн [10]. Как и при обсуждении катализируемого обратимого электродного процесса, можно рассмотреть два крайних случая в зависимости от отношения $k_1 C^0_Z/b$. Для малых значений этого отношения ток описывается уравнением, выведенным Делахеем для необратимого электродного процесса. Когда $k_1 C^0_Z/b$ принимает большие значения, функция тока описывается зависимостью

$$\chi(bt) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} (\sqrt{\pi})^j \sqrt{\frac{k_1 C^0_Z}{b}} \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{j\alpha n_\alpha F}{RT}\left(E - E^0 + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{\sqrt{\pi D b}}{k_s} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \sqrt{\frac{k_1 C^0_Z}{\pi a}}\right)\right], \qquad (10.24)$$

а кривые ток — потенциал в таком случае выражаются уравнением

$$i_k = \frac{nFAC^0_{Ox} D^{1/2} k_1^{1/2} (C^0_Z)^{1/2}}{1 + \exp\left[\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}\left(E - E^0 + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{\sqrt{\pi D b}}{k_s} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \sqrt{\frac{k_1 C^0_Z}{\pi a}}\right)\right]}. \qquad (10.25)$$

Если потенциал электрода очень отрицателен, то можно пренебречь экспоненциальным членом в знаменателе уравнения (10.25) и каталитический ток описывается зависимостью (10.20). Анализ уравнения (10.25) показывает, что и в этом случае быстрой химической реакции регенерации деполяризатора регистрируемые кривые напоминают по форме полярографические волны.

Такое простое описание процесса становится неверным, когда отношение k_1/b мало. В этом случае следует пользоваться таблицей функции $\chi(bt)$, приведенной Никольсоном и Шейном [10] для различных значений отношения k_1/b и различных потенциалов. Значения этой функции даны в табл. 10.2. На основе данных этой таблицы и величины силы тока необратимого процесса можно так же, как в разделе 10.2.2, установить зависимость i_k/i_p от скорости развертки потенциала поляризации, а скорее, от отношения $k_1 C^0_Z/b$. Как и раньше, для больших значений $k_1 C^0_Z/b$ (больше единицы) эта зависимость линейна. Для значений параметра, меньших чем 0,06, отношение i_k/i_p практически равно единице.

Теоретически для определения константы скорости k_1 можно использовать зависимость потенциала половины пика тока от $k_1 C^0_Z/b$. Однако этот способ исследования кинетики каталитической реакции уступает по значению исследованиям, основанным на измерениях тока. Зависимость потенциала $E_{p/2}$ от $k_1 C^0_Z/b$ можно установить по данным табл. 10.2.

Теорию каталитического процесса с необратимой химической реакцией разработали также Савант и Вианелло [15].

Таблица 10.2

Значения функции тока $\chi(bt)$ для каталитического процесса с необратимым обменом зарядов

Потенциал[a] E, мВ	Параметр $\frac{k_1 C_Z^0}{b}$: 0,04	0,1	0,2	0,4	0,6	1,00	1,78	3,16	10,0
160	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
140	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
120	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
110	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
100	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,036	0,036
90	0,050	0,050	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,052	0,052
80	0,072	0,073	0,073	0,073	0,074	0,074	0,075	0,075	0,076
70	0,104	0,105	0,105	0,106	0,107	0,108	0,109	0,110	0,113
60	0,145	0,147	0,147	0,148	0,150	0,152	0,155	0,157	0,162
50	0,198	0,200	0,201	0,205	0,208	0,213	0,218	0,224	0,234
40	0,264	0,267	0,271	0,278	0,283	0,291	0,302	0,313	0,334
35	0,301	0,305	0,311	0,320	0,327	0,339	0,354	0,370	0,399
30	0,334	0,344	0,349	0,362	0,372	0,388	0,409	0,430	0,471
25	0,376	0,383	0,392	0,408	0,422	0,444	0,473	0,500	0,558
20	0,410	0,418	0,431	0,453	0,470	0,498	0,534	0,574	0,650
15	0,443	0,454	0,470	0,500	0,521	0,556	0,600	0,656	0,761
10	0,469	0,483	0,503	0,538	0,567	0,612	0,673	0,740	0,879
5	0,490	0,506	0,532	0,575	0,610	0,666	0,742	0,827	1,002
0	0,504	0,524	0,555	0,608	0,651	0,719	0,813	0,920	1,145
—5	0,511	0,534	0,571	0,633	0,685	0,766	0,878	1,007	1,288
—10	0,511	0,539	0,581	0,653	0,713	0,809	0,941	1,097	1,443
—15	0,506	0,538	0,586	0,667	0,735	0,844	0,998	1,178	1,595
—20	0,497	0,532	0,585	0,676	0,753	0,875	1,049	1,258	1,755
—25	0,485	0,523	0,581	0,681	0,765	0,900	1,094	1,328	1,903
—30	0,470	0,512	0,575	0,683	0,774	0,921	1,133	1,394	2,053
—35	0,456	0,500	0,568	0,683	0,780	0,937	1,166	1,450	2,186
—40	0,440	0,487	0,559	0,681	0,783	0,951	1,195	1,502	2,317
—50	0,411	0,463	0,541	0,674	0,786	0,969	1,238	1,583	2,538
—60	0,386	0,442	0,525	0,667	0,786	0,980	1,269	1,643	2,710
—70	0,366	0,425	0,512	0,661	0,785	0,988	1,289	1,684	2,840
—80	0,348	0,409	0,501	0,655	0,783	0,992	1,303	1,714	2,936
—100	0,320	0,386	0,484	0,646	0,780	0,997	1,320	1,748	3,056
—120	0,300	0,371	0,473	0,641	0,778	0,999	1,328	1,764	3,112
—140			0,466	0,638	0,776	0,999	1,331	1,772	3,139
—160			0,461	0,636	0,776	1,000	1,332	1,776	3,152

[a] Потенциалы приведены в шкале

$$(E - E^0)\,\alpha n_\alpha + RT/F \ln \frac{\sqrt{\pi D b}}{k_s}.$$

10.3. Хронопотенциометрия

Теорию каталитического процесса в условиях хронопотенциометрии разработали Делахей, Маттакс и Берзинс [16]. Решение уравнений (10.5) и (10.6) потребовало введения дополнительного краевого условия, характеристического для хронопотенциометрии:

$$t > 0, \quad x = 0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right] = \frac{i_0}{nF}. \qquad (10.26)$$

Это условие было использовано совместно с условиями (10.7) — (10.9). Было принято, что коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм равны между собой. В результате решения было получено следующее уравнение зависимости концентрации формы Ox на поверхности электрода от времени:

$$C_{Ox}(0,t) = C_{Ox}^0 - \frac{i_0 t^{1/2}}{nFD\bar{\gamma}} \operatorname{erf} \bar{\gamma}, \qquad (10.27)$$

где

$$\bar{\gamma} = (k_1 C_Z^0 \tau_k)^{1/2}. \qquad (10.28)$$

Уравнение для переходного времени можно получить из уравнения (10.27), если принять $C_{Ox}(0, \tau_k) = 0$. После преобразований получается формула

$$\left(\frac{\tau_k}{\tau_g}\right)^{1/2} = \frac{2\bar{\gamma}}{\pi^{1/2} \operatorname{erf} \bar{\gamma}}, \qquad (10.29)$$

где τ_g обозначает переходное время, которое наблюдалось бы в отсутствие каталитической реакции; оно определяется уравнением Санда.

Зависимость правой части этого уравнения от $\bar{\gamma}$ представлена на рис. 10.2. С увеличением $\bar{\gamma}$ $\operatorname{erf} \bar{\gamma}$ приближается к единице. Поэтому с увеличением $\bar{\gamma}$ кривая на рисунке приближается асимптотически к прямой с наклоном $2\bar{\gamma}/\pi^{1/2}$. Поскольку функция ошибок принимает значения, практически равные единице, для аргументов, превышающих 2, то линейное приближение действительно при $(k_1 C_Z^0 \tau_k)^{1/2} > 2$. Когда каталитический эффект проявляется в незначительной степени, $\tau_k^{1/2}/\tau_g^{1/2}$ принимает

значения, практически равные единице. Это происходит тогда, когда или константа скорости регенерации деполяризатора невелика, или продолжительность опыта (переходное время) очень мала.

На основе уравнения (10.29) можно определить константу скорости k_1. Следует только экспериментально определить переходное время при каталитической реакции, а также определить или рассчитать переходное

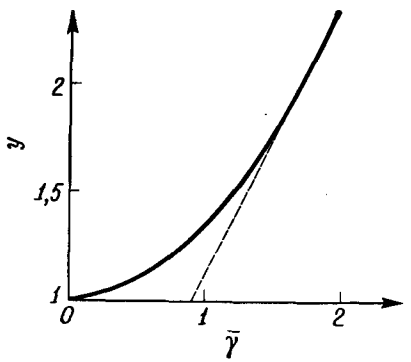


Рис. 10.2. Зависимость выражения $y = 2\bar{\gamma}/(\pi^{1/2}\,\mathrm{erf}\,\bar{\gamma})$ от $\bar{\gamma}$.
Прерывистая линия — асимптотическое решение, действительное для больших значений $\bar{\gamma}$.

время диффузионного процесса. Переходное время τ_g можно определить, если удалить из раствора вещество Z, которое необходимо для осуществления каталитической реакции.

10.4. Полярография

Для разработки проблемы каталитических токов в случае полярографического метода необходимо решить систему уравнений, учитывающих конвективный массоперенос, обусловленный ростом капельного электрода, и изменения концентраций, вызванные каталитической реакцией.

Для реакций (10.1) и (10.2) можно записать следующие уравнения:

$$\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}(x,t)}{\partial t} = D_{\mathrm{Ox}}\frac{\partial^2 C_{\mathrm{Ox}}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}(x,t)}{\partial x} + k_1 C_Z^0 C_{\mathrm{Red}}(x,t), \tag{10.30}$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{Red}}(x,t)}{\partial t} = D_{\mathrm{Red}}\frac{\partial^2 C_{\mathrm{Red}}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{\mathrm{Red}}(x,t)}{\partial x} - k_1 C_Z^0 C_{\mathrm{Red}}(x,t). \tag{10.31}$$

Эти уравнения решил Коутецкий [17], используя начальные и краевые условия, которые были приведены выше при рассмотрении проблемы каталитического тока в рамках хроноамперометрии. Решение Коутецкого представляет функциональную зависимость отношения каталитического тока к предельному току от параметра γ'. Это решение можно сформулировать общей зависимостью

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g} = \psi(\gamma'), \tag{10.32}$$

где

$$\gamma' = k_1 C_Z^0 t_1. \tag{10.33}$$

Эти выражения относятся к средним токам. Коутецкий рассчитал и функцию $\psi(\gamma)$, представляющую зависимость отношения мгновенных токов от параметра γ, который определяется уравнением (10.13).

В табл. 10.3 приведены значения функций $\psi(\gamma)$ и $\psi(\gamma')$ в зависимости от параметров γ и γ'.

Когда γ' больше 10, функцию $\psi(\gamma')$ можно представить простой зависимостью

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g} = 0{,}81\,(k_1 C_Z^0 t_1)^{1/2}. \tag{10.34}$$

Легко показать, что это уравнение можно применить для анализа каталитических токов, когда их значения по меньшей мере в три раза превышают предельный ток, который наблюдался бы в отсутствие вещества Z. Мы говорим здесь о каталитических токах при потенциалах

Таблица 10.3

Значения функций $\psi(\gamma)$ и $\psi(\gamma')$

γ или γ'	$\psi(\gamma)$	$\psi(\gamma')$	γ или γ'	$\psi(\gamma)$	$\psi(\gamma')$
0	1	1	2,0	1,826	1,47
0,05	1,025	1,013	2,5	1,99	1,56
0,1	1,050	1,027	3,0	2,15	1,66
0,2	1,099	1,054	3,5	2,30	1,75
0,4	1,192	1,104	4,0	2,44	1,84
0,6	1,231	1,154	5,0	2,69	2,01
0,8	1,368	1,204	6,0	2,93	2,17
1,0	1,451	1,250	7,0	3,15	2,31
1,2	1,531	1,297	8,0	3,35	2,45
1,4	1,609	1,342	9,0	3,54	2,57
1,6	1,683	1,386	10,0	3,72	2,69
1,8	1,756	1,427			

площадки предельного тока. Это следует из краевого условия (10.10), которое предполагает, что концентрация формы Ox на поверхности электрода равна нулю.

Теорию каталитических токов в полярографии разработали также Хенке и Ханс [18]. Они применили метод преобразования Лапласа. Полученный ими результат совпадает с результатом Коутецкого.

В дальнейшем Коутецкий и Чижек [19] рассмотрели проблему каталитических токов с учетом сферичности диффузии.

10.5. Метод вращающегося диска

Для решения проблемы каталитических токов в методе вращающегося диска можно использовать набор условий, которые применяются при решении этой задачи в рамках хроноамперометрии. В этом случае решается только другая система уравнений.

Распределение концентраций описывается уравнениями

$$S_x \frac{dC_{Ox}}{dx} = D_{Ox} \frac{d^2C_{Ox}}{dx^2} + k_1 C_{Red} C_Z^0 - k_2 C_{Ox}, \quad (10.35)$$

$$S_x \frac{dC_{Red}}{dx} = D_{Red} \frac{d^2C_{Red}}{dx^2} - k_1 C_{Red} C_Z^0 + k_2 C_{Ox}. \quad (10.36)$$

Используя вспомогательные функции и принимая, что химическая реакция протекает с большой скоростью, авторы работы [20] вывели уравнение для тока в случае электродной реакции с каталитической регенерацией деполяризатора. Это уравнение можно представить в форме

$$i_k = nFAC_{Ox}^0 D^{1/2} k_1^{1/2} (C_Z^0)^{1/2}. \quad (10.37)$$

Из этого уравнения следует, что так же, как и в других методах, при большой скорости химической реакции каталитический ток не зависит от фактора, определяющего скорость массопереноса, в данном случае от скорости вращения дискового электрода. Для того чтобы выполнялось уравнение (10.37), необходимо, чтобы толщина реакционного слоя была намного меньше толщины диффузионного слоя, т. е. $\mu \ll \delta$, или, в полной форме,

$$\left(\frac{D}{k_1 C_Z^0}\right)^{1/2} \ll D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (10.38)$$

Условие (10.38) можно записать иначе:

$$\left(\frac{\omega}{k_1 C_Z^0}\right)^{1/2} \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/6} \ll 1. \quad (10.38а)$$

Для практического применения теории удобно выразить отношение тока процесса с каталитической реакцией к предельному току, который наблюдался бы, если бы скорость каталитической реакции была равной нулю. Деля уравнение (10.37) на уравнение (2.25) (см. гл. 2), получаем

$$\frac{i_k}{i_g} = 1{,}61 D^{-1/6} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} k_1^{1/2} (C_Z^0)^{1/2}. \quad (10.39)$$

Из уравнения (10.39) следует, что в случае быстрой каталитической реакции отношение i_k/i_g линейно увеличивается с $\omega^{-1/2}$.

10.6. Общее обсуждение

При очень большой скорости каталитической реакции значение тока не зависит от кинетического параметра. В этом случае каталитический ток в хроноамперометрии,

хроновольтамперометрии, полярографии и методе вращающегося диска может быть описан единым уравнением

$$i_k = nFAD^{1/2} C^0_{Ox} k_1^{1/2} (C^0_Z)^{1/2}. \quad (10.40)$$

Как уже упоминалось, на практике удобно исследовать отношение кинетического тока к предельному. И эти зависимости можно представить общим уравнением, пользуясь понятием кинетического параметра X:

$$\frac{i_k}{i_g} = Bk_1^{1/2} (C^0_Z)^{1/2} X^{1/2}. \quad (10.41)$$

В случае хронопотенциометрии вместо отношения i_k/i_g следует подставить отношение $\tau_k^{1/2}/\tau_g^{1/2}$.

Значения констант B для рассматриваемых методов приведены в табл. 10.4.

Таблица 10.4

Значения константы B в уравнении (10.41)

Метод	Кинетический параметр	Константа B
Хроноамперометрия	t	$\pi^{1/2}$
Полярография	t_1	0,81
Хронопотенциометрия	τ	$\frac{2}{\pi^{1/2}}$
Хроновольтамперометрия	$\frac{1}{V}$	$\frac{R^{1/2}T^{1/2}}{0,446\, n^{1/2}F^{1/2}}$
Метод вращающегося диска	$\frac{1}{\omega}$	$1,61\, D^{-1/6}\nu^{1/6}$

Как видно из уравнения (10.41), отношение токов i_k/i_g увеличивается линейно с $X^{1/2}$. На этом основан общий способ анализа каталитических токов, который представлен на рис. 10.3. Указанная зависимость действительна только для больших значений параметра X. Для значений X, стремящихся к нулю, эта зависимость ведет к ошибочному заключению, что и отношение i_k/i_g должно стремиться к нулю. Очевидно, что когда $X \to 0$, $i_k/i_g \to 1$.

Выведенные в этой главе уравнения остаются действительными до тех пор, пока не проявляется концентрационная поляризация вещества Z, так как мы полагали, что концентрация этого вещества на поверхности электрода равна его концентрации в объеме раствора. Это условие сохраняется, когда ток в цепи электролизера значительно меньше предельного тока, который наблюдался бы в результате восстановления вещества Z.

Как известно [см. уравнение (5.169)], предельный ток

$$i_g = KAC^0_{Ox} X^{-1/2}. \quad (10.42)$$

Пользуясь уравнением (10.41), можно выразить это условие следующим образом:

$$Bk_1^{1/2} (C^0_Z)^{1/2} X^{1/2} i_g \ll \ll KAC^0_Z X^{-1/2}. \quad (10.43)$$

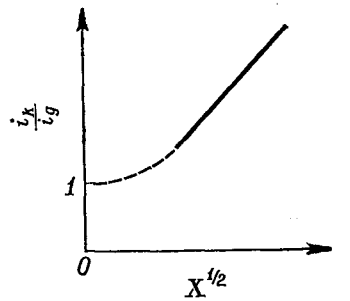


Рис. 10.3. Зависимость отношения i_k/i_g от $X^{1/2}$.

Воспользуемся вновь уравнением (10.42). После преобразования получим

$$\frac{C^0_Z}{C^0_{Ox}} \gg Bk_1^{1/2} (C^0_Z)^{1/2} X^{1/2}. \quad (10.44)$$

Это неравенство должно выполняться, для того чтобы уравнения (10.40) и (10.41) сохраняли свое действие.

10.7. Каталитические реакции второго порядка

До сих пор мы обсуждали такие каталитические процессы, в которых концентрация вещества Z, реагирующего с продуктом электродной реакции, была настолько большой, что можно было предположить ее постоянство на поверхности электрода в течение всего электродного процесса. Мы уже отмечали, что математическое описание каталитических процессов с переменной концентрацией вещества Z является очень сложным. Тем не менее для

полярографии и хронопотенциометрии соответствующая теория была разработана.

Приближенное решение для полярографического метода, полученное Бржезиной [21], можно представить в следующей форме [22]:

$$\frac{i_k}{i_g} = \varphi \sqrt{1 + \frac{4C_Z^0}{\varphi C_{Ox}^0 \left(\frac{D_{Ox}}{D_Z}\right)^{1/2}}} - 1, \qquad (10.45)$$

где

$$\varphi = 0{,}328\, k_1 t_1 C_{Ox}^0 \left(\frac{D_{Ox}}{D_Z}\right)^{1/2}. \qquad (10.46)$$

Коутецкий [23] получил точное решение, учитывающее рост капельного электрода. Если каталитическая реакция протекает быстро, а концентрация катализатора значительно меньше концентрации восстанавливаемого вещества, то решение Коутецкого можно представить формулой, очень близкой к уравнению (10.45).

Проблему каталитического процесса в условиях хронопотенциометрии со сравнимыми концентрациями вещества Z и восстанавливаемого вещества решили Фишер, Драчка и Фишерова [24]. Эти авторы получили для случая необратимой каталитической реакции следующее выражение:

$$i_0 \tau_k^{1/2} = \frac{d}{2} nFC_Z^0 \sqrt{\pi D_Z} + \frac{7}{12} nFC_{Ox}^0 D_{Ox} \sqrt{\frac{\pi}{D_Z}} - \frac{\sqrt{\pi D_Z}\, D_{Red}\, i_0^2}{2nFk_1 D_{Ox}^2 (C_{Ox}^0)^2}, \qquad (10.47)$$

где d — коэффициент, учитывающий стехиометрию каталитической реакции между Red и Z.

Уравнение (10.47) позволяет определить константу скорости k_1 каталитической реакции по наклону прямой зависимости $i_0\tau_k^{1/2}$ от i_0^2.

10.8. Примеры проявления каталитических токов

Сравнительно простым примером возникновения каталитического тока служит полярографическое восстановление ионов трехвалентного железа в присутствии перекиси водорода [6, 25]. Поспишил [6] получил для константы скорости взаимодействия H_2O_2 с ионами Fe^{2+} значение 78 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

Подобные каталитические волны были обнаружены и при восстановлении некоторых комплексных ионов железа(III) в присутствии H_2O_2. Доскочил [26] исследовал каталитическое восстановление комплексов железа с пирокатехином, пирогаллолом и аскорбиновой кислотой, а Сватек [27] — восстановление оксалатных комплексов железа. Каталитический ток наблюдается также при восстановлении комплекса железа(III) с триэтаноламином в присутствии гидроксиламина. Механизм этой каталитической реакции предложил Корыта [28].

Кольтгоф и Парри [29] наблюдали каталитические токи при восстановлении молибдатов, вольфраматов и ванадатов в присутствии перекиси водорода.

Блажек и Корыта [30, 31] изучали каталитическую волну восстановления оксалатных комплексов четырехвалентного титана в присутствии гидроксиламина. Быструю реакцию образования на электроде оксалатного комплекса титана(III) с хлоратами исследовали Корыта и Тенигль [32]. Изучались также каталитические процессы восстановления молибдатов в присутствии хлоратов, нитратов и перхлоратов [33].

Сложные каталитические процессы наблюдаются [34] при восстановлении комплексов кобальта(III) в присутствии перекиси водорода.

Мы привели здесь только несколько примеров работ, посвященных проблематике каталитических токов. После ознакомления с ними читатель сможет ориентироваться в экспериментальной методике определения констант скоростей каталитических химических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiesner K.*, Z. Elektrochem., **49**, 164 (1943).
2. *Brdička R.*, *Wiesner K.*, Věstnik kral. Čs. spol. nauk, tř. mat. privod., **18**, 1 (1943).
3. *Brdička R.*, *Wiesner K.*, Naturwiss., **31**, 247 (1943).
4. *Brdička R.*, *Wiesner K.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **12**, 39 (1947).

5. *Delahay P., Stiehl G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3500 (1952).
6. *Pospíšil Z.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **18**, 337 (1953).
7. *Miller S. L.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4130 (1952).
8. *Delmastro J. R., Booman G. L.*, Anal. Chem., **41**, 1409 (1969).
9. *Saveant J. M., Vianello E.*, in «Advances in Polarography», ed. J. S. Longmuir, Pergamon Press, New York, 1960, v. 1, p. 367.
10. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
11. *Weber J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **24**, 1770 (1959).
12. *Kao H., Chang T. S., Chang W. B.*, Sci. Sinica (Pekin), **13**, 1411 (1964).
13. *Rampazzo L.*, Ricerca Sci., **36**, 998 (1966).
14. *Rampazzo L.*, J. Electroanal. Chem., **14**, 117 (1967).
15. *Saveant J. M., Vianello E.*, Electrochim. Acta, **10**, 905 (1965).
16. *Delahay P., Mattax C. C., Berzins T.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5319 (1954).
17. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **47**, 9 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **18**, 311 (1953).
18. *Henke K. H., Hans W.*, Z. Elektrochem., **59**, 676 (1955).
19. *Koutecký J., Čížek J.*, Chem. Listy, **50**, 393 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **21**, 1063 (1956).
20. *Коутецкий Я., Левич В. Г.*, ЖФХ, **32**, 1565 (1958).
21. *Březina M.*, Chem. Listy, **50**, 1899 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 339 (1957).
22. *Гейровский Я., Кута Я.*, Основы полярографии, изд-во «Мир», М., 1965, стр. 366.
23. *Koutecký J.*, Chem. Listy, **47**, 1410 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 160 (1957).
24. *Fischer O., Dračka O., Fischerova E.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **26**, 1505 (1961).
25. *Kolthoff I. M., Parry E. P.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3728 (1951).
26. *Doskočil J.*, Sbornik Mezinarod. Polarograf. Sjezdu, Praha, 1951, tom 1, str. 674.
27. *Svatek E.*, Sbornik Mezinarod. Polarograf. Sjezdu, Praha, 1951, tom 1, str. 789.
28. *Koryta J.*, Chem. Listy, **48**, 514 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **19**, 666 (1954).
29. *Kolthoff I. M., Parry E. P.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5315 (1951).
30. *Blažek A., Koryta J.*, Chem. Listy, **47**, 26 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **18**, 326 (1953).
31. *Koryta J.*, Chem. Zvesti, **8**, 723 (1954).
32. *Koryta J., Tenygl J.*, Chem. Listy, **48**, 467 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 423 (1955).
33. *Kolthoff I. M., Hodara J.*, J. Electroanal. Chem., **5**, 2 (1963).
34. *Vlček A. A.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **25**, 2685 (1960).

11

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ПРЕДШЕСТВУЮЩИМИ РЕАКЦИЯМИ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

Обсудим теперь электродные процессы, связанные с диссоциацией электронеактивного вещества на мономеры, способные обменивать заряд с электродом. Схему такой реакции можно записать в общем виде

$$B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Ox, \tag{11.1}$$

$$Ox + ne \longrightarrow Red. \tag{11.2}$$

Изученные примеры таких процессов пока немногочисленны [1, 2]. Существование такого механизма было установлено в процессе окисления гидросульфита [2]. Исследования показали, что в электродном процессе принимают участие мономеры SO_2^-, образующиеся по реакции

$$S_2O_4^{2-} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2SO_2^-. \tag{11.3}$$

Исследования этой проблемы следует продолжить, так как можно ожидать, что при соответствующих условиях мономеризация протекает, хотя бы в некоторой степени, в электродных процессах пинаконов, перекисей, дисульфидов и т. п. Поэтому установление критериев, характеризующих мономеризацию, должно быть полезным для анализа механизма электродных процессов.

Для теоретической разработки процессов, схематически описанных уравнениями (11.1) и (11.2), необходимо решить систему дифференциальных уравнений. Мы пола-

гаем, что процессы протекают в условиях линейной диффузии:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - \frac{k_1 C_B}{2} + \frac{k_2 C_{Ox}^2}{2}, \quad (11.4)$$

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2} + k_1 C_B - k_2 C_{Ox}^2, \quad (11.5)$$

$$\frac{\partial C_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial x^2}. \quad (11.6)$$

Обычно восстановленная форма образуется в растворе в ходе электродной реакции. Поэтому примем следующие начальные условия:

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox}(x, 0)=C_{Ox}^0, \quad C_B(x, 0)=C^0, \quad C_{Red}(x, 0)=0. \quad (11.7)$$

Краевые условия для $t > 0$ и $x \to \infty$:

$$C_{Ox} \longrightarrow C_{Ox}^0, \quad C_B \longrightarrow C^0, \quad C_{Red} \longrightarrow 0. \quad (11.8)$$

Впервые такая задача была решена для условий полярографии.

11.1. Полярография

Основываясь на концепции реакционного слоя, Гануш [3] пришел к приближенному решению проблемы. Это решение можно представить зависимостью

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g} \geqslant 0{,}81\alpha_1 \left(1 - \frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g}\right)^{3/4}, \quad (11.9)$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{k_1 t_1}{(KC^0)^{1/2}}}, \quad (11.10)$$

где K — константа равновесия, которую определяет уравнение

$$K = \frac{k_2}{k_1}. \quad (11.11)$$

Для точного решения задачи необходимо определить краевые условия для $x = 0$ и $t > 0$:

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} = 0, \quad (11.12)$$

$$\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = \theta, \quad (11.13)$$

$$D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} + D_{Red} \frac{\partial C_{Red}}{\partial x} = 0, \quad (11.14)$$

где

$$\theta = \exp\left[\frac{nF(E - E^0)}{RT}\right]. \quad (11.15)$$

Условие (11.12) выражает тот факт, что димер не реагирует с электродом в рассматриваемом интервале потенциалов.

Решение системы уравнений (11.4) — (11.6) с дополнительными членами $\frac{2x}{3t}\frac{\partial C}{\partial t}$ при начальных и краевых условиях (11.7), (11.8) и (11.12) — (11.14) получили Коутецкий и Гануш [4]. Для мгновенных токов это решение можно представить зависимостью

$$\frac{i}{i_g} = f(\alpha), \quad (11.16)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_1 t}{(KC^0)^{1/2}}}, \quad (11.17)$$

а для средних токов

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_g} = f(\alpha_1). \quad (11.18)$$

Выражение для α_1 приводилось ранее [уравнение (11.10)].

Значения функций $f(\alpha)$ и $f(\alpha_1)$ в зависимости от параметров α и α_1 приведены в табл. 11.1. График зависимости отношения средних токов $\bar{i}/\bar{i}_g$ от параметра α_1 приведен на рис. 11.1.

Кинетику процесса мономеризации можно исследовать, когда значения параметра α_1 находятся в интервале от

Таблица 11.1

Значения функций $f(\alpha)$ и $f(\alpha_1)$

$\sqrt{\frac{4}{7}}\alpha$	$f(\alpha)$	$\sqrt{\frac{4}{7}}\alpha_1$	$f(\alpha_1)$
0,1	0,084	0,1	0,060
0,2	0,159	0,2	0,115
0,4	0,290	0,4	0,213
0,6	0,396	0,6	0,293
0,8	0,481	0,8	0,368
1,0	0,553	1,0	0,429
1,2	0,611	1,2	0,485
1,4	0,661	1,4	0,530
1,6	0,698	1,6	0,572
1,8	0,73	1,8	0,608
		2,0	0,64
		2,5	0,70
3,0	0,83	3,0	0,75
		3,5	0,78
4,0	0,893	4,0	0,81
5,0	0,923	5,0	0,85
		6,0	0,88
7,0	0,953	7,0	0,90
		8,0	0,915
10,0	0,971	10,0	0,93
15,0	0,984	15,0	0,96

0,1 до 10. При этом кинетический ток составляет 6—93% от диффузионного тока, который наблюдался бы, если бы равновесие реакции мономеризации было полностью сме-

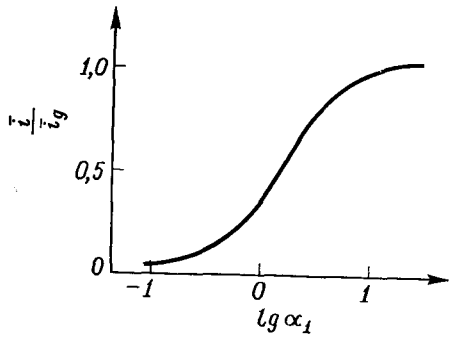


Рис. 11.1. Зависимость отношения средних токов $\bar{i}/\bar{i}_g$ от параметра α_1.

щено в направлении образования мономеров. Параметр α_1 зависит от химизма самой реакции, предшествующей электродному процессу, — от значений k_1 и K. Если константа скорости очень велика или константа равновесия очень мала (равновесие значительно смещено в направлении образования мономеров), то параметр α_1 принимает очень большие значения и исследование кинетики процесса может оказаться невозможным. В таком случае следует применять возможно более короткие периоды капания и большие концентрации вещества B. Однако этими факторами можно воздействовать на α_1 лишь в небольшой степени из-за малого интервала возможных изменений t_1 и малого показателя степени у C^0.

11.2. Хроновольтамперометрия

Для условий хроновольтамперометрии проблему электродного процесса с предшествующей реакцией мономеризации, в результате которой в системе образуется деполяризатор, разработали Савант и Вианелло [5].

Для решения системы уравнений (11.4) — (11.6) следует использовать условия (11.12) и (11.14), а также дополнительное краевое условие

$$t \geqslant 0, \quad x=0, \quad \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_t - E^0)\right]. \quad (11.19)$$

E_t обозначает потенциал электрода через время t после начала электролиза. Этот потенциал определяется зависимостью

$$E_t = E_i - Vt, \quad (11.20)$$

где E_i — начальный потенциал.

При обсуждении этого решения можно выделить три основных случая в зависимости от величины параметра Δ, который описывается уравнением

$$\Delta = \left(\frac{4RT}{3nF}\right)^{1/2}\left(\frac{D_{Ox}}{D_B}\right)^{1/2}\left(\frac{k_2}{V}\right)^{1/2} K^{-3/4}(C^0)^{-1/4}. \quad (11.21)$$

Если параметр Δ очень мал, то концентрации форм Ox и Red также очень малы, а концентрация B остается практически постоянной и равной начальной концентра-

ции. В таком случае ток не зависит ни от кинетики обмена заряда, ни от скорости развертки напряжения поляризации, а пропорционален начальной концентрации вещества B в степени 3/4.

$$i_p = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/2} nFD_{Ox}^{1/2} k_2^{1/2} K^{-3/4} (C^0)^{3/4} A. \qquad (11.22)$$

В этом случае практически не наблюдают пиков, а регистрируемые зависимости тока от потенциала напоминают полярографические волны. Таким образом, ток i_p в уравнении (11.22) представляет собой не столько ток пика, сколько ток «плато». Измерение этого тока достаточно для определения константы скорости k_2 при условии, что известна константа равновесия K.

Потенциал, соответствующий половине тока «плато», в таком случае описывается уравнением

$$E_{p/2} = E_{1/2} - 0{,}13\frac{RT}{nF} - \frac{RT}{2nF}\ln\frac{4RT}{3nF} - \frac{RT}{2nF}\ln\frac{k_2}{V} - \frac{RT}{4nF}\ln\frac{C^0}{K}. \qquad (11.23)$$

Потенциал половины «плато» меняется линейно с логарифмом скорости развертки напряжения поляризации и смещается при температуре 25 °C на $30/n$ мВ в анодную сторону при десятикратном увеличении V. Десятикратное увеличение начальной концентрации димера вызывает смещение потенциала $E_{p/2}$ на $15/n$ мВ в сторону положительных потенциалов.

Если параметр Δ принимает очень большие значения, то во время процесса система достигает состояния равновесия. В таких условиях ток контролируется диффузией, а уравнение тока имеет вид

$$i_p = 1{,}087\frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D_B^{1/2} A V^{1/2} C^0. \qquad (11.24)$$

Потенциал, соответствующий половине тока пика, определяется уравнением

$$E_{p/2} = E^0 + 0{,}40\frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{Red}}{D_B} - \frac{RT}{2nF}\ln C^0 K. \qquad (11.25)$$

В этом случае потенциал $E_{p/2}$ не зависит от скорости развертки напряжения поляризации, но меняется линейно с логарифмом начальной концентрации димера. Определив потенциал $E_{p/2}$, можно вычислить константу равновесия K при условии, что известны нормальный потенциал системы Ox/Red, а также коэффициенты диффузии формы Red и димера.

Савант и Вианелло сообщили, что ток контролируется диффузией, когда $\lg \Delta > 1{,}33$, и является чисто кинетическим током, когда $\lg \Delta < -1{,}36$.

11.3. Хронопотенциометрия

Для условий хронопотенциометрии проблема электродного процесса с предшествующей реакцией мономеризации была решена Коутецким и Чижеком [6]. Они привели решение в общем виде. Подробное решение опубликовали в 1960 г. Фишер, Драчка и Фишерова [7].

Для решения задачи необходимо сформулировать краевое условие, характеристическое для хронопотенциометрического метода:

$$t > 0, \quad x = 0, \quad D_{Ox}\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} = -D_{Red}\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} = \frac{i}{nFA}. \qquad (11.26)$$

Если принять, что равновесие в растворе смещено в значительной степени в направлении образования димера ($KC_B^0 \gg 1$), а химическая реакция протекает с большой скоростью ($k_1 t \gg 1$), то концентрации участвующих в процессе веществ описываются зависимостями

$$C_{Red}(0, t) = C_{Red}^0 + \frac{2it^{1/2}}{\pi^{1/2} nFD_{Red}^{1/2} A}, \qquad (11.27)$$

$$y^3 - 3y = \frac{3i^2}{n^2F^2k_1DA}\sqrt{\frac{2K}{Z^3}} - 2, \qquad (11.28)$$

где

$$y = C_{Ox}(0, t)\sqrt{\frac{2K}{Z}}, \qquad (11.29)$$

$$Z = 2C_B(0, t) + C_A(0, t) = 2C^0 + C_A. \qquad (11.30)$$

K определяется уравнением (11.11), а $D = D_B = D_{Ox}$.

Для переходного времени $t = \tau$ и $C_{Ox}(0, t) = y = 0$; при этом получается зависимость

$$i_0\tau^{1/2} = nFC_B^0\sqrt{\pi D}\left(1+\sqrt{\frac{1}{4KC_B^0}}\right) - \left(\frac{9K}{16nFk_1^2}\right)^{1/3}\left(\frac{\pi^3}{D}\right)^{1/6} i_0^{4/3} = N - Pi_0^{4/3}. \quad (11.31)$$

Из уравнения (11.31) следует, что зависимость $i_0\tau^{1/2}$ от $i_0^{4/3}$ должна быть линейной. По наклону прямой $P = -\Delta(i_0\tau^{1/2})/\Delta i_0^{4/3}$ можно определить выражение $k_1/\sqrt{K}$:

$$\frac{k_1}{\sqrt{K}} = \frac{3}{4\,(nF)^{1/2}\,P^{3/2}}\left(\frac{\pi^3}{D}\right)^{1/4}.$$

Если определить D на основе N путем экстраполяции до $i_0 = 0$ и вместо равновесной концентрации C_B^0 ввести аналитическую концентрацию C^0, то отношение $k_1/\sqrt{K}$ можно выразить зависимостью

$$\frac{k_1}{\sqrt{K}} = \frac{3\pi}{4}\sqrt{\frac{C^0}{NP^3}}.$$

Выведенные зависимости были проверены Фишером, Драчкой и Фишеровой на примере анодного окисления иона $S_2O_4^{2-}$.

11.4. Метод вращающегося диска

В случае метода вращающегося дискового электрода уравнения конвективной диффузии для процесса, схематически описанного уравнениями (11.1) и (11.2), имеют форму

$$S_x\frac{dC_B}{dx} = D\frac{d^2C_B}{dx^2} - \frac{1}{2}k_1C_B + \frac{1}{2}k_2C_{Ox}^2, \quad (11.32)$$

$$S_x\frac{dC_{Ox}}{dx} = D\frac{d^2C_{Ox}}{dx^2} + k_1C_B - k_2C_{Ox}^2. \quad (11.33)$$

Начальные и краевые условия были сформулированы зависимостями (11.7) и (11.8) в начале этой главы. Краевые условия на поверхности электрода отражают тот факт, что вещество B не взаимодействует с электродом,

а концентрация формы Ox на поверхности электрода равна нулю из-за достаточно отрицательного потенциала электрода:

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C_{Ox} = 0, \quad (11.34)$$

$$x = 0, \quad \frac{\partial C_B}{dx} = 0. \quad (11.35)$$

Решение сформулированной таким образом задачи опубликовано в работе [8]. Принято, что равновесие химической реакции в значительной степени смещено в направлении образования димера. После введения дополнительной функции ψ, описываемой зависимостью

$$\psi = C_{Ox} + 2C_B, \quad (11.36)$$

решение можно представить в следующей форме:

$$i_k = nFAD\frac{(2C^0 - \psi_{x=0})}{\delta}, \quad (11.37)$$

где i_k обозначает наблюдаемый кинетический ток, δ — толщину диффузионного слоя, C^0 — аналитическую концентрацию вещества B, а $\psi_{x=0}$ — значение функции ψ на поверхности электрода. Это значение связано с константами скорости химической реакции, δ и C^0 уравнением

$$\psi_{x=0}^{3/4} + \frac{D}{Q\delta}\psi_{x=0} - \frac{2DC^0}{Q\delta} = 0, \quad (11.38)$$

где

$$Q = \left(\frac{k_1^3}{k_2D^2}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt[4]{18}}. \quad (11.39)$$

Уравнение (11.38) можно решить графически.

В предыдущих главах мы представляли зависимости, выведенные для отдельных электрохимических методов, в виде одного общего уравнения, которое позволяло определить основные черты, отличающие тот или другой тип электродного процесса. В этой главе такую общую зависимость привести невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Čermak V.*, Chem. Zvesti, **8**, 714 (1954).
2. *Čermak V.*, Chem. Listy, **51**, 2213 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **23**, 1871 (1958).
3. *Hanuš V.*, Chem. Zvesti, **8**, 702 (1954).
4. *Koutecký J.*, *Hanuš V.*, Chem. Listy, **48**, 1446 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 124 (1955).
5. *Saveant J. M.*, *Vianello E.*, Electrochim. Acta, **12**, 1545 (1967).
6. *Koutecký J.*, *Čížek J.*, Chem. Listy, **51**, 827 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 914 (1957).
7. *Fischer O.*, *Dračka O.*, *Fischerova E.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **25**, 323 (1960).
8. *Коутецкий Я.*, *Левич В. Г.*, ЖФХ, **32**, 1565 (1958).

12

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ РЕАКЦИЕЙ ДИМЕРИЗАЦИИ ПЕРВИЧНОГО ПРОДУКТА

Электродные реакции, сопровождающиеся димеризацией продукта реакции переноса заряда, сравнительно часто описываются в литературе [1]. Майрановский [2] наблюдал димеризацию продуктов одноэлектронного восстановления N-замещенного пиридина. Другим примером служит образование пинаконов путем димеризации свободных кетиловых радикалов. Можно ожидать, что сопряженная с электродным процессом димеризация должна происходить во многих случаях электрохимического образования свободных радикалов.

Если принять, что в электродном процессе протекает восстановление формы Ox, то процесс такого типа можно представить общей схемой

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftarrows \mathrm{Red}, \tag{12.1}$$

$$2\mathrm{Red} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}, \tag{12.2}$$

где k_1 обозначает константу скорости димеризации, а k_2 — константу скорости распада A. Конечный продукт процесса — вещество A — не взаимодействует с электродом в интервале потенциалов, в котором происходит электродная реакция (12.1).

Для данного случая необходимо решить следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}}{\partial t} = D_{\mathrm{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\mathrm{Ox}}}{\partial x^2}, \tag{12.3}$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{Red}}}{\partial t} = D_{\mathrm{Red}} \frac{\partial^2 C_{\mathrm{Red}}}{\partial x^2} + k_2 C_{\mathrm{A}} - k_1 C_{\mathrm{Red}}^2, \tag{12.4}$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t} = D_{\mathrm{A}} \frac{\partial^2 C_{\mathrm{A}}}{\partial x^2} - \frac{k_2}{2} C_{\mathrm{A}} + \frac{k_1 C_{\mathrm{Red}}^2}{2}. \tag{12.5}$$

Обычно формы Red и A образуются в ходе электродного процесса. Поэтому можно записать начальные условия

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox}=C^0_{Ox}, \quad C_{Red}=0, \quad C_A=0 \quad (12.6)$$

и краевые условия

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0, \quad C_A \longrightarrow 0. \quad (12.7)$$

Остальные краевые условия, касающиеся способа изменения концентраций на поверхности электрода, уже различны для каждого из рассматриваемых методов.

12.1. Полярография

Впервые проблема электродного процесса с последующей димеризацией продукта электродной реакции была решена в рамках полярографического метода. Первоначально эту проблему разработал Гануш [3], который использовал рассмотренный выше метод, основанный на концепции реакционного слоя. Этот метод ввели для решения кинетических проблем Брдичка и Виснер.

Метод дает хорошие результаты, но полученные решения применимы только для интерпретации быстрых процессов димеризации. Точное решение получили Коутецкий и Гануш [4]. Они усложнили уравнения (12.3) — (12.5), введя в них члены $\frac{2x}{3t}\frac{\partial C}{\partial x}$, учитывающие рост капельного электрода. Решение получено для условия, что процесс димеризации протекает очень быстро и необратимо, т. е. что константа скорости димеризации значительно больше константы скорости обратной реакции.

Для мгновенных токов решение можно представить следующим образом:

$$\frac{i}{i_g}=f(\gamma), \quad (12.8)$$

где

$$\gamma=\sqrt{\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}k_1 C^0_{Ox}\theta^3 t}, \quad (12.9)$$

а для средних токов аналогично:

$$\frac{\bar{i}}{i_g}=f(\gamma_1), \quad (12.10)$$

$$\gamma_1=\sqrt{\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}k_1 C^0_{Ox}\theta^3 t_1}. \quad (12.11)$$

Значения функций $f(\gamma)$ и $f(\gamma_1)$ приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Значения функций $f(\gamma)$ и $f(\gamma_1)$

$\sqrt{\frac{8}{7}}\gamma$	$f(\gamma)$	$\sqrt{\frac{8}{7}}\gamma_1$	$f(\gamma_1)$	$\sqrt{\frac{8}{7}}\gamma$	$f(\gamma)$	$\sqrt{\frac{8}{7}}\gamma_1$	$f(\gamma_1)$
0,1	0,080	0,1	0,057	3,0	(0,64)	3,0	(0,52)
0,2	0,147	0,2	0,107	4,0	(0,69)	4,0	(0,61)
0,3	0,202	0,3	0,150	5,0	0,73		
0,4	0,250	0,4	0,188	6,0	0,756	6,0	(0,68)
0,5		0,5	0,222	7,0	0,779		
0,6	(0,31)	0,6	(0,25)	8,0	0,797	8,0	(0,73)
0,8	(0,38)	0,8	(0,30)	9,0	0,812		
1,0	(0,43)	1,0	(0,35)	10,0	0,825	10,0	(0,76)
1,6	(0,52)	1,6	(0,44)	15,0	0,865	15,0	(0,81)
2,0	(0,56)	2,0	(0,47)	20,0	0,887	20,0	(0,85)

В уравнениях (12.9) и (12.11) появляется параметр θ, который определяется уравнением

$$\theta=\exp\left[\frac{nF(E^0-E)}{RT}\right]. \quad (12.12)$$

Уравнение полярографической волны можно с некоторым приближением представить в форме

$$E=E^0-\frac{RT}{nF}\ln\frac{\bar{i}^{2/3}}{i_g-\bar{i}}\bar{i}_g^{1/3}+\frac{RT}{3nF}\ln\frac{C^0_{Ox}k_1t_1}{1{,}51}, \quad (12.13)$$

которая показывает, что для определения константы скорости реакции димеризации нужно исследовать отношения токов. Однако наиболее целесообразным является вывод выражения, описывающего потенциал полуволны.

