Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1984, т. 101

УДК 550.84.082:543.5

УРАВНЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ КРИВОЙ ПРИ ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ СПОСОБЕ ЗАПИСИ

О.Ф.ПУТИКОВ

Рассмотрим уравнение поляризационной кривой для плоского электрода при протекании электрохимических реакций на нем различного типа.

I. Общий случай. Обратимые электрохимические реакции

Пусть на электроде, погруженном в раствор, протекает обратимая электрохимическая окислительно-восстановительная реакция типа $O + ze^- \rightleftharpoons R_0$, где O – окисленное вещество; R_0 – восстановленное вещество; z – число электронов, участвующих в реакции. Кинетика этой электрохимической реакции в общем случае определяется уравнением [1]:

$$j = j_{пр} + j_{обр} = zFk\left\{C\Big|_{x=0} e^{-\frac{\alpha zF}{RT}\Delta\varphi} - C_{R_0}\Big|_{x=0} e^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\Delta\varphi}\right\}, \qquad (I)$$

где j – плотность тока, текущего через поверхность электрода; $j_{пр}$ – плотность прямого тока, соответствующего прямой реакции; $j_{обр}$ – плотность обратного тока, соответствующего обратной реакции; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; k – формальная константа скорости электрохимической реакции, включающая коэффициент активности реагирующих веществ; x – расстояние до плоскости электрода; $C|_{x=0}$ и $C_{R_0}|_{x=0}$ – концентрации соответственно окисленного и восстановленного вещества у поверхности электрода; $\Delta\varphi$ – отклонение потенциала электрода от равновесного; α – коэффициент переноса электродной реакции.

Уравнение (I) описывает, в частности, электрохимическую реакцию на поверхности металлического, например медного, электрода, помещенного в раствор собственной соли: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$. В этом частном случае восстановленное вещество Cu^0 находится не в жидкой, а в твердой фазе и представляет металл электрода.

В связи с этим активность и концентрация восстановленной формы вещества на поверхности электрода не меняется во времени, т.е. постоянна и равна начальной концентрации в момент равновесия C_0, когда $j = 0$, $\Delta\varphi = 0$:

$$C_{R_0}\Big|_{x=0} = C\Big|_{\tau=0} = C_0 = \text{const}. \qquad (2)$$

С учетом условия (2) уравнение (I) для реакции металлического электрода примет вид

$$j = zFk\left\{C\big|_{x=0} e^{\left[-\frac{\alpha zF}{RT}\Delta\varphi\right]} - C_0 e^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\Delta\varphi}\right\}. \qquad (3)$$

Рассмотрим частный, наиболее часто встречающийся случай, когда коэффициент переноса электродной реакции $\alpha = 0{,}5$ [5]. При этом уравнение (3) примет вид

$$j = zFk\left[C\big|_{x=0} e^{-\beta\Delta\varphi} - C_0 e^{\beta\Delta\varphi}\right]; \quad \beta = zF/RT. \qquad (4)$$

Обычно концентрация металла в растворе C при встречающихся в практике условиях подчиняется одномерному уравнению диффузии

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0, \qquad (5)$$

где D – коэффициент диффузии металла в растворе; τ – время реакции.

Положим, что при рассматриваемом гальванодинамическом способе записи поляризационной кривой плотность тока является линейной функцией времени.

К а т о д н а я п о л я р и з а ц и я. В этом случае имеем граничное условие

$$j = zFD\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = a\tau, \qquad (6)$$

где a – скорость изменения плотности тока.

Условие на бесконечности имеет вид $C\big|_{x\to\infty} \to C_0$. Решая задачу (5)–(6) с учетом начального условия $C\big|_{\tau=0} = C_0$ и условия на бесконечности найдем концентрацию металла у поверхности электрода

$$C\big|_{x=0} = C_0 - \frac{4}{3}\frac{a}{zF\sqrt{\pi D}}\tau^{3/2} \qquad (7)$$

и для предельного времени

$$C_0 = \frac{4}{3}\frac{a}{zF\sqrt{\pi D}}\tau_{пр}^{3/2}, \qquad (8)$$

где $\tau_{пр}$ – время наступления предельного состояния данной электрохимической реакции, когда $C\big|_{x=0} = 0$.