Из табл. 12.1 следует, что при измерении средних токов у потенциала полуволны

$$\left(\sqrt{\frac{8}{7}}\gamma_1\right)_{\bar{i}=\bar{i}_g/2}=2{,}7. \qquad (12.14)$$

Объединяя уравнение (12.14) с уравнением (12.11), в котором E заменено на $E_{1/2}$ (так как $\bar{i}=\bar{i}_g/2$), и принимая, что коэффициенты диффузии форм Ox и Red равны между собой, приходим к зависимости

$$E^k_{1/2}=E^0-\frac{RT}{nF}\,0{,}62+\frac{RT}{3nF}\ln C^0_{Ox}k_1t_1. \qquad (12.15)$$

Подобную зависимость можно вывести и из уравнения (12.13). Полученное при этом выражение для потенциала полуволны будет отличаться от уравнения (12.15) только постоянным членом (—0,36 RT/nF вместо —0,62 RT/nF).

Из уравнения (12.15) видно, что в случае электродного процесса с быстрой последующей реакцией димеризации первичного продукта, образующегося на электроде, потенциал полуволны зависит от нескольких факторов. Если на электроде протекает процесс восстановления, то при увеличении концентрации формы Ox или периода капания потенциал полуволны смещается в направлении положительных потенциалов. Кроме того, потенциал полуволны смещается в направлении положительных значений относительно обратимого стандартного потенциала системы Ox/Red в зависимости от константы скорости реакции димеризации. Чем быстрее реакция димеризации, тем больше смещение.

Если бы субстрат окислялся на электроде, а димеризации подвергалась окисленная форма, то указанные изменения условий опыта приводили бы к смещению обратимого потенциала полуволны в направлении отрицательных потенциалов.

Эти критерии проявления реакции димеризации после переноса заряда действуют лишь в тех случаях, когда в условиях опыта процесс переноса заряда обратим.

Уравнение, почти идентичное выражению (12.15), вывел также Майрановский [2], применяя приближенный метод, основанный на концепции реакционного слоя.

12.2. Хроновольтамперометрия

Первые работы по теории хроновольтамперометрического электродного процесса с последующей реакцией димеризации опубликовали Савант и Вианелло [5], а также Никольсон [6]. В 1967 г. первые два исследователя [7] разработали эту проблему подробно. Полученное ими решение касается обратимых электродных реакций в системе Ox/Red. Поскольку коэффициенты диффузии мономерной и димерной форм могут значительно различаться, то их различие было учтено при формулировке задачи.

При рассмотрении проблемы следует обсудить два случая в зависимости от отношения скорости реакции димеризации к скорости развертки напряжения поляризации.

В первом случае, когда скорость реакции димеризации велика по сравнению со скоростью развертки, уравнение тока пика имеет форму

$$i_p=0{,}527\,\frac{n^{3/2}F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}}\,D^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}V^{1/2}A, \qquad (12.16)$$

а потенциал пика описывается выражением

$$E^k_p=E_{1/2}-0{,}902\,\frac{RT}{nF}+\frac{RT}{3nF}\ln\frac{2RT}{3nF}+\frac{RT}{3nF}\ln\frac{k_1C^0_{Ox}}{V}. \qquad (12.17)$$

Из уравнений (12.16) и (12.17) видно, что исследование кинетики реакции димеризации не может быть основано на изучении тока пика. В этом случае его величина зависит от тех же самых параметров, от которых зависит ток пика процесса, контролируемого только скоростью диффузии. Лишь числовой коэффициент в уравнении (12.16) несколько больше, чем в уравнении Рендлса — Шевчика.

Уравнение (12.17) можно все же использовать для исследования кинетики реакции димеризации. Из этого уравнения видно, что потенциал пика зависит от константы скорости реакции димеризации и от концентрации окисленной формы так же, как и потенциал полуволны [см. уравнение (12.15)]. При увеличении скорости развертки напряжения поляризации потенциал пика смещается в катодном направлении.

В уравнении (12.17) потенциал полуволны относится к обратимому электродному процессу, в котором влияние последующей реакции димеризации на регистрируемые кривые очень мало. Поэтому практически это потенциал полуволны системы Ox/Red.

Рассмотренный Савантом и Вианелло второй случай проблемы касается процессов, в которых реакция димеризации достигает состояния равновесия во время измерения. Это имеет место в случаях, когда скорость реакции димеризации очень велика по сравнению со скоростью развертки.

В этом случае ток пика описывается уравнением

$$i_p = 0{,}500 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D_{Ox}^{1/2} A V^{1/2} C_{Ox}^0. \qquad (12.18)$$

Как и в первом случае, по зависимости тока пика от D, A, V и C_{Ox}^0 процесс трудно отличить от чисто диффузионного. Постоянный числовой коэффициент несколько меньше, чем в уравнении, описывающем процесс, в котором реакция димеризации не достигает состояния равновесия, но этот коэффициент все еще больше коэффициента в уравнении Рендлса — Шевчика.

Потенциал пика в этом случае уже не зависит от скорости реакции димеризации или скорости развертки напряжения поляризации, но меняется при изменении концентрации окисленной формы в растворе:

$$E_p = E^0 - 0{,}70 \frac{RT}{nF} - \frac{RT}{4nF} \ln \frac{D_{Ox}}{D_A} + \frac{RT}{2nF} \ln C_{Ox}^0 K. \qquad (12.19)$$

В этом уравнении D_A обозначает коэффициент диффузии димера, а K — константу равновесия реакции димеризации, определяемую отношением константы k_1 к константе скорости диссоциации димера на мономеры.

На основе уравнения (12.19) можно судить, что в случае процесса восстановления потенциал пика отличается от обратимого нормального потенциала системы Ox/Red. Их разность увеличивается при повышении концентрации формы Ox и по мере смещения равновесия реакции димеризации в направлении образования димера. Пользуясь этим уравнением, нельзя рассчитать скорость

реакции димеризации, так как в условиях опыта на электроде устанавливается состояние равновесия, но уравнение можно использовать для определения константы равновесия этой реакции. Принципиальная сложность при определении константы равновесия состоит в трудности определения потенциала E^0, т. е. потенциала, который следует измерять в таких условиях, чтобы реакция димеризации не влияла на регистрируемые кривые. Теоретически этого можно добиться путем значительного увеличения скорости развертки напряжения поляризации; при этом процесс протекает за такое короткое время, что степень прохождения реакции димеризации весьма незначительна. Но если скорость димеризации очень велика, то и скорость развертки должна быть большой; однако доминирующие в таких условиях емкостные эффекты исключают возможность проведения точных измерений.

Мы рассмотрели два случая хроновольтамперометрического процесса восстановления с последующей реакцией димеризации, когда скорость димеризации несколько больше скорости развертки напряжения поляризации или значительно больше ее. Теоретически возможен и третий случай, когда скорость димеризации меньше скорости развертки. Мы не обсуждали этой проблемы, так как практически она сводится к диффузионному процессу. При таком отношении скоростей химической реакции и развертки напряжения влияние химической реакции на регистрируемые кривые незначительно.

Теорию хроновольтамперометрического процесса с последующей реакцией димеризации разработал также Никольсон с сотр. [8].

12.3. Хронопотенциометрия

Теорию электродного процесса с быстрой последующей реакцией димеризации в условиях хронопотенциометрии разработали Коутецкий и Чижек [9]. Концентрация формы Red на поверхности электрода в этом случае описывается зависимостью

$$C_{Red}(0, t) = \sqrt[3]{\frac{3i^2}{2n^2F^2D_{Red}k_1A^2}}. \qquad (12.20)$$

Поскольку выражение для изменений концентрации формы Ox в случае этого процесса идентично соответствующему выражению для диффузионного процесса

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} - \frac{2it^{1/2}}{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}_{Ox}\, A}, \qquad (12.21)$$

то, объединяя уравнения (12.20) и (12.21) с уравнением Нернста, мы получаем уравнение хронопотенциометрических кривых для обратимого процесса с быстрой последующей реакцией димеризации:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/6}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{2D^{1/3}_{Red} k_1^{1/3} (C^0_{Ox})^{1/3}}{3^{1/3} \pi^{1/3}}. \qquad (12.22)$$

Для исследования кинетики последующей реакции димеризации более пригодно уравнение, описывающее потенциал при $t = \tau/4$. Это уравнение легко вывести из уравнения (12.22):

$$E^k_{\tau/4} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D^{1/2}_{Ox}}{3^{1/3} D^{1/2}_{Red}} + \frac{RT}{3nF} \ln k_1 C^0_{Ox} \tau. \qquad (12.23)$$

12.4. Метод вращающегося диска

Потенциал полуволны обратимого электродного процесса на вращающемся дисковом электроде с последующей реакцией димеризации впервые описали Галюс и Адамс [10]. Для катодного процесса получено уравнение

$$E^k_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (2{,}62)^{2/3} \nu^{-1/6} + \frac{RT}{3nF} \ln \frac{k_1 C^0_{Ox}}{\omega}. \qquad (12.24)$$

Как и в случае других методов, потенциал полуволны отличается от нормального потенциала системы Ox/Red. Разность этих потенциалов тем больше, чем больше скорость последующей реакции димеризации и чем меньше скорость вращения дискового электрода. Увеличение концентрации формы Ox также влияет на значение этой разности.

Разработана теория электродного процесса на вращающемся дисковом электроде с последующей реакцией полимеризации [11].

12.5. Обобщение приведенных зависимостей

Уравнения, выведенные для четырех рассмотренных методов, можно представить общей зависимостью

$$E^k_{1/2} = E_{1/2} + B + \frac{RT}{3nF} \ln k_1 C^0_{Ox} X, \qquad (12.25)$$

где X — кинетический параметр, B — константа, значения которой для различных методов приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Значения константы B в уравнении (12.25)

Метод	Кинетический параметр	Константа
Полярография	t_1	$-\frac{RT}{nF} 0{,}62$
Хроновольтамперометрия	$\frac{1}{V}$	$\frac{RT}{nF} 0{,}21 + \frac{RT}{3nF} \ln \frac{2RT}{3nF}$
Хронопотенциометрия	τ	$-\frac{RT}{3nF} \ln 3$
Метод вращающегося диска	$\frac{1}{\omega}$	$-\frac{RT}{nF} \ln (2{,}62)^{2/3} \nu^{-1/6}$

При формулировании уравнения (12.25) принято, что коэффициенты диффузии форм Ox и Red равны между собой. Эта формула позволяет обсудить в общем виде характерные черты электродного процесса с последующей реакцией димеризации. При электродном процессе восстановления увеличение кинетического параметра приводит к смещению кинетического потенциала полуволны ($E^k_{\tau/4}$ в случае хронопотенциометрии) в направлении положительных потенциалов. Зависимость $E^k_{1/2}$ от десятичного логарифма X линейна, с наклоном $2{,}3RT/3nF$. Эта зависимость напоминает соответствующую зависимость

для обратимого электродного процесса с последующей химической реакцией первого порядка, но в том случае угловой коэффициент равен $2{,}3\,RT/2nF$. Разность значений обоих угловых коэффициентов невелика (особенно для многоэлектронного электродного процесса) и может оказаться недостаточной, чтобы различить, протекает ли после переноса заряда химическая реакция первого порядка или реакция димеризации. Полезным при таком сомнении оказывается исследование зависимости кинетического потенциала полуволны от концентрации формы Ox. Такая зависимость имеет место только в случае димеризации. Десятикратное увеличение концентрации этой формы ведет при температуре 25 °C к смещению $E^k_{1/2}$ в направлении положительных потенциалов на $20/n$ мВ.

Для расчета константы скорости реакции димеризации необходимо определить обратимый потенциал полуволны системы Red/Ox. Это серьезная задача, и в случае быстрых химических реакций ее часто трудно решить. Теоретически при значительном уменьшении кинетического параметра X можно так сократить процесс, что последующая реакция уже не вызовет изменений концентрации формы Red. Если в этих новых условиях электродный процесс остается обратимым, то $E_{1/2}$ можно определить просто по зарегистрированной кривой.

Наши выводы действительны при условии, что обмен зарядов между формами Ox и Red протекает быстро и исследуемая система обратима в условиях опыта.

Приведенные зависимости относятся к процессу восстановления, но их можно очень просто приспособить к анодному процессу окисления с последующей реакцией димеризации формы Ox, изменив знак перед членами правой части уравнений (конечно, за исключением E^0 или $E_{1/2}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elving P. J.*, Pure a. Appl. Chem., **15**, 297 (1967).
2. *Майрановский С. Г.*, ДАН СССР, **110**, 593 (1956); Труды Четвертого совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 223.

3. *Hanuš V.*, Chem. Zvesti, **8**, 702 (1954).
4. *Koutecký J.*, *Hanuš V.*, Chem. Listy, **48**, 1446 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 124 (1955).
5. *Saveant J. M.*, *Vianello E.*, Compt. rend., **256**, 2597 (1963); **259**, 4017 (1964).
6. *Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **37**, 667 (1965).
7. *Saveant J. M.*, *Vianello E.*, Electrochim. Acta, **12**, 1545 (1967).
8. *Olmstead M. L.*, *Hamilton R. G.*, *Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **41**, 260 (1969).
9. *Koutecký J.*, *Čížek J.*, Chem. Listy, **51**, 827 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 914 (1957).
10. *Galus Z.*, *Adams R. N.*, J. Electroanal. Chem., **4**, 248 (1962).
11. *Gray D. G.*, *Harrison J. A.*, J. Electroanal. Chem., **24**, 187 (1970).

13

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ РЕАКЦИЕЙ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Электродные процессы с последующей реакцией диспропорционирования можно представить в случае электровосстановления следующей схемой:

$$Ox + ne \rightleftarrows Red_1, \qquad (13.1)$$

$$2Red_1 \xrightarrow{k_1} Ox + Red_2. \qquad (13.2)$$

Продукт электродной реакции Red_1 неустойчив. Он подвергается процессу (13.2), в результате которого частично регенерируется вещество Ox.

Хорошо изученным процессом этого типа является электродное восстановление шестивалентного урана в кислой среде:

$$UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2^{+}, \qquad (13.3$$

$$2UO_2^{+} + H^{+} \xrightarrow{k_1} UO_2^{2+} + UOOH^{+}. \qquad (13.4)$$

Константы скорости диспропорционирования по реакции (13.4) определялись различными методами в присутствии реагентов, связывающих в комплекс уран (V) или продукты реакции диспропорционирования. Впервые корректный механизм восстановления урана (VI) предложил Герасименко [1].

13.1. Полярография

Уравнение тока для процесса, протекающего по схеме (13.1) — (13.2) в условиях полярографии, впервые привели Орлеман и Керн [2, 3], которые основывались на концепции реакционного слоя [3]. Точную теорию разработали Коутецкий и Корыта [4]. Полученное ими решение можно представить формулой

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g} = 1 + \sum_{i=1} L_i \xi_1^i, \qquad (13.5)$$

где

$$\xi_1 = 2C^0_{Ox} k_1 t_1. \qquad (13.6)$$

Полезными являются решения, которые эти авторы привели для семи первых значений параметра L_i. Функциональная зависимость $\bar{i}_k/\bar{i}_g$ от параметра ξ_1, описанная уравнением (13.5), показана на рис. 13.1.

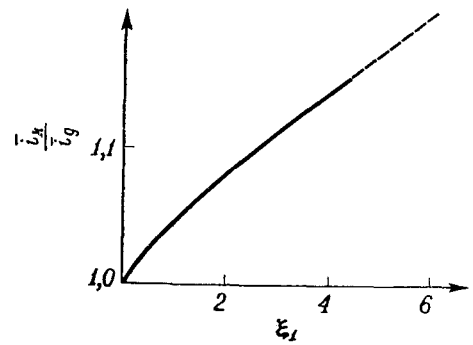


Рис. 13.1. Зависимость отношения средних токов $\bar{i}_k/\bar{i}_g$ от параметра ξ_1.

Корыта и Коутецкий [5] использовали реакцию диспропорционирования урана (V) в качестве модельной реакции для проверки разработанной ими теории. Эту реакцию исследовали полярографическим методом и другие авторы [6—8].

Теорию полярографического процесса с последующей реакцией диспропорционирования при любой стехиометрии разработал Кастенинг [9].

Пенс и Буман [10] разработали теорию электродного процесса на сферическом электроде в хроноамперометрических условиях с последующей реакцией диспропорционирования. В дальнейшем эту работу развили Дельмастро и Буман [11]. Теория хроноамперометрического процесса с диспропорционированием рассматривается также в работе Фельдберга [13].

13.2. Хроновольтамперометрия

Хроновольтамперометрия уже относительно давно [14] использовалась для исследования урана. Тем не менее точную теоретическую разработку реакций (13.1) и (13.2) привели Мастрагостино, Надио и Савант лишь в 1968 г. [15]. Результат их работы можно представить зависимостью

$$\chi(\lambda_d)=0{,}446\,\frac{i_k}{i_p}, \qquad (13.7)$$

где 0,446 — значение функции тока для диффузионного процесса, а i_k — ток пика кинетического процесса. Функция тока связана с параметром λ_d зависимостью, которая представлена на рис. 13.2.

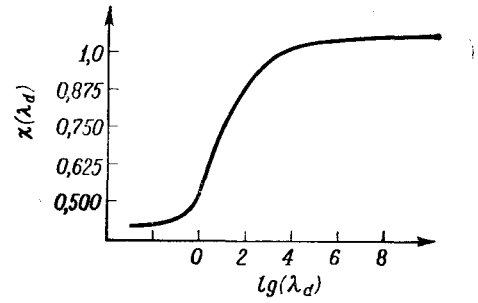


Рис. 13.2. Зависимость функции $\chi(\lambda_d)$ от параметра λ_d.

Параметр λ_d описывается уравнением

$$\lambda_d=\frac{k_1 C^0_{Ox} RT}{VnF}. \qquad (13.8)$$

В случае обратимой реакции катодного восстановления при очень больших значениях λ_d потенциал пика тока описывается зависимостью

$$E_p=E^0-\frac{0{,}071}{n}-\frac{0{,}020}{n}\lg n+\frac{0{,}020}{n}\lg\frac{k_1 C^0_{Ox}}{V}. \qquad (13.9)$$

Из этого уравнения следует, что потенциал пика тока не постоянен, а зависит от C^0_{Ox} и V. Однако форма пика не меняется. Разность потенциала пика и потенциала половины пика тока составляет

$$E_{p/2}-E_p=\frac{0{,}041}{n}\ \text{В}. \qquad (13.10)$$

Ток пика пропорционален $V^{1/2}$, как в случае электродного процесса, контролируемого только скоростью диффузии.

Зависимости (13.9) и (13.10) действительны для температуры 25 °С. Мастрагостино и Савант [16] использовали выведенные зависимости для исследования скорости диспропорционирования урана(V).

Олмстед и Никольсон [17] развили работу Саванта с сотрудниками, учитывая в своих расчетах и сферичность диффузии.

13.3. Хронопотенциометрия

Хронопотенциометрический метод применил для исследования диспропорционирования урана(V) Ивамото [18], а точное решение проблемы диспропорционирования в условиях хронопотенциометрии дали Фишер и Драчка [19]. Для одноэлектронного электродного процесса с последующей необратимой реакцией диспропорционирования они вывели зависимость

$$i_0\tau^{1/2}=\pi^{1/2}FD^{1/2}_{Ox}C^0_{Ox}-\left(\frac{3}{16}\right)^{1/3}\pi^{1/2}F^{1/3}D^{-1/2}_{Ox}D^{2/3}_{Red}k_1^{-1/3}i_0^{2/3}, \qquad (13.11)$$

которая позволяет определить константу скорости реакции диспропорционирования.

Из уравнения (13.11) следует, что зависимость $i_0\tau^{1/2}$ от $i_0^{2/3}$ должна быть линейной. Экспериментально найденное значение наклона этой прямой непосредственно связано с константой скорости k_1. Для точного расчета необходимо знать коэффициенты диффузии форм Ox и Red.

Авторы этой теории, как и многие другие ученые, использовали ее для исследования диспропорционирования урана(V).

13.4. Метод вращающегося диска

Решение Ульструпа [20] для процесса восстановления на вращающемся диске с диспропорционированием первичного продукта можно после преобразований представить в форме, напоминающей уравнение (13.11):

$$\frac{i_k}{\omega^{1/2}} = \frac{2nFAD^{2/3}C_{Ox}^0}{1{,}61\nu^{1/6}} - \frac{3^{1/3}n^{1/3}F^{1/3}A^{1/3}D^{1/3}}{2^{1/3}\cdot 1{,}61k_1^{1/3}\nu^{1/6}}\, i_k^{2/3}. \quad (13.12)$$

При толщине диффузионного слоя $\delta = 10^{-3}$ см и коэффициенте диффузии, равном 10^{-5} см^2/с, с помощью метода вращающегося диска можно исследовать процессы с константой скорости реакции диспропорционирования в интервале от 10^6 до 10^8 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Нижняя граница константы скорости определяется принятым при выводе условием, что скорость химической реакции должна быть большой.

13.5. Общее обсуждение

Уравнения (13.11) и (13.12) приводились в сходной форме. Применяя понятие кинетического параметра X, их можно представить общей зависимостью

$$iX^{1/2} = B - Gi^{2/3}, \quad (13.13)$$

где B и G — константы.

Этой же зависимостью можно представить и решения, полученные для полярографии и хроновольтамперометрии, так же, как мы делали при рассмотрении других видов кинетических токов.

Уравнение (13.13) позволяет определять константу скорости реакции диспропорционирования путем анализа результатов по графику $iX^{1/2} - i^{1/3}$. Из уравнения (13.13) следует еще один общий вывод: когда ток стремится к малым значениям, $iX^{1/2}$ стремится к B. Поэтому, когда процесс ведут в течение относительно длительного времени (большое переходное время или небольшая скорость вращения электрода), величина предельного тока (или переходного времени в хронопотенциометрии) в два раза превышает то значение, которое должно было бы наблюдаться при диффузионном процессе (13.1). Этот вывод не вполне правилен, если исследования проводят с применением сферических электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herasymenko P.*, Trans. Faraday Soc., **24**, 272 (1928).
2. *Kern D. M. H., Orleman E. F.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2102 (1949).
3. *Orleman E. F., Kern D. M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3058 (1953).
4. *Koutecký J., Koryta J.*, Chem. Listy, **48**, 996 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **19**, 845 (1954).
5. *Koryta J., Koutecký J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 423 (1955).
6. *Kraus K. A., Nelson F., Nelson G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2510 (1949).
7. *Duke F. R., Pinkerton R. C.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2361 (1951).
8. *McEwen D. J., de Vries T.*, Can. J. Chem., **35**, 1225 (1957).
9. *Kastening B.*, J. Electroanal. Chem., **24**, 417 (1970).
10. *Pence D. T., Booman G. L.*, Anal. Chem., **38**, 1112 (1956); *Booman G. L., Pence D. T.*, ibid., **37**, 1366 (1965).
11. *Pence D. T., Delmastro J. R., Booman G. L.*, Anal. Chem., **41**, 737 (1969).
12. *Delmastro J. R.*, Anal. Chem., **41**, 747 (1969).
13. *Feldberg S. W.*, J. Phys. Chem., **73**, 1238 (1969).
14. *Kemula W., Rakowska E., Kiblik Z.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **25**, 3105 (1960).
15. *Mastragostino M., Nadjo L., Saveant J. M.*, Electrochim. Acta, **13**, 721 (1968).
16. *Mastragostino M., Saveant J. M.*, Electrochim. Acta, **13**, 751 (1968).
17. *Olmstead M. L., Nicholson R. S.*, Anal. Chem. **41**, 862 (1969).
18. *Iwamoto R. T.*, J. Phys. Chem., **65**, 303 (1959).
19. *Fischer O., Dračka O.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **24**, 3046 (1959).
20. *Ulstrup J.*, Electrochim. Acta, **13**, 1717 (1968).

14

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Электроаналитические методы, в особенности полярография, с большим успехом использовались для исследований состава, устойчивости и механизма образования комплексов. По этим вопросам опубликовано очень много работ, в которых затрагиваются как теоретические, так и экспериментальные аспекты проблемы. Поэтому мы и посвящаем комплексам особую главу в этой книге.

В данной главе мы прежде всего рассмотрим полярографические методы исследования комплексов, так как эти методы получили значительно более широкое развитие, чем хроновольтамперометрические или хронопотенциометрические.

Некоторые зависимости, выведенные для электродных реакций с участием комплексов в условиях полярографии, могут быть сравнительно легко приспособлены к условиям хроновольтамперометрии или хронопотенциометрии. Возможности использования метода вращающегося дискового электрода для исследования комплексов наиболее ограниченны, так как платина в качестве материала электрода позволяет проводить исследования этим методом только в области положительных потенциалов. В этой области электродным процессам подвергается меньшее число комплексных ионов, чем в области потенциалов, доступной для электродов из металлической ртути.

14.1. Исследование обратимо восстанавливающихся комплексов

Рассмотрим две обратимые электродные реакции: гидратированного иона Me^{n+}

$$Me^{n+} + ne \rightleftarrows Me \qquad 14.$$

и комплексного иона того же металла, MeL_p,

$$MeL_p^{n+} + ne \rightleftarrows Me + pL. \qquad (14.2)$$

Для простоты записи принимаем, что лигандом в комплексе MeL_p является незаряженная молекула, например молекула аммиака. Комплекс образуется в результате реакции

$$Me^{n+} + pL \rightleftarrows MeL_p^{n+}, \qquad (14.3)$$

равновесие которой устанавливается очень быстро.

Константа равновесия этой реакции выражается формулой

$$\beta_p = \frac{[MeL_p^{n+}]}{[Me^{n+}]\,[L]^p}, \qquad (14.4)$$

где β_p — константа устойчивости комплекса MeL_p^{n+}.

Опыт показывает, что потенциал полуволны реакции (14.2) всегда отрицательнее потенциала полуволны реакции (14.1). Сдвиг потенциала восстановления комплексного иона в направлении отрицательных потенциалов тем больше, чем больше устойчивость исследуемого комплекса. Это происходит потому, что в случае разряда комплексного иона концентрация свободных ионов Me^{n+} настолько мала, что в области потенциалов реакции (14.1) процесс практически не может протекать.

Смещение потенциалов восстановления комплексных ионов относительно потенциалов восстановления простых ионов можно особенно легко описать в случае, когда в растворе присутствует только один комплексный ион состава MeL_p^{n+}, причем устойчивость этого иона большая. Поскольку реакция (14.1) обратима, запишем для нее уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me^{n+}]_0}{[Me]_0} \qquad (14.5)$$

и выразим в этом уравнении концентрацию $[Me^{n+}]_0$ с помощью уравнения (14.4). Получим

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MeL_p^{n+}]_0}{[Me]_0\,[L]_0^p\,\beta_p}. \qquad (14.6)$$

Индексы «0» у концентраций вещества в уравнениях (14.5) и (14.6) указывают, что рассматриваются концентрации на поверхности электрода.

Опыт обычно проводят при значительном избытке лиганда L по отношению к ионам металла. Следовательно, можно предположить, что во время электродного процесса коцентрация L на поверхности электрода не меняется. Поэтому можно не писать индекса «0» при L в уравнении (14.6).

Концентрацию иона MeL_p^{n+} у поверхности электрода можно вывести для полярографического процесса из уравнения Ильковича

$$\bar{i} = K_{II}([MeL_p^{n+}]^0 - [MeL_p^{n+}]_0), \qquad (14.7)$$

где $[MeL_p^{n+}]^0$ обозначает равновесную начальную концентрацию комплекса, $\bar{i}$ — средний ток, а K_{II} — константу Ильковича.

Поскольку средний предельный ток достигается, когда концентрация комплекса на поверхности электрода падает до нуля, то уравнение (14.7) можно представить в форме

$$[MeL_p^{n+}]_0 = \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{K_{II}}. \qquad (14.8)$$

Концентрацию металла в амальгаме выражает зависимость

$$\bar{i} = K'_{II}[Me]_0. \qquad (14.9)$$

Подставляя в уравнение (14.6) концентрации $[MeL_p^{n+}]_0$ и $[Me]_0$, выраженные уравнениями (14.8) и (14.9), мы получаем

$$E^k = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{K'_{II}}{K_{II}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}} - \frac{RT}{nF}\ln\beta_p[L]^p. \qquad (14.10)$$

Уравнение (14.10) можно представить и в другой форме, учитывая, что отношение констант Ильковича можно

заменить отношением коэффициентов диффузии металла в ртути D_{Me} и комплексного иона $D_{MeL_p^{n+}}$:

$$E^k = E^0 + \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{Me}}{D_{MeL_p^{n+}}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}} - \frac{RT}{nF}\ln\beta_p[L]^p. \qquad (14.11)$$

Как мы указывали в гл. 7, зависимость тока от потенциала в случае разряда простых ионов Me^{n+} имеет вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{Me}}{D_{Me^{n+}}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}}, \qquad (14.12)$$

где $D_{Me^{n+}}$ обозначает коэффициент диффузии простого иона металла.

Разность потенциалов полуволны, рассчитанных на основе уравнений (14.11) и (14.12), составляет

$$E^k_{1/2} - E_{1/2} = \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{Me^{n+}}}{D_{MeL_p^{n+}}} - \frac{RT}{nF}\ln\beta_p[L]^p. \qquad (14.13)$$

Из этого уравнения следует, что сдвиг потенциала полуволны процесса восстановления в направлении отрицательных значений тем больше, чем больше константа устойчивости β_p присутствующего в растворе комплекса. $E^k_{1/2}$ смещается также в направлении отрицательных потенциалов при увеличении концентрации лиганда в растворе. Зависимость $E^k_{1/2}$ от $\lg[L]$ линейна. При известном n по ее наклону можно рассчитать p — число частиц лиганда, связанных с ионом металла Me^{n+}. Таким образом Лингейну [1] удалось доказать, что у свинца, обратимо восстанавливающегося в сильнощелочных растворах, $n = 2$ и $p = 3$.

Приведенные уравнения в предварительной форме получили Гейровский и Илькович [2], а затем Штаккельберг и Фрейхольд [3], а также Лингейн [1].

Для случая, когда в процессе электровосстановления образуется растворимый в растворе основного электролита комплексный ион с меньшим зарядом

$$MeL_p^{n+} + me \rightleftarrows MeL_q^{(n-m)+} + (p-q)\,L, \qquad (14.14)$$

разность потенциалов полуволны комплексного иона ($E^k_{1/2}$) и простого иона выражается зависимостью

$$E^k_{1/2} - E_{1/2} = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{MeL_q^{n+}}}{D_{MeL_p^{n+}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_q}{\beta_p} - \frac{(p-q)\,RT}{nF} \ln [L]. \qquad (14.15)$$

В этом случае сдвиг потенциала полуволны пропорционален отношению констант устойчивости комплексов MeL_p^{n+} и MeL_q^{n+}. Зависимость $E^k_{1/2}$ от логарифма [L] также линейна, но наклон прямой связан с разностью $(p - q)$. При выводе приведенных уравнений было принято, что коэффициенты активности постоянны и не зависят от [L] и что концентрация $[MeL_p^{n+}]$ невелика по сравнению с концентрацией лиганда.

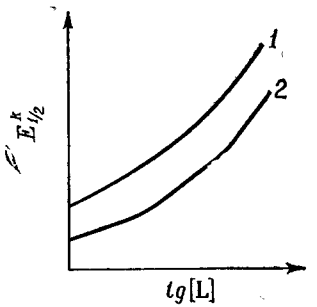


Рис. 14.1. Схематическая зависимость $E^k_{1/2}$ от lg [L].

1 — в системе несколько комплексов с близкими константами устойчивости; *2* — в системе поочередно образуются комплексы состава 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4, значительно различающиеся по устойчивости.

Указанные зависимости действительны для случая, когда в растворе имеется только один комплекс. В присутствии нескольких комплексов, незначительно различающихся по устойчивости, зависимость $E^k_{1/2}$ от lg [L] криволинейна. Число лигандов p, связанных с ионом Me^{n+}, в таком случае можно иногда определить по предельному наклону при большой концентрации лиганда. Это число указывает на состав комплекса с наибольшим содержанием лиганда. Такая криволинейная зависимость схематически изображена на рис. 14.1 (кривая *1*).

В некоторых случаях на графике зависимости $E^k_{1/2}$ от lg [L] наблюдаются прямолинейные участки (кривая *2* на рис. 14.1). Это указывает на присутствие в растворе нескольких комплексов с разным числом p, значительно

отличающихся по устойчивости. По наклонам этих прямолинейных участков можно определить состав комплексов в определенных интервалах концентрации лиганда. На основе вышеприведенных зависимостей можно также определить и константы их устойчивости.

Подобным образом ведут себя оксалатные растворы железа(III) — железа(II) [2, 3], аммиачные растворы цинка(II) [4] и пиразоловые растворы кадмия(II) [5].

Такие случаи, однако, редки. Обычно очередные константы устойчивости комплексов, присутствующих в растворе, различаются незначительно. Образование последнего комплекса протекает через ряд промежуточных стадий

$$Me^{n+} + L \rightleftharpoons MeL^{n+}, \qquad (14.16)$$
$$MeL^{n+} + L \rightleftharpoons MeL_2^{n+},$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$MeL_{p-1}^{n+} + L \rightleftharpoons MeL_p^{n+}, \qquad (14.17)$$

а ионы Me^{n+}, MeL^{n+}, ..., MeL_p^{n+} остаются в равновесии между собой.

Авторы первых работ по полярографии, касающихся этих вопросов, не предполагали, что в растворе могут существовать такие равновесия. Поэтому результаты этих работ не имеют большого значения в настоящее время. Переломным пунктом в этих исследованиях была работа Де-Форда и Хьюма [6], опубликованная в 1951 г. В этой работе авторы исходили из формулы для потенциала электрода, учитывающей коэффициенты активности:

$$E = E_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me^{n+}]_0 f_{Me^{n+}}}{[Me]_0 f_{Me}}, \qquad (14.18)$$

где E_a^0 обозначает стандартный потенциал электрода, состоящего из ионов металла Me^{n+} и амальгамы металла Me, а $f_{Me^{n+}}$ и f_{Me} — соответственно коэффициенты активности восстанавливаемого иона металла и металла в амальгаме.

Концентрация каждого комплекса MeL_j^{n+} в объеме раствора дается выражением

$$[MeL_j^{n+}]^0 = \frac{\beta_j [Me^{n+}] f_{Me^{n+}} [L]^j}{f_{MeL_j^{n+}}}. \qquad (14.19)$$

Концентрация комплекса MeL_j^{n+} на поверхности электрода описывается зависимостью, сходной с уравнением (14.19); только у символов концентраций появляются нижние индексы «0». Это не касается концентрации [L], поскольку, как и раньше, мы полагаем, что она велика и остается постоянной независимо от места в исследуемой системе. Мы принимаем также, что коэффициенты активности у поверхности электрода такие же, как и в глубине раствора.

Суммируя поверхностные концентрации всех комплексных ионов, присутствующих в растворе, от $j = 1$ до $j = N$ (где N — наибольшее координационное число относительно лиганда L), получаем

$$\sum_0^N [MeL_j^{n+}]_0 = [Me^{n+}]_0 f_{Me^{n+}} \sum_0^N \frac{\beta_j [L]^j}{f_{MeL_j^{n+}}}. \qquad (14.20)$$

Вводя $[Me^{n+}]_0 f_{Me^{n+}}$ из уравнения (14.20) в уравнение (14.18), приходим к зависимости

$$E = E_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sum_0^N [MeL_j^{n+}]_0}{[Me]_0 f_{Me} \sum_0^N \frac{\beta_j [L]^j}{f_{MeL_j^{n+}}}}. \qquad (14.21)$$

На основе уравнения Ильковича ток восстановления комплекса MeL_j^{n+} в присутствии избытка основного электролита описывается зависимостью

$$\bar{i}_j = {}_jK_{II} ([MeL_j^{n+}]^0 - [MeL_j^{n+}]_0), \qquad (14.22)$$

а общий ток

$$\bar{i} = \sum_0^N {}_jK_{II} ([MeL_j^{n+}]^0 - [MeL_j^{n+}]_0). \qquad (14.23)$$

После введения экспериментальной константы Ильковича ${}_{эксп}K_{II}$ уравнение (14.23) принимает форму

$$\bar{i} = {}_{эксп}K_{II} \sum_0^N ([MeL_j^{n+}]^0 - [MeL_j^{n+}]_0). \qquad (14.23а)$$

Концентрация металла в амальгаме дается формулой (14.9). Объединяя формулы (14.21), (14.23а) и (14.9), получаем зависимость

$$E = E_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K'_{II}}{{}_{эксп}K_{II} f_{Me}} \left(\frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \sum_0^N \frac{f_{MeL_j^{n+}}}{[L]^j \beta_j}, \qquad (14.24)$$

в которой принято, что

$$\bar{i}_g = {}_{эксп}K_{II} \sum_0^N [MeL_j^{n+}]. \qquad (14.25)$$

Из формулы (14.24) очень просто получаем выражение для потенциала полуволны:

$$E_{1/2}^k = E_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K'_{II}}{{}_{эксп}K_{II} f_{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln \sum_0^N \frac{f_{MeL_j^{n+}}}{[L]^j \beta_j}. \qquad (14.26)$$

Потенциал полуволны восстановления комплексных ионов смещен относительно потенциала полуволны восстановления простых ионов Me^{n+}. Разность этих потенциалов дается уравнением

$$E_{1/2} - E_{1/2}^k = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{II}}{{}_{эксп}K_{II} f_{Me^{n+}}} \sum_0^N \frac{f_{MeL_j^{n+}}}{[L]^j \beta_j}. \qquad (14.27)$$

Это уравнение можно записать в другой форме [7]:

$$F_0([L]) = \sum_0^N \frac{\beta_j [L]^j f_L^j f_{Me^{n+}}}{f_{MeL_j^{n+}}} = \text{antylg} \left\{ 0{,}4343 \frac{nF}{RT} [E_{1/2} - E_{1/2}^k] + \lg \frac{K_{II}}{{}_{эксп}K_{II}} \right\}. \qquad (14.28)$$

Правая часть уравнения (14.28), обозначенная $F_0([L])$, является функцией концентрации лиганда L. Значение

этой функции можно определить экспериментально. Ее можно также описать выражением

$$F_0([L]) = \beta_0 + \frac{\beta_1 [L] f_L f_{Me^{n+}}}{f_{MeL^{n+}}} + \frac{\beta_2 [L]^2 f_L^2 f_{Me^{n+}}}{f_{MeL_2^{n+}}} + \frac{\beta_3 [L]^3 f_L^3 f_{Me^{n+}}}{f_{MeL_3^{n+}}} + \cdots, \quad (14.29)$$

где β_0, т. е. константа образования комплекса с координационным числом 0, равна единице, а β_1, β_2, β_3, ... являются очередными константами устойчивости.

Для определения констант устойчивости комплексов введем новую функцию $F_1([L])$, принимая одновременно для простоты, что $f_L f_{Me^{n+}}/f_{MeL_j^{n+}} = 1$ и $f_L = 1$.

$$F_1([L]) = \frac{\{F_0([L]) - 1\}}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \beta_3 [L]^2 + \cdots. \quad (14.30)$$

Функцию $F_1([L])$ можно также определить экспериментально для различных концентраций лиганда L. Из формулы (14.30) следует, что кривая зависимости $F_1([L])$ от [L] отсекает на оси ординат отрезок, равный β_1, а ее предельный наклон при $[L] \to 0$ равен β_2.

Введем далее следующую функцию $F_2([L])$, определяемую уравнением

$$F_2([L]) = \frac{\{F_1([L]) - \beta_1\}}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 [L] + \beta_4 [L]^2 + \cdots. \quad (14.31)$$

Значение этой функции легко рассчитать при известном значении функции $F_1([L])$.

Зависимость функции $F_2([L])$ от [L] позволяет найти β_3 по начальному наклону, а β_2 — по значению функции при $[L] = 0$.

Продолжая подобные операции, приходим наконец к функции $F_N([L])$, зависимость которой от концентрации [L] линейна. Полученная прямая линия параллельна оси [L]; точка ее пересечения с осью ординат $F([L])$ позволяет определить константу устойчивости комплекса с наивысшим координационным числом относительно лиганда L.

На рис. 14.2 схематически представлены зависимости функций $F([L])$ от [L] для системы из трех комплексов, находящихся в равновесии друг с другом. Когда концентрация [L] достигает значительной величины, в растворе содержится только комплекс MeL_N с наивысшим координационным числом относительно L. В этом случае уравнение (14.28) сводится к форме

$$\frac{0{,}4343nF}{RT}[E_{1/2} - E_{1/2}^k] + \lg \frac{K_{II}}{_{эксп}K_{II}} = \lg \beta_N + N \lg [L]. \quad (14.32)$$

Уравнение (14.32) практически идентично уравнению (14.13).

Рассмотренный метод применили его авторы, Де-Форд и Хьюм, для исследования роданидных комплексов кадмия [8] и цинка [9]. Впоследствии метод нашел широкое применение в исследовании других систем.

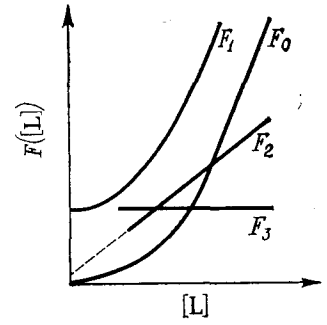


Рис. 14.2. Схематическая зависимость функций $F([L])$ от [L] для системы с тремя комплексами, находящимися в равновесии друг с другом.

Кивало и Растас [10, 11] предложили применять для расчета очередных констант устойчивости комплексов метод наименьших квадратов. Погрешность такого расчетного метода меньше погрешности графического метода определения констант устойчивости. Шаап и Мак-Мастерс [12] развили теорию Де-Форда и Хьюма и применили ее для исследования систем с двумя лигандами, когда реакция образования комплекса может быть описана уравнением

$$Me^{n+} + iL + jY \rightleftarrows MeL_iY_j^{n+}. \quad (14.33)$$

В приведенных решениях предполагалось, что концентрация лиганда на поверхности электрода равна его концентрации в объеме раствора. Рингбом и Эриксон [13] показали, каким способом можно определить полярографически константы устойчивости комплексов, если это условие не выполняется.

Теория полярографического исследования комплексов, подвергающихся обратимому восстановлению, была раз-

вита и расширена в работах Маковши [14]. Он показал, что уравнение Де-Форда и Хьюма является предельным случаем более общего решения. Автор рассмотрел также системы, в которых несколько меняется наклон полярографической волны.

В большинстве работ, посвященных полярографическому исследованию комплексов, принималось, что центральный ион электроактивен, а лиганды не взаимодействуют с электродом. Известны, однако, и такие случаи, когда лиганд полярографически активен как в свободном состоянии, так и будучи связанным с ионом металла. В последнем случае полярографический процесс, конечно, протекает при других потенциалах. Имеются теоретические разработки [15, 16], которые позволяют на основе этих разностей потенциалов определить устойчивость образующихся соединений и их состав.

14.2. Исследование необратимо восстанавливающихся комплексов

В разделе 14.1 мы рассматривали обратимые электродные процессы комплексов, поэтому в выводах приведенных зависимостей использовалось уравнение Нернста. Однако существуют комплексы, которые или не восстанавливаются в доступном интервале потенциалов, или восстанавливаются необратимо.

Для определения констант устойчивости таких комплексов, например комплексов иона $\overline{Me}^{n+}$ с лигандом L, в исследуемую систему вводят индикаторный ион [13, 17], а именно ион металла Me^{n+}, который восстанавливается обратимо и образует с лигандом L комплексы с известными константами устойчивости β_1, β_2, ..., β_p. К тому же, если ион $\overline{Me}^{n+}$ и восстанавливается на электроде, то индикаторный ион восстанавливается при более положительных потенциалах. В таком случае выполняется зависимость

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln (1 + \beta_1 [L]_0 + \beta_2 [L]_0^2 + \cdots + \beta_p [L]_0^p), \quad (14.34)$$

где ΔE обозначает разность потенциалов, при которых протекает определенный ток через раствор, содержащий лиганд, и раствор без лиганда (метод Рингбома и Эриксона).

Зная константы устойчивости комплексов, можно на основе этого выражения рассчитать концентрацию [L] на поверхности электрода.

Смещения потенциалов схематически представлены на рис. 14.3. Кривая *1* изображает полярографическую волну иона металла Me^{n+} в отсутствие лиганда. Кривая *2* представляет полярографическую волну этого иона, связанного с лигандом L. После введения в раствор (содержащий лиганд L, ионы металла Me^{n+} и комплексы этих двух компонентов) ионов необратимо восстанавливающегося металла $\overline{Me}^{n+}$ устанавливается новое состояние равновесия.

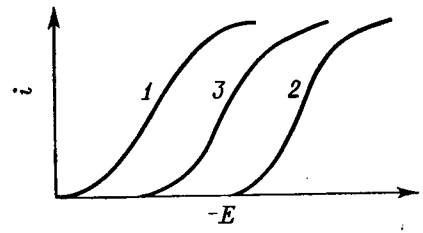


Рис. 14.3. Набор полярографических волн для иллюстрации метода Рингбома и Эриксона.

Часть лиганда связывается ионами $\overline{Me}^{n+}$. Поэтому волна восстановления комплексного иона металла Me^{n+} смещается в направлении положительных потенциалов. Получается кривая *3*.

Константы устойчивости комплексов металла $\overline{Me}^{n+}$ можно определить относительно просто. Рассчитывают среднее число лигандов, приходящееся на один ион металла Me^{n+} у поверхности электрода при определенной концентрации лиганда $[L]_0$:

$$\bar{n}_{Me^{n+}} = \frac{\beta_1 [L]_0 + 2\beta_2 [L]_0^2 + \cdots + p\beta_p [L]_0^p}{1 + \beta_1 [L]_0 + \beta_2 [L]_0^2 + \cdots + \beta_p [L]_0^p}. \quad (14.35)$$

Число $\bar{n}_{Me^{n+}}$ зависит от концентрации [L], но не зависит от концентрации ионов Me^{n+}, если образуются только одноядерные комплексы.

Среднее число лигандов L, приходящееся на один ион $\overline{Me}^{n+}$, можно рассчитать по уравнению

$$ {}_0\bar{n}_{\overline{Me}^{n+}} = \frac{C_L - [L]_0 - {}_0\bar{n}_{Me^{n+}} \dfrac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}_g} C_{Me^{n+}}}{C_{\overline{Me}^{n+}}}, \qquad (14.36) $$

в котором C_L и $C_{\overline{Me}^{n+}}$ обозначают соответственно общую концентрацию лиганда L и ионов металла $\overline{Me}^{n+}$.

Искомые константы устойчивости комплексов необратимо восстанавливающегося иона металла ($\overline{Me}^{n+}$) с лигандом L можно определить методом Бьеррума, так как теперь известна кривая образования, т. е. зависимость ${}_0\bar{n}_{\overline{Me}^{n+}} = f(-\lg [L]_0)$. Точность этого метода зависит от устойчивости комплексов индикаторного иона. Чем она больше, тем большей точности определения можно достигнуть. Следует еще раз подчеркнуть, что метод позволяет рассчитывать константы устойчивости в тех случаях, когда ни центральный ион, ни лиганд полярографически не активны. В наших выкладках мы до сих пор полагали, что химические равновесия в исследуемых растворах устанавливаются быстро. Это значит, что после восстановления на электроде ионов металла, находящихся в равновесии с комплексами, происходит быстрый распад комплексов, и таким образом восстанавливается состояние равновесия, которое было нарушено электродным процессом. Если состояние равновесия достигается быстро по сравнению с временем жизни капли, то величина тока определяется только диффузией комплекса. При этом регистрируют только одну волну, которая, как уже упоминалось, смещена в направлении отрицательных потенциалов в зависимости от устойчивости образующихся комплексов и концентрации лиганда. Если центральный ион восстанавливается необратимо, то восстановление образующегося из него комплексного иона может проходить при менее отрицательных потенциалах. Примером такого поведения служит восстановление ионов никеля(II). В некомплексующей среде оно протекает при потенциале около —1,0 В, а в среде концентрированного раствора хлорида кальция никель(II), который содержится в виде хлоридного комплекса, восстанавливается при потенциале —0,5 В[18]. Эта разность потенциалов не связана с константой устойчивости образующегося хлоридного комплекса никеля.

В случае, когда равновесие реакции комплексообразования устанавливается медленно по сравнению с временем жизни капли или когда время установления равновесия сравнимо с временем жизни капли, на полярограммах наблюдают две волны. Первая волна, при более положительных потенциалах, соответствует восстановлению свободного иона. Вторая волна, при более отрицательных потенциалах, связана с восстановлением комплекса, если это восстановление протекает обратимо.

Когда равновесие реакции комплексообразования не может установиться за время жизни капли вследствие малых скоростей распада и образования комплекса, высота первой из указанных волн пропорциональна концентрации свободных ионов металла в растворе. В этом случае легко определить константу устойчивости комплекса [19, 20].

Общую концентрацию лиганда описывает уравнение

$$ C_L = p\,[MeL_p^{n+}] + [L]. \qquad (14.37) $$

Таким же образом можно описать и аналитическую концентрацию ионов металла

$$ C_{Me^{n+}} = [Me^{n+}] + [MeL_p^{n+}]. \qquad (14.38) $$

Если принять, что коэффициенты диффузии свободных и комплексных ионов равны между собой, то предельный ток в отсутствие L

$$ i_g = K_{II} C_{Me^{n+}} = K_{II}\{[Me^{n+}] + [MeL_p^{n+}]\}, \qquad (14.39) $$

а высота волны после добавления комплексующего агента

$$ i_g' = K_{II}[Me^{n+}]. \qquad (14.40) $$

Таким образом, ток i_g' пропорционален равновесной концентрации металла Me^{n+}.

Константу устойчивости комплекса, определенную уравнением (14.4), можно выразить на основании уравнений (14.39) и (14.40) следующим образом:

$$\beta_p = \frac{(i_g - i'_g)}{i'_g \left[C_L - pC_{Me^{n+}} \left(1 - \frac{i'_g}{i_g} \right) \right]^p}. \qquad (14.41)$$

Если время установления равновесия реакции комплексообразования сравнимо с временем жизни капли, то первая волна имеет кинетический характер. Ток i'_g уже не пропорционален равновесной концентрации металла Me, а увеличивается из-за частичного распада комплекса на поверхности электрода. Такое явление наблюдалось, например, при полярографическом исследовании комплексов тяжелых металлов с анионом нитрилтриуксусной кислоты [21, 22]. Следовательно, уравнение (14.41) в данном случае уже неприменимо.

Хорошие результаты получают с помощью струйчатого ртутного электрода. Ртуть вытекает из такого электрода быстрым потоком, поэтому скорость переноса деполяризатора велика. В упомянутом случае исследования комплексов с анионами нитрилтриуксусной кислоты применение струйчатого электрода привело к исчезновению кинетического характера процесса. Результаты, полученные с этим электродом, можно было использовать для расчета константы устойчивости комплексов на основе несколько измененного уравнения (14.41).

В случае очень устойчивых комплексов, характеризующихся очень малыми скоростями достижения равновесия реакции образования комплекса или его распада, для определения констант устойчивости можно использовать полярографическое исследование реакции вытеснения. Этот метод развили Шварценбах и сотр. [23—25].

Примем, что комплекс металла $\overline{MeL}^{n+}$ восстанавливается необратимо на капельном электроде или не подвергается восстановлению в доступном интервале потенциалов. Для определения константы устойчивости этого комплекса следует найти ион другого металла Me^{n+}, который восстанавливается обратимо и образует с лигандом L комплекс с известной большой константой

устойчивости. Волна восстановления иона Me^{n+} должна наблюдаться при более положительных потенциалах, чем потенциалы восстановления $\overline{Me}^{n+}$, и не должна проявляться, когда $\overline{Me}^{n+}$ и L содержатся в растворе в эквивалентных концентрациях.

Для определения константы устойчивости записывают полярограммы иона металла Me^{n+} в присутствии лиганда L и в его отсутствие. Затем вводят в раствор определенное количество иона $\overline{Me}^{n+}$, который связывается с лигандом L. Это ведет к частичному распаду ранее образовавшегося комплекса MeL^{n+}. И наконец устанавливается состояние равновесия

$$\overline{Me}^{n+} + MeL^{n+} \rightleftharpoons \overline{MeL}^{n+} + Me^{n+}. \qquad (14.42)$$

В результате высвобождаются ионы Me^{n+}, что вызывает появление двух волн, связанных с восстановлением Me^{n+} и MeL^{n+}; высоты этих волн пропорциональны концентрациям. Константу равновесия (14.42) можно рассчитать из следующей зависимости:

$$K = \frac{\beta_{\overline{MeL}^{n+}}}{\beta_{MeL^{n+}}} = \frac{[Me^{n+}]^2}{(C_{Me^{n+}} - [Me^{n+}])(C_{\overline{Me}^{n+}} - [\overline{Me}^{n+}])} = \frac{(i'_g)^2 C_{Me^{n+}}}{(i_g - i'_g)(C_{\overline{Me}^{n+}} i_g - C_{Me^{n+}} i'_g)}, \qquad (14.43)$$

где i_g обозначает предельный ток иона в отсутствие комплексующего агента, а i'_g — предельный ток ионов Me^{n+}, высвобожденных из комплекса после добавления ионов $\overline{Me}^{n+}$.

Поскольку константа $\beta_{MeL^{n+}}$ известна, то после определения K можно легко рассчитать искомую константу устойчивости $\beta_{\overline{MeL}^{n+}}$. Метод может быть применен в тех случаях, если за время жизни капли не происходит нарушения равновесий в растворе.

Этот метод применили Шварценбах и Сандера [26] при исследовании комплексов ванадия с ЭДТА; в качестве индикаторных ионов использовали ионы меди(II). Для определения констант устойчивости комплексов многих металлов с комплексонами использовали также ионы марганца, цинка, кадмия, ртути и железа [27—31].

В приведенных выкладках мы приняли для простоты, что заряды ионов обоих металлов $\overline{Me}$ и Me одинаковы. Это условие, конечно, не является обязательным для применения этих методов.

В некоторых случаях для расчета констант устойчивости комплексов можно использовать различие коэффициентов диффузии простых ионов и связанных в комплекс [32, 33]. Это различие часто бывает значительным, как, например, в случае простых и комплесных ионов таллия (I).

Средний коэффициент диффузии $\overline{D}$ при одновременной диффузии к электроду простого иона и комплексного иона с отношением металла к лиганду 1 : 1 можно выразить уравнением

$$\overline{D} = \frac{D_{Me^{n+}} + D_{MeL^{n+}} \beta_{MeL^{n+}} [L]}{1 + \beta_{MeL^{n+}} [L]}, \qquad (14.44)$$

где $D_{M}{}^{n+}$ и $D_{MeL}{}^{n+}$ — соответственно коэффициенты диффузии простого и комплексного ионов, а $\beta_{MeL}{}^{n+}$ — константа устойчивости комплекса MeL^{n+}.

Коэффициенты диффузии простого и комплексного ионов можно определить на основе предельных токов ионов металла в отсутствие лиганда и в присутствии его избытка. Этот способ применим только в тех случаях, когда концентрации Me^{n+} и MeL^{n+} в растворе сравнимы, а равновесие реакции образования комплекса устанавливается быстро.

Бернат [34] описал метод определения констант устойчивости необратимо восстанавливающихся комплексов, основанный на исследовании зависимости потенциалов полуволны от концентрации лиганда.

14.3. Механизм восстановления комплексных соединений

В разделе 14.2 мы указывали, что в тех случаях, когда время установления равновесия реакции комплексообразования и время жизни капли сравнимы, наблюдаются кинетические токи. Химическая реакция распада комплексного соединения опережает электродный процесс, когда концентрация свободного металла на поверхности электрода уменьшается по сравнению с равновесной концентрацией. Для таких кинетических исследований комплексов можно с успехом использовать полярографический метод. Широкое применение в этой области находят также хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия и метод вращающегося диска. Следует подчеркнуть, что в течение весьма длительного времени полярография была одним из немногих методов, которые позволяли исследовать кинетику реакций комплексообразования.

Теорию кинетических электродных процессов мы обсудили в гл. 8. Эта теория касается главным образом реакций первого порядка, однако приведенные для таких случаев уравнения можно с успехом приспособить и к реакциям комплексообразования. Поэтому мы не будем повторно рассматривать эти вопросы, тем более что эти проблемы подробно обсудил Кроу [49].

Как мы установили, методы химического электроанализа позволяют определить состав и устойчивость образующихся в растворе комплексов, особенно если процесс обратим. В некоторых случаях эти методы дают возможность определить константы скорости образования и распада комплекса.

До сих пор мы не обращали большого внимания на исследование кривых ток — потенциал необратимо восстанавливающихся комплексов. Целесообразно обсудить этот вопрос подробно, так как анализ таких полярографических волн позволяет установить состав комплекса, подвергающегося восстановлению, а этот состав может отличаться от состава комплекса в глубине раствора. Можно также рассчитать константу скорости процесса восстановления комплекса и коэффициент переноса этого процесса.

Для решения подобных проблем можно применить и другие электрохимические методы, которые не рассматриваются в этой книге. Они описаны в монографии Феттера [35].

Проблема анализа волн необратимого восстановления комплексов важна еще и потому, что относительно большое число комплексов подвергается именно такому восстановлению. Теоретические разработки этого вопроса

Мацудой и Аябе [36], а также Корытой [37] позволяют определить состав комплекса, который подвергается восстановлению непосредственно на электроде. Этой проблемой занимались также Танака и Тамамуши [38], Субрахмания [39] и Стромберг с Иванцовой [40].

Корыта [37] принял, что в растворе имеется избыток лиганда L, а равновесие между комплексами MeL^{n+}, MeL_2^{n+}, ..., MeL_p^{n+} устанавливается быстро. Если предположить, что необратимому восстановлению подвергается комплекс MeL_i^{n+}, то средний ток описывается зависимостью

$$\bar{i}=nFAk_{fh}[MeL_i^{n+}]_0. \qquad (14.45)$$

$[MeL_i^{n+}]_0$ обозначает поверхностную концентрацию комплекса MeL_i^{n+}, а $\bar{i}$ — ток необратимого восстановления.

Для нахождения концентрации $[MeL_i^{n+}]_0$ воспользуемся константами равновесий комплексообразования. Если принять, что выполняется условие

$$\frac{[MeL_p^{n+}]}{[Me^{n+}]} \gg \frac{[MeL_{p-1}^{n+}]}{[Me^{n+}]} \gg \cdots \gg \frac{[MeL^{n+}]}{[Me^{n+}]} \gg 1,$$

которое с помощью очередных констант устойчивости можно записать в форме

$$K_pK_{p-1}\cdots K_1[L]^p \gg K_{p-1}K_{p-2}\cdots K_2[L]^{p-1} \gg \ldots$$
$$\cdots \gg K_1[L] \gg 1,$$

то эту концентрацию можно описать зависимостью

$$[MeL_i^{n+}]_0=\frac{[MeL_p^{n+}]_0}{K_pK_{p-1}\cdots K_{i+1}[L]^{p-i}}. \qquad (14.46)$$

Индексы «0» указывают на концентрации у поверхности электрода. При концентрации лиганда L этот индекс не приводится, так как мы приняли, что в растворе имеется избыток лиганда.

Вводя в уравнение (14.45) концентрацию $[MeL_i^{n+}]_0$ из формулы (14.46), получаем зависимость

$$\bar{i}=nFAk_{fh}\frac{[MeL_p^{n+}]_0}{K_pK_{p-1}\cdots K_{i+1}[L]^{p-i}}. \qquad (14.47)$$

Концентрация $[MeL_p^{n+}]_0$ пропорциональна $(\bar{i}_g-\bar{i})$. Поэтому на основании уравнения Ильковича можно свести уравнение (14.47) к форме

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_g-\bar{i}}=0{,}886k_{fh}t_1^{1/2}\frac{1}{D^{1/2}(K_pK_{p-1}\cdots K_{i+1})[L]^{p-i}}. \qquad (14.48)$$

В этом уравнении принято, что коэффициенты диффузии комплексных ионов и иона Me^{n+} равны между собой; этот средний коэффициент диффузии обозначен символом D. Из формулы (14.48) следует, что состав иона, который непосредственно подвергается электродной реакции, можно установить по зависимости отношения $\bar{i}/(\bar{i}_g-\bar{i})$ от концентрации лиганда. Потенциал в этих исследованиях должен, конечно, сохраняться постоянным, так как отношение $\bar{i}/(\bar{i}_g-\bar{i})$ зависит от потенциала через константу k_{fh}.

Наиболее удобно исследовать зависимость $\lg[\bar{i}/(\bar{i}_g-\bar{i})]$ от $\lg[L]$. Она должна быть линейной, а наклон прямой равен

$$-\frac{\Delta\lg\frac{\bar{i}}{\bar{i}_g-\bar{i}}}{\Delta\lg[L]}=p-i. \qquad (14.49)$$

Потенциал полуволны рассмотренных процессов легко представить, заменяя константу k_{fh} в уравнении (14.48) стандартной константой скорости

$$k_{fh}=k_s\exp\left[-\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right] \qquad (14.50)$$

и принимая затем, что $\bar{i}=\frac{1}{2}\bar{i}_g$. При этом получается зависимость

$$E_{1/2}=E^0+\frac{RT}{\alpha nF}\ln 0{,}886k_s\frac{t^{1/2}}{D^{1/2}}-$$
$$-\frac{RT}{\alpha nF}\ln(K_pK_{p-1}\cdots K_{i+1})-\frac{RT}{\alpha nF}\ln[L]^{p-i}. \qquad (14.51)$$

Из этого уравнения видно, что потенциал полуволны регистрируемых волн линейно зависит от логарифма концентрации лиганда, если α не зависит от этой концентра-

ции. При известном α по наклону этой прямой можно определить $(p - i)$.

Такая процедура дает правильные результаты, если во время опыта период капания не меняется.

Из приведенных зависимостей следует, что при известном составе комплекса, преобладающего в растворе, можно установить состав комплекса, который непосредственно участвует в электродной реакции.

Общую теорию полярографического восстановления комплексов, применимую не только к необратимым процессам, как рассмотренная выше, но и к обратимым и квазиобратимым, разработали Мацуда и Аябе [41]. Они приняли, что в растворе присутствует только один комплекс MeL_p^{n+}, а восстановлению подвергается комплекс с меньшим координационным числом. В таком случае выполняется зависимость

$$\ln \frac{\bar{i}}{\bar{i}_g - \bar{i}} = -\ln \left\{ 1{,}13 \left(k \sqrt{t_1}\right)^{-1} \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}\left(E - E^r_{1/2}\right)\right] + \exp\left[\frac{nF}{RT}\left(E - E^r_{1/2}\right)\right]\right\}, \quad (14.52)$$

где обратимый потенциал полуволны $E^r_{1/2}$ описывается формулой

$$E^r_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{MeL_p^{n+}}}{D_{Me}} - \frac{RT}{nF} \ln [L]^p, \quad (14.53)$$

а k представляет собой параметр, который зависит от константы скорости электродного процесса.

Число лигандов в комплексе, преобладающем в растворе, можно определить по зависимости обратимого потенциала полуволны от концентрации L. Этот потенциал можно определить методом Корыты [42], описанным в гл. 7, или методом Мацуды и Аябе [41]. Из уравнения (14.53) видно, что зависимость $E^r_{1/2}$ от логарифма [L] должна быть линейной, а наклон прямой связан с p.

Мацуда и Аябе [41] применили приведенную теорию для исследования гидроксильных комплексов цинка. В дальнейшем те же авторы [43] рассмотрели более сложный случай, когда в растворе присутствует несколько

комплексов, различающихся между собой по координационному числу относительно лиганда L.

В последние годы исследователи проявляют большой интерес к комплексам. Это связано с общим развитием теории поля лигандов и в связи с этим с лучшим пониманием электронного строения комплексов.

Скорость и механизм электродного процесса зависят от энергии самой низкой орбитали у восстанавливаемого иона, которая не занята или занята одним электроном. В процессе восстановления электроны вводятся именно на такие орбитали [44, 45]. Когда восстанавливаемый ион или молекула имеет большое сродство к электрону, то происходит обычный переход электрона на эти незанятые орбитали. В противном случае такой простой переход электрона становится возможным только при изменении электронного строения комплекса [46]. Необходимая для такого изменения энергия вносит существенный, а иногда и основной вклад в энергию активации электродного процесса.

Влчек [47] выявил зависимость между полярографическим и спектроскопическим поведением различных комплексов кобальта(III). Подробности этих исследований, а также общее обсуждение связи между строением комплексов и их электродным поведением содержатся в обзорной работе Влчека [48].

Проблемы механизма электродного восстановления комплексов подробно рассмотрены в монографии Кроу [49], посвященной полярографии комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lingane J. J.*, Chem. Revs., **29**, 1 (1941).
2. *Heyrovský J., Ilkovič D.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **7**, 198 (1935).
3. *von Stackelberg M., von Freyhold H.*, Z. Elektrochem., **46**, 120 (1940).
4. *Cernatescu R., Popescu I., Craciun A., Boston M., Iorga N.*, Studii si Cercetari Sti. Chim. (Fil. Iaşi), **9**, 1 (1958).
5. *Andrews A. C., Romary J. K.*, Inorg. Chem., **2**, 1060 (1963).
6. *De Ford D. D., Hume D. N.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5321 (1951).
7. *Irving H.*, in «Advances in Polarography», ed. I. S. Longmuir, Pergamon Press, Oxford, 1960, v. 1, p. 42.

8. *Hume D. N., De Ford D. D., Cave G. C. B.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5323 (1951).
9. *Frank R. E., Hume D. N.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1736 (1953).
10. *Kivalo P., Rastas J.*, Suomen Kemistilehti, **B30**, 128 (1957).
11. *Rastas J., Kivalo P.*, Suomen Kemistilehti, **B30**, 143 (1957).
12. *Schaap W. B., McMasters D. L.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4699 (1961).
13. *Ringbom A., Eriksson L.*, Acta Chem. Scand., **7**, 1105 (1953).
14. *Macovschi M. E.*, J. Electroanal. Chem., **16**, 457; **18**, 47; **19**, 219 (1968); **20**, 393 (1969).
15. *Najdeker E.*, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, 1968.
16. *Casassas E., Eek L.*, J. chim. phys., **64**, 971 (1967).
17. *Eriksson L.*, Acta Chem. Scand., **7**, 1146 (1953).
18. *Galus Z.*, Procesy elektrodowe niklu(II) na elektrodach rtęciowych, PWN, Warszawa, 1966.
19. *Koryta J.*, Chem. Technik, **7**, 464 (1955).
20. *Koryta J.*, Acta Chim. Hung., **9**, 363 (1956).
21. *Koryta J., Kössler I.*, Chem. Listy, **44**, 128 (1950).
22. *Koryta J., Kössler I.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **15**, 241 (1950).
23. *Schwarzenbach G., Ackermann H.*, Helv. Chim. Acta, **35**, 485 (1952).
24. *Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G.*, Helv. Chim. Acta, **37**, 937 (1954).
25. *Bril K., Krumholz P.*, J. Phys. Chem., **57**, 874 (1953).
26. *Schwarzenbach G., Sandera J.*, Helv. Chim. Acta, **36**, 1089 (1953).
27. *Holleck L., Liebold G.*, Naturwiss., **22**, 582 (1957).
28. *Kern D. M. H.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1563 (1959).
29. *Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. J.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 34 (1956).
30. *Schwarzenbach G., Gut R.*, Helv. Chim. Acta, **39**, 1589 (1956).
31. *Wheelwright E. J., Spedding F. H., Schwarzenbach G.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4196 (1953).
32. *Kačena V., Matoušek L.*, Chem. Listy, **46**, 525 (1952); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **18**, 294 (1953).
33. *Zabransky Z.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs. **24**, 3075 (1959).
34. *Biernat J.*, in «Theory and Structure of Complex Compounds», Pergamon Press — WNT, Warszawa, 1964, p. 627.
35. *Vetter K. J.*, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
36. *Matsuda H., Ayabe Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 134 (1956).
37. *Koryta J.*, Chem. Listy, **51**, 1544 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **24**, 3057 (1959).
38. *Tanaka N., Tamamushi R.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 187 (1949).
39. *Subrahmanya R. S.*, in «Advances in Polarography», ed. I. S. Longmuir, Pergamon Press, Oxford, 1960, v. 2, p. 674.
40. *Стромберг А. Г., Иванцова М. К.*, ДАН СССР, **100**, 303 (1955).
41. *Matsuda H., Ayabe Y.*, Z. Elektrochem., **63**, 1164 (1959).

42. *Koryta J.*, Electrochim. Acta, **6**, 67 (1962).
43. *Matsuda H., Ayabe Y.*, Z. Elektrochem., **66**, 469 (1962).
44. *Vlček A. A.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **20**, 894 (1955).
45. *Vlček A. A.*, Nature, **177**, 1043 (1956).
46. *Vlček A.A.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **22**, 948 (1957).
47. *Vlček A. A.*, Disc. Faraday Soc., **26**, 164 (1958).
48. *Vlček A. A.*, Progr. Org. Chem., **5**, 216 (1963).
49. *Crow D. R.*, Polarography of Metal Complexes, Academic Press, London, 1969.

15

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ДВУМЯ СТАДИЯМИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

В предыдущих главах обсуждались электродные процессы, связанные с химическими реакциями. Это были процессы, в которых химическая реакция предшествовала переносу заряда или следовала за ним. Если обозначить, как это часто делают, химическую стадию символом С, а стадию переноса заряда символом Е, то указанные электродные процессы можно кратко записать СЕ или ЕС. Мы рассмотрели также вкратце электродные процессы, в которых переносу заряда предшествуют две химические реакции образования деполяризатора; обозначим такие процессы ССЕ. Мы упоминали также о реакциях, которые протекают по механизму ЕСС; в этом случае первичный продукт электродной реакции подвергается двум химическим реакциям, следующим одна за другой. В обоих последних механизмах можно было выделить три стадии: две химические и одну электрохимическую.

Известны также трехстадийные механизмы, слагающиеся из двух электрохимических стадий и одной химической, которая их разделяет. Пользуясь введенной символикой, такие процессы можно записать ЕСЕ. Теста и Рейнмут [1] показали, что по механизму ЕСЕ протекает восстановление *о*-нитрофенола.

Электродный процесс, протекающий по механизму ЕСЕ, в общем виде можно представить схемой

$$\mathrm{Ox} + n_1 e \rightleftharpoons \mathrm{Red} \xrightarrow{k_1} \mathrm{Ox}' + n_2 e \rightleftharpoons \mathrm{Red}'. \qquad (15.1)$$

Присутствующий в растворе деполяризатор Ox принимает от электрода n_1 электронов. Образующийся продукт первой стадии постепенно превращается в Ox′. Эта реакция обычно проходит с участием дополнительного вещества. Однако концентрация этого вещества часто значительно превышает концентрацию Red. Поэтому можно принять, что химическая реакция является реакцией псевдопервого порядка. Вещество Ox′, которое образуется в результате химической реакции, подвергается дальнейшему восстановлению, принимая от электрода n_2 электронов.

Электродные реакции типа ЕСЕ можно исследовать с помощью всех рассматриваемых в этой книге методов, однако полярография имеет наименьшее значение в таких исследованиях.

15.1. Хроноамперометрия

Для выяснения механизма процесса ЕСЕ и определения скорости реакции превращения Red в Ox′ целесообразно исследовать зависимость тока от времени электролиза при постоянном потенциале. Теорию таких хроноамперометрических процессов разработали Албертс и Шейн [2], а полное обсуждение этих проблем проведено Адамсом [3]. Когда скорость химической реакции в процессе (15.1) очень мала и продолжительность опыта относительно мала, весь процесс сводится к обмену n_1 электронов. В этом случае ток описывается хорошо известной зависимостью

$$\underset{(k_1 \to 0)}{i_g} = \frac{n_1 F A D^{1/2} C^0_{\mathrm{Ox}}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}. \qquad (15.2)$$

Если в свою очередь химическая реакция протекает с очень большой скоростью, а продолжительность опыта велика, то может произойти полное превращение Ox в Red. Ток описывается зависимостью, подобной выражению (15.2), но он пропорционален $n_1 + n_2$:

$$\underset{(k_1 \to \infty)}{i_g} = \frac{(n_1 + n_2) F A D^{1/2} C^0_{\mathrm{Ox}}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}. \qquad (15.3)$$

Для промежуточных условий, при которых электродный процесс $\mathrm{Ox}' \rightleftharpoons \mathrm{Red}'$ протекает лишь частично, Албертс и Шейн выражают отношение экспериментального произведения $it^{1/2}$ и того же произведения, рассчи-

танного по уравнению (15.3) для условия бесконечно быстрой химической реакции, следующим уравнением:

$$\frac{(it^{1/2})_{эксп}}{(it^{1/2})_{\infty}} = 1 - \frac{n_1}{n_1 + n_2} e^{-k_1 t}. \qquad (15.4)$$

Поскольку для многих систем $n_1 = n_2$, то из уравнения (15.4) получаем

$$\frac{(it^{1/2})_{эксп}}{(it^{1/2})_{\infty}} = 1 - 0{,}5e^{-k_1 t}. \qquad (15.5)$$

Приписывая числовые значения параметру $k_1 t$, можно рассчитать безразмерную кривую зависимости отношения $(it^{1/2})_{эксп}/(it^{1/2})_{\infty}$ от $\lg k_1 t$. Такая кривая изображена на рис. 15.1.

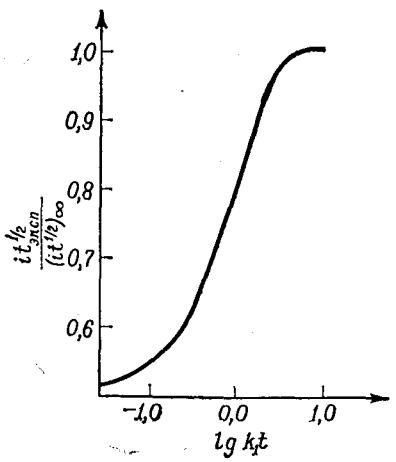


Рис. 15.1. Рабочая кривая для анализа результатов потенциостатических измерений в случае реакции ECE.

Для определения константы скорости химического процесса следует измерить ток при потенциале, при котором вещества Ox и Ox′ восстанавливаются очень быстро на поверхности электрода. Таким образом можно найти $(it^{1/2})_{эксп}$. Определение $(it^{1/2})_{\infty}$ может быть связано с некоторыми трудностями. Если известен коэффициент диффузии и значение $(n_1 + n_2)$, то можно рассчитать это произведение по уравнению (15.3). Можно также затормозить процесс на первой стадии путем изменения pH. Найденное в этих условиях значение $it^{1/2}$ для первой стадии обычно в 2, 3 или 4 раза меньше $(it^{1/2})_{\infty}$. Если известно отношение $n_1/(n_1 + n_2)$, то можно легко рассчитать $(it^{1/2})_{\infty}$, если принять, что коэффициент диффузии существенно не меняется при изменении pH. По кривой зависимости

$(it^{1/2})_{эксп}/(it^{1/2})_{\infty}$ от $\lg k_1 t$ находим значения $k_1 t$ для различных времен. График зависимости найденных значений $k_1 t$ от времени представляет собой прямую с наклоном, равным k_1. Такую методику определения описал Хоули [4].

Фельдберг [5] обратил внимание на возможность некоторых отклонений от схемы (15.1). Такие отклонения могут наблюдаться, когда продукт химической реакции Ox′ восстанавливается легче, чем исходное соединение Ox. В таком случае нормальный потенциал системы Ox′/Red′ положительнее нормального потенциала системы Ox/Red и может протекать химическая реакция

$$\mathrm{Red} + \mathrm{Ox}' \rightleftharpoons \mathrm{Ox} + \mathrm{Red}'. \qquad (15.6)$$

Наши предыдущие выкладки относились к случаю, когда константы скорости процесса (15.6) равны нулю. В действительности же можно ожидать, что скорости этого процесса значительны, если системы Ox/Red и Ox′/Red′ обратимы. Конечный электрохимический эффект этого процесса такой же, как в случае непосредственного электродного восстановления Ox′. Однако фактически данный процесс следует причислить к механизмам ECC. После первой стадии переноса электрона, в результате которой образуется Red, протекает первая химическая реакция превращения Red в Ox′, а затем вторая по схеме (15.6). Конечно, эта схема иллюстрирует простейший случай, когда стехиометрические коэффициенты реакции равны единице, но это не меняет сути рассматриваемой проблемы.

Хоули и Фельдберг [6] показали, что в тех случях, когда электродный процесс включает дополнительную химическую реакцию (т. е. когда процесс в действительности относится к типу ECC), рабочие кривые для ECE, одна из которых представлена на рис. 15.1, хорошо совпадают с расчетными кривыми для ECC только тогда, когда произведение $k_1 t$ невелико. При больших значениях $k_1 t$ эти кривые значительно расходятся.

Отклонения от процесса ECE подробно рассмотрели Адамс, Хоули и Фельдберг [7]; они сообщили также о способах экспериментального обнаружения таких отклонений.

Для того чтобы лучше выяснить эти механизмы, по Адамсу [3], весь процесс можно представить как цепь реакций:

$$Ox + n_1 e \rightleftharpoons Red \quad \text{при потенциале } E_1, \qquad (15.7)$$

$$Red + Z \xrightarrow{k_1} Ox'. \qquad (15.8)$$

Далее Ox′ может реагировать двумя способами:

$$Ox' + n_2 e \rightleftharpoons Red' \quad \text{при потенциале } E_2, \qquad (15.9)$$

$$Ox' + Red \rightleftharpoons Red' + Ox. \qquad (15.10)$$

Исследование механизма ECE при поляризации электродов потенциалом E_2 возможно при условии, если этот потенциал, при котором может проходить процесс (15.9), значительно отрицательнее (приблизительно на 200 мВ) потенциала E_1, при котором протекает реакция (15.7). В таком случае при потенциале E_1 протекает обычный диффузионный процесс, потребляющий только n_1 электронов на один ион или одну реагирующую молекулу. Химическая реакция (15.8) протекает, конечно, и в этих условиях, но она не оказывает влияния на величину тока, наблюдаемого в хроноамперометрическом опыте.

Если потенциал E_2 лишь немногим отрицательнее потенциала E_1, равен ему или более положителен, то химическая реакция (15.10) конкурирует с электрохимической реакцией. В расчетах необходимо принимать во внимание участие этой химической реакции, которое зависит от константы ее скорости и константы равновесия.

Фельдберг [5] рассчитал потенциостатические кривые для различных типов электродных процессов ECE, в том числе для случая, когда с электродным процессом связана реакция димеризации.

15.2. Полярография

Механизм процесса ECE в условиях полярографии был сравнительно давно теоретически разработан Кастенингом и Холлеком [8] (см. также [9]). Савант [10] обсудил критерии, которые позволяют утверждать о проявлении механизма ECE в этих условиях. Он основывался на результатах работы Албертса и Шейна [2], а также Никольсона с сотр. [11]. Савант рассматривал случай, когда продукт химической реакции восстанавливается при более отрицательных потенциалах, в связи с чем на полярограмме наблюдаются две волны. Критерии определяются зависимостью предельного тока второй волны от высоты h резервуара с ртутью. При различных значениях произведения $k_1 t_1$ эта зависимость может быть трех видов.

Когда $k_1 t_1$ меньше 0,20, предельный ток пропорционален $h^{-1/2}$. Характерная для диффузионных токов линейная зависимость между i_g и $h^{1/2}$ наблюдается при $k_1 t_1 > 6$. В интервале значений $k_1 t_1$ от 1,0 до 1,8 предельный ток не зависит от высоты резервуара с ртутью. Типичная для этого вида токов линейная зависимость между i_g и $h^{-1/2}$ наблюдается только тогда, когда скорость химической реакции, разделяющей обе стадии переноса заряда, невелика. Для того чтобы такая зависимость была установлена при $t_1 = 4$ с, необходимо, чтобы константа скорости была меньше 0,05 $с^{-1}$.

15.3. Хроновольтамперометрия

Для условий хроновольтамперометрии теорию процесса ECE впервые разработали Никольсон и Шейн [12]. Полученное ими решение относилось к случаю необратимого химического процесса первого или псевдопервого порядка. При этом в зависимости от обратимости стадий переноса заряда можно различить четыре случая:

1. Когда оба процесса переноса заряда обратимы, а продукт химической реакции восстанавливается труднее, чем Ox, наблюдаются два пика при условии достаточной разности стандартных потенциалов систем Ox/Red и Ox′/Red′. Ток первого пика соответствует восстановлению только вещества Ox. Этот пик описывается теорией электродного процесса с последующей необратимой химической реакцией (см. гл. 9).

При малом значении k_1/a первый пик идентичен пику обратимого электродного процесса без кинетических осложнений. Увеличение отношения k_1/a ведет к смещению

пика тока в направлении положительных потенциалов (для электродного процесса восстановления). Влияние отношения k_1/a на высоту второго пика очень велико. Если значения этого отношения малы, то второго пика тока не наблюдается. При увеличении k_1/a пик появляется, но он очень растянут вдоль оси потенциалов. При очень большом значении отношения k_1/a второй пик имеет нормальную форму и высоту, соответствующую теории двухступенчатого диффузионного электродного процесса.

Зависимость высоты второго пика от отношения k_1/a представлена Никольсоном и Шейном в форме таблицы. Эти авторы обсудили также зависимость регистрируемых кривых от числа электронов, участвующих в первой и второй стадиях переноса заряда, и от разности нормальных потенциалов систем Ox/Red и Ox′/Red′.

2. Когда вторая стадия переноса заряда необратима, регистрируемые кривые напоминают по форме кривые процесса с двумя обратимыми стадиями. Как и следовало ожидать, в этом случае второй пик дополнительно понижается и растягивается вследствие необратимости. К этому пику относятся описанные в гл. 7 свойства пиков тока необратимого процесса. Однако в результате химической реакции $\mathrm{Red} \xrightarrow{k_1} \mathrm{Ox}'$ они могут несколько изменяться. Например, из-за необратимости процесса потенциал пика смещается в направлении отрицательных значений при увеличении скорости развертки напряжения поляризации. Это увеличение одновременно вызывает и уменьшение отношения k_1/a, что ведет к дополнительному смещению потенциала. Суммарная величина смещения зависит от отношения k_1/a.

При малых значениях k_1/a второй пик очень мал и настолько растянут, что его можно не заметить, особенно потому, что он формируется на фоне уменьшающегося тока первого пика. При больших значениях отношения k_1/a второй пик напоминает по форме пики необратимых процессов.

В процессе восстановления наблюдаются два пика при значительной разности ΔE^0 нормальных потенциалов систем Ox/Red и Ox′/Red′ и при условии, когда потенциал второй системы более отрицателен. Когда эта разность уменьшается, пики тока взаимно налагаются, и при $\Delta E^0 = 0$ образуется только один пик. По форме он очень близок к пику, который наблюдается при нулевой разности стандартных потенциалов в случае обратимости обеих электродных стадий. Форма пика не зависит от степени обратимости второй стадии, когда потенциал системы Ox′/Red′ по меньшей мере на 180 мВ положительнее E^0 системы Ox/Red.

3. Когда первая электродная стадия необратима, а вторая обратима, первый пик описывается теорией простых необратимых процессов и химическая реакция не оказывает влияния на его форму и высоту. Второй пик тока очень похож на второй пик, который наблюдается в случае обратимости обеих электродных стадий.

4. Когда обе электродные стадии необратимы, химическая реакция, как и можно ожидать, не влияет на величину первого пика. Однако величина второго пика зависит от отношения k_1/a. Оба пика очень растянуты вдоль оси потенциалов.

Как уже отмечалось, для того чтобы во всех этих случаях наблюдались два пика, необходимо, чтобы стандартный потенциал системы Ox′/Red′ был значительно отрицательнее стандартного потенциала первой системы. Влияние скорости развертки напряжения поляризации на величину токов первого и второго пиков при различных степенях их обратимости показано на рис. 15.2. Кривые *1*—*4* соответствуют четырем рассмотренным случаям.

Представленные на рис. 15.2 зависимости действительны, если оба пика хорошо разделены. При $\Delta E^0 = 0$ во всех четырех случаях наблюдается почти одинаковая зависимость между катодной функцией тока и скоростью развертки напряжения поляризации (рис. 15.3). Эта зависимость практически не позволяет отличить один из этих случаев от другого.

Когда стандартный потенциал системы Ox′/Red′ значительно более положителен, чем потенциал первой системы, функции тока процесса восстановления в четырех указанных случаях зависят от скорости развертки напряжения поляризации так, как показано на рис. 15.3.

На основе катодного тока при этом трудно установить, обратима ли первая стадия или вторая. В этих условиях нужно проводить исследования с применением цикличе-

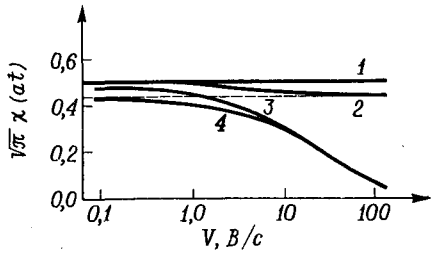


Рис. 15.2. Влияние скорости развертки напряжения поляризации (V) на значения функции тока процесса ECE.

$\Delta E^0 = -180$ мВ. Кривые *1* и *2* относятся к первому пику тока: *1* — первый процесс необратим, второй обратим или необратим; *2* — первый процесс обратим, второй обратим или необратим. Кривые *3* и *4* относятся ко второму пику тока: *3* — первый процесс необратим или обратим, второй необратим; *4* — первый процесс обратим или необратим, второй обратим. В обоих элементарных процессах обменивается одинаковое число электронов.

ской поляризации. Теорию анодных токов, которые наблюдаются в анодном цикле после катодного восстановления в случае механизмов *ECE*, разработали Никольсон и Шейн [12].

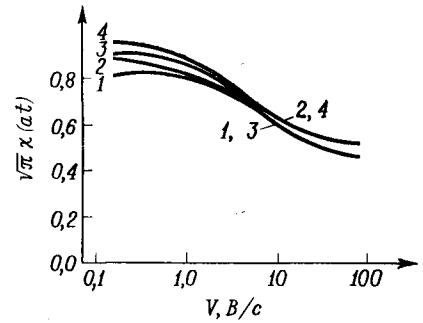


Рис. 15.3. Влияние скорости развертки напряжения поляризации (V) на значения функции тока процесса ECE.

$\Delta E^0 = 0$. *1* — оба процесса обратимы; *2* — первый процесс необратим, второй обратим; *3* — первый процесс обратим, второй необратим; *4* — оба процесса необратимы. В обоих элементарных процессах обменивается одинаковое число электронов.

Теорию процессов *ECE* в условиях хроновольтамперометрии разработал также Савант [10]. Он рассматривал, в частности, также и случай химической реакции второго порядка, разделяющей две стадии переноса заряда.

Никольсон и Шейн [13] использовали разработанную ими теорию для исследования механизма электровосстановления нитрозофенола. Они привели также способы практического применения этой теории для определения константы скорости химической реакции [13].

15.4. Хронопотенциометрия

Теорию хронопотенциометрических процессов типа ECE разработали Теста и Рейнмут [14]. В зависимости от разности стандартных потенциалов систем Ox/Red и Ox′/Red′ в хронопотенциометрии проявляются одно переходное время или два, подобно тому как наблюдаются один или два пика на хроновольтамперометрических кривых.

Описание первого переходного времени в случае проявления двух переходных времен не представляет особых трудностей. Поведение системы при втором переходном времени описывается следующим уравнением:

$$\left(\frac{n_1+n_2}{n_2}\right)\tau_1^{1/2} - \frac{n_1}{n_2}(\tau_1+\tau_2)^{1/2} - 0{,}5\left(\frac{\pi}{k_1}\right)^{1/2}\operatorname{erf}[k_1(\tau_1+\tau_2)]^{1/2} + 0{,}5\int_{\tau_1}^{\tau_1+\tau_2}\frac{\exp(-k_1\lambda/2)\,I_0(k_1\lambda/2)}{(\tau_1+\tau_2-\lambda)^{1/2}}\,d\lambda = 0. \qquad (15.11)$$

I_0 обозначает гиперболическую функцию Бесселя нулевого порядка.

Из уравнения (15.11) следует, что при очень большой константе скорости процесс в системе протекает как двухстадийный, без кинетических осложнений, с обменом n_1 и n_2 электронов соответственно в первой и второй стадии. Когда k_1 близко к нулю, система ведет себя как однокомпонентная.

Пользоваться уравнением (15.11) на практике очень трудно, так как в него входит интеграл. Для случая, когда $(k_1\tau_1)^{1/2} > 8$, это уравнение можно представить в более простой форме

$$(\tau_1+\tau_2)^{1/2}=(\tau_1+\tau_2)_\infty^{1/2}-\frac{n_2}{n_1}(\pi k_1)^{-1/2}\operatorname{arctg}\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)^{1/2}. \quad (15.12)$$

При этом принято, что аргумент функции ошибок больше 2, а сама функция в связи с этим практически равна единице. Выражение $(\tau_1+\tau_2)_\infty$ представляет сумму переходных времен, которая наблюдалась бы при бесконечно большой скорости химической реакции.

Теста и Рейнмут получили также решение для случая, когда Ox′ подвергается восстановлению в области потенциалов восстановления Ox. При этом наблюдается только одно переходное время независимо от значения константы скорости химического процесса. Когда константа скорости k_1 бесконечно велика, регистрируемое переходное время соответствует электродной реакции с обменом n_1+n_2 электронов. Если константа k_1 бесконечно мала, то в процессе обменивается n_1 электронов. К промежуточным случаям применимо уравнение Тесты и Рейнмута:

$$\frac{i\tau_\infty^{1/2}}{i\tau^{1/2}}=1+\rho\left(\frac{\pi}{4k_1}\right)^{1/2}\operatorname{erf}(k_1\tau)^{1/2}+\frac{\rho^2\exp[k_1\tau/(\rho^2-1)]}{(k_1\tau)^{1/2}(1-\rho^2)^{1/2}}\times$$
$$\times\{\varphi[\rho(k_1\tau)^{1/2}/(1-\rho^2)^{1/2}]+\varphi[(k_1\tau)^{1/2}/(1-\rho^2)^{1/2}]\}, \quad (15.13)$$

где $\rho = n_2/(n_1+n_2)$, а τ_∞ обозначает переходное время, которое наблюдалось бы при $k_1=\infty$.

$$\varphi(x)=\int_0^x \exp(u^2)\,du. \quad (15.14)$$

Из уравнения (15.13) следует, что зависимость $i\tau^{1/2}$ от i в данном случае должна быть подобна такой же зависимости для электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка.

При низких плотностях тока можно пренебречь вторым членом правой части уравнения (15.13). Принимая

одновременно, что аргумент функции ошибок больше 2, получаем выражение

$$i\tau^{1/2}=i\tau_\infty^{1/2}-\rho i\left(\frac{\pi}{4k_i}\right)^{1/2}. \quad (15.15)$$

В таком случае зависимость $i\tau^{1/2}$ от i линейна и по наклону прямой можно легко определить константу скорости химической реакции.

Произведение $i\tau^{1/2}$ не должно зависеть от плотности тока, когда она принимает большие или малые значения. При $i\to 0$ произведение $i\tau^{1/2}$ соответствует $i\tau_\infty^{1/2}$, а при $i\to\infty$ $i\tau^{1/2}$ соответствует обмену n_1 электронов. Если отношение этих произведений, найденных таким образом, представляет собой целое число, то это может служить доказательством протекания исследуемого процесса в соответствии с механизмом ECE, а не CE или CCE.

Теста и Рейнмут [1] использовали приведенные зависимости для исследования восстановления *о*-нитрофенола.

Теоретические исследования хронопотенциометрических процессов ECE проводили также Танака с Ямадой [15] и Герман с Бардом [16]. Кроме уравнений для переходных времен, Танака и Ямада вывели также уравнения хронопотенциометрических кривых процессов ECE.

15.5. Метод вращающегося диска

Первые исследования по теории процессов ECE, протекающих на вращающемся дисковом электроде, были проведены Адамсом с сотр. [17]. Полученное ими приближенное решение оказалось не вполне правильным для случая быстрых химических реакций. Поэтому оно было модифицировано Карпом [18].

Более корректную теорию процессов ECE представил Филиновский [19]. Он получил общую зависимость

$$i_g=0{,}94i_g^{k_1=0}\left\{1+\frac{n_2}{n_1}\left[1-\frac{\sqrt{1+\frac{\delta^2k_1}{1{,}9D}}}{1+\frac{\delta^2k_1}{D}}\right]\right\} \quad (15.16)$$

для случая, когда Ox′ восстанавливается при более положительных потенциалах, чем Ox.

В уравнении (15.16) $i_g^{k_1=0}$ обозначает предельный ток восстановления Ox до Red, на который не влияет химическая реакция; δ — толщина диффузионного слоя.

При быстром превращении Red и Ox' $k_1 \gg \frac{D}{\delta^2}$ и уравнение (15.16) можно записать в более простой форме

$$\frac{i_g}{i_g^{k_1=0}} \approx 0{,}94\left[\left(1+\frac{n_2}{n_1}\right)-\frac{n_2}{n_1}\left(\frac{D}{1{,}9\gamma^2 k_1}\right)^{1/2}\omega^{1/2}+\cdots\right], \quad (15.17)$$

где $\gamma = 1{,}61 D^{1/3}\nu^{1/6}$.

Из уравнения (15.17) следует, что зависимость $i_g/i_g^{k_1=0}$ от $\omega^{1/2}$ должна быть линейной. Экстраполяция прямой до $\omega = 0$ позволяет определить отношение n_2 к n_1, а наклон прямой — константу скорости химической реакции.

Случай ECE с химической реакцией димеризации, разделяющей две стадии переноса заряда, рассмотрели Марку, Адамс и Фельдберг [20], использовавшие метод Фельдберга [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Testa A. C., Reinmuth W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 784 (1961).
2. *Alberts G. S., Shain I.*, Anal. Chem., **35**, 1859 (1963).
3. *Adams R. N.*, Electrochemistry at Solid Electrodes, Dekker, New York, 1969.
4. *Hawley D.*, Diss., University of Kansas, Lawrence, 1965.
5. *Feldberg S. W.*, in «Electroanalytical Chemistry», ed. A. J. Bard, Dekker, New York, 1966, p. 373.
6. *Hawley M. D., Feldberg S. W.*, J. Phys. Chem., **70**, 3459 (1966).
7. *Adams R. N., Hawley M. D., Feldberg S. W.*, J. Phys. Chem., **71**, 851 (1967).
8. *Kastening B., Holleck L.*, Z. Elektrochem., **63**, 166 (1959).
9. *Kastening B.*, Anal. Chem., **41**, 1142 (1969).
10. *Saveant J. M.*, Electrochim. Acta, **12**, 753 (1967).
11. *Nicho son R. S., Wilson J. M., Olmstead M. L.*, Anal. Chem., **38**, 542 (1966).
12. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **37**, 178 (1965).
13. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **37**, 190 (1965).
14. *Testa A. C., Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1320 (1961).
15. *Tanaka N., Yamada A.*, Rev. Polarography (Japan), **14**, 234 (1967).
16. *Herman H. B., Bard A. J.*, J. Phys. Chem., **70**, 396 (1966).
17. *Malachesky P. A., Marcoux L. S., Adams R. N.*, J. Phys. Chem. **70**, 4068 (1966).
18. *Karp S.*, J. Phys. Chem., **72**, 1082 (1968).
19. *Филиновский В. Ю.*, Электрохимия, **5**, 635 (1969).
20. *Marcoux L. S., Adams R. N., Feldberg S. W.*, J. Phys. Chem., **73**, 2611 (1969).

16

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ВЕЩЕСТВ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ. ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ

В предыдущих главах мы рассматривали различные типы диффузионных и кинетических электродных процессов. Их общей чертой было однородное распределение электролизуемого вещества во всем диффузионном поле перед началом опыта. Поэтому, если не учитывать влияния потенциала φ_2, то можно сказать, что концентрации деполяризатора у поверхности электрода и в глубине раствора не различались.

Однако существуют такие вещества, которые способны накапливаться в большей концентрации в тонком слое раствора, непосредственно прилегающем к поверхности электрода. Мы говорим о таких веществах, что они поверхностно-активны или что они подвергаются специфической адсорбции на поверхности электрода. В результате адсорбции на электроде обычно образуется монослой адсорбированных частиц; при малых концентрациях адсорбирующегося вещества в объеме раствора покрытие электрода может быть неполным. В связи с образованием при адсорбции монослоев адсорбирующиеся ионы или молекулы занимают в двойном слое внешнюю плоскость Гельмгольца. Адсорбироваться может как сам деполяризатор, так и продукты его восстановления или окисления. Адсорбции могут подвергаться также ионы основного электролита или другие неэлектроактивные ионы и молекулы, присутствующие в исследуемом растворе. Поэтому материал данной главы делится на две части. В первой из них рассматриваются электродные процессы веществ, подвергающихся специфической адсорбции, а во второй — электродные процессы в присутствии адсорбированных неэлектроактивных веществ.

16.1. Электродные процессы веществ, подвергающихся специфической адсорбции

Описание адсорбционных токов мы начнем с полярографического метода, так как именно его использовали ранее всех других рассматриваемых в книге методов для исследования адсорбции деполяризатора. Адсорбционные полярографические волны наблюдали Брдичка и Кноблох [1, 2] еще в начале 1940-х годов; это были волны восстановления лактофлавина и метиленового голубого.

16.1.1. *Полярография*

Описание адсорбционных токов зависит от скорости электродного процесса адсорбирующегося деполяризатора.

16.1.1.1. Обратимые процессы. В случае когда субстрат электродного процесса подвергается сильной адсорбции на поверхности электрода, при малых его концентрациях в растворе наблюдается только одна волна. Ее высота пропорциональна концентрации деполяризатора в области низких концентраций. При некоторой концентрации деполяризатора увеличение высоты волны с ростом коцентрации прекращается, но при этом на полярограмме появляется новая волна при более положительных потенциалах, чем потенциал образования первой волны (если мы рассматриваем процесс восстановления). Дальнейшее увеличение концентрации деполяризатора в растворе не влияет на высоту первой волны (при более отрицательных потенциалах), но ведет к линейному возрастанию новой волны. Зависимость высоты обеих волн от концентрации адсорбирующегося деполяризатора показана на рис. 16.1.

Эти явления объяснил Брдичка [3], который создал теорию адсорбционных волн. Интерпретация адсорбционных волн α-оксифеназина Мюллером [4, 5] не была верной.

Если процесс восстановления адсорбированного деполяризатора протекает обратимо, то волна образуется при более отрицательных потенциалах, чем волна восстановления неадсорбированных ионов или молекул этого деполяризатора. Это связано с необходимостью расхо-

дования некоторой энергии для преодоления сил адсорбции при восстановлении адсорбированных частиц.

Из двух волн, которые показаны на рис. 16.1 (кривая *в*), вторая является адсорбционной волной, так как она возникает при более отрицательных потенциалах. Стабилизация высоты этой волны при повышении концентрации деполяризатора в растворе объясняется полным покрытием поверхности электрода адсорбирующимися частицами; несмотря на увеличение их концентрации в растворе, они уже не могут найти свободное место на поверхности электрода.

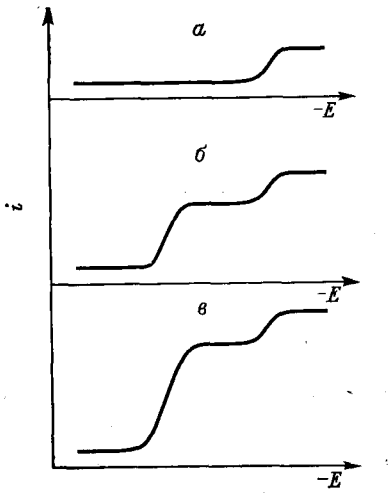


Рис. 16.1. Волны полярографического восстановления деполяризатора, подвергающегося специфической адсорбции.
Концентрация деполяризатора увеличивается от кривой *а* к *в*.

Связь между концентрацией Γ адсорбированных частиц на поверхности электрода и их концентрацией в объеме раствора можно представить изотермой Лэнгмюра

$$\Gamma = \frac{\beta_{Ox}\,\Gamma_\infty\,[Ox]_0}{1+\beta_{Ox}\,[Ox]_0}, \qquad (16.1)$$

где Γ_∞ — максимальное значение Γ; его обычно приводят в виде числа молей адсорбированного вещества, которое приходится на единицу площади электрода, β_{Ox} — константа равновесия адсорбции, а $[Ox]_0$ — равновесная объемная концентрация окисленной формы у поверхности электрода.

В случае, когда равновесие адсорбции устанавливается быстро, во время восстановления адсорбированного деполяризатора расходуется заряд, величина которого может быть выражена уравнением

$$q = nFA_t\Gamma = nFA_t\frac{\beta_{Ox}\,\Gamma_\infty\,[Ox]_0}{1+\beta_{Ox}\,[Ox]_0}, \qquad (16.2)$$

где A_t — площадь электрода в момент t.

Дифференцируя заряд q по времени, получаем выражение для мгновенного тока

$$i_t = \frac{dq}{dt} = nF \frac{\beta_{Ox} \Gamma_\infty [Ox]_0}{1 + \beta_{Ox} [Ox]_0} \frac{2}{3} \cdot 0{,}85 m^{2/3} t^{-1/3}. \quad (16.3)$$

Следовательно, средний ток можно выразить уравнением

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i_t dt = nF \frac{\Gamma_\infty \beta_{Ox} [Ox]_0 \, 0{,}85 m^{2/3} t_1^{-1/3}}{1 + \beta_{Ox} [Ox]_0}. \quad (16.4)$$

Для условий полного покрытия поверхности электрода можно пренебречь единицей в знаменателе уравнения (16.4). При этом получается более простая зависимость

$$\bar{i}_a = nF\Gamma_\infty 0{,}85 m^{2/3} t_1^{-1/3}. \quad (16.5)$$

Эта формула определяет средний предельный ток адсорбированных частиц. На ее основе можно определить Γ_∞. Предельный адсорбционный ток не зависит от концентрации деполяризатора, что соответствует ранее рассмотренным свойствам волн поверхностно-активных веществ.

Можно привести и уравнение волны адсорбированного вещества. Мы выведем эту зависимость на основе уравнения Нернста, так как рассматриваем обратимые процессы:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_0}{[Red]_0}. \quad (16.6)$$

Для определения концентрации $[Ox]_0$ воспользуемся уравнением среднего адсорбционного тока

$$\bar{i} = K_{II} ([Ox] - [Ox]_0) - nF \frac{2}{3} \times$$

$$\times 0{,}85 m^{2/3} t_1^{-1/3} \frac{\beta_{Ox} \Gamma_\infty [Ox]_0}{1 + \beta_{Ox} [Ox]_0}, \quad (16.7)$$

а для определения концентрации $[Red]_0$ — простой зависимостью

$$\bar{i} = K'_{II} [Red]_0, \quad (16.8)$$

так как мы приняли, что восстановленная форма не адсорбируется на электроде.

Принимая, что коэффициенты диффузии обеих форм равны, получаем из уравнений (16.6) — (16.8) окончательную зависимость

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times$$

$$\times \ln \frac{\alpha - K_{II} + \sqrt{[\alpha + K_{II}]^2 + 4K_{II} \beta_{Ox} (\bar{i}_g - \bar{i})}}{2\beta_{Ox} \bar{i}}, \quad (16.9)$$

где $\alpha = \beta_{Ox} (\bar{i}_g - \bar{i}_a - \bar{i})$.

Когда общий предельный ток $\bar{i}_g$ меньше адсорбционного тока $\bar{i}_a$, на полярограмме наблюдается только одна волна при более отрицательных потенциалах, чем E^0; это волна восстановления адсорбированного вещества. Вторая волна, соответствующая восстановлению неадсорбированной формы, появляется в области стандартного потенциала, если $\bar{i}_g$ превышает $\bar{i}_a$.

В случае, когда деполяризатор не подвергается специфической адсорбции на поверхности электрода, а адсорбируется продукт электродного процесса, адсорбционная волна процесса электродного восстановления появляется при более положительных потенциалах, чем диффузионная волна. Это происходит потому, что в процессе адсорбции выделяется энергия, которая уменьшает энергию, необходимую для превращения Ox в Red.

Как и в ранее рассмотренном случае, при малых концентрациях деполяризатора в растворе мы наблюдаем на полярограммах только одну волну, высота которой увеличивается до некоторой концентрации деполяризатора. При более высоких концентрациях деполяризатора высота этой волны постоянна и не зависит от концентрации, но при более отрицательных потенциалах наблюдается вторая волна, которая растет с увеличением концентрации деполяризатора. Зависимости высот волн от концентрации схематически представлены на рис. 16.2.

Следует отметить, что описанные явления наблюдаются, когда энергия адсорбции продукта на электроде достаточно велика.

Средний адсорбционный ток можно в этом случае описать уравнением

$$\bar{i}=nF\frac{d\bar{A}}{dt}\frac{\beta_{Red}\Gamma_\infty[Red]_0}{1+\beta_{Red}[Red]_0}. \quad (16.10)$$

Предельное значение этого тока описывается уравнением, идентичным уравнению (16.5); только в данном случае Γ_∞ обозначает число молей восстановленной формы, приходящееся на единицу площади электрода при полном покрытии его поверхности.

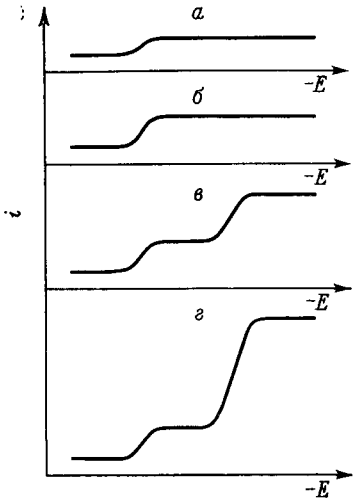


Рис. 16.2. Волны полярографического восстановления, продукт которого подвергается специфической адсорбции на электроде. Концентрация деполяризатора увеличивается от кривой *а* к *е*.

Уравнение таких полярографических волн можно очень просто вывести, пользуясь уравнением Нернста (16.6). Концентрацию формы Ox мы получаем из уравнения Ильковича

$$\bar{i}=\bar{i}_g-K_{II}[Ox]_0. \quad (16.11)$$

Концентрацию [Red] описывает зависимость

$$\bar{i}=K_{II}[Red]_0+$$
$$+nF\frac{2}{3}0{,}85m^{2/3}t_1^{-1/3}\times$$
$$\times\frac{\beta_{Red}\Gamma_\infty[Red]_0}{1+\beta_{Red}[Red]_0}. \quad (16.12)$$

Объединение уравнений (16.5), (16.6), (16.11) и (16.12) ведет к следующей зависимости между потенциалом электрода и током полярографического электролиза:

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\times \quad (16.13)$$
$$\times\ln\frac{2\beta_{Red}(\bar{i}_g-\bar{i})}{\beta_{Red}(\bar{i}-\bar{i}_a)-K_{II}+\sqrt{[K_{II}-\beta_{Red}(\bar{i}-\bar{i}_a)]^2+4K_{II}\beta_{Red}\bar{i}}}.$$

E^0 близок к потенциалу полуволны неадсорбционной волны.

Для некоторых условий можно представить уравнение (16.13) в более простой форме. А именно, если

$$[K_{II}-\beta_{Red}(\bar{i}-\bar{i}_a)]^2\gg 4K_{II}\beta_{Red}\bar{i}, \quad (16.14)$$

то выражение (16.13) сводится к уравнению

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{(\bar{i}_g-\bar{i})[K_{II}-\beta_{Red}(\bar{i}-\bar{i}_a)]}{K_{II}\bar{i}}. \quad (16.15)$$

Если концентрация деполяризатора в растворе такова, что $\bar{i}_a=\bar{i}_g$, то при потенциале полуволны адсорбционной волны $\bar{i}=\frac{1}{2}\bar{i}_a$.

В этих условиях мы получаем из уравнения (16.15) следующую зависимость:

$$E^a_{1/2}-E^0=\frac{RT}{nF}\ln\left(1+\frac{\beta_{Red}\bar{i}_a}{2K_{II}}\right), \quad (16.16)$$

где $E^a_{1/2}$ — потенциал полуволны адсорбционной волны.

В уравнении (16.16) можно пренебречь единицей, так как мы рассматриваем случай сильной адсорбции продукта на электроде. Обозначая одновременно разность $E^a_{1/2}-E^0$ символом ΔE, получаем из уравнения (16.16) зависимость

$$\Delta E=\frac{RT}{nF}\ln\frac{\beta_{Red}\bar{i}_a}{2K_{II}}. \quad (16.17)$$

Из уравнения (16.17) следует, что разность потенциалов полуволны диффузионной и адсорбционной волны связана с энергией адсорбции через β_{Red}. Энергия адсорбции уменьшается с возрастанием температуры, поэтому одновременно уменьшается и ΔE.

Анализ уравнения (16.5) показывает, что высота адсорбционной волны пропорциональна высоте резервуара с ртутью (с поправкой на обратное давление), так как

$$\bar{i}_a=Km^{2/3}t_1^{-1/3}=K(k'h_1)^{2/3}(k''h_1^{-1})^{-1/3}=\bar{K}h_1.$$

Этот важный критерий позволяет легко отличить адсорбционные токи от диффузионных и кинетических.

Другим критерием является независимость адсорбционных волн от концентрации и, наконец, уменьшение этих волн при повышении температуры.

Адсорбция деполяризатора не всегда ведет к появлению двух волн. Иногда наблюдается только одна волна, но она отличается по форме от обычных полярографических волн. У нее нет площадки предельного тока, а имеется размытый максимум тока. Такие максимумы можно наблюдать в случае так называемых поверхностно-кинетических волн.

Примем, что присутствующее в растворе вещество A адсорбируется на электроде и реагирует в адсорбированном состоянии с ионами водорода, образуя AH^+. Равновесие этой реакции в значительной степени смещено в направлении A, а с электродом реагирует только протонированная форма AH^+.

Примем далее, что скорость адсорбции определяется скоростью переноса в буферном растворе, а сама адсорбция зависит от потенциала в соответствии с уравнением Фрумкина

$$\beta=\beta_0 \exp[-a(E-E^m)^2].$$

Получаем [6—8]

$$\lg\frac{i_k}{i_g-i_k}=G-0{,}43a(E-E^m)^2, \qquad (16.18)$$

где

$$a=\frac{C-C'}{RT\Gamma_\infty}.$$

В этих уравнениях C и C' обозначают соответственно емкости двойного слоя в отсутствие поверхностно-активного вещества и при полном покрытии им электрода, β — константу равновесия адсорбции, β_0 — ее максимальное значение при E^m, а Γ_∞ — число молей адсорбированного вещества, приходящееся на 1 см^2 поверхности электрода, полностью покрытой адсорбатом.

G определяется зависимостью

$$G=\lg\frac{nFA\bar{k}_1\beta_0\Gamma_\infty}{i_g},$$

где $\bar{k}_1$ — константа скорости протонирования адсорбирующегося вещества.

Выражая площадь электрода его параметрами и применяя уравнение Ильковича, получаем для среднего значения $\bar{G}$ следующую зависимость:

$$\bar{G}=\lg\frac{0{,}81\bar{k}_1\beta_0\Gamma_\infty t_1^{1/2}}{D^{1/2}}.$$

Из этих уравнений вытекает, что предельный кинетический ток i_k уменьшается при увеличении потенциала электрода.

Примеры веществ, реагирующих с электродом по такому механизму, приведены в монографии Майрановского [7].

Майрановский с сотр. [9] рассмотрел также процесс, в котором предшествующая реакция протекает со сравнимой скоростью на поверхности электрода и в реакционном слое вблизи электрода.

16.1.1.2. Необратимые процессы. В случае веществ, необратимо реагирующих с электродом, можно также наблюдать две волны, если субстрат или продукт электродной реакции подвергается сильной адсорбции на поверхности электрода. Однако адсорбция продукта в таких случаях не всегда будет облегчать процесс восстановления. Возможно, что адсорбированный продукт будет тормозить дальнейший процесс восстановления, который должен будет протекать уже на покрытой поверхности электрода [1, 10, 11].

Кемуля и Цисак [12] показали на примере необратимого процесса восстановления дибромциклогексанов, что в случае необратимых процессов адсорбция субстратов может облегчать восстановление, уменьшая энергию активации электродного процесса.

Гьюиделли [13] теоретически исследовал влияние адсорбции продукта и субстрата электродного процесса, подчиняющейся изотерме Лэнгмюра, на процессы переноса заряда в полярографии. Были рассмотрены процессы с различными стандартными константами скорости; в расчетах принимались также различные значения констант равновесия адсорбции обеих форм Ox и Red.

Эта работа позволяет предусмотреть случаи, когда при необратимых процессах можно ожидать образования

дополнительных адсорбционных волн, как это происходит в случае сильной адсорбции Ox или Red при быстром электродном процессе.

16.1.2. *Хроновольтамперометрия*

Мирри и Фаверо [14] применили хроновольтамперометрический метод для исследования адсорбции еще в 1958 г. Позднее этот метод применили Кемуля, Кублик и Акст [15], а также Хартли и Уилсон [16]. Эти качественные исследования выявили большую полезность метода при изучении адсорбционных процессов и одновременно подчеркнули необходимость разработки теории, которая позволила бы лучше понять эксперимент.

Теоретически адсорбционные токи в хроновольтамперометрии рассмотрели Уопшелл и Шейн [17]. В своих выкладках, касающихся обратимого электродного процесса, они приняли, что процессы адсорбции и десорбции протекают быстро, а адсорбция подчиняется изотерме Лэнгмюра. Решение, которое получили эти авторы, трудно представить в аналитической форме, но на его основе можно предвидеть зависимость адсорбционных токов от различных экспериментальных факторов.

Можно различить четыре основных случая адсорбционных токов: 1) деполяризатор адсорбируется слабо; 2) продукт электродной реакции адсорбируется слабо; 3) деполяризатор адсорбируется сильно; 4) продукт электродной реакции адсорбируется сильно. Каждый из этих случаев характеризуется специфическими свойствами циклических хроновольтамперометрических кривых. На рис. 16.3 показаны типичные кривые для этих четырех случаев в сооответствии с работой Уопшелла и Шейна. Кривые сопоставлены с циклическими кривыми для обыкновенного процесса, контролируемого скоростью диффузии.

Рассмотрим вкратце характерные особенности этих четырех случаев адсорбционных токов:

1. Когда деполяризатор слабо адсорбируется на поверхности электрода, наблюдается увеличение катодного тока, а также анодного тока в обратном полуцикле. Однако увеличение катодного тока больше, что хорошо

видно на рис. 16.3 (кривая *1*). Это увеличение тока может привести к серьезным ошибкам при применении метода в анализе. Из-за некоторого изменения формы пика тока при адсорбции возможно ошибочное описание механизма восстановления. Такие ошибки, очевидно, произойдут в том случае, когда регистрируемые токи из-за большого сходства с пиками тока диффузионного процесса будут трактоваться как диффузионные токи.

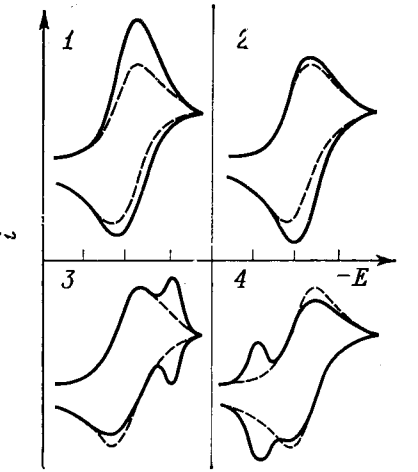


Рис. 16.3. Циклические хроновольтамперометрические кривые в случаях адсорбции субстрата или продукта электродной реакции. *1* — слабая адсорбция субстрата; *2* — слабая адсорбция продукта; *3* — сильная адсорбция субстрата; *4* — сильная адсорбция продукта. Прерывистыми линиями обозначены кривые диффузионного процесса.

Оба вида токов можно различить путем записи кривых при различных скоростях развертки напряжения поляризации. Их увеличение ведет к увеличению отношения адсорбционного тока к диффузионному, поскольку в таких условиях значительная часть восстанавливаемых ионов или молекул находится в адсорбированном состоянии и не должна подводиться к поверхности электрода путем диффузии. Зависимость этих токов от скорости развертки напряжения поляризации показана на рис. 16.4.

В большей степени адсорбция проявляется в этом случае при малой концентрации деполяризатора. По мере увеличения концентрации деполяризатора в объеме раствора адсорбция оказывает все меньшее влияние на регистрируемые пики тока.

2. Слабая адсорбция продукта незначительно влияет на катодные кривые (см. рис. 16.3, кривая *2*). При увеличении скорости развертки напряжения поляризации

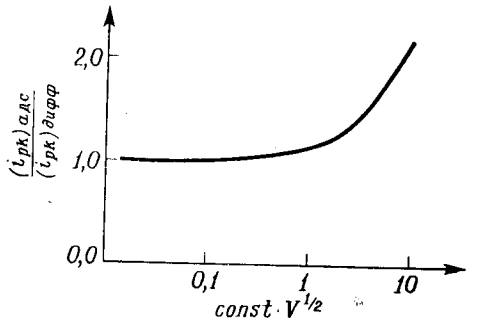


Рис. 16.4. Зависимость отношения адсорбционного тока к диффузионному от скорости развертки напряжения поляризации в случае слабой адсорбции деполяризатора.

пик тока восстановления смещается в направлении положительных потенциалов; одновременно происходит некоторое уменьшение пика катодного тока.

В циклической хроновольтамперометрии увеличение скорости развертки ведет к увеличению анодного тока в результате удерживания продукта электродной реакции на поверхности электрода.

3. В случае сильной адсорбции продукта электродной реакции в хроновольтамперометрии, как и в полярографии, регистрируют два тока (см. рис. 16.3, кривая *4*). При менее отрицательных потенциалах наблюдают пик тока, связанный с адсорбцией продукта электродной реакции. Второй пик, при более отрицательных потенциалах, соответствует восстановлению деполяризатора, диффундирующего к электроду. Чем больше энергия адсорбции продукта, тем больше разность между потенциалами обоих пиков. Адсорбционные пики бывают иногда очень

острыми; их ширина на половине высоты может составлять лишь несколько милливольт. После достижения максимума адсорбционный ток быстро падает до нуля.

При увеличении скорости развертки напряжения поляризации возрастает отношение адсорбционного тока к диффузионному. При увеличении V увеличивается максимальное значение функции тока адсорбции и уменьшается максимальное значение функции тока диффузии. При очень больших скоростях развертки максимальное значение функции тока диффузии может быть небольшим по сравнению с максимумом функции тока адсорбции. При увеличении скорости развертки как диффузионный, так и адсорбционный пики смещаются в незначительной степени в направлении отрицательных потенциалов.

При увеличении концентрации деполяризатора адсорбционный пик смещается в направлении положительных потенциалов и уменьшается по сравнению с пиком диффузионного тока.

4. Случай сильной адсорбции деполяризатора напоминает случай сильной адсорбции продукта электродной реакции, но пик адсорбционного тока наблюдается при более отрицательных потенциалах, чем пик диффузионного тока (см. рис. 16.3, кривая *3*). В случаях сильной адсорбции деполяризатора или продукта можно отличить адсорбционный пик от диффузионного. Зависимости, приведенные в пункте 3, можно использовать и для интерпретации токов восстановления сильно адсорбирующегося деполяризатора.

Отличить эти токи от токов другого вида особенно легко, когда субстрат или продукт электродного процесса подвергается сильной адсорбции, так как в этом случае возникают адсорбционные пики. Если адсорбция слабая, то необходимо внимательно следить за зависимостью высоты пиков от концентрации деполяризатора в растворе или скорости развертки напряжения поляризации.

Уопшелл и Шейн [18] проверили рассмотренную теорию на примере адсорбционных токов метиленового голубого. Те же авторы [19] разработали теорию восстановления адсорбирующегося деполяризатора с последующей необратимой химической реакцией первого порядка. Эта

теория использовалась для исследования механизма восстановления азобензола с последующей бензидиновой перегруппировкой.

Халберт и Шейн [20] рассмотрели хроновольтамперометрический электродный процесс, при котором адсорбция деполяризатора не достигает состояния равновесия.

Хроновольтамперометрическим исследованием адсорбции деполяризатора занимался также Лавирон [21].

16.1.3. *Хронопотенциометрия*

В развитии теории хронопотенциометрии адсорбционных процессов заслуги принадлежат нескольким авторам. Первую разработку представил Лоренц [22], а затем Рейнмут [23]. Этой проблемой занимались также Ансон [24], Лайтинен [25] и Бард [26].

Эти исследования систематизировали Татвавади и Бард [27] в работе, посвященной хронопотенциометрическому исследованию адсорбции рибофлавина на ртутном электроде (расчеты Татвавади и Барда, касающиеся адсорбции рибофлавина, подверг критике Лингейн [28]). Исследования, проведенные всеми названными авторами, касались четырех случаев адсорбционных процессов (в зависимости от способа восстановления соединений из приэлектродных слоев). Рассмотрим поочередно эти случаи.

1. Вещество в адсорбционном слое подвергается электролизу в первую очередь. Сначала ток расходуется на восстановление адсорбированных молекул или ионов. Затем восстанавливается деполяризатор, диффундирующий к электроду. Когда его концентрация на поверхности электрода падает до нуля, переходное время описывается зависимостью

$$i_0\tau = \frac{n^2F^2\pi D\,(C^0_{Ox})^2}{4i_0} + nF\Gamma. \qquad (16.19)$$

Из этого уравнения следует, что зависимость $i_0\tau$ от $(C^0_{Ox})^2/i_0$ должна быть линейной. Экстраполирование к $i_0 = 0$ позволяет определить $nF\Gamma$, а следовательно, и поверхностную концентрацию адсорбированного вещества. Уравнение (16.19) вывел Лоренц, а данную модель адсорбции предложил Лайтинен.

2. Вещество в адсорбционном слое подвергается электролизу в последнюю очередь. В начале хронопотенциометрического электролиза восстанавливается вещество, диффундирующее к электроду из объема раствора. Когда его концентрация на поверхности электрода падает до нуля, достигается время τ_1 и начинается восстановление адсорбированного вещества. Во время электролитического восстановления молекул или ионов адсорбционного слоя протекает также электролитический процесс деполяризатора, диффундирующего к электроду из объема раствора.

Лоренц [22] разработал теоретически эту модель с приближением, основанным на предположении, что во время электролиза адсорбционного слоя на электролиз диффундирующего вещества расходуется ток, который меняется линейно с $t^{-1/2}$. Для этого условия было получено следующее уравнение:

$$(i_0\tau)^{1/2} = \frac{nF\,(\pi D)^{1/2}\,C^0_{Ox}}{2i_0^{1/2}} + (nF\Gamma)^{1/2}. \qquad (16.20)$$

Зависимость $(i_0\tau)^{1/2}$ от $C^0_{Ox}/i_0^{1/2}$ прямолинейна. Экстраполирование к нулевому значению $C^0_{Ox}/i_0^{1/2}$ позволяет определить $(nF\Gamma)^{1/2}$.

Более точное решение получили Рейнмут [23] и в другой форме Ансон [24]. Уравнение Рейнмута имеет вид

$$\frac{nF\pi\Gamma}{i_0} = \tau \arccos\frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau} - 2\,(\tau_1\tau_2)^{1/2}, \qquad (16.21)$$

где τ_1 обозначает первое переходное время, определяемое уравнением Санда, а $\tau = \tau_1 + \tau_2$.

3. Вещество в адсорбционном слое и вещество, диффундирующее к электроду, подвергаются электролизу одновременно. Примем в данном случае простую модель, предполагающую, что отношение токов, которые расходуются на электролиз диффундирующего и адсорбированного вещества, не меняется в ходе электролиза. Для этого случая Лоренц [22] получил зависимость

$$\frac{\tau i_0}{C^0_{Ox}} = \frac{nF\,(\pi D)^{1/2}\,\tau^{1/2}}{2} + \frac{nF\Gamma}{C^0_{Ox}}. \qquad (16.22)$$

Γ можно легко определить из линейной зависимости $\tau i_0/C^0_{Ox}$ от $\tau^{1/2}$.

4. Электролиз вещества в адсорбционном слое и вещества, диффундирующего к электроду, протекает одновременно, а система подчиняется линейной изотерме. Уравнение для случая одновременного электролиза адсорбированного вещества и вещества, диффундирующего к электроду, при условии линейной зависимости между количеством адсорбированного вещества и концентрацией вещества, диффундирующего к поверхности электрода, вывел Лоренц [22]. После интегрирования это уравнение можно представить следующим образом:

$$\Gamma = \frac{2C^0_{Ox}(D_{Ox}\tau/\pi)^{1/2} - nF\,(C^0_{Ox})^2 D_{Ox}/i_0}{1 - \exp(a^2)\operatorname{erfc} a}, \qquad (16.23)$$

где $a = C^0_{Ox}(D_{Ox}\tau)^{1/2}/\Gamma$.

Когда $C^0_{Ox}(D_{Ox}\tau)^{1/2} \gg \Gamma$, член $\exp(a^2)\operatorname{erfc} a$ приближается к нулю и уравнение (16.23) упрощается:

$$C^0_{Ox}\tau^{1/2} = \frac{nF(\pi D_{Ox})^{1/2}(C^0_{Ox})^2}{2i_0} + \frac{\pi^{1/2}\Gamma}{2D^{1/2}_{Ox}}. \qquad (16.24)$$

Γ можно легко определить по графику зависимости $C^0_{Ox}\tau^{1/2}$ от $(C^0_{Ox})^2/i_0$.

Можно создать и другие модели с использованием других изотерм, но тогда возникают существенные трудности при решении уравнения Фика. Все модели, пользующиеся изотермами, основаны на предположении, что скорости адсорбции и десорбции достаточно велики; во время электролиза должно также сохраняться равновесие адсорбции.

Найденное значение Γ обычно зависит от принятой модели. Метод, который позволяет определять Γ независимо от выбранной модели, основан на таком увеличении i_0, чтобы в регистрируемых переходных временах можно было пренебречь вкладом диффузии. Тогда $i_0\tau$ остается практически постоянным.

Анализируя возможности хронопотенциометрии в исследовании адсорбции, Лингейн [29] пришел к выводу, что этот метод неудобен хотя бы потому, что точное измерение переходного времени часто бывает затруднительным. Кроме того, для получения корректного результата этот метод требует сравнительно длительного времени. Лингейн рекомендует для исследования адсорбции хронокулонометрию [30—32].

16.2. Электродные процессы, протекающие в присутствии адсорбированных неэлектроактивных веществ

Влияние поверхностно-активных веществ на электродные процессы других веществ разнообразно. Поверхностно-активные вещества могут не только замедлять, но иногда и ускорять электродный процесс. Так часто происходит, когда адсорбированными веществами являются неорганические анионы (хлориды, бромиды, иодиды или роданиды). Ускоряющее влияние ионов галогенов на кинетику разряда иона водорода известно уже давно [33]. В последние годы многократно описывалось каталитическое действие адсорбированных ионов галогенов на разряд некоторых катионов.

Адсорбция нейтральных органических молекул обычно приводит к уменьшению скорости электродного процесса в области потенциалов адсорбции. Этим эффектам посвящены обзорные работы [34—36].

Влияние адсорбции на электродные процессы в полярографии более сложно, чем в других рассматриваемых методах, поскольку из-за роста капли ртути и быстрого изменения ее площади может не достигаться равновесие адсорбции. Это может быть вызвано малой скоростью адсорбции, а также ограничениями массопереноса при небольшой концентрации поверхностно-активного вещества в растворе.

Проблему влияния скорости диффузии на установление равновесия адсорбции при большой скорости адсорбции разработали Делахей и Трахтенберг [37]; они приняли, что система подчиняется линейной изотерме Генри. Делахей и Файк [38] решили эту проблему, заменив изотерму Генри изотермой Лэнгмюра. Однако это решение было подвергнуто критике Рейнмутом [52], который подробно рассмотрел диффузию к плоскому электроду с адсорбцией, подчиняющейся изотерме Лэнгмюра.

Решение, полученное Делахеем и Трахтенбергом, можно представить зависимостью

$$\Gamma=\Gamma_r-\Gamma_r \exp\frac{Dt}{K^2}\operatorname{erfc}\frac{(Dt)^{1/2}}{K}, \qquad (16.25)$$

где Γ_r обозначает равновесную поверхностную концентрацию при данной концентрации в глубине раствора, а K — константу изотермы.

Выводы из решения Делахея и Файка качественно не отличаются от выводов, которые следуют из уравнения (16.25).

Важным результатом этих исследований является установление того факта, что для достижения равновесия адсорбции требуется длительное время. Для встречающихся обычно значений D ($4\cdot10^{-6}$ см^2/с) и K ($4\cdot10^{-3}$) требуется время, превышающее 10^4 с, для того чтобы отношение Γ/Γ_r достигло значения 0,99. Очевидно, что за такое длительное время начинает проявляться конвекция, которая сокращает время достижения равновесия. Поэтому Парсонс [39] считает, что правильнее описать зависимость поверхностной концентрации адсорбирующегося вещества от времени следующим уравнением:

$$\Gamma=\Gamma_r\left[1-\exp\left(-\frac{Dt}{K\delta}\right)\right], \qquad (16.26)$$

где δ обозначает толщину диффузионного слоя.

В соответствии с этим уравнением равновесие достигается быстрее. При прежних значениях D и K и δ = = 0,05 см отношение Γ/Γ_r, равное 0,99, достигается за 230 с. Это значение δ было принято, конечно, достаточно произвольно как толщина диффузионного слоя в случае естественной конвекции.

Приведенные рассуждения касались проблем установления равновесия адсорбции на плоских неподвижных электродах.

Делахей с сотр. [38, 40] обсудил также проблему зависимости Γ/Γ_r от времени в случае капающего ртутного электрода. Как видно из рис. 16.5, равновесие адсорбции в этом случае достигается значительно быстрее. Концентрации на этом рисунке выражены в виде отношения концентрации адсорбирующегося вещества в глубине раствора к параметру $1/\beta$ изотермы Лэнгмюра.

Из результатов, представленных на рис. 16.5, следует, что равновесие адсорбции достигается за время жизни капли только тогда, когда концентрация в объеме раствора больше $10/\beta$.

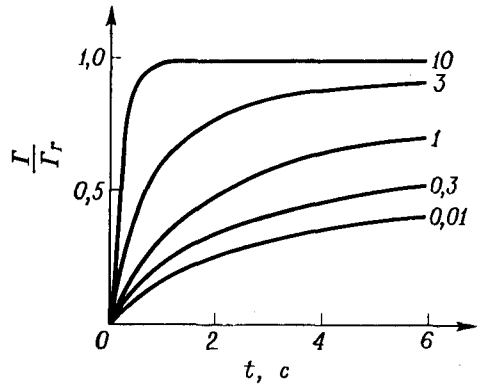


Рис. 16.5. Зависимость Γ/Γ_r от времени в случае адсорбции на растущей капли ртути для различных концентраций вещества, подвергающегося адсорбции.
Концентрации этого вещества выражены в виде $C\beta$. Кривые рассчитаны для $D = 5\cdot10^{-6}$ см^2/с и $\Gamma_\infty = 5\cdot10^{-10}$ моль/см^2.

Влияние скорости диффузии на время установления равновесия адсорбции, подчиняющейся изотерме Фрумкина, обсудила Рампаццо [41].

Исследовалась [42] также кинетика адсорбции в случаях, когда скорость диффузии значительно превышает скорость адсорбции. Мы не рассматриваем здесь этой проблемы, так как все ранее проводившиеся исследования показали, что в условиях полярографии стадия кинетики адсорбции не лимитирует достижения состояния равновесия адсорбции.

До сих пор не разработана теория, которая бы описала в общем и полном виде зависимость кинетики электродного процесса от присутствия адсорбированного слоя на поверхности электрода и от характера адсорбции.

Экспериментальные результаты, полученные различными электрохимическими методами, пытались интерпретировать на основе предположения, что зависимость стандартной константы скорости от степени покрытия электрода может быть описана уравнением

$$k_{s,\theta} = k_{s,0}(1-\theta) + k_{s,1}\theta, \qquad (16.27)$$

где $k_{s,\theta}$, $k_{s,0}$ и $k_{s,1}$ — соответственно стандартные константы скорости на поверхности с покрытием θ, на непокрытой поверхности и на поверхности, полностью покрытой адсорбированным веществом.

Это уравнение предполагает, что скорость электродной реакции на различных частях поверхности различна, а скорость реакции на покрытой части и на непокрытой пропорциональна концентрации деполяризатора у поверхности электрода.

Когда $k_{s,1} < k_{s,0}$, скорость электродного процесса тормозится в присутствии адсорбированного на поверхности электрода вещества. В противном случае, когда $k_{s,1} > k_{s,0}$, процесс ускоряется.

Адсорбция нейтральных органических веществ обычно ведет к ингибированию электродного процесса. По Фрумкину [43], можно ожидать, что механизм ингибирования может меняться при переходе от θ, близкой к нулю, до практически полного покрытия электрода. В подобном случае можно предположить, что зависимость $k_{s,\theta}$ от θ не является линейной во всей области значений θ.

Изменение механизма ингибирования может отразиться в изменении коэффициента переноса при изменении θ.

Торможение электродного процесса объясняется различными причинами:

а) эффектом блокирования — уменьшением площади электрода, на которой может протекать процесс, в результате адсорбции;

б) увеличением энергии активации, необходимой для того, чтобы деполяризатор смог найти место в адсорбционном слое [44] и прореагировать с электродом;

в) электростатическим эффектом — изменением эффективной разности потенциалов между электродом и плоскостью наибольшего сближения в присутствии адсорбированных частиц [45];

г) влиянием адсорбции нейтральных органических веществ на химическую реакцию образования деполяризатора, непосредственно реагирующего на поверхности электрода.

Первой попыткой количественного описания влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы, протекающие на капельном ртутном электроде, была работа Вебера, Коутецкого и Корыты [46].

Уравнение (16.27) использовалось для интерпретации влияния степени покрытия на кинетику электродного процесса.

Арамата и Делахей [47] исследовали влияние *н*-амилового спирта на кинетику разряда цинка(II). Линейная зависимость между током обмена и θ была установлена только для малых значений θ. Подобные отклонения наблюдали Биглер и Лайтинен [48], исследуя влияние *н*-бутилового спирта, тимола и лейкорибофлавина на кинетику разряда ионов кадмия(II) и $HPbO_2^-$.

Ники и Хакерман [49] также установили, что торможение электродной реакции $V^{3+} + e \rightleftarrows V^{2+}$ алифатическими спиртами происходит значительно более интенсивно, чем следует из зависимости

$$k_{s,\theta} = k_{s,0}(1-\theta), \qquad (16.27a)$$

которая получается из уравнения (16.27) при условии, что на покрытой поверхности реакция протекает значительно медленнее, чем на свободной.

Сатхианараяна [50] попытался разработать метод, который позволял бы анализировать полярографические волны необратимых процессов в присутствии адсорбированных нейтральных частиц. Автор не делал никаких предположений о механизме торможения электродного процесса. Он установил, что влияние бутанола на скорость восстановления Cu^{2+}, Cd^{2+} и Zn^{2+} на ртутном электроде можно описать зависимостью

$$k_{s,\theta} = k_{s,0}(1-\theta)^b, \qquad (16.28)$$

где константа b (больше единицы) характеризует отталкивающее взаимодействие на поверхности электрода.

Парсонс [51] попытался дать более общее описание влияния специфической адсорбции на скорость электродных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brdička R., Knobloch E.*, Z. Elektrochem., **47**, 721 (1941).
2. *Brdička R.*, Z. Elektrochem., **48**, 278 (1942).
3. *Brdička R.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **12**, 522 (1947).
4. *Müller O. H.*, J. Biol. Chem., **145**, 425 (1942).
5. *Müller O. H.*, J. Electrochem. Soc., **87**, 441 (1942).
6. *Mairanovskii S. G.*, Electrochim. Acta, **9**, 803 (1964).
7. *Майрановский С. Г.*, Каталитические и кинетические волны в полярографии, изд-во «Наука», М., 1965, стр. 167.
8. *Майрановский С. Г.*, в сб. «Основные вопросы современной теоретической электрохимии», изд-во «Мир», М., 1965, стр. 364.
9. *Майрановский С. Г., Белоколос Е. Д., Гультяй В. П., Лищета Л. И.*, Электрохимия, **2**, 693 (1966).
10. *Schmid R. W., Reilley C. N.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2087 (1958).
11. *Laviron E.*, Bull. soc. chim. France, **1962**, 418; *Laviron E., Degrand C.*, ibid., **1964**, 865; **1966**, 2194; *Degrand C., Laviron E.*, ibid., **1969**, 4603.
12. *Kemula W., Cisak A.*, Roczniki Chem., **31**, 337 (1957).
13. *Guidelli R.*, J. Electroanal. Chem., **18**, 5 (1968).
14. *Mirri A. M., Favero P.*, Ricerca sci., **28**, 2307 (1958).
15. *Kemula W., Kublik Z., Axt A.*, Roczniki Chem., **35**, 1009 (1961).
16. *Hartley A. M., Wilson G. S.*, Anal. Chem., **38**, 681 (1966).
17. *Wopschall R. H., Shain I.*, Anal. Chem., **39**, 1514 (1967).
18. *Wopschall R. H., Shain I.*, Anal. Chem., **39**, 1527 (1967).
19. *Wopschall R. H., Shain I.*, Anal. Chem., **39**, 1535 (1967).
20. *Hulbert M. H., Shain I.*, Anal. Chem., **42**, 162 (1970).
21. *Laviron E.*, Bull. soc. chim. France, **1967**, 3717; **1968**, 2256.
22. *Lorenz W.*, Z. Elektrochem., **59**, 730 (1955).
23. *Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 322 (1961).
24. *Anson F. C.*, Anal. Chem., **33**, 1123 (1961).
25. *Laitinen H. A.*, Anal. Chem., **33**, 1458 (1961).
26. *Bard A. J.*, Anal. Chem., **35**, 340 (1963).
27. *Tatwawadi S. V., Bard A. J.*, Anal. Chem., **36**, 2 (1964).
28. *Lingane P. J.*, Anal. Chem., **39**, 541 (1967).
29. *Lingane P. J.*, Anal. Chem., **39**, 485 (1967).
30. *Anson F. C.*, Anal. Chem., **38**, 54 (1966).
31. *Anson F. C., Christie J. H., Osteryoung R. A.*, J. Electroanal. Chem., **16**, 343 (1967).
32. *O'Dom G. W., Murray R. W.*, J. Elektroanal. Chem., **16**, 327 (1968).
33. *Iofa Z. A., Kabanow B. N., Kuczinski E., Czistiakow F.*, Acta Physikochimica U. R. S. S., **10**, 317 (1939).
34. *Nürnberg H. W., von Stackelberg M.*, J. Electroanal. Chem., **4**, 26 (1962).

35. *Reilley C. N., Stumm W.*, in «Progress in Polarography», ed. P. Zuman, Interscience Publishers, New York, 1962, v. 1, p. 81.
36. *Frumkin A. N.*, Electrochim. Acta, **9**, 465 (1964).
37. *Delahay P., Trachtenberg J.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2355 (1957).
38. *Delahay P., Fike C. T.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2628 (1958).
39. *Parsons R.*, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., **1**, 27 (1961).
40. *Delahay P., Trachtenberg J.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2094 (1958).
41. *Rampazzo L.*, Electrochim. Acta, **14**, 733 (1969).
42. *Delahay P.*, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., **1**, 20 (1961).
43. *Frumkin A. N.*, Electrochim. Acta, **9**, 465 (1964).
44. *Gierst L., Bermane D., Corbusier P.*, Ricerca sci., 29 Suppl. Contributi di Polarografia, 1959, p. 75.
45. *Kuta J., Weber J.*, Electrochim. Acta, **9**, 541 (1964).
46. *Weber J., Koutecký J., Koryta J.*, Z. Elektrochem., **63**, 583 (1959).
47. *Aramata A., Delahay P.*, J. Phys. Chem., **68**, 880 (1964).
48. *Biegler T., Laitinen H. A.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 852 (1966).
49. *Niki K. K., Hackerman N.*, J. Phys. Chem., **73**, 1023 (1969).
50. *Sathyanarayana S.*, J. Electroanal. Chem., **10**, 119 (1965).
51. *Parsons R.*, J. Electroanal. Chem., **21**, 35 (1969).
52. *Reinmuth W. H.*, J. Phys. Chem., **65**, 473 (1961).

17

ЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

В процессах, которые рассматривались выше, индикаторный электрод во время измерений поляризовался только в одном направлении. Потенциал менялся от начального значения в направлении положительных или отрицательных значений, но направление развертки потенциала поляризации во время опыта не менялось.

Однако можно, по меньшей мере в случае некоторых из обсуждаемых в этой книге методов, менять направление изменения потенциала, прикладываемого к индикаторному электроду, или менять направление тока. В таком случае можно исследовать электродный процесс первичного продукта электролиза после изменения направления развертки.

Если принять, что в растворе находится окислитель, который восстанавливается при катодной развертке напряжения, образуя вблизи электрода форму Red

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftharpoons \mathrm{Red} \quad \text{(первичный процесс)}, \qquad (17.1)$$

то после изменения направления развертки будет наблюдаться обратный процесс

$$\mathrm{Red} - ne \rightleftarrows \mathrm{Ox} \quad \text{(вторичный процесс)}. \qquad (17.2)$$

Конечно, после завершения цикла можно продолжить опыт, и, когда во вторичном процессе электрод достигнет, скажем, начального потенциала, можно вновь начать катодную развертку, во время которой на электроде будет протекать реакция (17.1). В дальнейшем исследования можно вести в соответствии с приведенной схемой. Таким образом, электрод поляризуется циклически.

Возникает вопрос, какую пользу может принести однократная или многократная циклическая поляризация электрода и оправдывает ли эта польза некоторое,

пусть и небольшое, усложнение исследовательской аппаратуры.

Нетрудно показать, какую пользу позволяют получать циклические методы во многих случаях. Эти методы дают возможность изучить электродное поведение таких веществ, приготовление которых в макромасштабах было бы затруднительным. Примером служит исследование амальгам, особенно амальгам металлов со сравнительно отрицательными нормальными окислительно-восстановительными потенциалами. Приготовление таких амальгам для их последующего изучения, например методом амальгамной полярографии, сложно и трудоемко в связи с их малой устойчивостью. Амальгаму некоторого металла Me можно просто приготовить путем восстановления ионов этого металла на ртутном микроэлектроде:

$$\mathrm{Me}^{n+} + ne \longrightarrow \mathrm{Me(Hg)}. \qquad (17.3)$$

Амальгаму, полученную таким образом в первичном цикле, можно исследовать после изменения направления развертки потенциала поляризации. При этом протекает реакция окисления металла из амальгамы:

$$\mathrm{Me(Hg)} - ne \longrightarrow \mathrm{Me}^{n+}. \qquad (17.4)$$

Также и при электродном изучении органических соединений исследование продукта первичной реакции во вторичном процессе очень часто позволяет определить механизм первичного электродного превращения.

Циклические методы позволяют также изучить кинетику химических процессов, которые протекают после переноса заряда в первичном электродном процессе. Примем, что первичный процесс является электровосстановлением, а последующая химическая реакция представляет собой реакцию первого порядка

$$\mathrm{Ox} + ne \longrightarrow \mathrm{Red} \xrightarrow{k_1} \mathrm{A} \quad \text{(первичный процесс)}, \qquad (17.5)$$

где A обозначает вещество, которое не реагирует с электродом в области потенциалов реакции $\mathrm{Ox} \rightleftharpoons \mathrm{Red}$.

Во вторичном процессе изучают реакцию окисления той части формы Red, которая не успела превратиться за время первичного процесса в вещество A. Конечно, если

скорость превращения Red в A велика и первичный опыт ведется продолжительное время, то поверхностная концентрация формы Red может приближаться к нулю. Поэтому по величине измеряемого тока или по переходному времени вторичного процесса можно судить о скорости химической реакции $\mathrm{Red} \xrightarrow{k_1} \mathrm{A}$.

В принципе в таких процессах следует применять электроды с постоянной, не меняющейся во времени площадью. Практически, однако, достаточно, чтобы площадь электрода не менялась за время цикла. Поэтому в таких исследованиях можно использовать капающие электроды с периодом капания в несколько секунд, но исследование при этом должно занимать не более нескольких сотых секунды. Если бы продолжительность цикла превышала, например, в два раза время жизни капли, то после окончания первичного процесса капля отрывалась бы, захватывая с собой продукты первичного электродного процесса, и исследование во второй половине цикла не дало бы интересных результатов.

Циклические методы развиваются главным образом в хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии. К этой группе методов можно причислить и хроноамперометрию со скачкообразными изменениями потенциала сначала до значения, при котором протекает электродная реакция деполяризатора, присутствующего в растворе, а затем до значения, при котором реагирует с электродом продукт первичного процесса.

В этой главе мы рассмотрим и принцип метода вращающегося дискового электрода, окруженного другим электродом в форме кольца. В этом случае потенциал электродов не меняется циклически. Продукт реакции, образовавшийся на внутреннем электроде, благодаря его вращению за время измерения быстро переносится в электрическое поле кольцевого электрода, потенциал которого отличается от потенциала внутреннего электрода.

17.1. Циклическая хроноамперометрия

Метод циклической хроноамперометрии состоит в наложении на электрод потенциала, при котором проходит процесс электролиза исследуемого вещества, и последующем скачкообразном изменении этого потенциала до значения, при котором реагирует с электродом продукт, образовавшийся в первой части цикла. Затем можно вновь изменить потенциал до первого значения. Зависимость потенциала от времени схематически представлена на рис. 17.1.

При исследовании диффузионных процессов этот метод уступает по возможностям циклической хроновольтамперометрии и циклической хронопотенциометрии. Но циклическая хроноамперометрия может найти более широкое применение в исследованиях кинетики химических реакций [1], которым подвергаются продукты первичной электродной реакции. В этом случае потенциал можно менять так, как показано на рис. 17.1. Используют также и линейную развертку потенциала [2] в направлении положительных значений после начального скачка потенциала до значения, при котором процесс восстановления лимитируется только скоростью диффузии.

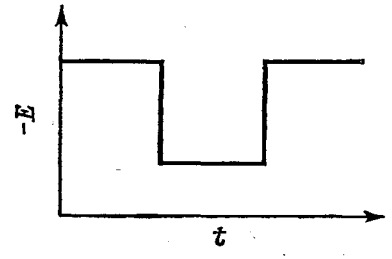


Рис. 17.1. Зависимость потенциала от времени в циклической хроноамперометрии.

К циклической хроноамперометрии можно причислить и метод, разработанный Калоусеком [3, 4] в 1940-х годах, часто называемый полярографией Калоусека. Такое причисление этого метода к методам, рассматриваемым в этой главе, несколько произвольно, так как полярография Калоусека имеет также значительное сходство с переменнотоковой полярографией, в которой на постоянный потенциал налагают прямоугольное напряжение. Но метод Калоусека отличается от переменнотоковой полярографии большей амплитудой напряжения и меньшей частотой его изменений.

Известны две основные разновидности полярографии Калоусека. В первой из них прямоугольное напряжение с амплитудой 20—50 мВ и частотой 5 Гц налагают на линейно возрастающий во времени потенциал, как в методе

классической полярографии. Этот способ изменения потенциала индикаторного электрода показан на рис. 17.2. Ток электролиза измеряют только во время полуциклов, характеризующихся более положительными значениями потенциала. Поэтому на полярограмме регистрируют четкий минимум вблизи потенциала полуволны обратимой системы. Образование этого минимума начинается при потенциалах, при которых в полуциклах более отрицательных потенциалов начинается процесс восстановления. При еще более отрицательных потенциалах минимум

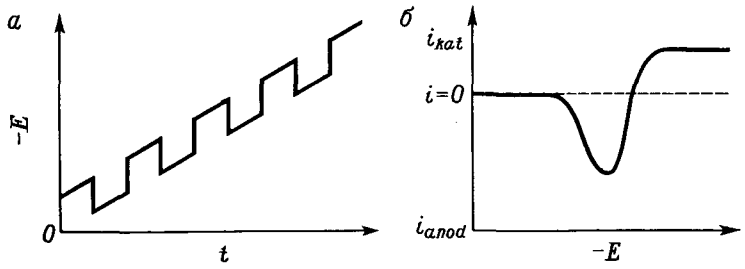


Рис. 17.2. Зависимость потенциала от времени для первой разновидности полярографии Калоусека (*а*) и типичная кривая, регистрируемая этим методом (*б*).

исчезает, так как потенциал электрода становится настолько отрицательным, что даже во время анодного полуцикла скорость реакции окисления очень мала. Когда осцилляции переменного напряжения происходят в области потенциалов предельного тока, измеряемый ток соответствует предельному катодному току.

Во второй разновидности полярографии Калоусека изменение потенциала происходит между заданным значением, которое находится в области потенциалов предельного тока, и потенциалом, линейно возрастающим во времени. Эти изменения потенциала представлены схематически на рис. 17.3. В этом случае регистрируют кривые, напоминающие по форме кривые классической полярографии для обратимой окислительно-восстановительной системы, обе формы которой, Ox и Red, присутствуют в растворе. Анодный ток мы наблюдаем благодаря окислению формы Red, которая образуется за время, когда электрод принимает отрицательный потенциал.

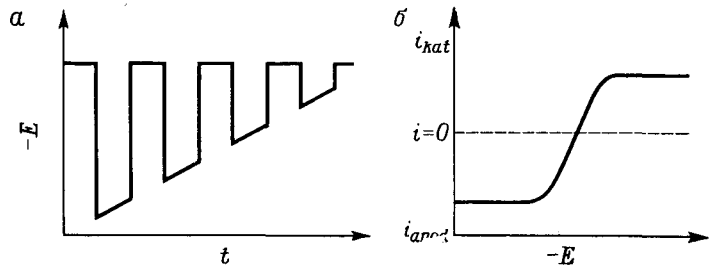


Рис. 17.3. Зависимость потенциала от времени для второй разновидности полярографии Калоусека (*а*) и типичная кривая, регистрируемая этим методом (*б*).

На основе работ Камбары [5] и Баркера [6] можно получить следующее уравнение для тока, наблюдаемого в полярографии Калоусека на плоском электроде:

$$i = \frac{1}{2}\left[nFA\vec{C}_{\mathrm{Red}}\left(\frac{D_{\mathrm{Red}}}{\pi t}\right)^{1/2} - nFAD_{\mathrm{Red}}\sum_{m=1}^{j}(-1)^{m+1}\frac{\vec{C}_{\mathrm{Red}} - \overleftarrow{C}_{\mathrm{Red}}}{[\pi D_{\mathrm{Red}}(t - m\tau)]^{1/2}}\right], \qquad (17.6)$$

где $\vec{C}_{\mathrm{Red}}$ обозначает концентрацию восстановленной формы на поверхности электрода во время катодного цикла, $\overleftarrow{C}_{\mathrm{Red}}$ — концентрацию восстановленной формы на поверхности электрода во время анодного цикла прямоугольной волны, τ — время полуцикла, t — время с момента начала поляризации, m — число полуциклов с момента начала поляризации, j — целое число, меньшее или равное t/τ.

В полярографии Калоусека регистрируют алгебраическую сумму тока, который наблюдают в обычной полярографии [его описывает первый член правой части уравнения (17.6)], и переменного тока, возникающего в резуль-

тате наложения переменного прямоугольного напряжения.

Уравнение (17.6) описывает ток, регистрируемый обоими рассмотренными методами полярографии Калоусека. Для второго метода, в котором напряжение меняют так, как показано на рис. 17.3, действительна при обратимости процесса следующая зависимость, выведенная из уравнения (17.6):

$$E - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_g - i}{i - i_{anod}}, \qquad (17.7)$$

где i_g обозначает предельный диффузионный ток, i — мгновенный ток Калоусека, i_{anod} — максимум анодного тока, E — потенциал, приближающийся в ходе развертки к постоянному отрицательному потенциалу.

Выводом теоретического выражения для среднего тока в полярографии Калоусека занимался также Коутецкий [7].

Метод Калоусека применялся первоначально для исследования механизма электродных процессов. Особенно пригодным этот метод оказался при изучении обратимости электродных процессов [8]. Большую пользу он приносит и в анализе [9]. Чувствительность этого метода при анализе обратимых систем в несколько раз выше чувствительности классической полярографии.

17.2. Циклическая хроновольтамперометрия

Метод циклической хроновольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом развили и применили для исследования механизма электродных процессов органических соединений Кемуля и Кублик в 1958 г. [10, 11]. В последующие годы метод нашел широкое применение. Его использовали для исследования восстановления органических соединений на ртутных электродах, механизма окисления на электродах из платины, угля и угольной пасты, а также для исследования механизма электродных процессов неорганических соединений, определения дифференциальной емкости двойного слоя, изучения кинетики химических реакций, следующих за первичным

электродным процессом, и исследования кинетики электродных реакций.

В циклической хроновольтамперометрии индикаторный электрод поляризуют линейно меняющимся потенциалом. Зависимость потенциала от времени показана схематически на рис. 17.4.

Перед тем как приступить к более широкому обсуждению потенциальных возможностей рассматриваемого метода в указанных областях исследований, необходимо рассмотреть основные зависимости, которые были получены различными исследователями.

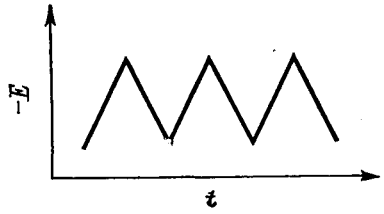


Рис. 17.4. Зависимость потенциала электрода от времени в циклической хроновольтамперометрии.

Теорию циклических кривых обратимых хроновольтамперометрических процессов разработал Мацуда [12] в 1957 г. Над этой проблемой работал также Гохштейн [13]. Никольсон и Шейн [14] вернулись к этому вопросу в большой работе, касающейся различных аспектов хроновольтамперометрии. Эти авторы установили, что очередные кривые имеют идентичную форму, если потенциал изменения направления развертки после первичного процесса обратимого восстановления по меньшей мере на $35/n$ мВ отрицательнее потенциала катодного пика. Такая кривая изображена на рис. 17.5.

Подобную форму циклической кривой мы получаем, если продукт восстановления растворим в растворе. Если в первичном цикле ионы металла восстанавливаются до свободного металла на висящем капельном ртутном электроде, то при хорошей растворимости этого металла в ртути диффузионное поле для восстановленного металла невелико и его концентрация в капле увеличивается по сравнению с концентрацией в растворе. В таком случае в анодном цикле наблюдают значительно больший пик тока, чем пик катодного тока. Если продукт электродной реакции растворим в растворе, то ток анодного пика равен току катодного пика независимо от потенциала E_z,

при котором происходит изменение направления развертки потенциала. Способ определения величины анодного пика показан на рис. 17.6. Зависимости подобной формы

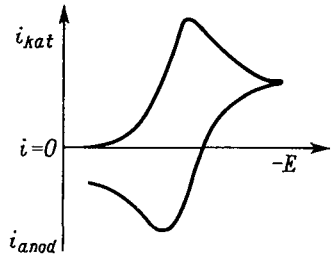


Рис. 17.5. Циклическая хроновольтамперометрическая кривая, снятая на плоском электроде с большим диффузионным пространством.

получают, если изменение направления развертки не вызывает в полярографе автоматического изменения направления перемещения диаграммной бумаги.

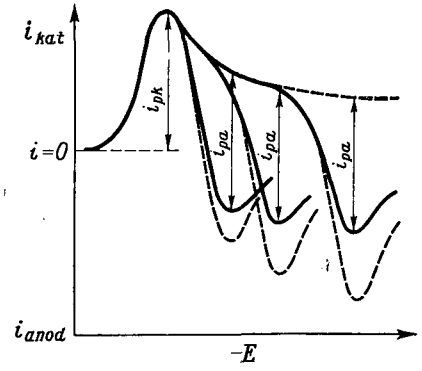


Рис. 17.6. Циклические хроновольтамперометрические кривые.
Прерывистыми линиями обозначены токи окисления в случае растворения амальгамы, образовавшейся в катодном полуцикле в малой капле ртути.

Прерывистыми линиями на рис. 17.6 обозначены анодные токи, которые наблюдаются, если электродный процесс проводят на висящем капельном ртутном электроде,

а продуктом первичного восстановления является металл, хорошо растворимый в ртути. В этом случае анодный ток тем больше, чем дальше потенциал изменения направления развертки от потенциала пика. Величина этого тока зависит также от радиуса электрода и скорости развертки. Чем меньше радиус электрода и меньше скорость развертки, тем больше отношение анодного тока к катодному при данном потенциале изменения направления развертки (E_z).

Положение анодного пика относительно нуля оси потенциалов является функцией потенциала E_z, когда разности $(E_z - E_{1/2})n$ невелики. Это происходит потому, что вблизи потенциала пика катодного полуцикла концентрация продукта электродной реакции в точности не равна концентрации деполяризатора в глубине раствора. Если в таких условиях изменить направление развертки, то пик анодного тока смещается в направлении положительных потенциалов. Это смещение тем меньше, чем отрицательнее потенциал E_z. Указанные зависимости приведены в табл. 17.1.

Таблица 17.1

Зависимость потенциала анодного пика от потенциала изменения направления развертки потенциала поляризации (в милливольтах)

$(E_{1/2} - E_z)\,n$	$(E_{pa} - E_{1/2})\,n$	$(E_{1/2} - E_z)\,n$	$(E_{pa} - E_{1/2})\,n$
—65	34,4	—100	32,0
—70	33,7	—150	30,7
—75	33,3	—200	29,8
—80	32,9	—300	29,3

В случае обратимого электродного процесса разность потенциалов анодного и катодного пиков невелика. Из материала, приведенного в предыдущих главах, мы знаем, что обратимый потенциал полуволны отделяет от потенциала пика $1{,}11RT/nF$ В. Если мы выразим потенциалы

анодного пика (E_{pa}) и катодного пика (E_{pk}) следующими зависимостями:

$$E_{pk} = E_{1/2} - 1{,}11\frac{RT}{nF}, \qquad (17.8)$$

$$E_{pa} = E_{1/2} + 1{,}11\frac{RT}{nF}, \qquad (17.9)$$

то после вычитания уравнения (17.8) из (17.9) получим

$$E_{pa} - E_{pk} = 2{,}22\frac{RT}{nF}\ \text{В}. \qquad (17.10)$$

Это хороший критерий обратимости электродного процесса. Для температуры 25 °С уравнение принимает форму

$$E_{pa} - E_{pk} = \frac{0{,}058}{n}\ \text{В}. \qquad (17.10а)$$

Из этого уравнения следует, что разность потенциалов пиков уменьшается при увеличении числа электронов n, расходуемых в процессе восстановления. При температуре 25 °С эта разность составляет 58, 29 и 19 мВ соответственно для одно-, двух- и трехэлектронного процессов. В случае необратимых процессов разность потенциалов обоих пиков значительно больше.

Переход от одного цикла к многоциклической поляризации ведет к постепенному выравниванию градиентов концентраций во время очередных циклов при одних и тех же потенциалах. В свою очередь это вызывает постепенное изменение формы анодных и катодных кривых. Приблизительно после 50 циклов изменение формы кривых замедляется и в принципе достигается стационарное состояние.

Решение, полученное Никольсоном и Шейном [14], относится к случаю линейной диффузии. Для приспособления этих расчетов к результатам, полученным со сферическими электродами, применена [15] модификация поправки Рейнмута [16]. Для процесса восстановления при этом получается

$$i = i_{пл} + \frac{nFAD_{Ox}C^{0}_{Ox}\varphi(at)}{r_0}, \qquad (17.11)$$

где

$$\varphi(at) = \frac{1 - S_z(at)}{1 + \theta S_z(at)}. \qquad (17.12)$$

Для значений t, меньших, чем время от начала поляризации до момента изменения направления развертки, $S_z(t) = e^{-at}$; для бо́льших значений t $S_z(t) = e^{at-2az}$. θ определяется уравнением

$$\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right],$$

$a = nFV/RT$, а $i_{пл}$ обозначает ток, который наблюдался бы при использовании плоского электрода.

В предыдущем обсуждении мы не налагали ограничений на пространство диффузионного поля. Однако, если вести восстановление хорошо растворимых в ртути ионов металлов на висящем ртутном электроде небольших размеров, то приведенные зависимости между анодным и катодным током окажутся неправильными. Из-за небольших размеров капли в таком ограниченном пространстве происходит быстрое увеличение концентрации амальгамы, и отношение анодного тока к катодному становится больше единицы. Для такого случая Гуминьский и Галюс [17] предложили следующее уравнение, характеризующее зависимость пика анодного тока от пика катодного тока и условий опыта:

$$i_{pa} = i_{pk}\left\{1 + 3{,}2\left[\frac{D_{Red}(E_p - E_z)}{Vr_0^2}\right]^{1/2}\right\}. \qquad (17.13)$$

Из этого уравнения следует, что отношение анодного тока к катодному тем больше, чем больше коэффициент диффузии металла в ртути и чем больше разность между потенциалом пика и потенциалом, при котором произошло изменение направления развертки потенциала поляризации. Численное значение отношения токов уменьшается, когда увеличивается скорость развертки или радиус висящего ртутного электрода.

Гуминьский и Галюс проверили это уравнение для различных экспериментальных условий [варьировались V, r_0 и разность $(E_p - E_z)$]. Можно установить условия, при которых уравнение (17.13) сводится к простой зави-

симости $i_{anod} = i_{kat}$. Если принять, что $D_{Red} = 10^{-5}$ см^2/с, $E_p - E_z = 0{,}3$ В и $r_0 = 0{,}043$ см, то анодный ток становится равным катодному, когда скорость развертки превышает 16 В/с.

Применение метода хроновольтамперометрии для исследования кинетики химических реакций, следующих за первичным электродным процесссм, будет рассмотрено в гл. 18. Здесь же мы ограничимся обсуждением возможностей применения этого метода для исследования кинетики обмена зарядов в электродном процессе.

Уравнение (17.10), описывающее разность между потенциалами пиков анодного и катодного тока, действительно только для обратимого процесса. Если процесс контролируется одновременно диффузией и переносом заряда, то эта разность потенциалов зависит от степени обратимости процесса, а следовательно, от соотношения скорости электродного процесса и скорости развертки потенциала поляризации. Если скорость процесса мала, а скорость развертки велика, то процесс необратим и разность потенциалов анодного и катодного пиков также велика; в противном случае процесс обратим и разность потенциалов составляет $58/n$ мВ.

Проблему определения кинетических параметров на основе циклических хроновольтамперометрических кривых разработал в 1965 г. Никольсон [18]. Принимая, что формы Ox и Red растворимы или в растворе, или в материале электрода и что Ox и Red переносятся только путем диффузии, Никольсон получил рашение, которое не может быть представлено в аналитической форме. Искомая стандартная константа скорости электродного процесса связана с функцией ψ следующим уравнением:

$$\psi = \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{\alpha/2} \cdot \frac{k_s (RT)^{1/2}}{(\pi n F V D_{Ox})^{1/2}}. \qquad (17.14)$$

В свою очередь, функция ψ связана с разностью потенциалов пиков; эта зависимость приведена в табл. 17.2.

Значения $(E_{pa} - E_{pk})$ почти не зависят от α в интервале α от 0,3 до 0,7. Эта зависимость особенно мала при большом ψ. Например, при $\psi = 0{,}5$ разность $(E_{pa} - E_{pk})$ меняется на 5% при изменении α от 0,3 до 0,7. Однако при $\psi = 0{,}1$ такое же изменение коэффициента переноса приводит к изменению $(E_{pa} - E_{pk})$ на 20%. Однако в этом последнем случае уже имеет место большое отклонение от обратимости.

Таблица 17.2

Зависимость разности $E_{pa} - E_{pk}$ в методе циклической хроновольтамперометрии от стандартной константы скорости электродного процесса

ψ	$(E_{pa} - E_{pk})\,n$, мВ	ψ	$(E_{pa} - E_{pk})\,n$, мВ
20	61	1	84
7	63	0,75	92
6	64	0,5	105
5	65	0,35	121
4	66	0,25	141
3	68	0,1	212
2	72		

Значения ψ, приведенные в табл. 17.2, рассчитаны для $\alpha = 0{,}5$. Данные этой таблицы в сочетании с уравнением (17.14) связывают разность потенциалов анодного и катодного пиков со стандартной константой скорости реакции и скоростью развертки напряжения поляризации. Это позволяет подобрать экспериментальные условия (в основном V) таким образом, чтобы разность $(E_{pa} - E_{pk})n$ вела к значениям ψ, которые приведены в табл. 17.2. Теоретически это создает возможность исследования кинетики электродных процессов очень быстрых реакций. При этом следует применять очень большие скорости развертки, для того чтобы были заметны отклонения от обратимости. Это связано со значительными фарадеевскими токами; в таких условиях омическое падение напряжения iR может вызывать существенные ошибки даже при относительно небольшом сопротивлении. Поэтому необходимо сводить к минимуму омическое падение напряжения путем использования, например, капилляра Луггина или высоких концентраций основного электролита. Уменьшать ток путем уменьшения концентрации деполяриза-

тора не рекомендуется, поскольку при этом увеличивается доля емкостного тока в измеряемом токе.

Никольсон [18] применил рассмотренный метод для измерения стандартной константы скорости системы $Cd^{2+}/Cd(Hg)$ в 1 М растворе Na_2SO_4. Полученное значение 0,24 см/с сравнительно хорошо совпадает с значениями, найденными другими исследователями. Никольсон полагает, что этот метод позволяет измерять стандартные константы скорости вплоть до значения 5 см/с.

17.3. Хронопотенциометрия с изменением направления тока

Теоретические основы метода хронопотенциометрии с изменением направления тока опубликовали в 1953 г. Берзинс и Делахей [19]. Если в растворе находится только окисленная форма, а на электроде протекает процесс восстановления при постоянном токе, то в случае изменения направления тока до достижения катодного переходного времени зависимость концентрации восстановленной формы от расстояния от электрода и от продолжительности электролиза описывается формулой

$$C_{\text{Red}}(x, t') = 2\Omega\left[\frac{D_{\text{Red}}(\tau + t')}{\pi}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{x^2}{4D_{\text{Red}}(\tau + t')}\right] -$$

$$-\Omega x \operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{[4D_{\text{Red}}(\tau + t')]^{1/2}}\right\} -$$

$$-2(\Omega + \lambda')\left[\frac{D_{\text{Red}} t'}{\pi}\right]^{1/2} \exp\left[\frac{x^2}{4D_{\text{Red}} t'}\right] +$$

$$+(\Omega + \lambda')\, x \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_{\text{Red}} t')^{1/2}}\right]. \qquad (17.15)$$

В этом уравнении, выведенном для условий линейной диффузии, Ω и λ' описываются зависимостями

$$\Omega = \frac{i_0}{nFD_{\text{Red}}}, \qquad (17.16)$$

$$\lambda' = \frac{i_0'}{nFD_{\text{Red}}}; \qquad (17.17)$$

t' обозначает время с момента изменения направления тока: $t' = t - t_{\text{Red}}$; i_0 и i_0' — плотности тока соответственно в катодном и анодном процессах; t_{Red} — продолжительность восстановления.

Уравнение (17.15) позволяет получить выражение, описывающее переходное время для $C_{\text{Red}}(0, t')$:

$$\tau_{\text{Ox}} = \frac{\Omega^2}{(\Omega + \lambda')^2 - \Omega^2} t_{\text{Red}}. \qquad (17.18)$$

Для случая $\Omega = \lambda'$, что встречается весьма часто, получаем простую зависимость

$$\tau_{\text{Ox}} = \frac{1}{3} t_{\text{Red}}. \qquad (17.19)$$

Конечно, если первичным процессом является окисление, а после изменения направления тока начинается восстановление, то переходное время процесса восстановления равно $^1/_3$ переходного времени процесса окисления.

Уравнение [17.19] проверили Берзинс и Делахей на примере восстановления ионов таллия, кадмия и цинка на больших ртутных электродах (в условиях линейной диффузии). Среднее значение 16 измерений отношения $\tau_{\text{Red}}/\tau_{\text{Ox}}$ составило 3,02, что хорошо соответствует теории.

Таким же образом, как уравнение (17.15), можно получить выражение для концентрации окисленной формы $C_{\text{Ox}}(x, t')$, Подставляя в это уравнение и в выражение (17.15) $x = 0$, мы получаем уравнения для $C_{\text{Ox}}(0, t')$ и $C_{\text{Red}}(0, t')$. Вводя эти выражения в уравнение Нернста, получаем уравнение хронопотенциометрической кривой после изменения направления тока:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} +$$

$$+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^0 - 2\lambda[D_{\text{Ox}}(t_{\text{Red}} - t')/\pi]^{1/2} + 4\lambda(D_{\text{Ox}} t'/\pi)^{1/2}}{2\Omega[D_{\text{Red}}(t_{\text{Red}} + t')/\pi]^{1/2} - 4\Omega(D_{\text{Red}} t'/\pi)^{1/2}}, \qquad (17.20)$$

где $\lambda = i_0/nFD_{\text{Ox}}$, а f_{Ox} и f_{Red} — соответственно коэффициенты активности форм Ox и Red.

При условии, что изменение направления тока происходит в момент достижения катодного переходного времени, уравнение (17.20) принимает вид

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - [(\tau + t')^{1/2} - 2t'^{1/2}]}{(\tau + t')^{1/2} - 2t'^{1/2}}, \qquad (17.21)$$

где потенциал полуволны определяется зависимостью

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D_{Red}^{1/2}}{f_{Red} D_{Ox}^{1/2}}. \qquad (17.22)$$

Уравнение (17.21) позволяет рассчитать время, по истечении которого потенциал достигает значения потенциала полуволны. Для этого приравняем к нулю логарифмический член в уравнении (17.21). Получим зависимость

$$t'_{E=E_{1/2}} = 0{,}222\tau_{Ox}. \qquad (17.23)$$

Поскольку для процесса восстановления $E_{\tau/4} = E_{1/2}$, то

$$E_{\tau/4} = E_{0{,}222\tau_{Ox}}. \qquad (17.24)$$

Эту зависимость можно использовать для проверки обратимости процесса в условиях опыта. Однако следует помнить, что зависимость (17.24) действительна, если процесс ведут в условиях полубесконечной линейной диффузии.

В случае, когда электродный процесс необратим, на основе зависимости

$$\frac{i'_0}{nF} = k^0_{bh} C_{Red}(0, t') \exp\left[\frac{(1-\alpha) nFE}{RT}\right] \qquad (17.25)$$

и выражения для $C_{Red}(0, t')$, которое можно вывести из уравнения (17.15), получаем

$$E = \frac{RT}{(1-\alpha) nF} \ln \frac{\pi^{1/2} D_{Red}^{1/2}}{2k^0_{bh}} - \frac{RT}{(1-\alpha) nF} \ln [(\tau + t')^{1/2} - 2t'^{1/2}]. \qquad (17.26)$$

В соответствии с этим уравнением зависимость десятичного логарифма выражения $[(\tau + t')^{1/2} - 2t'^{1/2}]$ от потенциала должна быть линейной, а наклон прямой должен равняться $2{,}3RT/(1-\alpha)nF$.

Таким образом можно рассчитать для процесса необратимого окисления анодный коэффициент переноса. Константу скорости анодного процесса k^0_{bh} можно рассчитать из значения потенциала при $t = 0$ в соответствии с уравнением (17.26).

Приведенные решения касались первичного хронопотенциометрического процесса катодного восстановления с окислением образовавшегося продукта после изменения направления тока. Аналогичные уравнения получаются для случая первичного электроокисления с последующей реакцией электровосстановления, протекающей после изменения направления тока.

Уравнение (17.19) действительно для условий полубесконечной линейной диффузии. Для случая, когда процесс протекает в условиях полубесконечной сферической диффузии, Маррей и Рейли [20] получили следующее уравнение зависимости анодного переходного времени от продолжительности катодного электровосстановления, которое представляет собой первичный процесс:

$$1 + \exp[D_{Red}(\tau_{Ox} + t_{Red})/r_0^2] \operatorname{erfc}\left[D_{Red}^{1/2}(\tau_{Ox} + t_{Red})^{1/2}/r_0\right] = 2\exp[D_{Red}\tau_{Ox}/r_0^2] \operatorname{erfc}\left[D_{Red}^{1/2}\tau_{Ox}^{1/2}/r_0\right], \qquad (17.27)$$

где r_0 — радиус сферического электрода.

Маррей и Рейли [20] вывели также уравнение зависимости между продолжительностью восстановления и продолжительностью окисления в случае цилиндрической диффузии:

$$\frac{\tau_{Ox} + t_{Red}}{4\tau_{Ox}} = \frac{\left[1 - \frac{D_{Red}^{1/2}\pi^{1/2}\tau_{Ox}^{1/2}}{4r_0} + \frac{D_{Red}\tau_{Ox}}{4r_0^2} - \cdots\right]^2}{\left[1 - \frac{D_{Red}^{1/2}\pi^{1/2}(\tau_{Ox} + t_{Red})^{1/2}}{4r_0} + \frac{D_{Red}(\tau_{Ox} + t_{Red})}{4r_0^2} - \cdots\right]^2}. \qquad (17.28)$$

Если ионы хорошо растворимых в ртути металлов подвергаются восстановлению на капельном висящем электроде небольших размеров, то при большой продолжительности восстановления, как показали Гуминьский и Галюс [17], выполняется следующее уравнение:

$$\frac{\tau_{Ox}}{t_{Red}} = 1 - \frac{r_0^2}{15 D_{Red} t_{Red}}. \qquad (17.29)$$

При достаточно большой продолжительности восстановления или очень малых радиусах висящего ртутного электрода это уравнение сводится к еще более простой зависимости

$$\frac{\tau_{Ox}}{t_{Red}} = 1. \qquad (17.30)$$

Предел применимости этого уравнения в зависимости от D, r_0 и t_{Red} можно рассчитать на основе зависимости (17.29).

Уравнение (17.29) было проверено с применением висящих ртутных электродов небольших размеров на примере восстановления ионов цинка, кадмия и свинца с последующим окислением образовавшейся амальгамы после изменения направления тока. Экспериментальные результаты хорошо соответствуют уравнению, если продолжительность восстановления превышает 25 с.

В приведенных рассуждениях мы предполагали, что ток не подвергается запрограммированным изменениям во времени, кроме изменения направления. Маррей и Рейли [20] дали общий способ расчета зависимости между продолжительностью первичного процесса и продолжительностью процесса после изменения направления тока в случае, когда ток меняется во время опыта определенным образом. Этой проблемой занимались также Теста и Рейнмут [21].

17.4. Циклическая хронопотенциометрия

Описанный метод хронопотенциометрии с изменением направления тока является одноциклическим методом, так как в случае исследования формы Ox процесс ограничивается ее восстановлением на электроде в катодном

цикле и окислением образовавшейся формы Red. Однако после достижения анодного переходного времени можно изменить направление тока и вновь провести процесс восстановления, а после него в свою очередь опять изменить направление тока для перехода к окислению. Такой способ ведения опыта, предложенный Германом и Бардом [22], был назван циклической хронопотенциометрией. Как и циклическая хроновольтамперометрия, этот метод может найти широкое применение в исследовании механизмов электродных процессов.

Упомянутые авторы разработали теорию метода для случая обратимого электродного процесса без кинетических осложнений на основе общих рассуждений Маррея и Рейли [20].

Для процесса $Ox + ne \rightleftarrows Red$ Герман и Бард получили следующие уравнения:

$$C_{Ox}^0 = \frac{2 i_0^{Red}}{nF(\pi D_{Ox})^{1/2}} [(\tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_n)^{1/2} - R(\tau_2 + \cdots + \tau_n)^{1/2} + \cdots + R(\tau_n)^{1/2}], \qquad (17.31)$$

$$C_{Red}^0 = \frac{-2 i_0^{Red}}{nF(\pi D_{Red})^{1/2}} [(\tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_n)^{1/2} - R(\tau_2 + \cdots + \tau_n)^{1/2} + \cdots + R(\tau_n)^{1/2}]. \qquad (17.32)$$

Первое из них описывает первое, третье и следующие нечетные переходные времена. Второе уравнение описывает четные переходные времена. $R = (i_0^{Red} + i_0^{Ox})/i_0^{Red}$, где i_0^{Ox} обозначает плотность тока в процессе восстановления, а i_0^{Red} — плотность тока в процессе окисления.

Используя уравнения $\tau_1^{1/2} = \pi^{1/2} D_{Ox}^{1/2} n F C_{Ox}^0 / 2 i_0^{Red}$ и $\tau_n = a_n \tau_1$, где a_n является n-м переходным временем, отнесенным ко времени τ_1 (например, для хронопотенциометрии с изменением направления тока $a_n = {}^1/_3$), получаем из уравнений (17.31) и (17.32) следующие зависимости:

$$n = 3, 5, 7\ldots$$

$$1 = (a_1 + a_2 + a_3 + \cdots + a_n)^{1/2} - R(a_2 + a_3 + \cdots + a_n)^{1/2} + \cdots + R(a_n)^{1/2}, \qquad (17.33)$$

$$n = 2, 4, 6...$$

$$\frac{D_{Red}^{1/2} C_{Red}^{0}}{D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^{0}} = (a_1 + a_2 + \cdots + a_n)^{1/2} -$$

$$-R(a_2 + \cdots + a_n)^{1/2} + \cdots + R(a_n)^{1/2}, \qquad (17.34)$$

где $a_1 = 1$, а значения a_2, a_3, ..., a_n можно получить путем решения уравнений (17.33) и (17.34). Герман и Бард [22] решили эту систему с помощью электронной вычислительной машины. В табл. 17.3 приведены некоторые значения a_n, рассчитанные для различных значений R и отношений C_{Red}^{0}/C_{Ox}^{0} при условии $D_{Red} = D_{Ox}$.

Таблица 17.3

Относительные переходные времена в циклической хронопотенциометрии при различных условиях

	a_n		
	Формы Ox и Red растворимы		Форма Red нерастворима
n	$i_0^{Red} = i_0^{Ox}$, $C_{Ox}^{0} = 0$	$i_0^{Ox} = i_0^{Red}$, $C_{Ox}^{0} = C_{Red}^{0}$	$i_0^{Red} = i_0^{Ox}$
1	1,000	1,000	1,000
2	0,333	1,778	1,000
3	0,588	1,713	1,174
4	0,355	1,740	1,174
5	0,546	1,724	1,263
6	0,366	1,735	1,263
7	0,525	1,727	1,319
8	0,373	1,733	1,319
9	0,513	1,728	1,359
10	0,378	1,732	1,359
11	0,504	1,728	1,390
12	0,382	1,732	1,390

Если форма Red нерастворима и накапливается на поверхности электрода, то значения a_n, соответствующие четным n, мы рассчитываем на основе уравнения для $n = 2, 4, 6$ ...:

$$a_n = \frac{i_0^{Red}}{i_0^{Ox}} a_{n-1}, \qquad (17.35)$$

а a_n, соответствующие нечетным n, находим с помощью уравнения (17.33). Некоторые рассчитанные значения a_n также приведены в табл. 17.3.

Авторы теории проверили ее результаты на примере восстановления ионов кадмия на ртутном электроде и ионов железа(III) в 0,2 М растворе оксалата калия, а также восстановления серебра(I) в 0,2 М растворе KNO_3 на платиновом электроде. Во всех случаях наблюдалось хорошее согласие теории с опытом.

17.5. Метод вращающегося диска с кольцом

Этот метод, хотя он и не является циклическим, мы рассмотрим в данной главе, поскольку измерения с помощью вращающегося диска с кольцом позволяют, как и в случае циклических методов, судить об устойчивости продуктов первичного электродного процесса.

Электрод, который был показан на рис. 2.8, впервые ввели в практику электроанализа Фрумкин и Некрасов [23]. Первое теоретическое описание токов на таких электродах дано в работе [24].

Область электрода можно разделить на три части. Внутреннюю часть с радиусом r_1 занимает основной дисковый электрод. Плоскость круга радиусом r_2 охватывает поверхность диска и поверхность окружающего его кольца из изолятора. Эта плоскость окружена кольцом из проводника, который составляет внешний электрод. Радиус круга, включающего диск, кольцо и изолятор между ними, равен r_3. Обычно на внутренний дисковый электрод налагают линейно меняющийся во времени потенциал, а потенциал кольцевого электрода сохраняют постоянным. Величина этого потенциала должна обеспечивать окисление или восстановление подходящих к внешнему электроду продуктов электродной реакции, протекающей на диске, в зависимости от того, протекает ли на диске процесс восстановления или окисления.

Точное рассмотрение различных кинетических проблем в рамках этого метода содержится в работе Олбери [25], основанной на функции Эйри и преобразовании Лапласа.

В случае, когда электродный процесс представляет собой только быстрый перенос электронов, интересной проблемой является описание эффективности собирания кольцевого электрода. Эту эффективность N можно записать уравнением $N = i_P/i_D$, где i_P обозначает ток в цепи кольцевого электрода, а i_D — ток в цепи дискового электрода. Таким образом, для нахождения N следует рассчитать, какой ток течет в цепи кольцевого электрода при данном токе в цепи дискового электрода.

Олбери и Брукенштейн [26] получили для N следующее уравнение:

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{2/3}\,[1 - F(\alpha)] - (1+\alpha+\beta)^{2/3}\left\{1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1+\alpha+\beta)\right]\right\}, \quad (17.36)$$

где $\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1$, $\beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3$, а

$$F(\Delta) = \frac{3^{1/2}}{2\pi}\int_0^{\Delta} \frac{d\lambda}{\lambda^{2/3}(1+\lambda)}. \quad (17.37)$$

Интеграл в выражении (17.37) можно представить уравнением

$$F(\Delta) \cong \frac{3^{1/2}}{4\pi}\ln\frac{(1+\Delta^{1/3})^3}{1+\Delta} + \frac{3}{2\pi}\operatorname{arctg}\left(\frac{2\Delta^{1/3}-1}{3^{1/2}}\right) + \frac{1}{4}. \quad (17.38)$$

$F(\Delta) \to 0$ при $\Delta \to 0$, и $F(\Delta) \to 1$ при $\Delta \to \infty$. В табл. 17.4 приведены рассчитанные Олбери и Брукенштейном [26] значения N для типичных отношений r_2/r_1 и r_3/r_2. В этой таблице можно непосредственно найти значения N для электродов, применяемых обычно в электроаналитической практике.

Таблица 17.4

Значения N для отношений r_2/r_1 и r_3/r_2, обычно применяемых на практике

r_3/r_2	r_2/r_1									
	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10
1,02	0,1013	0,0976	0,0947	0,0922	0,0902	0,0884	0,0869	0,0855	0,0843
1,03	0,1293	0,1250	0,1215	0,1186	0,1162	0,1140	0,1121	0,1104	0,1089
1,04	0,1529	0,1483	0,1444	0,1417	0,1385	0,1360	0,1339	0,1320	0,1302
1,05	0,1737	0,1687	0,1647	0,1612	0,1582	0,1556	0,1533	0,1512	0,1493
1,06	0,1923	0,1872	0,1829	0,1793	0,1761	0,1733	0,1708	0,1686	0,1665
1,07	0,2092	0,2039	0,1996	0,1958	0,1925	0,1896	0,1869	0,1846	0,1824
1,08	0,2247	0,2194	0,2149	0,2110	0,2076	0,2046	0,2019	0,1994	0,1972
1,09	0,2392	0,2338	0,2292	0,2252	0,2217	0,2186	0,2158	0,2133	0,2110
1,10	0,2526	0,2472	0,2426	0,2385	0,2350	0,2318	0,2289	0,2263	0,2240
1,12	0,2772	0,2717	0,2670	0,2629	0,2593	0,2560	0,2530	0,2503	0,2479
1,14	0,2992	0,2938	0,2890	0,2849	0,2812	0,2778	0,2748	0,2720	0,2695
1,16	0,3192	0,3138	0,3090	0,3048	0,3011	0,2977	0,2947	0,2919	0,2893
1,18	0,3375	0,3321	0,3274	0,3232	0,3194	0,3161	0,3130	0,3101	0,3075
1,20	0,3544	0,3490	0,3443	0,3402	0,3364	0,3330	0,3290	0,3271	0,3245
1,22	0,3701	0,3648	0,3601	0,3560	0,3523	0,3489	0,3458	0,3429	0,3403
1,24	0,3848	0,3795	0,3749	0,3708	0,3671	0,3637	0,3606	0,3577	0,3551
1,26	0,3985	0,3933	0,3887	0,3847	0,3810	0,3776	0,3745	0,3717	0,3691
1,28	0,4115	0,4063	0,4018	0,3977	0,3941	0,3907	0,3877	0,3849	0,3822
1,30	0,4237	0,4186	0,4141	0,4101	0,4065	0,4032	0,4001	0,3973	0,3947
1,32	0,4353	0,4302	0,4258	0,4218	0,4183	0,4150	0,4119	0,4092	0,4066
1,34	0,4463	0,4413	0,4369	0,4330	0,4294	0,4262	0,4232	0,4204	0,4178
1,36	0,4567	0,4518	0,4475	0,4436	0,4401	0,4369	0,4339	0,4311	0,4286
1,38	0,4667	0,4619	0,4576	0,4538	0,4503	0,4471	0,4441	0,4414	0,4389
1,40	0,4762	0,4715	0,4673	0,4635	0,4600	0,4568	0,4539	0,4512	0,4487

Брукенштейн и Фельдман [27] показали, что приближенное уравнение, данное в работе, [24] можно представить в форме

$$N = \frac{0,8}{3}\left[\frac{1}{2}\ln\frac{y^3+x^3}{(y+x)^3} + 3^{1/2}\operatorname{arctg}\left(\frac{2x-y}{3^{1/2}y}\right) + 0,9069\right], \quad (17.39)$$

где $y^3 = 1 - \frac{3}{4}(\alpha+1)^{-1}$, $x^3 = \beta(\alpha+1)^{-1}$.

Правильность приведенных зависимостей была подтверждена на примере восстановления Cu^{2+} до Cu^+ на дисковом электроде (10^{-4} М $CuCl_2$ в 0,5 М растворе KCl) и окисления меди(I) до меди(II) на кольцевом электроде. Кроме того, велось окисление Br^- до Br_2 на дисковом электроде и восстановление Br_2 на кольцевом электроде в 1 М H_2SO_4, а также окисление серебра, предварительно осажденного на золотом диске, и восстановление серебра(I) на кольцевом электроде.

Использовали шесть электродов с различными значениями r_1, r_2 и r_3. Установлено хорошее соответствие разработанной теории с опытом. Однако значения N, рассчитанные по уравнению, данному в работе [24], оказались выше экспериментальных величин, в некоторых случаях даже на 25%. Эти расхождения были самыми большими при использовании электродов с небольшим расстоянием между диском и кольцом и малой шириной кольцевого электрода.

Метод решения диффузионных задач, разработанный Фельдбергом [28], был применен Бардом и Пратером [29] при теоретическом рассмотрении вращающегося диска с кольцом в случае, когда не происходит последующих химических реакций. Результаты этого исследования хорошо совпали с результатами работы Олбери и Брукенштейна [26].

Миллер и Виско [30] модифицировали обсуждаемый метод. Кольцо было заменено на два изолированных полукольца, которые могут поддерживаться при различных потенциалах, благодаря чему расширяются возможности применения такого электрода в кинетических исследованиях. Этот вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

Теоретические проблемы, связанные с дисковыми электродами с кольцом, рассматриваются в монографиях Олбери и Хитчмена [31], а также Плескова и Филиновского [32].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schwarz W. M., Shain I.*, J. Phys. Chem., **69**, 30 (1965).
2. *Lundquist J. T.*, Jr., *Nicholson R. S.*, J. Electroanal. Chem., **16**, 445 (1968).
3. *Kalousek M.*, Chem. Listy, **40**, 149 (1946); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **13**, 105 (1948).
4. *Kalousek M., Ralek M.*, Chem. Listy, **48**, 808 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **19**, 1099 (1954).
5. *Kambara T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 529 (1954).
6. *Barker G. C.*, Polarographic Theory, part 1, AERE C/R 1553, Harwell, 1957.
7. *Koutecký J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **21**, 433 (1956).
8. *Mašek M.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **26**, 195 (1959); *Vlček A. A.*, in «Progress in Polarography», ed. P. Zuman, Interscience Publishers, New York, 1962, v. 1, p. 269.
9. *Kinard W. F., Philp R. H., Propst R. C.*, Anal. Chem., **39**, 1556 (1967).
10. *Kemula W., Kublik Z.*, Roczniki Chem., **32**, 941 (1958).
11. *Kemula W., Kublik Z.*, Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **6**, 653 (1958).
12. *Matsuda H.*, Z. Elektrochem., **61**, 489 (1957).
13. *Гохштейн Я. П.*, ДАН СССР, **126**, 598 (1959).
14. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
15. *Olmstead M. L., Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **38**, 150 (1966).
16. *Reinmuth W. H.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6358 (1957).
17. *Gumiński C., Galus Z.*, Roczniki Chem., **43**, 2147 (1969).
18. *Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **37**, 1351 (1965).
19. *Berzins T., Delahay P.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4205 (1953).
20. *Murray R. W., Reilley C. N.*, J. Electroanal. Chem., **3**, 182 (1962).
21. *Testa A. C., Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **33**, 1324 (1961).
22. *Herman H. B., Bard A. J.*, Anal. Chem., **35**, 1121 (1963).
23. *Фрумкин А. Н., Некрасов Л. Н.*, ДАН СССР, **126**, 115 (1959).
24. *Иванов Ю. Б., Левич В. Г.*, ДАН СССР, **126**, 1029 (1959).
25. *Albery W. J.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 1915 (1966).
26. *Albery W. J., Bruckenstein S.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 1920 (1966).

27. *Bruckenstein S., Feldman G. A.*, J. Electroanal. Chem., **9**, 395 (1965).
28. *Feldberg S. W., Auerbach C.*, Anal. Chem., **36**, 505 (1964); *Feldberg S. W.*, in «Electroanalytical Chemistry», ed. A. J. Bard, Marcell Dekker, New York, 1969, v. 3.
29. *Bard A. J., Prater K. B.*, J. Electrochem. Soc., **117**, 207 (1970).
30. *Miller B., Visco R. E.*, J. Electrochem. Soc., **115**, 251 (1968).
31. *Albery W. J., Hitchman M. L.*, Ring-Disc Electrodes, Clarendon Press, Oxford, 1971.
32. *Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.*, Вращающийся дисковый электрод, изд-во «Наука», М., 1972.

18

ЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В предыдущей главе обсуждались циклические методы в связи с диффузионными процессами. Точнее говоря, рассматривались электродные процессы, не связанные с химическими реакциями. Однако мы отмечали, что циклические методы хорошо применимы к исследованию кинетики химических реакций, протекающих вслед за первичным процессом переноса заряда. Если в растворе присутствует окисленная форма Ox и продукт ее восстановления подвергается быстрой химической реакции, то ток или переходное время, измеренные во второй половине цикла, меньше соответствующих величин, которые наблюдались бы при отсутствии химической реакции.

Первые математические разработки таких процессов для хронопотенциометрии с изменением направления тока появились в 1960 г. В последующие годы были опубликованы работы по теории циклических хроновольтамперометрии и хроноамперометрии.

18.1. Циклическая хроноамперометрия

Случай электродного процесса с последующей необратимой химической реакцией рассмотрели Шварц и Шейн [1]. После скачка потенциала от начального значения до потенциала, при котором быстро протекает восстановление

$$\mathrm{Ox} + ne \longrightarrow \mathrm{Red}, \qquad (18.1)$$

а продукт восстановления подвергается превращению в вещество A

$$\mathrm{Red} \xrightarrow{k_1} \mathrm{A}, \qquad (18.2)$$

которое не взаимодействует с электродом в исследуемом интервале потенциалов, происходит мгновенное измене-

ние потенциала до начального значения. При этом потенциале форма Red подвергается окислению:

$$\mathrm{Red} - ne \longrightarrow \mathrm{Ox}. \qquad (18.3)$$

Решение задачи получено с помощью преобразования Лапласа. Конечное уравнение можно представить в форме

$$\frac{i_k}{i_g} = \varphi\left[k_1 t', \frac{(t-t')}{t'}\right] - \sqrt{\frac{\left(\frac{t-t'}{t'}\right)}{1+\frac{(t-t')}{t'}}}, \qquad (18.4)$$

где t' — время восстановления, по истечении которого потенциал изменяют до начального значения, i_g — предельный катодный ток, i_k — кинетический анодный ток.

В связи с тем что в уравнение (18.4) входит функция φ, константу k_1 лучше всего определить по рабочим кривым, построенным на основе этого уравнения. Эти кривые выражают зависимость i_k/i_g от $k_1 t'$. Их вычерчивают для различных временных отношений $(t-t')/t'$. Большое число таких кривых рассчитали и представили Шварц и Шейн [1].

Эти авторы проверили теоретические зависимости на примере восстановления азобензола до гидразобензола, который в сильнокислой среде подвергается бензидиновой перегруппировке. Шварц и Шейн считают, что в благоприятных условиях можно определить константы скорости реакций величиной до $5 \cdot 10^4$ с$^{-1}$. Из-за конвекции трудно исследовать скорость реакций, константа скорости которых меньше $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ с$^{-1}$.

Метод, предложенный Шварцем и Шейном, был модифицирован Лундквистом и Никольсоном [2]. После начального резкого изменения потенциала, при котором реакция (18.1) лимитировалась только скоростью диффузии, анодный процесс (18.3) протекает в условиях хроновольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом. При этом регистрируют пики анодного тока, величина которых зависит от скорости развертки потенциала поляризации, константы скорости k_1 и времени t', которое проходит от начала катодного электролиза до начала анодного окисления.

Зависимость функции тока от отношения k_1/a (где $a = nFV/RT$) для постоянного значения at' представлена на рис. 18.1.

При малых значениях отношения k_1/a максимум функции тока (измеренной от уровня экстраполированной кривой ток — время) $\sqrt{\pi}\chi_p(at)$ всегда стремится к характерной для диффузионного процесса величине 0,446. При заданном значении at' значение $\sqrt{\pi}\chi_p(at)$ уменьшается с увеличением k_1/a, но высота пика является функцией k_1/a и at'.

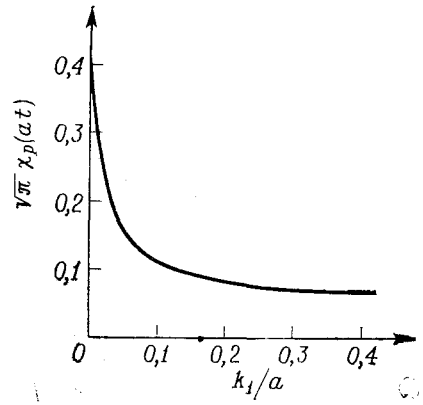


Рис. 18.1. Зависимость функции $\sqrt{\pi}\chi_p(at)$ от отношения константы скорости химической реакции к параметру a; $at' = 62{,}5$.

Для расчета констант скорости удобнее всего пользоваться рабочими кривыми, которые представляют зависимость $\sqrt{\pi}\chi_p(at)$ от k_1/a при различных значениях at'. Такие кривые можно построить на основе значений, приведенных в табл. 18.1 [2].

Лундквист и Никольсон считают, что этот метод лучше метода, предложенного Шварцем и Шейном, хотя бы потому, что он основан на более точном теоретическом расчете.

Рассмотренную теорию применяли для определения скорости бензидиновой перегруппировки гидразобензола и *м*-гидразотолуола.

Олмстед и Никольсон [3] разработали теорию электродного процесса с последующей химической реакцией димеризации в условиях циклической хроноамперометрии.

18.2. Циклическая хроновольтамперометрия

Метод циклической хроновольтамперометрии позволяет исследовать кинетику последующих реакций так же хорошо, как и хроноамперометрия. Никольсон и Шейн [4]

Таблица 18.1

Значения функции $\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$ в зависимости от k_1/a и at'

$at' = 0{,}5$		$at' = 2{,}5$		$at' = 7.5$		$at' = 20$		$at' = 37{,}5$		$at' = 62{,}5$	
k_1/a	$\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$	k_1/a	$\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$	k_1/a	$\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$	k_1/a	$\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$	k_1/a	$\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$	k_1/a	$\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$
0,0250	0,412	0,0100	0,426	0,0067	0,425	0,0010	0,442	0,0010	0,440	0,0010	0,430
0,0400	0,392	0,0200	0,410	0,0133	0,405	0,0030	0,438	0,0027	0,424	0,0024	0,415
0,0600	0,368	0,0400	0,377	0,0267	0,373	0,0050	0,415	0,0100	0,363	0,0050	0,382
0,1000	0,329	0,0600	0,347	0,0400	0,345	0,0100	0,393	0,0160	0,328	0,0075	0,355
0,1600	0,281	0,0800	0,325	0,0670	0,299	0,0200	0,347	0,0267	0,271	0,0100	0,324
0,2000	0,259	0,1200	0,286	0,1000	0,258	0,0300	0,313	0,0400	0,225	0,0150	0,283
0,2500	0,239	0,2000	0,230	0,1330	0,228	0,0500	0,260	0,0533	0,196	0,0250	0,226
0,4000	0,201	0,3200	0,193	0,2000	0,191	0,0750	0,216	0,0800	0,159	0,0500	0,155
0,5000	0,185	0,4000	0,183	0,2760	0,172	0,1400	0,160	0,1000	0,140	0,0800	0,121
0,7500	0,168	0,5000	0,175	0,4000	0,149	0,2500	0,128	0,2000	0,107	0,1500	0,094
—	—	—	—	—	—	0,4000	0,110	0,4000	0,087	0,4000	0,068

Значения функции $\sqrt{\pi}\,\chi_p(at)$ мы рассчитываем по уравнению

$$\sqrt{\pi}\,\chi_p(at) = \frac{i_p}{i_{t'}\,(\pi at')^{1/2}}, \qquad (18.5)$$

где i_p обозначает экспериментальный ток пика, $i_{t'}$ — ток по истечении времени t'.

разработали теорию последующих процессов первого порядка в случаях обратимого и необратимого химического превращения. Величина анодного тока (если первичным процессом является электродное восстановление) существенно зависит от константы скорости химической реакции. Однако анодный ток зависит также и от значения потенциала, при котором происходит изменение направления развертки. Поэтому в литературе не приводятся значения функции $\chi(at)$, хотя такие функции рассчитывались Никольсоном и Шейном.

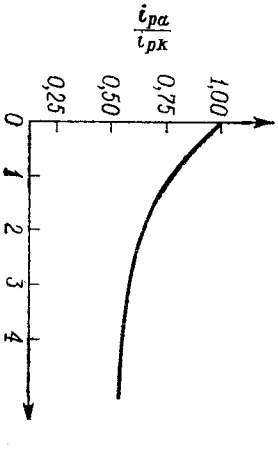


Рис. 18.2. Зависимость отношения пиков анодного и катодного тока в электродном процессе с последующей обратимой химической реакцией от параметра $Z = K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$.

Для того чтобы использовать анодный ток в кинетических измерениях, необходимо выбрать определенный потенциал изменения направления тока и для этого потенциал построить рабочие кривые значения отношения i_{pa}/i_{pk} в зависимости от параметра $K\sqrt{a/(k_1 + k_2)}$. На рис. 18.2 представлена рабочая кривая для потенциала изменения направления развертки, который определяется уравнением $(E_{t'} - E_{1/2})n - (RT/F)\ln(K + 1) = -90$ мВ. K представляет собой константу равновесия химической реакции, определяемую отношением констант скорости k_1/k_2; k_1 — константа скорости превращения Red в A, а k_2 — константа скорости превращения A в Red; $E_{t'}$ обозначает потенциал, при котором меняется направление развертки.

Для случая необратимой химической реакции Никольсон и Шейн представили решение в виде зависимости отношения пика анодного тока (i_{pa}) к пику катодного тока (i_{pk}) от $k_1\Delta t$, где Δt обозначает время (в секундах) развертки потенциала от $E_{1/2}$ до $E_{t'}$ при данной ее скорости. Эта зависимость приведена в табл. 18.2.

Таблица 18.2

Отношение пика анодного тока к катодному в циклическом процессе с следующей за катодным восстановлением необратимой химической реакцией первого порядка

$k_1\Delta t$	$\frac{i_{pa}}{i_{pk}}$	$k_1\Delta t$	$\frac{i_{pa}}{i_{pk}}$
0,004	1,00	0,525	0,641
0,023	0,986	0,550	0,628
0,035	0,967	0,778	0,551
0,066	0,937	1,050	0,486
0,105	0,900	1,168	0,466
0,195	0,828	1,557	0,415
0,350	0,727		

Анодный ток измеряют от линии, являющейся продолжением линии катодного тока, как это описано в предыдущей главе. При таком способе измерения для диффузионного процесса отношение $i_{pa}/i_{pk} = 1$.

Решение, представленное в табл. 18.2, очень просто по сравнению с решением для случая обратимой химической реакции. Когда химическая реакция необратима, потенциал $E_{t'}$ можно выбрать достаточно произвольно, так как для данной системы величина отношения пиков токов зависит от Δt.

Проблему необратимой химической реакции димеризации, протекающей после первичного процесса (18.1), рассмотрел приближенно Галюс [5], основываясь на концепции реакционного слоя. Точное решение этой задачи опубликовал Никольсон с сотр. [6]. Та же группа исследователей [7] разработала и теорию электродного процесса в условиях линейной и сферической диффузии с последующей реакцией диспропорционирования.

18.3. Хронопотенциометрия с изменением направления тока

Три группы исследователей [8—10] разработали независимо теорию процессов (18.1) — (18.3), протекающих в условиях хронопотенциометрии с изменением направления тока. Основное уравнение, которое связывает константу скорости необратимой химической реакции с

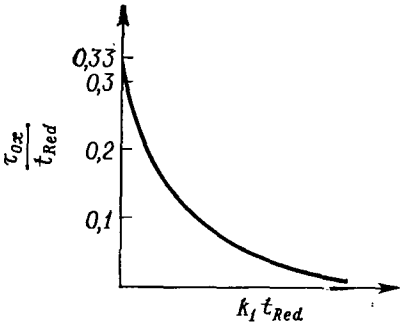


Рис. 18.3. Зависимость отношения переходного времени окисления к времени восстановления от $k_1 t_{Red}$.

временем восстановления (t_{Red}) и переходным временем процесса окисления τ_{Ox}, имеет вид

$$(\gamma + \lambda)\,\mathrm{erf}\,[k_1\tau_{Ox}]^{1/2} = \lambda\,\mathrm{erf}\,[k_1(t_{Red} + \tau_{Ox})]^{1/2}, \quad (18.6)$$

где $\gamma = i_0'/nFD$, $\lambda = i_0/nFD$, i_0 обозначает плотность тока в процессе восстановления, а i_0' — плотность тока в процессе окисления.

Если плотности тока восстановления и окисления одинаковы, то выражение (18.6) можно представить в более простой форме

$$2\,\mathrm{erf}\,[k_1\tau_{Ox}]^{1/2} = \mathrm{erf}\,[k_1(t_{Red} + \tau_{Ox})]^{1/2}. \quad (18.6а)$$

В литературе приведены различные способы обработки экспериментальных результатов. Самый простой способ предложили, по-видимому, Теста и Рейнмут [10]. Они построили рабочую кривую зависимости τ_{Ox}/t_{Red} от $k_1 t_{Red}$. Такая кривая показана на рис. 18.3. Этот рисунок позволяет определить $k_1 t_{Red}$ по экспериментально установленному отношению τ_{Ox}/t_{Red}.

Драчка [11] разработал также теорию электродного процесса с последующей реакцией высшего порядка, предполагая необратимость этой химической реакции. Решение можно представить общим уравнением, действительным для химической реакции m-го порядка:

$$k_1^{\frac{2}{1+m}} D_{\mathrm{Red}}^{\frac{(1-m)}{m+1}} \left(\frac{i_0}{nF}\right)^{\frac{2(m-1)}{m+1}} \tau_{\mathrm{Ox}} = f_m(u), \qquad (18.7)$$

где u — отношение сил тока во время восстановления и окисления, а $f_m(u)$ — функция этого отношения.

Для реакции второго порядка уравнение (18.7) сводится к форме

$$k_1^{2/3} D_{\mathrm{Red}}^{-1/3} \left(\frac{i_0}{nF}\right)^{2/3} \tau_{\mathrm{Ox}} = f_2(u). \qquad (18.8)$$

При $u = 1$ (случай, чаще других встречающийся на практике) $f_2(u) = 0{,}355$.

Порядок химического процесса можно легко установить по зависимости $\lg\tau_{\mathrm{Ox}}$ от $\lg i_0$. Эта зависимость должна быть линейной, а наклон прямой $P = \Delta\lg\tau_{\mathrm{Ox}}/\Delta\lg i_0$.

Порядок реакции m связан с P простым уравнением

$$m = \frac{2-P}{2+P}. \qquad (18.9)$$

Из уравнения (18.7) следует, что в случае необратимой последующей химической реакции переходное время процесса окисления не зависит от времени восстановления (за исключением коротких времен восстановления), однако меняется с изменением плотности применяемого тока.

Фельдберг [12] применил разработанный им метод для решения различных проблем последующих реакций первого и второго порядка в рамках хронопотенциометрии с изменением направления тока.

Герман и Бард [13] разработали теорию циклической хронопотенциометрии с кинетическими осложнениями, учитывающую предшествующую, последующую и каталитическую реакции. Эти авторы привели таблицы a_n для различных значений n и $k_1\tau_1$, которые позволяют определить константы скорости реакций.

Метод циклической хронопотенциометрии с кинетическими осложнениями был развит также Вуковичем и Правдичем [14].

18.4. Метод вращающегося диска с кольцом

Метод вращающегося электрода с кольцом можно с успехом применять для исследования кинетики химических реакций. В этом случае на дисковом электроде протекает реакция (18.1). Продукт этой реакции частично подвергается химическому превращению, а остальная часть Red окисляется на кольцевом электроде. При этом эффективность собирания N (если процесс кинетический), конечно, меньше, чем в случае диффузионного процесса восстановления на диске и окисления на кольцевом электроде.

Брукенштейн и Фельдман [15] дали приближенное решение этой задачи для необратимой химической реакции первого порядка. Точное решение получили Олбери и Брукенштейн [16].

При $k_1^{1/2}/(0{,}51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}D^{1/2})^{1/3} < 0{,}5$ конечное уравнение можно представить в простой форме

$$\frac{N}{N_k} = 1 + 1{,}28\left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}\frac{k_1}{\omega}. \qquad (18.10)$$

Этим методом можно, по мнению Олбери и Брукенштейна, исследовать кинетику реакций с константами скорости в интервале от $4\cdot10^{-2}$ до 10^3 $с^{-1}$. Следовательно, метод вращающегося дискового электрода с кольцом не позволяет обнаружить промежуточные продукты с полупериодом жизни, меньшим чем 10^{-3} с.

Олбери и Брукенштейн рассмотрели также случай обратимой химической реакции [17] и химической реакции второго порядка [18]. Олбери с сотр. [19, 20] продолжает развивать этот метод.

Другие случаи кинетических процессов были также разработаны Олбери с сотрудниками; они рассмотрены в монографии [21].

Пратер и Бард [22] использовали аналого-цифровую ЭВМ для теоретического описания процесса, в котором образующееся на дисковом электроде вещество подвер-

гается химической реакции первого или второго порядка. Полученные данные соответствуют результатам менее точных разработок [16, 18—20].

Тем же методом эти авторы [23] рассмотрели также каталитический процесс и механизм ECE. Химические реакции, входящие в эти процессы, были первого или второго порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schwarz W. M., Shain I.*, J. Phys. Chem., **69**, 30 (1965).
2. *Lundquist J. T., Jr., Nicholson R. S.*, J. Electroanal. Chem., **16**, 445 (1968).
3. *Olmstead M. L., Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **41**, 851 (1969).
4. *Nicholson R. S., Shain I.*, Anal. Chem., **36**, 706 (1964).
5. *Галюс З.*, Электрохимия, **4**, 553 (1968).
6. *Olmstead M. L., Hamilton R. G., Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **41**, 260 (1969).
7. *Olmstead M. L., Nicholson R. S.*, Anal. Chem., **41**, 862 (1969).
8. *Dračka O.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **25**, 338 (1960).
9. *Furlani C., Morpurgo G.*, J. Electroanal. Chem., **1**, 351 (1960).
10. *Testa A. C., Reinmuth W. H.*, Anal. Chem., **32**, 1512 (1960).
11. *Dračka O.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **26**, 2144 (1961).
12. *Feldberg S. W.*, private communication.
13. *Herman H. B., Bard A. J.*, J. Phys. Chem., **70**, 396 (1966).
14. *Vukovič M., Pravdič V.*, Croat. Chem. Acta, **42**, 21 (1970).
15. *Bruckenstein S., Feldman G. A.*, J. Electroanal. Chem., **9**, 395 (1965).
16. *Albery W. J., Bruckenstein S.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 1946 (1966).
17. *Albery W. J., Bruckenstein S.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 2598 (1966).
18. *Albery W. J., Bruckenstein S.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 2584 (1966).
19. *Albery W. J., Hitchman M. L., Ulstrup J.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 2831 (1968).
20. *Albery W. J., Hitchman M. L., Ulstrup J.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 1101 (1969).
21. *Albery W. J., Hitchman M. L.*, Ring-Disc Electrodes, Clarendon Press, Oxford, 1971.
22. *Prater K. B., Bard A. J.*, J. Electrochem. Soc., **117**, 335 (1970).
23. *Prater K. B., Bard A. J.*, J. Electrochem. Soc., **117**, 1517 (1970).

19

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАПРОГРАММИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ДЕПОЛЯРИЗАТОРА

До сих пор мы предполагали, что скорость массопереноса во время электродного процесса точно определена. Поэтому для каждого момента электролиза можно было предусмотреть на основе известной скорости массопереноса, какой ток или какое переходное время должны наблюдаться в заданных условиях. Однако оказывается, что в каждом из рассматриваемых методов соответствие между теоретически рассчитанными значениями предельного тока или переходного времени и установленными экспериментально наблюдается только в некотором интервале скоростей массопереноса. Отклонения от теоретических значений наблюдаются прежде всего при малых скоростях переноса из-за проявления конвективного переноса в хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии и в результате увеличения диффузионного переноса в методе вращающегося диска. Кроме того, аномально большие предельные токи наблюдаются иногда и при оптимальных скоростях массопереноса. Это явление часто встречается в полярографических исследованиях, и такие аномальные увеличения токов называют полярографическими максимумами. Для правильной интерпретации таких эффектов существенным является выяснение условий, при которых скорость массопереноса соответствует рассчитанной теоретически.

19.1. Полярография

Исследования, проведенные многими авторами, показали, что зависимость между концентрацией деполяризатора в растворе и предельным током этого деполяризатора линейна, если время жизни капли сохраняется в пределах 2—8 с. Этот интервал t_1 соответствует наиболее подходящим скоростям массопереноса в полярографическом методе. Однако и при таком времени жизни капли

на полярографических кривых наблюдаются возрастания тока — полярографические максимумы. Обычно при увеличении прилагаемого напряжения при некотором потенциале капельного электрода происходит резкое уменьшение тока до значения, предусмотренного теорией.

Полярографические максимумы обычно делят на два вида. Максимумы первого рода появляются в начале полярографической волны и главным образом в относительно разбавленных растворах основного электролита. Эти максимумы имеют большей частью форму острых пиков, причем падение тока происходит обычно значительно более резко, чем его возрастание. Максимумы второго рода наблюдаются также на предельных токах и в относительно концентрированных (около 1 М) растворах основного электролита. Возрастание тока у таких максимумов обычно происходит постепенно. Если максимум второго рода невелик и появляется в начале предельного тока, то иногда его трудно идентифицировать.

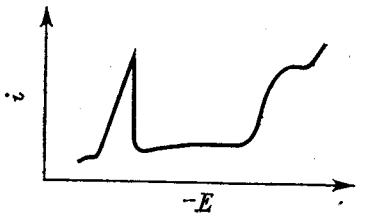


Рис. 19.1. Кислородный максимум в 0,001 М растворе KCl.

Типичным примером максимума первого рода служит максимум на первой волне восстановления кислорода в разбавленных (порядка 10^{-3} М) растворах основного электролита [1, 2]. Кислородная волна с таким максимумом показана на рис. 19.1.

Гейровский [3] разделял максимумы первого рода на две группы в зависимости от того, каков потенциал капающего электрода относительно потенциала нулевого заряда. Если потенциал электрода положителен, то наблюдаемые максимумы называют положительными. Если максимум возникает при отрицательном потенциале относительно нулевого заряда, то это отрицательный максимум. При потенциале нулевого заряда максимумы первого рода не наблюдаются [4].

Установлено, что высота максимумов зависит от концентрации деполяризатора в растворе, но эта зависимость не линейна.

При обычно используемых периодах капания в разбавленных растворах высота максимума линейно зависит от $m^{2/3}$, если период капания не меняется. При постоянной скорости вытекания ртути максимум пропорционален $t^{2/3}$ [5, 6].

Отрицательные максимумы можно подавить путем увеличения концентрации катионов в растворе. При этом эффективность действия катиона тем больше, чем выше его валентность. Валентность аниона не влияет на величину этих максимумов. В свою очередь на величину положительных максимумов не влияет валентность катиона, но существенно влияет валентность аниона. Анионы с одинаковой валентностью оказывают различное влияние на положительные максимумы. Варасова [2] установила, что по влиянию на эти максимумы анионы можно расположить в следующий ряд:

$$Cl^- < I^- < Br^- < BrO_3^- < NO_3^- \ll CO_3^{2-} < SO_4^{2-} < OH^-.$$

Величина максимума в значительной степени зависит и от присутствия в растворе поверхностно-активных веществ. К таким веществам относятся красители, алкалоиды и высокомолекулярные алифатические соединения, а также коллоиды. В этом случае наблюдается связь между химическим характером поверхностно-активного вещества и потенциалом, при котором наблюдается максимум. Положительные максимумы подавляются кислотными красителями и коллоидами с отрицательным зарядом, а отрицательные максимумы — основными красителями, алкалоидами и коллоидами с положительным зарядом.

Незаряженные или амфотерные вещества (например, желатина) подавляют максимумы в широком интервале потенциалов. Для различных веществ этот интервал зависит от интервала потенциалов, в котором эти вещества адсорбируются. Интервал тем шире, чем больше концентрация вещества и энергия его адсорбции.

Концентрация поверхностно-активного вещества в растворе, конечно, не может быть слишком большой, так как наряду с подавлением максимума при большой концентрации могло бы происходить и значительное торможение скорости электродного процесса.

Первым попытался выяснить природу полярографических максимумов Гейровский [1, 3]. Он объяснял увеличение тока адсорбцией деполяризатора на поверхности электрода. Причиной адсорбции должна была быть неоднородность электрического поля вокруг капли, вызванная протеканием тока заряжения. Однако в 1938 г. Антвейлер [8, 9] установил, что проявление максимумов связано с завихрениями жидкости, непосредственно прилегающей к капающему электроду. В случае положительного максимума жидкость движется от шейки капли книзу, а отрицательный максимум связан с движением жидкости от низа капли в направлении ее шейки (рис. 19.2).

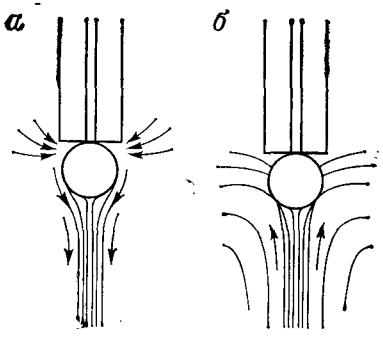


Рис. 19.2. Движение жидкости вокруг электрода в случае максимумов первого рода.
а — положительный максимум; *б* — отрицательный максимум.

На этой основе Антвейлер и Штаккельберг [8—11] интерпретируют возникновение максимумов завихрениями раствора вблизи капли и завихрениями внутри капли ртути. Максимумы первого рода вызваны движениями раствора, которые в свою очередь происходят вследствие разности потенциалов между шейкой капли у конца капилляра и низом капли. Антвейлер и Штаккельберг предполагают, что эта разность потенциалов обусловлена экранированием электрического поля капли капилляром. В результате такого экранирования шейка капли приобретает при катодной поляризации более положительный потенциал, чем нижняя часть капли. Если потенциал электрода положительнее потенциала нулевого заряда, то при возникновении положительных максимумов поверхностное натяжение в нижней части капли больше, чем в области шейки капли. Поэтому поверхность капли перемещается от шейки книзу, утягивая за собой прилегающий тонкий слой раствора.

Когда электрод достигает потенциала, при котором

концентрация деполяризатора на поверхности электрода равна нулю (область предельного тока), поверхностное натяжение на всей поверхности капли выравнивается и максимум исчезает. С появлением новой капли приэлектродный слой раствора обновляется, и поэтому уменьшение тока максимума до величины предельного тока может происходить довольно резко.

Следует отметить, что еще в 1934 г. Фрумкин и Брунс [12] доказали, что превышение током величины предельного диффузионного тока связано с тангенциальными движениями поверхности ртути, а уменьшение аномального тока — с прекращением этих движений.

Для создания точной теории полярографических максимумов было рассмотрено [13] движение капли ртути в растворе электролита в электрическом поле.

Тангенциальное движение поверхности свободно падающей капли относительно ее центра в этом случае аналогично движению поверхности капли, висящей на конце капилляра. Поэтому уравнения, выведенные для падающей капли, могут быть использованы для описания природы полярографических максимумов.

Авторы теории [13] связали скорость движения поверхности капли с разностью потенциалов вдоль ее поверхности. Позднее [14] было выведено уравнение для мгновенного тока, определяемого доставкой деполяризатора при тангенциальном движении со скоростью S_r на поверхности капельного электрода с радиусом r:

$$i_t = 10{,}7nFC^0D^{1/2}S_r^{1/2}r^{3/2}. \qquad (19.1)$$

Для среднего тока это уравнение принимает форму

$$\bar{i} = 6{,}4nFC^0D^{1/2}\bar{S}_r^{1/2}r_1^{3/2}. \qquad (19.2)$$

Величины $\bar{S}_r$ и r_1 относятся к моменту отрыва капли ртути.

Из уравнения (19.1) следует, что мгновенный ток максимума на капающем электроде должен зависеть от $t^{2/3}$. Однако экспериментальные значения тока оказались ниже рассчитанных по этому уравнению.

Интерпретация неравномерности распределения потенциала экранированием капли стеклом капилляра не

убедительна. Антвейлер [8] наблюдал завихрения и при использовании капилляров с очень тонким концом с внешним диаметром 80 мкм. Экранирование электрода такими капиллярами должно быть очень незначительным. Флемминг и Берг [15] подтвердили эти наблюдения, применяя капилляры с чрезвычайно тонкими стенками.

Теория полярографических максимумов представляется все же недостаточно хорошо разработанной. Причины возникновения неравномерного распределения потенциала вдоль поверхности пока не были разъяснены однозначно. В свете экспериментов Флемминга и Берга [15] кажется малоправдоподобным, что это неравномерное распределение вызывается только экранированием шейки электрода концом капилляра или мешающим влиянием конца капилляра на доставку деполяризатора к электроду.

Де-Леви [16] считает, что вихри возникают из-за нецентрического роста капли ртути, в результате которого происходит усиленное движение поверхности ртути в низу капли при относительно незначительном движении поверхности капли у ее шейки. Это в свою очередь приводит к неравномерному распределению потенциала поверхности раздела электрод — раствор со стороны раствора.

Максимумы второго рода возникают в результате движения поверхности ртути, которое смещает электролит в направлении к шейке капли. Эти максимумы описаны Крюковой [17—19]. Они проявляются главным образом при потенциалах нулевого заряда.

Теории Фрумкина, а также Антвейлера и Штаккельберга объясняют эти максимумы движением ртути в капле. Направление этого движения схематически показано на рис. 19.3. Движение поверхности ртути вызывает движение прилегающего раствора. При этом происходит перенос зарядов к шейке капли, что в свою очередь противодействует завихрению. При нулевом заряде поверхности это противодействие минимально. Поэтому вихри и возникают в основном при потенциалах электрокапиллярного нуля.

Максимумы второго рода значительно уменьшаются при увеличении времени жизни капли.

Полярографические максимумы и способы их подавления подробно описаны Мейтсом [33].

В некоторых случаях несоответствие между наблюдаемыми предельными токами и предусмотренными теорией может быть следствием проявления скрытых предельных токов.

Скрытые предельные токи возникают в результате взаимодействия деполяризаторов в растворе или как результат взаимодействия продуктов электродного процесса одного деполяризатора со вторым деполяризатором. Впервые такие токи описали в 1936 г. Кемуля и Михальский [20]. Они установили, что ток восстановления ионов водорода значительно уменьшается, если в растворе присутствует кислород. Гидроксильные ионы, образующиеся на поверхности электрода при восстановлении кислорода, нейтрализуют ионы водорода вблизи электрода, что приводит к уменьшению тока.

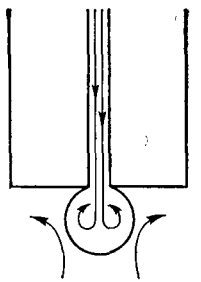


Рис. 19.3. Движение ртути и раствора в случае максимума второго рода.

В других случаях образующиеся гидроксильные ионы могут понижать волны восстановления ионов металлов, которые дают труднорастворимые гидроокиси (см., например, [21]).

Теория скрытых предельных токов была разработана Кемулей и Грабовским [22, 23]. Они разделили скрытые токи на два вида в зависимости от химической реакции, которая приводит к возникновению скрытого тока.

Если принять, что в растворе присутствуют два деполяризатора Ox_1 и Ox_2, которые могут восстанавливаться при различных потенциалах E_1 и соответственно E_2

$$Ox_1 + n_1 e \longrightarrow Red_1, \qquad (19.3)$$

$$Ox_2 + n_2 e \longrightarrow Red_2, \qquad (19.4)$$

причем E_2 отрицательнее E_1, то в случае быстрой химической реакции

$$p\,\mathrm{Red}_1 + r\,\mathrm{Ox}_2 \longrightarrow (\mathrm{Red}_1)_p\,(\mathrm{Ox}_2)_r \qquad (19.5)$$

будет наблюдаться скрытый предельный ток первого рода.

В результате реакции (19.5) уменьшается диффузия вещества Ox_2 к электроду, и это вещество может даже полностью связаться в $(Red_1)_p\,(Ox_2)_r$, не доходя до электрода. В таком случае величина скрытого предельного тока определяется разностью предельного тока Ox_1 в отсутствие деполяризатора Ox_2 и в его присутствии.

В случае, когда быстрая химическая реакция начинается только в результате восстановления вещества Ox_2, что можно представить общей схемой

$$q\,\mathrm{Ox}_1 + m\,\mathrm{Red}_2 \longrightarrow (\mathrm{Ox}_1)_q\,(\mathrm{Red}_2)_m, \qquad (19.6)$$

наблюдаются скрытые предельные токи второго рода. При этом происходит уменьшение или исчезновение волны вещества Ox_2.

Теория Кемули и Грабовского дает результаты, соответствующие опыту, когда продуктом реакций (19.5) и (19.6) является вода. Если в результате этих реакций образуются осадки гидроокисей, то они могут адсорбироваться на поверхности электрода и тормозить электродный процесс [24]. В таком случае экспериментальные результаты отклоняются от теоретических расчетов.

Теорию скрытых предельных токов разработали и другие авторы [25—27].

19.2. Хроновольтамперометрия

В хроноамперометрии с максимумами сталкивались редко, хотя вихри и наблюдались на висящих [8] и подвешенных [12] каплях ртути, а также на ртутных электродах с большой площадью [28, 9]. Такие максимумы наблюдали [29], например, в случае восстановления пиридиновых комплексов кобальта(II) на висящем ртутном электроде. Максимум возникал из-за специфической адсорбции пиридинового комплекса кобальта на поверхности. При восстановлении комплекса разные части поверхности электрода приобретали разный потенциал, а следовательно, и различное поверхностное натяжение. Это приводило к движениям прилегающего раствора. Следует отметить, что в этом случае максимум возникал только в области потенциалов формирования пика. Когда концентрация комплекса на поверхности падала до нуля из-за увеличения отрицательного потенциала, максимум исчезал, а ток уменьшался до величины, которая соответствовала диффузионному массопереносу.

Отклонения от запрограммированного массопереноса проявляются в хроновольтамперометрии при небольших скоростях развертки потенциала поляризации. С висящими ртутными электродами, предохраняемыми от случайных сотрясений, завышенные токи наблюдаются при скоростях развертки менее 0,2 В/мин. Поэтому в хроновольтамперометрических исследованиях не рекомендуется применять слишком малые скорости развертки. Конвективный массоперенос приводит при этом не только к увеличению тока пика, но и к значительно более существенному увеличению тока при более отрицательных потенциалах, чем потенциал пика. В результате этого регистрируемые кривые напоминают по форме полярографические волны.

19.3. Хронопотенциометрия

Как мы уже неоднократно отмечали, нецелесообразно применять переходные времена больше 1 мин из-за появления конвективного массопереноса. Подробное исследование этой проблемы с применением висящих ртутных электродов [30] показало, что в этих условиях ошибки незначительны, если переходные времена не превышают 30 с.

В тех системах, в которых при использовании хроновольтамперометрического метода наблюдаются аномально большие пики тока, следует ожидать увеличения переходного времени в хронопотенциометрии.

19.4. Метод вращающегося диска

В методе вращающегося диска не рекомендуется применять слишком малые скорости вращения электрода, для того чтобы измеренный ток не слишком отклонялся от тока, рассчитанного на основе уравнения (2.25) (см. стр. 54). Из этого уравнения следует, что предельный ток должен стремиться к нулю, когда скорость вращения стремится к нулю. Этот вывод не соответствует опыту. Ток наблюдают и тогда, когда скорость вращения равна нулю. В этом случае ток должен описываться потенциостатическими уравнениями.

Не следует применять и слишком большие скорости вращения электрода. При этом могут возникнуть колебания электрода в плоскости, перпендикулярной его оси. Установлено [31], что поток жидкости перестает быть ламинарным, когда число Рейнольдса Re превышает $10^4 — 10^5$. Вся же теория вращающегося дискового электрода разрабатывалась для ламинарного течения. Эмери и Хинтерманн [32] установили, что на дисковых электродах с малой площадью ламинарность течения может сохраняться и при большой скорости вращения. Эти авторы применили, например, электрод с площадью 0,0097 см^2 при скорости вращения 400—36 100 об/мин. Было установлено, что во всем интервале скоростей вращения система подчиняется уравнению (2.25).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heyrovský J.*, *Šimunek R.*, Phil. Mag., 7, 951 (1929).
2. *Varasova E.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, 2, 8 (1930).
3. *Heyrovský J.*, A polarographic study of the electrokinetic phenomena of adsorption electroreduction and overpotential displayed at the dropping mercury cathode, Hermann et Cie, Paris, 1934.
4. *Heyrovský J.*, *Vascautzanu E.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, 3, 418 (1931).
5. *Vavruch I.*, Polarograficka maxima w teorii a praxi, SPICH, Praha, 1949.
6. *Dvořak J.*, Sbornik I Mezin. Polarogr. Sjezdu, Praha, 1952, t. 3, str. 418.
7. *Heyrovský J.*, *Dillinger M.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, 2, 626 (1930).

8. *Antweiler H. J.*, Z. Elektrochem., **44**, 719, 831, 888 (1938).
9. *von Stackelberg M.*, *Antweiler H. J.*, *Kieselbach L.*, Z. Elektrochem., **44**, 663 (1938).
10. *von Stackelberg M.*, Z. Elektrochem., **45**, 466 (1939).
11. *von Stackelberg M.*, Fortschr. chem. Forsch., **2**, 229 (1951); Sbornik I Mezin. Polarogr. Sjezdu, Praha, 1951, t. 1, str. 359.
12. *Frumkin A. N.*, *Bruns B.*, Acta physikochimica U. R. S. S., **1**, 232 (1934).
13. *Фрумкин А. Н.*, *Левич В. Г.*, ЖФХ, **19**, 573 (1945).
14. *Левич В. Г.*, ЖФХ, **22**, 721 (1948).
15. *Flemming J.*, *Berg H.*, J. Electroanal. Chem., **8**, 291 (1964).
16. *De Levie R.*, J. Electroanal. Chem., **9**, 311 (1965).
17. *Крюкова Т. А.*, Зав. лаб., **9**, 691, 699 (1940).
18. *Крюкова Т. А.*, ЖФХ, **20**, 1179 (1946).
19. *Крюкова Т. А.*, Зав. лаб., **14**, 511, 639, 767 (1948).
20. *Kemula W.*, *Michalski M.*, Roczniki Chem., **16**, 533 (1936).
21. *Крюкова Т. А.*, *Кабанов Б. Н.*, ЖФХ, **13**, 1454 (1939).
22. *Kemula W.*, *Grabowski Z. R.*, Spraw. Tow. Nauk. Warsz., Wydz. III, **44**, 78 (1951).
23. *Kemula W.*, *Grabowski Z. R.*, Roczniki Chem., **26**, 266 (1952).
24. *Behr B.*, *Chodkowski J.*, Roczniki Chem., **30**, 1301 (1956).
25. *Kolthoff I. M.*, *Lingane J. J.*, Polarography, New York, 1952, chapt. VI.
26. *Феоктистов Л. Г.*, *Жданов С. И.*, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, **1963**, 45.
27. *Феоктистов Л. Г.*, *Тамилов А. П.*, *Гальдин М. М.*, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, **1963**, 352.
28. *Bruns B.*, *Frumkin A.*, *Jofa S.*, *Vanyukowa L.*, *Zolotarewska S.*, Acta Physikochimica U. R. S. S., **9**, 359 (1938).
29. *Janiszewska L.*, *Galus Z.*, Roczniki Chem., **44**, 1107 (1970).
30. *Gumiński C.*, *Galus Z.*, Roczniki Chem., **44**, 1767 (1970).
31. *Левич В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.
32. *Emery C. A.*, *Hintermann H. E.*, Electrochim. Acta, **13**, 127 (1968).
33. *Meites L.*, Polarographic Techniques, 2nd ed., Interscience, New York — London — Sydney, 1965, chapt. 6.

20

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ПОЛЯРОГРАФИИ

Полярографический метод применялся в химических исследованиях еще в 1920-х годах. Это были как исследования аналитического характера, так и работы, в которых полярографию применяли для решения различных физико-химических проблем. Указанные два направления развития полярографического метода сохранились и до последних лет. Однако если ранее полярография удовлетворяла запросы техники в области химического анализа, то за последние годы возникли новые проблемы, которые потребовали анализа растворов с концентрацией электроактивных веществ менее 10^{-6} моль/л. Классическая полярография не могла преодолеть этой границы.

Эффективность аналитического метода, в том числе и полярографии, зависит от отношения мешающего сигнала к измеряемому. Если это отношение увеличивается и приближается к единице, точность определения быстро уменьшается.

В полярографии при использовании чистых реактивов и хорошем удалении кислорода из растворов величина мешающего сигнала определяется значением емкостного тока, связанного с заряжением двойного слоя капельного электрода.

В общем виде емкостный ток можно представить следующим образом:

$$i_c = \frac{dq}{dt}. \qquad (20.1)$$

Пользуясь определением интегральной емкости

$$^{c}C = \frac{q}{E^{m}}, \qquad (20.2)$$

из уравнения (20.1) получаем

$$i_c = E^{m}\frac{d^{c}C}{dt}, \qquad (20.3)$$

так как $dE^{m}/dt = 0$.

Изменение емкости двойного слоя во времени пропорционально емкости электрода и скорости увеличения его поверхности:

$$\frac{d^{c}C}{dt} = {}^{c}C\frac{dA}{dt}. \qquad (20.4)$$

Из уравнений (20.3) и (20.4) следует

$$i_c = {}^{c}CE^{m}\frac{dA}{dt}. \qquad (20.5)$$

Вводя известное выражение, описывающее площадь капающего электрода в зависимости от m и t, получаем

$$i_c = 0{,}57\,{}^{c}CE^{m}m^{2/3}t^{-1/6}. \qquad (20.6)$$

В приведенных уравнениях E^{m} обозначает потенциал электрода, отнесенный к потенциалу нулевого заряда, а q — заряд.

Полярограф обычно регистрирует средние токи. Поэтому выведем из уравнения (20.6), описывающего мгновенный емкостный ток, выражение для среднего тока

$$\bar{i}_c = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i_c\,dt = 0{,}85\,{}^{c}CE^{m}m^{2/3}t_1^{-1/3}. \qquad (20.7)$$

Легко подсчитать, каким будет приблизительно средний емкостный ток при потенциалах, отличающихся на 0,5 В от потенциала нулевого заряда.

Принимая ${}^{c}C = 20$ мкФ/см^2, $m = 2\cdot10^{-3}$ г/с и $t_1 = 2$ с, получаем на основании уравнения (20.7), что $i_c = 0{,}11$ мкА. Если ввести эту величину в уравнение Ильковича, принимая $n = 2$, $D = 9\cdot10^{-6}$ см^2/с и ранее указанные значения m и t_1, то можно рассчитать, при какой концентрации деполяризатора электродный процесс в условиях опыта приведет к протеканию фарадеевского тока, равного емкостному току. Эта концентрация деполяризатора равна $1{,}4\cdot10^{-5}$ моль/л.

Из этого простого расчета следует, что анализ растворов, содержащих электроактивные вещества в концентрации менее 10^{-5} моль/л, затруднителен даже при использовании компенсации емкостного тока. Определить методом классической полярографии концентрации ниже 10^{-6} моль/л невозможно.

В физико-химических исследованиях применение полярографического метода имеет также существенные ограничения. В рамках таких исследований полярографию часто используют для изучения кинетики электродных процессов. Однако такие кинетические исследования возможны, если в условиях опыта электродный процесс отклоняется от обратимого и не контролируется только скоростью переноса деполяризатора к электроду.

На основе зависимостей, приведенных в гл. 3, можно подсчитать, что средняя скорость $\bar{v}$ массопереноса деполяризатора в полярографическом методе равна $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ см/с при $D = 9 \cdot 10^{-6}$ см^2/с и $t_1 = 2$ с. Отсюда следует, что в этих условиях электродные процессы окислительно-восстановительных систем со стандартными константами скорости больше $2 \cdot 10^{-2}$ см/с практически обратимы и уже недоступны для кинетических исследований. Мы знаем очень много таких систем, поэтому применение классической полярографии весьма ограничено в исследованиях подобного рода.

Эти ограничения наталкивали исследователей на поиски такой модификации метода, которая позволила бы преодолеть указанные границы определения веществ в малых концентрациях и границы кинетических параметров электродных реакций.

20.1. Основы новых полярографических методов

Рассмотренные ограничения полярографии при исследовании быстрых электродных процессов можно было бы преодолеть, построив полярографическую установку с малым временем жизни капли. Скорость переноса вещества к электроду была бы при этом в соответствии с уравнением

$$\bar{v} = \frac{2D^{1/2}}{(\pi t_1)^{1/2}} \qquad (20.8)$$

значительно больше, чем в классической полярографии. Если бы мы приняли, что период капания равен 10^{-3} с, и сохранили ранее принятое значение коэффициента диффузии $9 \cdot 10^{-6}$ см^2/с, то для средней скорости массопереноса получилась бы величина $\bar{v} = 0{,}11$ см/с. По сравнению со случаем, когда $t_1 = 2$ с, $\bar{v}$ возросла бы приблизительно в 46 раз, а область возможного использования полярографического метода для исследования электродной кинетики сдвинулась бы настолько, что охватила системы с константой скорости, равной 1 см/с.

Практически создать капающий электрод со столь коротким периодом капания очень трудно, если вообще осуществимо. Поэтому поступили по-иному. Прилагаемый к индикаторному электроду потенциал с медленной линейной разверткой модулировали переменными напряжениями малой амплитуды с разной зависимостью от времени. Частота напряжения была большой, порядка 100 Гц. Измеряли только ту часть тока, которая отражала воздействие кратковременных импульсов напряжения и соответственно формировалась в условиях большой скорости переноса вещества к электроду. В таких условиях диффузионные ограничения проявляются у значительно более быстрых процессов, чем в обычной полярографии.

На этой основе возникли [1, 2] метод синусоидальной полярографии с переменным током, который был разработан Брейером с сотр. [3, 4], а также методы квадратноволновой и импульсной полярографии, введенные Баркером [5—8].

20.1.1. *Синусоидальная полярография с переменным током*

Рассмотрение начнем с синусоидальной полярографии, которая появилась раньше квадратноволновой и импульсной. В синусоидальном методе на линейно возрастающее во времени напряжение налагают синусоидальное напряжение в соответствии со схемой, показанной на рис. 20.1. Амплитуда переменного напряжения обычно не

превышает 20 мВ, а частота равна частоте сети (50 или 60 Гц). Ток в цепи электролизера состоит из трех составляющих: а) диффузионного тока, связанного с электродной реакцией, которая протекает под воздействием медленно меняющегося напряжения; б) тока заряда — разряда двойного слоя под воздействием синусоидального напряжения; в) тока, вызванного изменением скорости

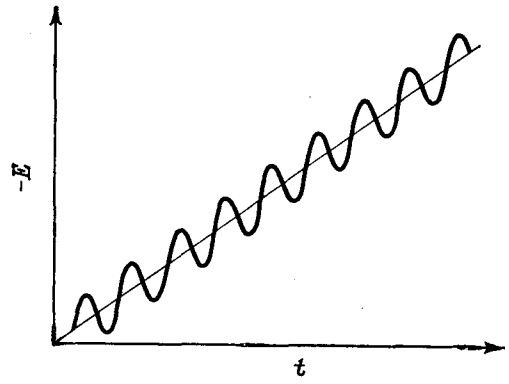


Рис. 20.1. Зависимость напряжения от времени в переменнотоковой синусоидальной полярографии.

электродной реакции под воздействием синусоидального напряжения. Постоянную составляющую тока в этом методе мы отбрасываем и измеряем лишь ток, связанный с периодическими изменениями напряжения.

Общая схема применяемой установки изображена на рис. 20.2.

Если в растворе содержится вещество, которое может окисляться или восстанавливаться при соответствующем потенциале, то вместо полярографической волны, которая была бы записана на обычной полярограмме, при этом потенциале регистрируется пик, как показано на рис. 20.3.

В случае обратимого электродного процесса потенциал пика характеризует исследуемую окислительно-восстановительную систему, не зависит от условий опыта и,

как будет показано ниже, равен полярографическому потенциалу полуволны.

Обсудим вкратце, почему регистрируемые кривые отличаются по форме от полярографических волн. Пред-

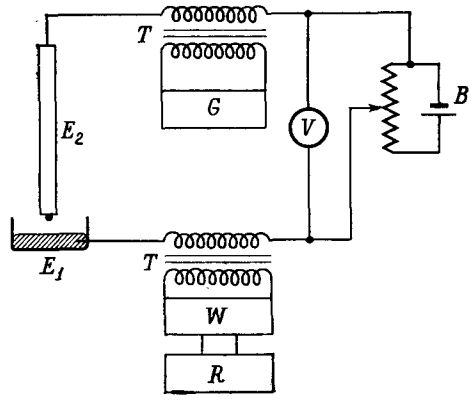


Рис. 20.2. Схема простого переменнотокового полярографа.
E_1 — электрод сравнения; E_2 — капельный электрод; T — трансформаторы; G — генератор переменного напряжения; W — усилитель; R — регистратор переменного тока; B — источник ЭДС; V — вольтметр.

ставим себе, что потенциал, медленно линейно меняющийся во времени, еще не достиг E_2 и равен E_1. В условиях классической полярографии этот потенциал недоста-

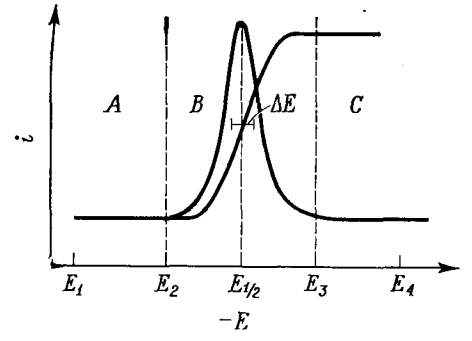


Рис. 20.3. Переменнотоковая полярограмма на фоне классической полярографической волны.

точен, для того чтобы наблюдалось образование полярографической волны. Если потенциал E_1 модулируют переменным напряжением с амплитудой ΔE, то легко заметить, что этим изменениям напряжения не соответствуют изменения фарадеевского тока, так как в этой области потенциалов электродный процесс еще не протекает. Подробное рассуждение действительно для всей области потенциалов, более положительных, чем E_2.

Рассмотрим теперь случай, когда постоянный потенциал отрицательнее E_3 и равен E_4. В классической полярографии это область предельного тока. Если на постоянный потенциал E_4 налагают синусоидально изменяющееся напряжение с амплитудой ΔE, то изменения напряжения и в этой области не вызывают изменений тока.

Вещество Red, которое образуется на поверхности электрода в этой области потенциалов в момент изменения потенциала на величину ΔE, не может окисляться при возвращении потенциала к его начальному значению. Поэтому в таких условиях через цепь не будет протекать переменный ток, а будет наблюдаться только постоянный ток, соответствующий потенциалу E_4. Но поскольку постоянная составляющая тока отбрасывается при его измерении, то регистрируемый переменный ток в области C, так же как и в области A, равен нулю.

Рассмотрим еще некоторый потенциал в области B на рис. 20.3. Выберем потенциал $E_{1/2}$, при котором через цепь протекает постоянный ток. Если потенциал сместится на ΔE в отрицательную сторону и у поверхности электрода образуется дополнительная концентрация вещества Red, то при возвращении потенциала к начальному значению $E_{1/2}$ вещество Red может окислиться при условии, что процесс обмена электронов между Red и Ox протекает достаточно быстро и отсутствует последующая химическая реакция превращения образовавшегося на электроде вещества Red. Легко заметить, что при модулировании потенциала $E_{1/2}$ синусоидальным напряжением небольшим изменениям напряжения будет сопутствовать протекание переменного тока.

Если к электроду приложен более положительный потенциал, чем $E_{1/2}$, соответствующий начальной части полярографической волны, то модулирование этого потенциала переменным напряжением с амплитудой ΔE приводит к протеканию меньшего тока, чем при потенциале $E_{1/2}$. В результате изменения потенциала на величину ΔE в первом случае реакция восстановления ускоряется в меньшей степени. Аналогично переменный ток будет меньше, чем при $E_{1/2}$, если начальный потенциал отрицательнее $E_{1/2}$ и расположен в области, близкой к потенциалу достижения предельного тока.

Из рассмотрения классической полярограммы можно сделать заключение, что переменный ток минимален на начальном и конечном участках волны и максимален в области потенциала полуволны. Ток тем больше, чем более обратим исследуемый электродный процесс.

В переменнотоковой полярографии измеряют только переменный ток, вызванный изменениями напряжения. Однако вместе с фарадеевским током измеряют и емкостный ток. Поэтому и данный метод, так же как и классическая полярография, не позволяет анализировать разбавленные растворы деполяризаторов [4]. Обычно растворы с концентрацией 10^{-5} моль/л представляют собой предел, через который трудно перешагнуть аналитикам, пользующимся полярографией с переменным током. Не открывая новых возможностей в области анализа, метод синусоидальной полярографии с переменным током* позволяет исследовать кинетику более быстрых электродных реакций, чем классическая полярография.

20.1.2. *Квадратноволновая полярография*

Трудности анализа разбавленных растворов методом синусоидальной полярографии были в значительной степени преодолены путем наложения на линейно изменяющийся потенциал не синусоидального, а прямоугольного переменного напряжения [5]. Зависимость потенциала от времени в квадратноволновой полярографии представлена на рис. 20.4.

---

* Синусоидальная полярография с переменным током и фазочувствительной регистрацией тока для элиминирования емкостного тока (см. раздел 20.1.3) позволяет повысить и чувствительность анализа. — *Прим. перев.*

В этом методе также регистрируется только переменный ток, вызванный прямоугольными изменениями напряжения, частота которых составляет обычно 225—250 Гц. Регистрируемые кривые имеют форму пика, показанного на рис. 20.3. Форму квадратноволновых полярограмм можно интерпретировать так же, как и форму полярограмм с синусоидальными изменениями напряжения.

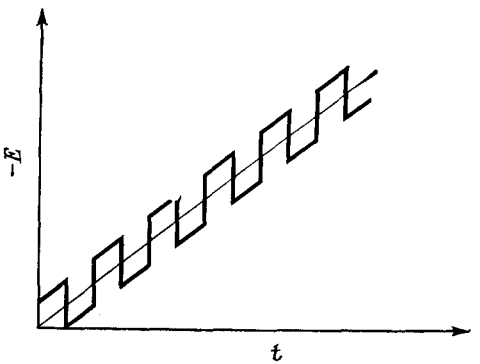


Рис. 20.4. Зависимость потенциала от времени в квадратноволновой полярографии.

Наложение на линейно изменяющийся потенциал прямоугольного переменного напряжения позволило, однако, практически полностью исключить из регистрируемого тока емкостный ток, который отражает процесс заряда — разряда двойного слоя под воздействием изменений потенциала высокой частоты.

Если константа времени цепи невелика, что обычно легко осуществить в экспериментальных системах, то емкостный ток после изменения потенциала электрода на величину ΔE затухает очень быстро в соответствии с уравнением

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{\tau}{RC}\right), \qquad (20.9)$$

где R и C — соответственно сопротивление и емкость электролитической системы, а τ — время, истекшее после последнего изменения потенциала на величину ΔE.

Фарадеевский ток затухает значительно медленнее, приблизительно пропорционально $t^{-1/2}$. Указанные зависимости схематически изображены на рис. 20.5.

Если ток измеряют не в течение всего времени поляризации электрода, а только в промежутках времени, заштрихованных на рис. 20.5, то практически регистрируют только фарадеевский ток, так как емкостный ток существен только в первый момент после изменения напряжения. Такое измерение тока в конечных стадиях полупериодов по истечении определенного времени с момента зарождения капли и используют в методе квадратноволновой полярографии. Благодаря исключению емкостного тока метод позволяет количественно определять вещества в концентрациях до 10^{-8}моль/л [9].

Большая частота изменения напряжения в квадратноволновой полярографии обеспечивает лучшие условия для исследования быстрых электродных процессов по сравнению с классической полярографией. В этой области метод имеет преимущества перед синусоидальной полярографией с переменным током, так как квадратноволновые полярограммы не деформируются емкостным током.

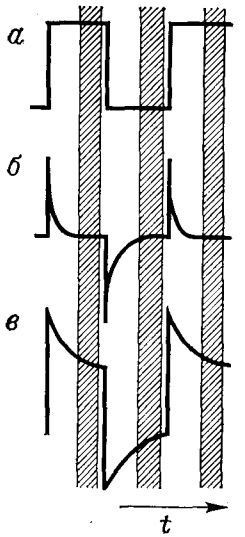


Рис. 20.5. Схема изменений напряжения (*а*), емкостного тока (*б*) и фарадеевского тока (*в*) в квадратноволновой полярографии.
Ток измеряют в заштрихованных участках времени.

20.1.3. *Импульсная полярография*

Обсудим вкратце и третий метод — импульсную полярографию, которая была разработана Баркером и Гарднером в 1960 г. [7].

Известны две разновидности импульсной полярографии. В первой из них на линейно медленно возрастающий во времени потенциал налагают один импульс прямоугольного напряжения величиной около 30 мВ. Его продолжительность обычно составляет $^1/_{25}$ с. Импульс налагают в определенный момент жизни капли. Изменения потенциала капающего электрода в этой модификации импульсной полярографии схематически изображены на рис. 20.6.

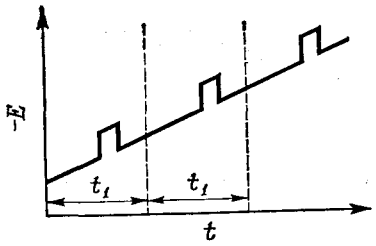


Рис. 20.6. Зависимость потенциала электрода от времени в дифференциальной импульсной полярографии.

Такой способ наложения импульсов небольшой величины на линейно изменяющийся потенциал характерен для дифференциальной импульсной полярографии. Измерение тока здесь проводят также во второй половине времени наложения импульса для исключения емкостного тока. Это предопределяет большие возможности аналитического использования метода.

В дифференциальной импульсной полярографии измеряют разность токов между отдельными импульсами. В связи с этим механизм формирования ее кривых подобен механизму формирования кривых в двух ранее рассмотренных методах, а дифференциальные импульсные полярограммы имеют форму пиков (см. рис. 20.3).

Во второй разновидности импульсной полярографии электрод поляризуют линейно увеличивающимися импульсами, налагающимися на постоянный начальный потенциал. Зависимость потенциала индикаторного электрода от времени представлена на рис. 20.7.

При таком способе поляризации электрода полярограммы идентичны классическим полярограммам. Однако предельный ток в нормальной импульсной полярографии значительно больше, чем в обычной полярографии, так как промежуток времени с момента наложения импульса

до момента измерения тока в первом методе намного короче периода жизни капли.

Высота пика тока в методах синусоидальной, квадратноволновой и дифференциальной импульсной полярографии зависит от степени обратимости электродного процесса. В нормальной импульсной полярографии обратимость процесса не влияет на величину регистрируемого тока.

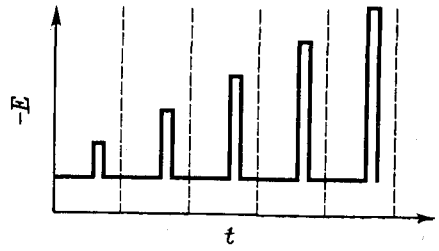


Рис. 20.7. Зависимость потенциала электрода от времени в нормальной импульсной полярографии.

Методы квадратноволновой и импульсной полярографии имеют преимущество перед синусоидальной полярографией, так как в них при измерении практически полностью элиминируется емкостный ток. Именно поэтому они быстро нашли столь широкое применение в анализе.

В синусоидальной полярографии также имеется возможность исключения емкостной составляющей переменного тока и регистрации одной только фарадеевской составляющей [4, 10]. Для этого используют тот факт, что емкостная составляющая тока опережает приложенное напряжение на $\pi/2$, а фарадеевская составляющая — на $\pi/4$, если электродный процесс обратим и деполяризатор не адсорбируется на электроде. С помощью фазового детектора можно регистрировать ток, совпадающий по фазе с напряжением, т. е. только фарадеевский ток.

Отделение от общего переменного тока емкостной составляющей существенно не меняет регистрограмм. По форме они напоминают кривую, изображенную на рис. 20.3.

Синусоидальная полярография с переменным током, основанная на упомянутом принципе фазовой селекции, имеет такие же аналитические возможности, как квадратноволновая полярография.

20.2. Теоретические аспекты методов переменнотоковой полярографии

Изложение теории полярографии с переменным током начнем с рассмотрения явлений, которые происходят при наложении на электрод переменного синусоидального напряжения небольшой амплитуды. Теоретической разработкой этой проблемы занимался ряд авторов. Основы теории были заложены в работах Рендлса [11], Эршлера [12], Геришера [13] и Грехема [14].

Ниже мы приводим изложение трактовки теории по Делахею [15].

Примем, что электрод находится в растворе, содержащем компоненты окислительно-восстановительной системы. Между ними на электроде протекает реакция

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftarrows \mathrm{Red}. \qquad (20.10)$$

Если амплитуда переменного напряжения ΔE действительно невелика, то можно принять, что в некоторой области изменения потенциала зависимость тока от потенциала линейна (рис. 20.8). При такой линейной зависимости ток, вызванный изменениями напряжения, также синусоидален, а его частота равна частоте напряжения. Для теоретического описания величины переменного тока следует вывести выражение для сопротивления электрода. По отношению к напряжению с применяемыми на практике частотами электрод ведет себя, как комбинация из емкости и сопротивления. Поэтому мы говорим о проблеме нахождения импеданса электрода.

Переменный ток в таких условиях состоит из фарадеевского тока, возникающего в результате реакции (20.10), и емкостного тока, отражающего процесс заряда — разряда двойного слоя.

Двум составляющим тока соответствуют две составляющие импеданса электрода: фарадеевский импеданс Z_f и импеданс двойного слоя Z_p. Мы наблюдаем ток, получающийся в результате изменений напряжения на этих импедансах. Представляя электролитическую систему, применяемую в полярографии с переменным током, с помощью электрической схемы, следовало бы соединить эти две составляющие импеданса параллельно. Импеданс двойного слоя можно было бы представить в виде дифференциальной емкости двойного слоя C_t. Фарадеевский импеданс обычно представляют в эквивалентной схеме в виде сопротивления реакции R_s и емкости C_s, соединенных последовательно. Таким образом, при протекании переменного тока электрод ведет себя, как электрическая система, представленная на рис. 20.9.

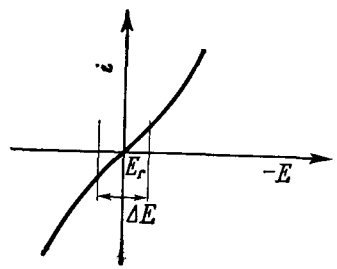


Рис. 20.8. Линейность зависимости тока от напряжения при малых значениях амплитуды переменного напряжения ΔE.

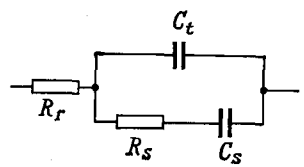


Рис. 20.9. Эквивалентная электрическая схема электролизера.

Поскольку величина тока зависит от импеданса системы, то следует найти выражения, описывающие величины R_s и C_s. Сопротивление раствора R_r и дифференциальную емкость двойного слоя можно легко определить путем исследования раствора, не содержащего деполяризатора.

Переменный ток, протекающий через фарадеевский импеданс, может быть выражен следующим образом:

$$\Delta i = I \sin \omega t. \qquad (20.11)$$

I обозначает амплитуду тока, а ω описывается зависимостью $\omega = 2\pi f$, где f — частота напряжения.

Пользуясь схемой, представленной на рис. 20.9, можно выразить изменения потенциала на фарадеевском импедансе уравнением

$$E = R_s i + \frac{1}{C_s}\int i dt. \qquad (20.12)$$

Дифференцируя уравнение (20.12) по времени и объединяя найденную зависимость с уравнением (20.11), получаем

$$\frac{dE}{dt} = \omega I R_s \cos \omega t + \frac{I}{C_s}\sin \omega t. \qquad (20.13)$$

Для того чтобы описать R_s и C_s, следует на основе свойств фарадеевского импеданса найти выражение для dE/dt.

Так как переменный ток является функцией потенциала и концентраций компонентов рассматриваемой системы (20.10) на поверхности электрода, то и потенциал определяется величиной тока и концентрациями компонентов окислительно-восстановительной системы. В общем виде такую зависимость можно записать:

$$E = f[i, C_{Ox}(0, t), C_{Red}(0, t)]. \qquad (20.14)$$

Из этого уравнения получаем

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial i}\frac{di}{dt} + \frac{\partial E}{\partial C_{Ox}(0,t)}\frac{dC_{Ox}(0,t)}{dt} + \frac{\partial E}{\partial C_{Red}(0,t)}\frac{dC_{Red}(0.t)}{dt}. \qquad (20.15)$$

Вводя обозначения

$$\varkappa = \frac{\partial E}{\partial i}, \qquad (20.16)$$

$$\beta_{Ox} = \frac{\partial E}{\partial C_{Ox}(0,t)}, \qquad (20.17)$$

$$\beta_{Red} = \frac{\partial E}{\partial C_{Red}(0,t)}, \qquad (20.18)$$

можно представить уравнение (20.15) следующим образом:

$$\frac{dE}{dt} = \varkappa\frac{di}{dt} + \beta_{Ox}\frac{dC_{Ox}(0,t)}{dt} + \beta_{Red}\frac{dC_{Red}(0,t)}{dt}. \qquad (20.19)$$

Дифференцируя уравнение (20.11) по времени и объединяя его с уравнением (20.19), получаем

$$\frac{dE}{dt} = \omega I\varkappa\cos\omega t + \beta_{Ox}\frac{dC_{Ox}(0,t)}{dt} + \beta_{Red}\frac{dC_{Red}(0,t)}{dt}. \qquad (20.20)$$

Приравнивая правые части уравнений (20.13) и (20.20), находим

$$\omega I R_s\cos\omega t + \frac{I}{C_s}\sin\omega t = \omega I\varkappa\cos\omega t + \beta_{Ox}\frac{dC_{Ox}(0,t)}{dt} + \beta_{Red}\frac{dC_{Red}(0,t)}{dt}. \qquad (20.21)$$

Для того чтобы описать выражения $dC_{Ox}(0, t)/dt$ и $dC_{Red}(0,t)/dt$, входящие в это уравнение, следует сначала вывести выражения для изменений концентраций компонентов окислительно-восстановительной системы на поверхности электрода во время протекания электрохимического процесса. Эти уравнения могут быть получены путем решения уравнений Фика, записанных для веществ Ox и Red:

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2}, \qquad (20.22)$$

$$\frac{\partial C_{Red}}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial x^2}, \qquad (20.23)$$

с начальными условиями

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \qquad (20.24)$$

$$C_{Red} = C^0_{Red} \qquad (20.25)$$

и краевыми условиями

$$t > 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \qquad (20.26)$$

$$C_{Red} \longrightarrow C^0_{Red}, \qquad (20.27)$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad nFAD_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0} = i_s + I\sin\omega t. \qquad (20.28)$$

$$D_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0} + D_{Red}\left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x}\right)_{x=0} = 0. \qquad (20.29)$$

В этих уравнениях D_{Ox} и D_{Red} обозначают коэффициенты диффузии веществ Ox и Red, C^0_{Ox} и C^0_{Red} — на-

чальные концентрации этих веществ, а i_s — постоянную составляющую тока.

Общее решение уравнения (20.22) для указанных условий имеет следующий вид:

$$C_{Ox}(x, t) = f(x, t) + \frac{I}{nFA}\left(\frac{1}{2\omega D_{Ox}}\right)^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{\omega}{2D_{Ox}}\right)^{1/2} x\right] \times$$
$$\times \left\{\sin\left[\omega t - \left(\frac{\omega}{2D_{Ox}}\right)^{1/2} x\right] - \cos\left[\omega t - \left(\frac{\omega}{2D_{Ox}}\right)^{1/2} x\right]\right\}, \quad (20.30)$$

где $f(x, t)$ — функция, описывающая изменения концентраций, связанные с постоянной составляющей тока i_s.

Концентрация на поверхности электрода может быть выражена более просто:

$$C_{Ox}(0, t) = f(0, t) + \frac{I}{nFA}\left(\frac{1}{2\omega D_{Ox}}\right)^{1/2} (\sin \omega t - \cos \omega t). \quad (20.31)$$

Дифференцируя это уравнение по времени, можно легко найти выражение для $dC_{Ox}(0, t)/dt$:

$$\frac{dC_{Ox}(0, t)}{dt} = \frac{df(0, t)}{dt} +$$
$$+ \frac{I}{nFA}\left(\frac{\omega}{2D_{Ox}}\right)^{1/2} (\cos \omega t + \sin \omega t). \quad (20.32)$$

Выражение для $dC_{Red}(0, t)/dt$ аналогично уравнению (20.32), только вместо коэффициента диффузии вещества Ox появляется коэффициент диффузии восстановленной формы D_{Red}, а перед вторым членом правой части уравнения ставится знак минус:

$$\frac{dC_{Red}(0, t)}{dt} = \frac{df(0, t)}{dt} -$$
$$- \frac{I}{nFA}\left(\frac{\omega}{2D_{Red}}\right)^{1/2} (\cos \omega t + \sin \omega t). \quad (20.33)$$

Объединяя уравнения (20.32) и (20.33) с выражением (20.21), получаем

$$\omega I R_s \cos \omega t + \frac{I}{C_s} \sin \omega t =$$
$$= \omega I \varkappa \cos \omega t + \sigma I \omega^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t), \quad (20.34)$$

где σ описывается выражением

$$\sigma = \frac{1}{2^{1/2} nFA}\left[\frac{\beta_{Ox}}{D_{Ox}^{1/2}} - \frac{\beta_{Red}}{D_{Red}^{1/2}}\right]. \quad (20.35)$$

Путем сравнения коэффициентов при $\sin \omega t$ и $\cos \omega t$ в уравнении (20.34) получаем выражения для R_s и C_s:

$$R_s = \varkappa + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}, \quad (20.36)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}}. \quad (20.37)$$

Если принять, что $\varkappa = 0$, то импеданс системы можно выразить в общем виде с помощью величин R_s и C_s следующим образом:

$$Z = \left[R_s^2 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2}\right]^{1/2}. \quad (20.38)$$

Условие $\varkappa = 0$ равнозначно предположению о том, что электродный процесс обратим и его скорость лимитируется диффузией. С помощью уравнений (20.36) и (20.37) можно выразить импеданс зависимостью

$$Z = \sigma\left(\frac{2}{\omega}\right)^{1/2}. \quad (20.39)$$

Соответственно амплитуду переменного тока, протекающего через фарадеевский импеданс, можно выразить формулой

$$\Delta i = \frac{\Delta E \omega^{1/2}}{2^{1/2} \sigma}. \quad (20.40)$$

Для раскрытия уравнения (20.40) следует определить σ. Задача сводится к описанию параметров β_{Ox} и β_{Red}, которые определены уравнениями (20.17) и (20.18).

Для обратимого электродного процесса (20.10) на основе уравнения Нернста

$$\beta_{Ox} = \frac{\partial E}{\partial C_{Ox}(0, t)} = \frac{RT}{nFC'_{Ox}(0, t)}, \quad (20.41)$$

$$\beta_{Red} = \frac{\partial E}{\partial C_{Red}(0, t)} = \frac{RT}{nFC'_{Red}(0, t)}, \quad (20.42)$$

где $C'_{Ox}(0, t)$ и $C'_{Red}(0, t)$ представляют собой концентрации на поверхности электрода, когда переменный ток не протекает через цепь.

Пользуясь уравнением обратимой полярографической волны, получаем

$$C'_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox}\frac{i_g - i}{i_g} = \frac{\theta}{1+\theta}C^0_{Ox} \qquad (20.43)$$

и

$$C'_{Red}(0, t) = C^0_{Ox}\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}\frac{i}{i_g} = $$

$$= C^0_{Ox}\left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}\frac{1}{1+\theta}. \qquad (20.44)$$

В этих уравнениях

$$\theta = \exp\left[\frac{(E - E_{1/2})\,nF}{RT}\right], \qquad (20.45)$$

а C^0_{Ox} обозначает концентрацию вещества Ox в объеме раствора.

Введем уравнения (20.43) и (20.44) соответственно в формулы (20.41) и (20.42). Объединяя полученные результаты с уравнением (20.35), получаем

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2C^0_{Ox}(2D_{Ox})^{1/2}A}\frac{(1+\theta)^2}{\theta}. \qquad (20.46)$$

В синусоидальной переменнотоковой полярографии регистрируют зависимость переменного тока Δi^s от потенциала. Описывающее ее уравнение можно получить путем введения формулы (20.46) в уравнение (20.40):

$$\Delta i^s = \frac{n^2F^2C^0_{Ox}\,\Delta E\,(D_{Ox}\omega)^{1/2}A}{RT}\frac{\theta}{(1+\theta)^2}. \qquad (20.47)$$

Из этой зависимости следует, что при $\theta = 1$ ток достигает максимального значения:

$$\Delta i^s_{max} = \frac{n^2F^2C^0_{Ox}\,\Delta E\,(D_{Ox}\omega)^{1/2}A}{4RT}. \qquad (20.48)$$

Это уравнение для максимума тока обратимого электродного процесса в синусоидальной переменнотоковой

полярографии можно считать эквивалентом уравнения Ильковича в классической полярографии. Из уравнения (20.48) видно, что ток пика пропорционален концентрации деполяризатора в объеме раствора, площади электрода, амплитуде переменного напряжения (уравнение, однако, действительно только для амплитуд, не превышающих нескольких милливольт) и квадратному корню из частоты. Поскольку ток достигает максимального значения при $\theta = 1$, то, как следует из уравнения (20.45), потенциал, при котором этот максимум достигается, равен $E_{1/2}$.

Теорией переменнотоковой полярографии занимались Камбара [16], а также Сенда и Тахи [17].

Впервые общее уравнение кривых, регистрируемых методом синусоидальной переменнотоковой полярографии в случае обратимого процесса, привел Коутецкий [18]. В своих расчетах он учел влияние роста капельного электрода. Для обычно применяемых капающих электродов это влияние невелико. Незначительно и влияние сферичности диффузии в условиях переменнотоковой полярографии [19].

Мацуда [20] разработал общую теорию переменнотоковых полярограмм, действительную для малых амплитуд переменной составляющей поляризующего напряжения. Из этой теории следует, что рост капли по-особому сказывается на величине пиков тока в случае квазиобратимых процессов.

Большие заслуги в дальнейшем развитии теории этого метода принадлежат Смиту и его сотрудникам. Ряд работ Смита в этой области рассмотрен в обзоре [21].

Для зависимости переменного тока Δi^k от потенциала электрода в случае обратимого электродного процесса в квадратноволновой полярографии Баркер [22] привел уравнение, сходное с зависимостью (20.47):

$$\Delta i^k = \frac{n^2F^2\Delta EC^0_{Ox}D^{1/2}_{Ox}}{RT\pi^{1/2}t_k^{1/2}}\frac{\theta}{(1+\theta)^2}\sum_{m=0}^{\infty}(-1)^m\frac{1}{\left[m+\frac{t}{t_k}\right]^{1/2}}, \qquad (20.49)$$

где t_k обозначает продолжительность полупериода, а t — время от начала очередного полупериода до момента измерения тока.

Выражение (20.49) можно записать в сокращенном виде

$$\Delta i^k = \frac{n^2F^2\Delta EC^0_{Ox}D^{1/2}_{Ox}}{RT\pi^{1/2}t_k^{1/2}}\frac{\theta H}{(1+\theta)^2}, \qquad (20.50)$$

где H — константа для данного типа прибора. Путем сравнения выражений (20.49) и (20.50) находим, что

$$H = \sum_{m=0}^{\infty}(-1)^m \frac{1}{\left(m+\frac{t}{t_k}\right)^{1/2}}. \qquad (20.51)$$

Анализируя уравнение (20.50), приходим к выводу, что ток достигает максимального значения при $\theta = 1$. Потенциал E^k_{max}, соответствующий этому току, равен полярографическому потенциалу полуволны $E_{1/2}$.

При условии $\theta = 1$ мы получаем из уравнения (20.50) следующее выражение для максимума тока:

$$\Delta i^k_{max} = \frac{n^2F^2\Delta EC^0_{Ox}D^{1/2}_{Ox}HA}{4RT\pi^{1/2}t_k^{1/2}}. \qquad (20.52)$$

Если уравнение волны в обычной полярографии представить в форме

$$i = i_g\left[\frac{1}{1+\exp(E-E_{1/2})\frac{nF}{RT}}\right], \qquad (20.53)$$

а затем продифференцировать это выражение и выразить диффузионный ток уравнением Коттреля

$$i_g = \frac{nFAC^0_{Ox}D^{1/2}_{Ox}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}, \qquad (20.54)$$

то можно получить выражение для переменного тока, который возникает при наложении на электрод импульса напряжения с амплитудой ΔE:

$$\Delta i^p = \frac{n^2F^2\Delta EC^0_{Ox}D^{1/2}_{Ox}A}{RT\pi^{1/2}t_p^{1/2}}\frac{\theta}{(1+\theta)^2}. \qquad (20.55)$$

Таким образом, мы получили уравнение кривых, которые регистрируются методом дифференциальной импульсной полярографии. Поскольку, однако, вывод был основан на уравнении обратимой полярографической волны, то и уравнение (20.55) относится только к обратимым процессам. Оно действительно только для небольшой амплитуды напряжения. И в этом случае путем анализа уравнения (20.55) можно прийти к заключению, что при $\theta = 1$ ток достигает максимального значения Δi^p_{max}. Так как при $\theta = 1$ потенциал равен потенциалу полуволны, то и в дифференциальной импульсной полярографии потенциал максимума тока $E^p_{max} = E_{1/2}$.

Полагая в формуле (20.55) $\theta = 1$, мы получаем уравнение максимального тока

$$\Delta i^p_{max} = \frac{n^2F^2\Delta EC^0_{Ox}D^{1/2}_{Ox}A}{4RT\pi^{1/2}t_p^{1/2}}. \qquad (20.56)$$

Уравнения (20.48), (20.52) и (20.56), описывающие максимальные токи в синусоидальной переменнотоковой, квадратноволновой и дифференциальной импульсной полярографии, проявляют значительное сходство между собой. Только уравнение (20.48) несколько больше отличается от двух остальных. Однако, пользуясь зависимостью

$$\omega = \frac{\pi}{t_s}, \qquad (20.57)$$

где t_s обозначает продолжительность полуцикла, можно представить уравнение (20.48) в следующем виде:

$$\Delta i^s_{max} = \frac{n^2F^2\Delta EC^0_{Ox}D^{1/2}_{Ox}A\pi^{1/2}}{4RTt_s^{1/2}}. \qquad (20.58)$$

Попытаемся вывести для этих методов понятие кинетического параметра так, как мы его вывели ранее для методов полярографии, хронопотенциометрии, хроновольтамперометрии и вращающегося диска. Кинетическим параметром методов переменнотоковой полярографии является продолжительность нарушений электрохимического равновесия; в синусоидальной и квадратноволновой

полярографии это продолжительность полуцикла (t_s и t_k), а в импульсной полярографии кинетическим параметром является время от момента наложения импульса до момента измерения тока (t_p).

Если обозначить кинетический параметр символом X, то уравнения (20.52), (20.56) и (20.58) можно представить общим уравнением

$$\Delta i_{max}^{s,p,k} = \frac{Kn^2F^2\Delta EC_{Ox}^0 D_{Ox}^{1/2} A}{RTX^{1/2}}, \qquad (20.59)$$

где K представляет собой константу, характеристическую для данного метода.

Уравнение (20.59) позволяет обсудить значения максимального тока в общем виде. Во всех трех рассмотренных методах максимальный ток пропорционален концентрации деполяризатора в объеме раствора, квадратному корню из коэффициента диффузии, амплитуде импульса и площади электрода; максимальный ток обратно пропорционален квадратному корню из кинетического параметра.

Метод нормальной импульсной полярографии дает в отличие от трех рассмотренных методов, включая дифференциальную импульсную полярографию, кривые, напоминающие волны в классической полярографии [23].

Для случая электродного процесса восстановления, если начальный потенциал положительнее потенциалов образования волны на классической полярограмме, а диффузия к электроду линейна, кривую обратимого процесса на нормальной импульсной полярограмме можно описать уравнением

$$i = nFAC_{Ox}^0 \left(\frac{D_{Ox}}{\pi t_p}\right)^{1/2} \frac{1}{1+\theta}. \qquad (20.60)$$

Из этого уравнения можно вывести выражение для предельного тока в нормальной импульсной полярографии:

$$i_g = nFAC_{Ox}^0 \left(\frac{D_{Ox}}{\pi t_p}\right)^{1/2}, \qquad (20.61)$$

если принять, что потенциал становится достаточно отрицательным и θ стремится к нулю.

В 1964 г. Бринкман и Лос [24] решили эту задачу точно с учетом условий массопереноса к капле ртути, растущей во времени. Из-за недостатка места мы не приводим здесь их результатов.

Из уравнения (20.60) вытекает, что ток достигает половины своего предельного значения при полярографическом потенциале полуволны.

До сих пор мы рассматривали токи, регистрируемые при протекании процессов, которые контролируются только скоростью диффузии, т. е. токи обратимых процессов. При этом возникает вопрос, какие критерии следует применять для оценки обратимости процесса. Если известна стандартная константа скорости электродного процесса рассматриваемой системы, то путем вычисления скорости массопереноса и сравнения ее с указанной константой скорости можно сделать заключение об обратимости процесса.

Если процесс исследуют одновременно методами переменнотоковой полярографии и классической полярографии, то совпадение E_{max} и $E_{1/2}$ может служить доказательством обратимости процесса.

Другим критерием обратимости, специфичным для методов переменнотоковой полярографии, является ширина пиков тока, которая точно определена для обратимых процессов. В этом случае пики симметричны относительно прямой, перпендикулярной оси потенциалов и пересекающей ее при потенциале максимума. Поскольку зависимость тока от потенциала во всех рассмотренных методах, исключая нормальную импульсную полярографию, аналогична (различия проявляются только в величине константы), то пики тока должны иметь одинаковую ширину во всех этих методах. Обычно определяют ширину пика на половине его высоты и выражают эту ширину в милливольтах.

Из формул (20.47), (20.50) и (20.55) можно вывести для ширины пика S следующее уравнение:

$$S = 3{,}52\frac{RT}{nF} \qquad (20.62)$$

или для температуры 25 °С:

$$S=\frac{90,5}{n}\ \text{мВ}. \qquad (20.62a)$$

Уравнения (20.62) и (20.62а) действительны только для импульсов с небольшой амплитудой. Для определения обратимости в случае нормальной импульсной полярографии можно использовать уравнение, идентичное уравнению Томеша.

Приведенные критерии позволяют оценить обратимость исследуемого процесса. Рассмотрим теперь необратимые процессы. Можно предположить, что в случае процессов, полностью контролируемых скоростью обмена электронов, а не скоростью массопереноса, которая определяла величину тока обратимых процессов, в выражениях для тока должна появиться константа скорости электродного процесса.

Зависимость тока от потенциала в синусоидальной переменнотоковой полярографии была описана несколькими авторами [4]. Эта зависимость была выведена на основе предположения о линейном увеличении переменного тока при возрастании стандартной константы скорости. Правильность полученного при этом уравнения была поставлена под сомнение в 1967 г. Слуйтерсом с сотр. [25, 26], а затем Смитом и Мак-Кордом [27]. Эти авторы вывели уравнение, из которого следует, что в случае необратимого электродного процесса ток пика не зависит от константы скорости электродного процесса, а принимает небольшое постоянное значение, которое к тому же не зависит от частоты:

$${}_{\mathrm{n}}\Delta i^{\mathrm{s}}_{\max}=\left(\frac{7}{3\pi t}\right)^{1/2}\frac{\alpha n^2F^2AC^0_{\mathrm{Ox}}D^{1/2}_{\mathrm{Ox}}\,\Delta E}{RT}. \qquad (20.63)$$

В этом уравнении ${}_{\mathrm{n}}\Delta i^{\mathrm{s}}_{\max}$ обозначает максимальный переменный ток, который наблюдается методом переменнотоковой синусоидальной полярографии в случае необратимого процесса, а α — коэффициент переноса этого процесса.

Уравнение (20.63) вывел Слуйтерс; уравнение Смита и Мак-Корда несколько более точно, но и более сложно.

В случае необратимых процессов регистрируемые кривые имеют также форму пиков, но потенциал пика тока может значительно отличаться от обратимого полярографического потенциала полуволны. Для зависимости между этими обоими потенциалами Смит и Мак-Корд получили следующее выражение:

$$E^{\mathrm{s}}_{\max}=E_{1/2}+\frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{1,349k_{\mathrm{s}}t^{1/4}}{D^{1/2}_{\mathrm{Ox}}}\right)-$$

$$-\frac{RT}{2\alpha nF}\ln 1,907\omega^{1/2}. \qquad (20.64)$$

Уравнение кривых ток — потенциал в квадратноволновой полярографии для случая полностью необратимого процесса привел Баркер [6]:

$${}_{\mathrm{n}}\Delta i^{\mathrm{k}}=\frac{n^2F^2}{RT}A\Delta EC_{\mathrm{Ox}}k_{\mathrm{fh}}\sum_{m=0}^{\infty}(-1)^m\exp N^2\left(m+\frac{t}{t_{\mathrm{k}}}\right)\times$$

$$\times\operatorname{erfc}N\left(m+\frac{t}{t_{\mathrm{k}}}\right)^{1/2}, \qquad (20.65)$$

где C_{Ox} обозначает концентрацию деполяризатора на поверхности электрода, а N определяется уравнением

$$N=k_{\mathrm{fh}}\left(\frac{t_{\mathrm{k}}}{D_{\mathrm{Ox}}}\right)^{1/2}. \qquad (20.66)$$

Функция $\exp\lambda^2\operatorname{erfc}\lambda$ и константа k_{fh} были описаны выше.

Мы вкратце рассмотрели теорию простых электродных процессов, контролируемых диффузией или скоростью переноса заряда. Проблемы, которые касаются электродных процессов, связанных с химическими реакциями, будут из-за недостатка места лишь вкратце рассмотрены в следующей части этой главы.

20.3. Оценка возможностей применения методов переменнотоковой полярографии

Можно назвать три главных направления применения переменнотоковой полярографии. Первое из них охватывает исследования кинетики и механизма как электрод-

ных процессов, так и связанных с этими процессами химических реакций. Второе направление, пожалуй даже более важное, чем первое, — это применение метода в анализе следов. Наконец, третьим направлением является использование переменнотоковой полярографии для исследования строения двойного слоя.

Мы не станем подробно рассматривать все эти области применения переменнотоковой полярографии, а ограничимся сопоставлением ее возможностей, достоинств и недостатков с соответствующими данными для ранее рассмотренных электрохимических методов в трех названных областях кинетике, анализе и исследовании двойного слоя. Для ясности обсудим эти вопросы поочередно в отдельных разделах.

20.3.1. *Переменнотоковая полярография как метод исследования кинетики электродных процессов и сопутствующих им химических реакций*

При рассмотрении возможностей классической полярографии, хронопотенциометрии, хроновольтамперометрии и метода вращающегося диска в кинетических исследованиях автор данной книги ввел понятие кинетического параметра как основного фактора, который определяет скорость переноса деполяризатора к электроду. Эта концепция и вывод уравнений массопереноса позволили сравнить между собой потенциальные возможности этих четырех методов. Такой же способ рассмотрения применим и по отношению к методам переменнотоковой полярографии.

Выражения для скорости переноса деполяризатора к электроду можно вывести из уравнений (20.52), (20.56) и (20.58), так как регистрируемые токи пропорциональны концентрации деполяризатора, площади электрода и скорости массопереноса. Исключая из этих уравнений два первых множителя, мы получаем следующие выражения для скорости массопереноса $\bar{v}$: в синусоидальной полярографии

$$\bar{v}_s = \frac{nF\Delta E D_{Ox}^{1/2}\,\pi^{1/2}}{4RTt_s^{1/2}}, \qquad (20.67)$$

в квадратноволновой полярографии

$$\bar{v}_k = \frac{nF\Delta E D_{Ox}^{1/2} H}{4RT\pi^{1/2}\,t_k^{1/2}}, \qquad (20.68)$$

в дифференциальной импульсной полярографии

$$\bar{v}_p = \frac{nF\Delta E D_{Ox}^{1/2}}{4RT\pi^{1/2}\,t_p^{1/2}}. \qquad (20.69)$$

Используя понятие кинетического параметра X (который в методах переменнотоковой полярографии равен t_s, t_k или t_p), уравнения (20.67) — (20.69) можно представить одной общей зависимостью

$$\bar{v}_{s,k,p} = \frac{K'nF\Delta E D_{Ox}^{1/2}}{RTX^{1/2}}. \qquad (20.70)$$

Предположим, что рассматриваемый деполяризатор имеет коэффициент диффузии $9\cdot10^{-6}$ см^2/с, $n = 1$ и $\Delta E = RT/nF$*. Обычно в синусоидальной полярографии частота переменного напряжения равна 50 Гц, следовательно, $t_s = 10^{-2}$ с. Подставляя эти величины в уравнение (20.67), получаем для $\bar{v}_s$ значение $1{,}3\cdot10^{-2}$ см/с.

При расчете скоростей массопереноса, характерных для квадратноволновой полярографии, примем $H = 1{,}0$. Частота изменений напряжения составляет обычно 225 Гц. Поэтому продолжительность полуцикла t_k равна $4{,}7\cdot10^{-2}$ с. Для ранее принятых значений D_{Ox} и ΔE мы получаем в соответствии с уравнением (20.68), что $\bar{v}_k = 1{,}2\cdot10^{-2}$ см/с.

В импульсной полярографии импульс обычно продолжается 1/25 с, а измерение тока проводят во второй половине импульса, когда емкостный ток становится уже незначительным. Поэтому можно принять, что $t_p = 1/50$ с. По уравнению (20.69) находим, что $\bar{v}_p = 3\cdot10^{-3}$ с.

---

* Здесь автор допускает приближение. Уравнение (20.67) действительно при $\Delta E \ll RT/nF$.— *Прим. перев.*

Из уравнения (20.61) можно легко получить выражение для скорости массопереноса деполяризатора в методе нормальной импульсной полярографии:

$$\bar{v}_{\text{п}} = \left(\frac{D_{\text{Ox}}}{\pi t_{\text{p}}}\right)^{1/2}. \qquad (20.71)$$

Вводя в это уравнение значение $t_{\text{p}} = 0{,}02$ с, как при расчете скорости массопереноса в дифференциальной импульсной полярографии, и используя ранее принятое значение D_{Ox}, находим, что $\bar{v}_{\text{п}} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ см/с.

Сравнение этих скоростей массопереноса показывает, что скорость наименее благоприятна в случае дифференциальной импульсной полярографии, но различия между скоростями невелики. Можно принять, что процессы, стандартные константы скорости которых в десять раз меньше скорости массопереноса, практически контролируются скоростью переноса заряда и, следовательно, являются необратимыми. С другой стороны, окислительно-восстановительные системы обратимы, если их стандартные константы скорости более чем в 10 раз превышают скорость массопереноса.

Отсюда можно сделать несколько произвольный вывод, что для кинетических исследований методами переменнотоковой полярографии доступны стандартные константы скорости, не превышающие 0,1 см/с, если продолжительность нарушения электрохимического равновесия не больше тех времен, которые были приняты в наших расчетах (и обычно встречаются на практике).

Из этого не следует, что исследовать этими методами кинетику систем, характеризующихся меньшими константами скорости, совсем просто. Это несложно в тех случаях, когда системы полностью необратимы, т. е. когда константы скорости очень малы.

На основании приведенных расчетов можно сделать заключение, что при принятых временах нарушения равновесия системы, характеризующиеся константами скорости меньше 10^{-3} см/с, контролируются только скоростью переноса заряда. Если в таких случаях известен стандартный потенциал, то можно по уравнению (20.66) легко рассчитать стандартную константу скорости, исходя из величины силы тока пика.

Кинетику систем со стандартными константами скорости в интервале от 10^{-3} до 10^{-1} см/с можно исследовать методами переменнотоковой полярографии, но эти исследования обычно связаны с достаточно сложными расчетами. Эти трудности можно уяснить, если проанализировать уравнения Баркера [6] для зависимости тока от потенциала электрода в квадратноволновой полярографии в случае одновременного контроля электродного процесса кинетикой диффузии и обмена заряда.

При небольшом отклонении системы от обратимости (стандартная константа скорости приближается к 0,1 см/с в соответствии с вышесказанным) зависимость переменного тока от потенциала выражается следующим уравнением:

$$\Delta i = \frac{n^2F^2C^0_{\text{Ox}}\Delta E k_{1/2}}{RT\,(\theta^{-\alpha}+\theta^{\beta})} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \exp M^2\left(m+\frac{t}{t_{\text{k}}}\right) \times$$

$$\times \operatorname{erfc} M\left(m+\frac{t}{t_{\text{k}}}\right)^{1/2}, \qquad (20.72)$$

где

$$M = (\theta^{-\alpha}+\theta^{\beta})\, k_{1/2}\left(\frac{\tau}{D_{\text{Ox}}}\right)^{1/2}, \qquad (20.73)$$

α и β обозначают соответственно коэффициенты переноса катодного и анодного процессов, а $k_{1/2}$ — константу скорости восстановления при $E = E_{1/2}$.

Если необратимость процесса более выражена, хотя процесс продолжает контролироваться скоростью диффузии и скоростью переноса заряда, действительно выражение

$$\Delta i = \frac{n^2F^2\Delta E}{RT}\,(\alpha k_{\text{fh}}C_{\text{Ox}} + \beta k_{\text{bh}}C_{\text{Red}}) \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \times$$

$$\times \exp N^2\left(m+\frac{t}{t_{\text{k}}}\right) \operatorname{erfc} N\left(m+\frac{t}{t_{\text{k}}}\right)^{1/2}, \qquad (20.74)$$

где C_{Ox} и C_{Red} обозначают поверхностные концентрации окисленной и соответственно восстановленной формы, N описывается формулой

$$N=\left(\frac{k_{fh}}{D_{Ox}^{1/2}}+\frac{k_{bh}}{D_{Red}^{1/2}}\right)\tau^{1/2}, \qquad (20.75)$$

а k_{fh} и k_{bh} обозначают гетерогенные константы скорости электродного процесса восстановления и соответственно окисления.

Анализируя эти уравнения, мы приходим к заключению, что определить константу скорости электродного процесса по величине тока сложно, так как константа входит в выражение, которое находится под знаком суммы. Из этих соображений наибольшее применение нашел метод измерения фазового угла между фарадеевским переменным током и наложенным на электрод переменным потенциалом.

Представляется, что в недалеком будущем получит более широкое применение и метод нормальной импульсной полярографии.

Рассмотрим вкратце первый из этих методов. На основе теории квазиобратимого процесса, разработанной Мацудой [20], Тамамуши и Танака [28] показали, что фазовый угол φ может быть описан уравнением

$$\operatorname{ctg}\varphi=1+\frac{(2D\omega)^{1/2}}{k_s\left[\exp(-\alpha L)+\exp(\beta L)\right]}, \qquad (20.76)$$

где

$$L=\frac{nF\,(E-E_{1/2})}{RT}, \qquad (20.77)$$

$$D=D_{Ox}^{\beta}D_{Red}^{\alpha}.$$

Уравнение (20.76) действительно, если амплитуда налагаемого переменного напряжения меньше $8/n$ мВ.

Из уравнения (20.76) следует, что при $E=E_{1/2}$ зависимость ctg φ от $\omega^{1/2}$ описывается уравнением

$$\operatorname{ctg}\varphi=1+\frac{(D\omega)^{1/2}}{k_s 2^{1/2}}. \qquad (20.78)$$

Путем исследования прямолинейной зависимости ctg φ от $\omega^{1/2}$ можно найти ее наклон $\Delta\operatorname{ctg}\varphi/\Delta\omega^{1/2}$. Если D известно, то константу скорости можно рассчитать по уравнению

$$k_s=\frac{D^{1/2}}{2^{1/2}\,\dfrac{\Delta\operatorname{ctg}\varphi}{\Delta\omega^{1/2}}}. \qquad (20.79)$$

Однако таким образом нельзя рассчитать коэффициенты переноса. Для их определения необходимо исследовать зависимость ctg φ от $\omega^{1/2}$ при двух различных значениях потенциала. Путем простых рассуждений можно прийти к зависимости

$$\alpha=\frac{2{,}303}{(L_2-L_1)}\left\{\lg\frac{(1+e^{L_2})}{(1+e^{L_1})}-\lg\frac{\left(\dfrac{\Delta\operatorname{ctg}\varphi}{\Delta\omega^{1/2}}\right)_1}{\left(\dfrac{\Delta\operatorname{ctg}\varphi}{\Delta\omega^{1/2}}\right)_2}\right\}, \qquad (20.80)$$

где индексы «1» и «2» указывают, что величины измерялись при потенциалах E_1 и E_2.

В случае электродного процесса, контролируемого одновременно скоростью диффузии и скоростью переноса заряда, кривые ток — потенциал на нормальных импульсных полярограммах описываются уравнением [23, 29]

$$i=\frac{nFAC^0k_sD_{Ox}^{\alpha/2}}{D_{Red}^{\alpha/2}}\exp(-\alpha L)\exp(\lambda^2 t)\operatorname{erfc}\lambda t^{1/2}, \qquad (20.81)$$

где

$$\lambda=\frac{k_s}{D_{Red}^{\alpha/2}D_{Ox}^{\beta/2}}\exp(-\alpha L)(1+\exp L). \qquad (20.82)$$

Уравнение (20.81) упрощается до уравнения (20.61), когда $E-E_{1/2}\ll 0$.

Деля уравнение (20.81) на уравнение (20.61), получаем

$$\frac{i}{i_g}[1+\exp L]=\pi^{1/2}\lambda t^{1/2}\exp\lambda^2 t\operatorname{erfc}\lambda t^{1/2}. \qquad (20.83)$$

По кривой зависимости $\pi^{1/2}\lambda t^{1/2}\exp\lambda^2 t\operatorname{erfc}\lambda t^{1/2}$ от $\lambda t^{1/2}$ можно найти значения $\lambda t^{1/2}$, соответствующие определенным значениям i/i_g.

На основе уравнения (20.82) можно по этим значениям $\lambda t^{1/2}$ найти величину

$$kt^{1/2}\frac{k_s t^{1/2}}{D_{Red}^{\alpha/2} D_{Ox}^{\beta/2}}\exp(-\alpha L)=\lambda t^{1/2}(1+\exp L)^{-1}. \quad (20.84)$$

Найденные таким образом значения k связаны с потенциалом линейно. Графически можно определить наклон этой прямой $-\alpha nF/2{,}303RT$ и рассчитать коэффициент переноса α. Из уравнения (20.84) вытекает, что значение k при $E = E_{1/2}$ связано со стандартной константой скорости следующим уравнением:

$$\lg k_{1/2}=\lg k_s-\frac{\alpha}{2}\lg D_{Red}-\frac{\beta}{2}\lg D_{Ox}. \quad (20.85)$$

Отсюда следует, что метод нормальной импульсной полярографии применим для полного кинетического анализа электродных процессов, протекающих с умеренной скоростью.

В исследованиях кинетики необратимых электродных процессов нормальную импульсную полярографию применили также Олдем и Парри [30].

Представляется, что развитие вычислительной техники с применением электронных вычислительных машин позволит использовать для определения констант скорости и уравнения, описывающие величину переменного тока в методах переменнотоковой полярографии.

Методы переменнотоковой полярографии имеют также большое значение в исследованиях кинетики химических процессов, сопряженных с электродным процессом. Теория этих проблем, особенно в применении к синусоидальной полярографии, была достаточно широко развита, главным образом Смитом с сотр. [21].

В данном кратком обзоре методов переменнотоковой полярографии мы не будем вникать в подробности этих выводов, а займемся более общим вопросом: какие возможности предоставляют эти методы по сравнению с классической полярографией и сколь быстрые процессы можно исследовать с их помощью.

Из предыдущих рассуждений вытекает, что методы переменнотоковой полярографии позволяют изучать более быстрые химические процессы, чем классическая полярография, так как для этих методов характерны большие скорости массопереноса. Для количественной оценки воспользуемся уравнениями скорости массопереноса и зависимостью между гетерогенной константой скорости электродного процесса k_{fh} и гомогенной константой скорости k_1

$$k_{fh}=k_1\mu, \quad (20.86)$$

где μ обозначает толщину реакционного слоя, которая описывается уравнением

$$\mu=\sqrt{\frac{D}{k_2}}. \quad (20.87)$$

Объединив уравнения (20.86) и (20.87), получим выражение

$$k_{fh}=k_1 k_2^{-1/2} D^{1/2} \quad (20.88)$$

или после введения константы равновесия химической реакции $K = k_1/k_2$

$$k_{fh}=K k_2^{1/2} D^{1/2}. \quad (20.89)$$

Поскольку максимальные константы скорости k_{fh}^m, которые можно определять методами переменнотоковой полярографии, в 10 раз больше скорости массопереноса $\bar{v}$, то

$$\bar{v}=\frac{k_{fh}^m}{10}. \quad (20.90)$$

Объединение уравнений (20.90), (20.89) и (20.70) приводит к общей зависимости

$$(Kk_2^{1/2})^m=\frac{10K'nF\Delta E}{RTX^{1/2}}, \quad (20.91)$$

где $(Kk_2^{1/2})^m$ обозначает максимальную величину, которая может быть определена методами переменнотоковой полярографии.

Поскольку мы уже рассчитали скорости массопереноса, характеристические для методов переменнотоковой полярографии, то удобнее пользоваться формулой, которая получается путем сочетания выражений (20.90) и (20.89):

$$(Kk_2^{1/2})^m=\frac{10\bar{v}}{D^{1/2}}. \quad (20.92)$$

Если исключить дифференциальную импульсную полярографию, то можно принять, что для остальных трех методов скорость массопереноса составляет $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ см/с. Принимая еще раз, что $D = 9 \cdot 10^{-6}$ см^2/с, получаем $(Kk_2^{1/2})^m = 40$ с$^{-1/2}$.

Уравнение (20.92) можно применить для расчета максимальной величины $(Kk_2^{1/2})$, которую можно определить методом классической полярографии. Вводя в это уравнение ранее рассчитанное для классической полярографии значение скорости массопереноса $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ см/с, получаем, что $(Kk_2^{1/2})^m = 5{,}7$ с$^{-1/2}$.

Из приведенных решений следует, что методы переменнотоковой полярографии действительно позволяют исследовать кинетику более быстрых химических реакций, чем классическая полярография, но это увеличение возможностей незначительно. Конечно, в этом случае, как и в случае исследования электродных процессов, теоретически можно сократить время нарушения равновесия и добиться бóльших скоростей массопереноса, повышая тем самым достоинства методов в исследованиях кинетики. Однако с практической точки зрения это не всегда выгодно [6].

20.3.2. *Переменнотоковая полярография как метод анализа*

Мы уже говорили, что развитие исследований, в результате которых возникли некоторые методы переменнотоковой полярографии, стимулировалось новыми требованиями в области количественного химического анализа. Аналитические проблемы, связанные с анализом следов, не могли быть решены методом классической полярографии. Это достаточно хорошо доказывает, какое большое значение для анализа имеет переменнотоковая полярография.

Для общей оценки практического значения и возможностей методов переменнотоковой полярографии удобно принять за основу единое выражение для максимального тока обратимого процесса:

$$\Delta i_m = nFAC^0 \bar{v}. \qquad (20.93)$$

Из этого уравнения следует, что при данной концентрации наблюдаемые токи тем больше, чем больше скорость массопереноса $\bar{v}$. Поэтому исходной точкой при обсуждении должно служить сравнение скоростей массопереноса, которые были определены уравнениями (20.67) — (20.69) и (20.71). Рассчитанные на основе этих уравнений скорости массопереноса приводились ранее. Они составляют $1{,}3 \cdot 10^{-2}$, $1{,}2 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ см/с соответственно для синусоидальной, квадратноволновой, дифференциальной импульсной и нормальной импульсной полярографии в условиях, типичных для каждого из методов.

При сравнении этих скоростей массопереноса со средней скоростью массопереноса в классической полярографии ($1{,}7 \cdot 10^{-3}$ см/с) становится очевидным преимущество методов переменнотоковой полярографии, так как при данной концентрации деполяризатора регистрируемые переменные токи больше предельного тока в классической полярографии. Это одна из причин особой пригодности методов переменнотоковой полярографии для определения очень низких концентраций веществ. Правда, несмотря на бóльшую скорость массопереноса в синусоидальной полярографии по сравнению с классической, область концентраций, доступных для анализа первым из этих методов, такая же, если даже не более ограниченная.

Это вызвано, конечно, тем, что в синусоидальной полярографии фарадеевский ток измеряют совместно с большими емкостными токами. Квадратноволновая полярография и дифференциальная импульсная полярография позволяют анализировать очень разбавленные растворы с концентрацией порядка 10^{-8} моль/л благодаря возможности исключения емкостной составляющей при измерении переменного тока.

Наши выводы действительны, если электродные процессы определяемых компонентов обратимы в условиях опыта.

Методы переменнотоковой полярографии неодинаково эффективны в различных случаях анализа. В случае обратимых процессов граница возможностей дифференциальной импульсной и квадратноволновой полярографии лежит в области концентраций 10^{-8} моль/л. Однако возможности определения веществ, необратимо реаги-

рующих с электродом, значительно меньше: барьер в 10^{-6} моль/л обычно непреодолим для квадратноволновой полярографии, а для дифференциальной импульсной полярографии он составляет $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. В нормальной импульсной полярографии предельный ток пропорционален скорости массопереноса независимо от обратимости процесса.

Если для анализа необратимых систем наиболее целесообразным представляется метод импульсной полярографии, то наименее пригодным оказывается метод синусоидальной полярографии. В последнем методе обычно не удается наблюдать малые фарадеевские токи необратимых систем на фоне значительных емкостных токов, которые в измерении этим методом не элиминируются. Поэтому синусоидальную полярографию можно практически применять только для определения деполяризаторов, обратимо реагирующих с электродом.

Мы уже вкратце упоминали о возможности усовершенствования синусоидальной полярографии как аналитического метода. Эта возможность основывается на отделении фарадеевского переменного тока от емкостного тока путем измерения тока, который находится в фазе с напряжением. Если переменное напряжение меняется по формуле

$$\Delta V = \Delta E \sin \omega t, \qquad (20.94)$$

то в случае обратимой электродной реакции фарадеевская составляющая переменного тока может быть представлена в виде

$$\Delta i_f = I_f \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) = I_f \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \omega t + I_f \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \omega t, \qquad (20.95)$$

где I_f — амплитуда фарадеевского тока. Если процесс контролируется кинетикой диффузии и обмена заряда, то величина фазового угла, как уже упоминалось, зависит от константы скорости электродного процесса.

Емкостная составляющая переменного тока может быть представлена зависимостью

$$\Delta i_c = I_c \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = I_c \cos \omega t, \qquad (20.96)$$

Емкостный ток смещен по фазе относительно приложенного переменного напряжения на одну четвертую периода. В условиях, когда напряжение достигает максимального значения, емкостный ток равен нулю.

Из уравнений (20.94) и (20.95) следует, что фарадеевский ток обратимого электродного процесса имеет составляющую, совпадающую по фазе с налагаемым переменным напряжением, равную по величине составляющей, которая смещена по фазе на 90°. Если применить для измерения приборы, которые измеряют составляющую тока, совпадающую по фазе с переменным напряжением, то измеренная величина будет пропорциональна фарадеевскому току, а емкостный ток будет элиминирован из измерения. По-видимому, достаточно очевидно, что регистрируемая с помощью такого устройства (называемого вектор-полярографом) зависимость тока от потенциала имеет форму пика подобно тому, как это наблюдается в квадратноволновой полярографии, где емкостная составляющая тока также исключается из измерения.

Наконец следует еще раз подчеркнуть большие возможности методов переменнотоковой полярографии (за исключением синусоидальной полярографии) в анализе. Сочетание метода квадратноволновой полярографии с концентрированием растворимых в ртути металлов в висящей капле ртути дает новые возможности определения концентраций веществ [31—33] порядка 10^{-9} — 10^{-10} моль/л. Методы переменнотоковой полярографии очень удобны в аналитической практике, а воспроизводимость их результатов если не превышает, то по крайней мере равна воспроизводимости измерений методом классической полярографии.

Методы переменнотоковой полярографии (за исключением нормальной импульсной полярографии) имеют еще одно достоинство по сравнению с классической полярографией — значительно бóльшую разрешающую способность в случае анализа смесей. В классической полярографии практически нельзя анализировать смеси веществ, если разности потенциалов полуволны компонентов смеси меньше $200/n$ мВ, так как в подобных случаях из-за взаимоналожения токов не получают раздельных волн.

В переменнотоковой полярографии можно наблюдать отдельные максимумы, даже если разность потенциалов пиков компонентов смеси составляет около 40 мВ.

В анализе смесей можно к тому же использовать явление, о котором мы говорили ранее, а именно то, что в синусоидальной полярографии практически не наблюдают токов веществ, необратимо реагирующих с электродом. В квадратноволновой полярографии и дифференциальной импульсной полярографии в таких случаях регистрируют токи, которые значительно меньше токов веществ, обратимо реагирующих с электродом. Сочетание метода классической полярографии, с помощью которой можно определить сумму концентраций двух компонентов с близкими потенциалами полуволны, с переменнотоковой полярографией, которая позволяет определить только компонент, реагирующий обратимо, может иногда быть плодотворным при анализе смеси деполяризаторов, из которых только некоторые обратимо реагируют с электродом.

20.3.3. *Переменнотоковая полярография как метод исследования строения двойного слоя*

Методы переменнотоковой полярографии предоставляют также значительные возможности для исследований строения двойного слоя и для исследований, касающихся адсорбции различных веществ на поверхности ртутных электродов. Такие возможности существуют, так как благодаря большой частоте напряжения через цепь текут большие токи, связанные с зарядом и разрядом двойного слоя:

$$i_c = C_t \frac{dE}{dt},$$

где C_t — дифференциальная емкость двойного слоя.

Поскольку dE/dt постоянно для данного опыта и может даже быть постоянным для данного типа аппарата, то ток, регистрируемый в отсутствие фарадеевского процесса, пропорционален дифференциальной емкости двойного слоя.

В методе синусоидальной полярографии наличие этого тока исключает возможность исследования реакций окисления и восстановления веществ с концентрацией меньше 10^{-5} моль/л. Следовательно, при достаточно большой чувствительности прибора в чистом растворе основного электролита, например 0,5 М K_2SO_4, методом синусоидальной полярографии регистрируют кривую, форма которой в точности воспроизводит зависимость дифференциальной емкости двойного слоя электрода от потенциала. Такая кривая изображена на рис. 20.10. После записи такой

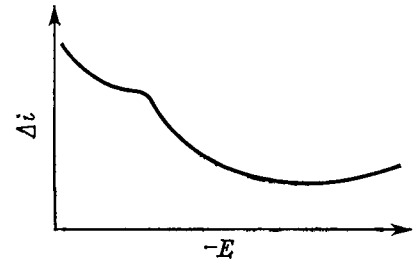


Рис. 20.10. Переменнотоковая полярограмма 0,5 М раствора сульфата калия.

зависимости для системы с известной емкостью можно в дальнейших исследованиях пересчитывать регистрируемые токи на емкость.

Таким образом, для исследования двойного слоя используют явление, которое мешает аналитическому применению метода. Такие измерения, конечно, отличаются меньшей точностью, чем измерения с помощью моста переменного тока по методу, разработанному Грехемом [34]. Однако метод, основанный на переменнотоковой синусоидальной полярографии, удобен и быстр, так как позволяет одновременно снять всю кривую зависимости емкости от потенциала.

Как уже указывалось, измерительные приборы для других методов переменнотоковой полярографии (квадратноволновой и дифференциальной импульсной) позволяют измерять ток через некоторое время после скачка потенциала с целью исключения емкостной составляющей

из измеряемой величины тока. В некоторых приборах время импульса напряжения разделено на определенное количество временных отрезков. Фарадеевские токи измеряют в конечных отрезках времени. Но можно отрегулировать полярограф таким образом, чтобы он измерял ток в начальных отрезках времени после изменения потенциала. В этом случае, особенно если раствор содержит только основной электролит, этот ток практически является током заряда — разряда двойного слоя.

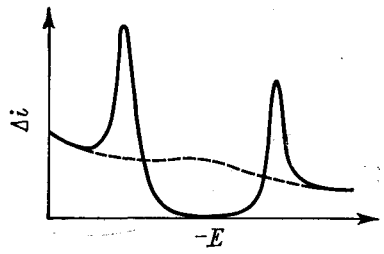


Рис. 20.11. Схема тенсамметрических кривых.
Непрерывной линией показана зависимость переменного тока от потенциала в присутствии вещества, подвергающегося специфической адсорбции.

Методы переменнотоковой полярографии, и особенно синусоидальной полярографии, пригодны для исследования адсорбции на электродах. Впервые этот способ исследования адсорбции применили независимо Брейер и Хакобян [35], а также Досс и Калианасундарам [36]. Два первых автора назвали этот метод исследования адсорбции тенсамметрией, как сокращение английских слов *surface tension* (поверхностное натяжение) и *amperometry* (измерение тока). Метод сводится к измерению зависимости переменного тока от потенциала для раствора поверхностно-активного вещества. Получаемые при этом кривые изображены схематически на рис. 20.11. По форме они напоминают кривые зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала в том случае, когда в растворе присутствует соединение, адсорбирующееся в некотором интервале потенциалов.

Два максимума тока на рис. 20.11 отражают адсорбцию и десорбцию поверхностно-активного вещества при развертке потенциала в направлении отрицательных значений. Эти максимумы часто называют тенсамметрическими пиками. Как и можно было ожидать, величина тока этих пиков пропорциональна квадратному корню из частоты переменного тока. Зависимость высоты тенсамметрических пиков от концентрации не линейна. Пики понижаются при повышении температуры, а поскольку способность к адсорбции в этих условиях также уменьшается, то пики одновременно смещаются в направлении электрокапиллярного максимума. Это указывает на уменьшение интервала потенциалов адсорбции.

Метод моста переменного тока имеет преимущества перед тенсамметрическим методом. Последний дает лишь приближенные результаты, но его неоднократно с успехом применяли, в особенности когда необходимо было проводить быстрые измерения.

Некоторые трудности, особенно при исследовании новой системы, могут возникнуть в том случае, когда нужно установить, является ли наблюдаемый пик переменного тока тенсамметрическим пиком или он связан с фарадеевским процессом. Для решения этого вопроса можно привлечь метод классической полярографии: пики переменного тока, которые находят свои эквиваленты в виде полярографических волн, вызваны электродной реакцией; тенсамметрические пики не имеют эквивалентов в классической полярографии.

Методам переменнотоковой полярографии и особенно их аналитическому применению посвящены книги [4, 37—39].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Müller R. H., Garman R. L., Droz M. E., Petras J.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 339 (1938).
2. *Boeke J., van Suchtelen H.*, Z. Elektrochem., **45**, 753 (1939).
3. *Breyer B., Gutman F.*, Trans. Faraday Soc., **42**, 650 (1946).
4. *Breyer B., Bauer H. H.*, Alternating Current Polarography and Tensammetry, Interscience Publishers, New York, 1963.
5. *Barker G. C., Jenkins I. L.*, Analyst, **77**, 685 (1952).
6. *Barker G. C.*, Anal. Chim. Acta, **18**, 118 (1958).
7. *Berker G. C., Gardner A. W.*, Z. anal. Chem., **173**, 79 (1960).
8. *Barker G. C.*, in «Progress in Polarography», ed. P. Zuman, Interscience Publishers, New York, 1962, v. 2, p. 411.

9. *Farrell D. J., Milner G. W. C., Shalgosky H. J., Slee L. J.*, Analyst, **81**, 506 (1956).
10. *Smith D. E.*, Anal. Chem., **35**, 1811 (1963); *Niki E.*, Rev. Polarogr. (Kyoto), **3**, 41 (1955); *Takahashi T., Niki E.*, Talanta, **1**, 245 (1958).
11. *Randles J. E. B.*, Disc. Faraday Soc , **1**, 11 (1947).
12. *Ershler B. V.*, Disc. Faraday Soc., **1**, 269 (1947).
13. *Gerischer H.*, Z. Elektrochem., **55**, 98 (1951).
14. *Grahame D. C.*, J. Electrochem. Soc., **99**, C 370 (1952).
15. *Делахей П.*, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957, гл. 7.
16. *Kambara T.*, Z. phys. Chem., **5**, 52 (1955).
17. *Senda M., Tachi I.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 632 (1955).
18. *Koutecky J.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, **21**, 433 (1956).
19. *Gerischer H.*, Z. phys. Chem., **198**, 286 (1951).
20. *Matsuda H.*, Z. Elektrochem., **62**, 977 (1958).
21. *Smith D. E.*, in «Electroanalytical Chemistry», ed. A. J. Bard, Marcell Dekker Inc., New York, 1966.
22. *Barker G. C., Faircloth R. L., Gardner A. W.*, AERE C/R 1786, Harwell, 1956.
23. *Barker G. C., Gardner A. W.*, AERE C/R 2297, Harwell, 1958.
24. *Brinkman A. A., Los J. M.*, J. Electroanal. Chem., **7**, 171 (1964).
25. *Timmer B., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H.*, J. Electroanal. Chem., **14**, 169 (1967).
26. *Timmer B., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H.*, J. Electroanal. Chem., **14**, 181 (1967).
27. *Smith D. E., McCord T. G.*, Anal. Chem., **40**, 474 (1968).
28. *Tamamushi R., Tanaka N.*, Z. phys. Chem., N. F., **21**, 89 (1959).
29. *Christie J. H., Parry E. P., Osteryoung R. A.*, Electrochim. Acta, **11**, 1525 (1966).
30. *Oldham K. B., Parry E. P.*, Anal. Chem., **40**, 65 (1968).
31. *von Sturm F., Ressel M.*, Z. Anal. Chem., **186**, 63 (1962).
32. *Каплан Б. Я., Сороковская И. А.*, Завод. лаб., **30**, 1177 (1969).
33. *Krause M. S., Jr., Ramaley L.*, Anal. Chem., **41**, 1362, 1365 (1969).
34. *Grahame D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 301 (1946).
35. *Breyer B., Hacobian S.*, Australian J. Sci. Res., **A5**, 500 (1952).
36. *Doss K. S. G., Kalyanasundaram A.*, Proc. Indian Acad. Sci., **35A**, 27 (1952).
37. *Geissler M., Kuhnhardt C.*, Square-wave-Polarographie, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970.
38. *Пац Р. Г., Васильева Л. Н.*, Методы анализа с использованием полярографии переменного тока, изд-во «Металлургия», М., 1967.
39. *Зарецкий Л. С.*, Импульсный полярографический концентратомер, изд-во «Энергия», М., 1970.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция специфическая 25
катионов 28
Анализ логарифмический полярографической волны 240

Вектор-полярограф 537
Волна
адсорбционная 433
полярографическая 42, 238
Время
жизни капли 38
переходное 57
— в адсорбционном процессе 442
— в каталитическом процессе 355
— в кинетическом процессе 306
— в необратимом процессе при линейной диффузии 215
— в обратимом процессе при диффузии из ограниченной области 191
— — — при линейной диффузии 121
— — — при сферической диффузии 173
— — — при цилиндрической диффузии 181

Давление обратное 38
Диффузия 90
конвективная к вращающемуся дисковому электроду 106
линейная 94
— к растущему капельному электроду 101
сферическая симметричная 96
цилиндрическая симметричная 99

Емкость плотного слоя 20

Закон диффузии *Фика*
второй 96
первый 93

Изотерма *Лэнгмюра* 431
Интеграл функции ошибок 118
Ионы комплексные 392

Компенсация емкостного тока 44
Конвекция в полярографии 42
Константа
гетерогенная скорости электродного процесса 87
диффузионного тока 140
Ильковича 138, 234
стандартная скорости электродного процесса 84
устойчивости комплекса 393
Коэффициент
диффузии 94
— металла в ртути 187
Есина—Маркова 28
переноса электрона катодного процесса 79
Кривая
зависимости дифференциальной емкости от потенциала 33
полярографическая 42
ток — потенциал, анодно-катодная 83
— — в методе вращающегося диска 274
тенсамметрическая 540
хроновольтамперометрическая 44
— необратимого процесса 263
— обратимого процесса 259
— при адсорбции субстрата или продукта электродной реакции 439
— циклическая 460
хронопотенциометрическая 56
Критерий
обратимости электродного процесса 462
— — — в полярографии 225
— — — в хронопотенциометрии 267
Томеша 241

Максимум полярографический 490
второго рода 490
первого рода 490
Массопередача конвективная 51, 53
Массоперенос деполяризатора 53, 70, 71, 73, 76
Метод
Де-Форда—Хьюма для определения констант устойчивости комплексов 397

вращающегося диска 51
— — с кольцом 473
Методы циклические 452
Миграция ионов 36

Обратимость полярографическая 65

Параметр кинетический 153, 175, 314, 360, 383
Перенапряжение электродного процесса 69
Перенос деполяризатора 92
миграционный 53, 92
Период капания см. Время жизни капли
Пик тенсамметрический 540
Подвижность деполяризатора 91
Плоскость *Гельмгольца*
внешняя 20, 30
внутренняя 41
Площадь капельного ртутного электрода 41
Полярограф 43
переменнотоковый, схема 505
Полярография 36
импульсная 509
Калоусека 455
квадратноволновая 507
переменнотоковая синусоидальная 503
Потенциал
φ_2 22
кинетический $^1/_4$ переходного времени в процессе с последующей химической реакцией 336
нулевого заряда 26
пика тока, анодного и катодного в циклической хроновольтамперометрии 462
— — в хроновольтамперометрическом процессе необратимом 264
— — — — обратимом 256
— — — — с последующей реакцией димеризации 379, 380
— — — — с последующей химической реакцией 334
полуволны 236
— восстановления комплексных ионов 395, 399
полуволны при последующей димеризации в методе вращающегося диска 382
— — — в полярографии 378
— — реакции в методе вращающегося диска 337
— — — в полярографии 328
стандартный 68
химический 66, 90
электрохимический 67
Потенциостат 43
Поток деполяризатора 91
Процесс
каталитический 343
квазиобратимый 71
необратимый 65
обратимый 65

Скорость
вытекания ртути из капилляра 39
конвекции 104
массопереноса в дифференциальной импульсной полярографии 527
— в квадратноволновой полярографии 527
— в *синусоидальной* переменнотоковой полярографии 526
— деполяризатора 70, 71, 73, 76
переноса заряда 71
развертки напряжения 48
электродного процесса 77
Слой
двойной, емкость 20
— метод исследования строения 538
— модель *Гьюи — Чепмена* 14
— — *Квинке и Гельмгольца* 14
— теория *Штерна* 19
диффузионный, концепция *Нернста* 53
— толщина 54
Сродство
химическое 66
электрохимическое 67
Схема цепи
полярографической 37
хронопотенциометрической 58

Тенсамметрия 540
Теория
абсолютных скоростей реакций 78
кинетики гомогенных реакций 87
Теплота элементарная, некомпенсированная 66
Ток
адсорбционный 432
диффузионный 42
емкостный 51
каталитический в методе вращающегося диска 358
— в полярографии 256
— в хроноамперометрии 345
— — необратимый процесс 352
— — обратимый процесс 348
мгновенный в полярографии, необратимый процесс 218
— — обратимый процесс 137
обмена 81
— стандартный 84
пика 49
— в хроновольтамперометрии, необратимый процесс 216
— — обратимый процесс 130
— — — — при диффузии из ограниченной области 188
— — — — при диффузии из ограниченной области сферической 168
— — — — при диффузии из ограниченной области цилиндрической 180
предельный 42, 138
— в методе вращающегося диска, необратимый процесс 222
— — — — обратимый процесс 145
— в полярографии в условиях сферической диффузии 161
— в хроноамперометрии, необратимый процесс в условиях линейной диффузии 207
— — обратимый процесс при диффузии из ограниченной области 187
предельный в хроноамперометрии обратимый процесс при линейной диффузии 114
— — — — при сферической диффузии 157
— — — — при цилиндрической диффузии 179
— скрытый 495
средний в полярографии, процесс с последующей реакцией димеризации 377
Уравнение
адсорбционной волны 433
анодно-катодной волны 237
Гиббса 66
Ильковича 42
каталитического тока в хроноамперометрии 345
— — в хроновольтамперометрии 349
кинетического тока в методе вращающегося диска 311
— — в полярографии 296
— — в хроноамперометрии 290
— — в хроновольтамперометрии 303
конвективной диффузии 105
— — к вращающемуся диску 108
кривой в дифференциальной импульсной полярографии 520
— в методе вращающегося диска, необратимый процесс 274
— — — — обратимый процесс 271
— в полярографии, необратимый процесс 247
— в хроновольтамперометрии, необратимый процесс 260
— — обратимый процесс 255
— в хронопотенциометрии, необратимый процесс 268
— — обратимый процесс 265
— — — — с последующей димеризацией 371
— — — — с последующей реакцией 336
— — после изменения направления тока 466

линейной диффузии 96
Липпмана 18
мгновенного тока в полярографии, обратимый процесс 136, 161
переходного времени, каталитический процесс 355
— — кинетический процесс 306
— — обратимый хронопотенциометрический процесс в условиях диффузии из ограниченной области 191
— — — — — — в условиях линейной диффузии 121
— — — — — — в условиях сферической диффузии 173
— — — — — — в условиях цилиндрической диффузии 181
полярографической волны, квазиобратимый процесс 235
— — обратимый процесс 235
Рендлса — Шевчика 49, 131
Санда 57, 122
тока в методе вращающегося диска, обратимый процесс 145
— в полярографии *Калоусека* 457
— в хроноамперометрии, необратимый процесс при линейной диффузии 206
— — обратимый процесс при диффузии из ограниченной области 187
— — — — — при линейной диффузии 114
— — — — — при сферической диффузии 157
— — — — — при цилиндрической диффузии 178
— пика в квадратноволновой полярографии 519
— — в переменнотоковой синусоидальной полярографии 518
— — в хроновольтамперометрии, необратимый процесс 210
— — — обратимый процесс при диффузии из ограниченной области 188
— — — — — — при линейной диффузии 130
— — — — — — при сферической диффузии 168, 171
— — — — — — при цилиндрической диффузии 180
— — — процесс с последующей реакцией димеризации 379
симметричной цилиндрической диффузии 101
Условие обратимости электродного процесса
в методе вращающегося диска 223
в хроноамперометрии 208
в хронопотенциометрии 217
Условия
краевые 110
начальные 110

Функция *Коутецкого* 247, 252

Хроноамперометрия циклическая 454, 479
Хроновольтамперометрия циклическая 458, 481
Хронопотенциометрия 56

Число
переноса иона 92
Рейнольдса 75

Электрод
дисковый вращающийся 52
— — с кольцом 55
золотой 59
идеально поляризованный 13
из карбида бора 47, 59
из угольной пасты 45, 59
платиновый 45
ртутный висящий 45
— капающий 36
— пассивированный 47
— покрытый пленкой труднорастворимой соли ртути 47
Электролиз из конечной диффузионной области 187
Эффект
Есина — Маркова 26
обеднения 162
экранирования 163
Эффективность собирания кольцевого электрода 473, 487

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5
Предисловие автора к русскому изданию 7
Предисловие автора к польскому изданию 8

ГЛАВА 1. **Строение двойного слоя электрода** 13

1. Строение двойного слоя в отсутствие специфической адсорбции 14
2. Строение двойного слоя при проявлении специфической адсорбции 25
Список литературы 34

ГЛАВА 2. **Исторический обзор и общая характеристика полярографии, хронопотенциометрии, хроновольтамперометрии и метода вращающегося дискового электрода** 36

2.1. Полярография 36
2.2. Хроновольтамперометрия 44
2.3. Метод вращающегося диска 51
2.4. Хронопотенциометрия 56
Список литературы 61

ГЛАВА 3. **Скорость электродных процессов** 65

Список литературы 88

ГЛАВА 4. **Диффузия вещества к электроду** 90
4.1. Линейная диффузия 94
4.2. Симметричная сферическая диффузия 96
4.3. Симметричная цилиндрическая диффузия 99
4.4. Линейная диффузия к растущему капельному электроду 101
4.5. Конвективная диффузия к вращающемуся дисковому электроду 108
Список литературы 108

ГЛАВА 5. **Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса. Диффузионные токи** . . . 109

5.1. Электродные процессы в условиях линейной диффузии 110
5.1.1. Хроноамперометрия 111
5.1.2. Хронопотенциометрия 119
5.1.3. Хроновольтамперометрия 124
5.1.4. Полярография 134
5.1.5. Метод вращающегося диска 140
5.1.6. Обобщение приведенных зависимостей 153
5.2. Электродные процессы в условиях сферической диффузии. 155
5.2.1. Хроноамперометрия 156

5.2.2. Полярография. Поправки к уравнению Ильковича 159
5.2.3. Хроновольтамперометрия 167
5.2.4. Хронопотенциометрия 171
5.2.5. Обобщение приведенных зависимостей 174
5.3. Электродные процессы в условиях цилиндрической диффузии 176
5.3.1. Хроноамперометрия 177
5.3.2. Хроновольтамперометрия 179
5.3.3. Хронопотенциометрия 181
5.4. Электродные процессы, протекающие в условиях ограниченной области диффузии 185
5.4.1. Хроноамперометрия 186
5.4.2. Хроновольтамперометрия 187
5.4.3. Хронопотенциометрия 190
5.5. Многостадийные электродные процессы 193
5.5.1. Полярография 194
5.5.2. Метод вращающегося диска 194
5.5.3. Хроновольтамперометрия 194
5.5.4. Хронопотенциометрия 195
5.6. Электродные процессы с участием нескольких деполяризаторов 195
5.6.1. Полярография 196
5.6.2. Хроновольтамперометрия 196
5.6.3. Метод вращающегося диска 196
5.6.4. Хронопотенциометрия 197
Список литературы 198

ГЛАВА 6. **Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда** 202

6.1. Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда в условиях линейной диффузии 203
6.1.1. Хроноамперометрия 204
6.1.2. Хроновольтамперометрия 208
6.1.3. Хронопотенциометрия 214
6.1.4. Полярография 217
6.1.5. Метод вращающегося диска 220
6.1.6. Обсуждение приведенных зависимостей 224
6.2. Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда в условиях симметричной сферической диффузии 225
6.2.1. Хроноамперометрия 226
6.2.2. Хроновольтамперометрия 228
6.2.3. Хронопотенциометрия 230
6.3. Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда в условиях симметричной цилиндрической диффузии 231
Список литературы 232

ГЛАВА 7. **Уравнения кривых, регистрируемых электроаналитическими методами. Определение кинетических параметров электродного процесса** 233

7.1. Полярография 234
7.1.1. Уравнения полярографических кривых обратимого процесса 234
7.1.2. Уравнения полярографических кривых необратимого электродного процесса 246
7.1.3. Определение кинетических параметров электродного процесса методом полярографии 249
7.2. Хроновольтамперометрия 255
7.2.1. Уравнения хроновольтамперометрических кривых обратимого электродного процесса 255
7.2.2. Уравнения хроновольтамперометрических кривых необратимого электродного процесса 260
7.2.3. Определение кинетических параметров электродного процесса хроновольтамперометрическим методом 263
7.3. Хронопотенциометрия 265
7.3.1. Уравнения хронопотенциометрических кривых обратимого электродного процесса 265
7.3.2. Уравнения хронопотенциометрических кривых необратимого электродного процесса 268
7.3.3. Определение кинетических параметров электродного процесса хронопотенциометрическим методом 269
7.4. Метод вращающегося диска 271
7.4.1. Уравнения кривых обратимого электродного процесса, регистрируемых методом вращающегося дискового электрода 271
7.4.2. Уравнения кривых необратимого электродного процесса, регистрируемых методом вращающегося дискового электрода 274
7.4.3. Определение кинетических параметров электродного процесса методом вращающегося диска . . 276
Список литературы 278

ГЛАВА 8. **Электродные процессы с предшествующими химическими реакциями первого порядка** 281

8.1. Хроноамперометрия 290
8.2. Полярография 292
8.3. Хроновольтамперометрия 296
8.4. Хронопотенциометрия 305
8.5. Метод вращающегося диска 309
8.6. Общее обсуждение 313
8.7. Электродные процессы с предшествующими химическими реакциями псевдопервого порядка 316
8.8. Электродные процессы с двумя предшествующими химическими реакциями первого порядка 318
8.9. Влияние структуры двойного слоя на кинетику химических реакций, связанных с электродным процессом 319

8.10. Оценка возможности применения рассмотренных методов в исследованиях кинетики гомогенных реакций 323
Список литературы 324

ГЛАВА 9. **Электродные процессы с последующей химической реакцией первого порядка** 327

9.1. Полярография 328
9.2. Хроновольтамперометрия 330
9.3. Хронопотенциометрия 335
9.4. Метод вращающегося диска 337
9.5. Обобщение приведенных зависимостей 338
9.6. Примеры электродных процессов с последующей химической реакцией 341
Список литературы 342

ГЛАВА 10. **Каталитические электродные процессы** . . . 343

10.1. Хроноамперометрия 345
10.2. Хроновольтамперометрия 347
10.2.1. Обратимый электродный процесс 348
10.2.2. Необратимый электродный процесс 352
10.3. Хронопотенциометрия 355
10.4. Полярография 356
10.5. Метод вращающегося диска 358
10.6. Общее обсуждение 359
10.7. Каталитические реакции второго порядка 361
10.8. Примеры проявления каталитических токов 362
Список литературы 363

ГЛАВА 11. **Электродные процессы с предшествующими реакциями высшего порядка** 365

11.1. Полярография 366
11.2. Хроновольтамперометрия 369
11.3. Хронопотенциометрия 371
11.4. Метод вращающегося диска 372
Список литературы 374

ГЛАВА 12. **Электродные процессы с последующей реакцией димеризации первичного продукта** 375

12.1. Полярография 376
12.2. Хроновольтамперометрия 379
12.3. Хронопотенциометрия 381
12.4. Метод вращающегося диска 382
12.5. Обобщение приведенных зависимостей 383
Список литературы 384

ГЛАВА 13. **Электродные процессы с последующей реакцией диспропорционирования** 386

13.1. Полярография 386
13.2. Хроновольтамперометрия 388

13.3. Хронопотенциометрия 389
13.4. Метод вращающегося диска 390
13.5. Общее обсуждение 390
Список литературы 391

ГЛАВА 14. **Электроаналитическое исследование комплексов** 392

14.1. Исследование обратимо восстанавливающихся комплексов 392
14.2. Исследование необратимо восстанавливающихся комплексов 402
14.3. Механизм восстановления комплексных соединений 408
Список литературы 413

ГЛАВА 15. **Электродные процессы с двумя стадиями переноса заряда и разделяющей их химической реакцией** 416

15.1. Хроноамперометрия 417
15.2. Полярография 420
15.3. Хроновольтамперометрия 421
15.4. Хронопотенциометрия 425
15.5. Метод вращающегося диска 427
Список литературы 428

ГЛАВА 16. **Электродные процессы веществ, подвергающихся специфической адсорбции. Влияние неэлектроактивных веществ на процессы восстановления и окисления других веществ** 429

16.1. Электродные процессы веществ, подвергающихся специфической адсорбции 430
16.1.1. Полярография 430
16.1.2. Хроновольтамперометрия 438
16.1.3. Хронопотенциометрия 442
16.2. Электродные процессы, протекающие в присутствии адсорбированных неэлектроактивных веществ 445
Список литературы 450

ГЛАВА 17. **Циклические методы. Диффузионные процессы** 452

17.1. Циклическая хроноамперометрия 454
17.2. Циклическая хроновольтамперометрия 458
17.3. Хронопотенциометрия с изменением направления тока 466
17.4. Циклическая хронопотенциометрия 470
17.5. Метод вращающегося диска с кольцом 473
Список литературы 477

ГЛАВА 18. **Циклические методы. Кинетические процессы** 479

18.1. Циклическая хроноамперометрия 479
18.2. Циклическая хроновольтамперометрия 481

18.3. Хронопотенциометрия с изменением направления тока 485
18.4. Метод вращающегося диска с кольцом 487
Список литературы 488

ГЛАВА 19. **Отклонения от запрограммированного переноса деполяризатора** 489

19.1. Полярография 489
19.2. Хроновольтамперометрия 496
19.3. Хронопотенциометрия 497
19.4. Метод вращающегося диска 498
Список литературы 498

ГЛАВА 20. **Новые направления развития полярографии** .. 500

20.1. Основы новых полярографических методов 502
20.1.1. Синусоидальная полярография с переменным током 503
20.1.2. Квадратноволновая полярография 507
20.1.3. Импульсная полярография 509
20.2. Теоретические аспекты методов переменнотоковой полярографии 512
20.3. Оценка возможностей применения методов переменнотоковой полярографии 525
20.3.1. Переменнотоковая полярография как метод исследования кинетики электродных процессов и сопутствующих им химических реакций 526
20.3.2. Переменнотоковая полярография как метод анализа 534
20.3.3. Переменнотоковая полярография как метод исследования строения двойного слоя 538
Список литературы 541
Предметный указатель 543

З. Галюс

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Редактор И. В. Селищева. Художник Г. М. Бернштейн
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор А. Г. Резоухова.
Корректоры С. М. Лебедева и Л. Д. Панова.

Сдано в набор 24/XII 1973 г. Подписано к печати 21/V 1974 г.
Бумага тип. № 1 84×108¹/₃₂=8,63 бум. л. Усл. печ. л. 28,98. Уч.-изд. л. 26,75.
Изд. № 3/6904. Цена 2 р. 89 к. Зак. 2612.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., 1.

derevyaha