С учетом (6) получим

$$j_{пр} = a\tau_{пр}. \qquad (9)$$

Подставляя выражения (7) и (8) в выражение (4) и преобразуя его с учетом (6) и (9), получим искомое уравнение поляризационной кривой:

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\beta}\ln\left\{\frac{1}{2}\frac{Na^{1/3}(j/j_{пр})}{1-(j/j_{пр})^{3/2}} + \sqrt{\left[\frac{Na^{1/3}(j/j_{пр})}{2\left[1-(j/j_{пр})^{3/2}\right]}\right]^2 + \frac{1}{1-(j/j_{пр})^{3/2}}}\right\}, \qquad (10)$$

где

$$N = \frac{3}{4}\frac{\sqrt{\pi D}}{k}\left(\frac{3}{4} z F C_0 \sqrt{\pi D}\right)^{-1/3}.$$

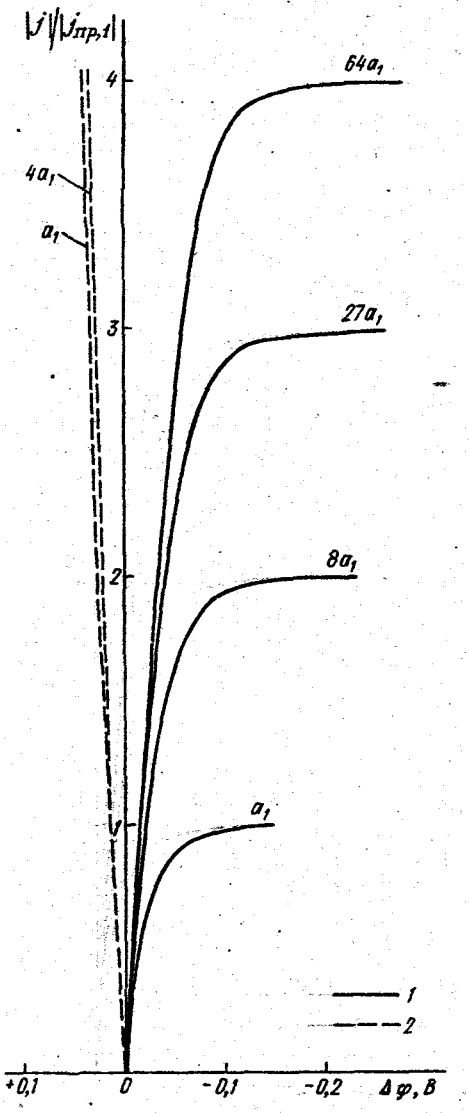


Рис.1. Теоретические поляризационные кривые для обратимой электрохимической реакции при гальванодинамическом способе записи (t = 20 °С, $2RT/zF$ = 0,025 В)
1 – катод; 2 – анод

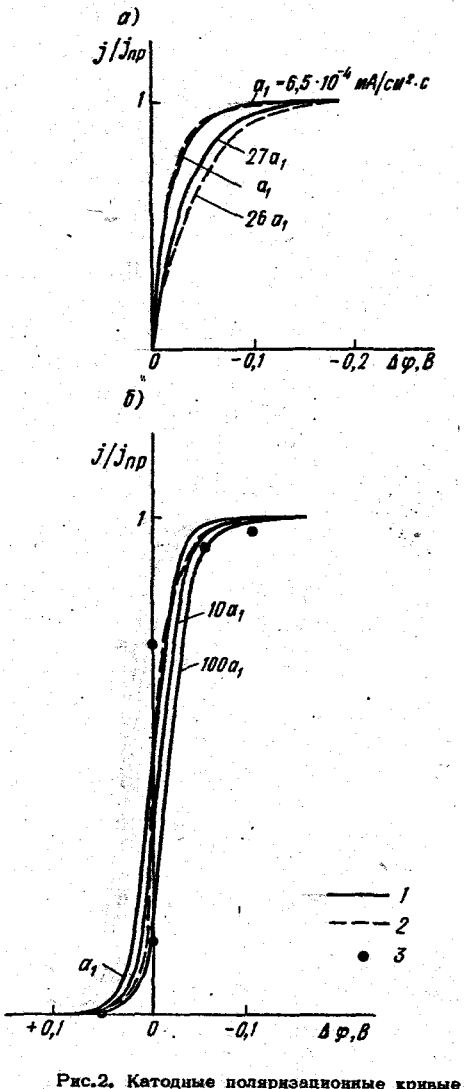


Рис.2. Катодные поляризационные кривые для обратимой (а) и необратимой (б) электрохимической реакции
1 – теоретические кривые; 2 – экспериментальные кривые (по [4]); 3 – данные опыта

Положим, что при некоторой скорости развертки плотности тока имеем $Na_1^{1/3} = I$; $j_{пр,1} = a_1\tau_{пр,1}$; $j_{пр,1} = ba_1^{1/3}$, где b – постоянная в условиях опыта. Пусть a_2 – другая скорость развертки плотности тока, причем $\mu = a_2/a_1$. Тогда $Na_2^{1/3} = N(a_1\mu)^{1/3} = \mu^{1/3}$, $j_{пр,2} = ba_2^{1/3} = b(\mu a_1)^{1/3} = \mu^{1/3} j_{пр,1}$. С учетом этих соотношений формула (10) для скорости развертки плотности тока a_2 примет вид

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\beta}\ln\left\{\frac{1}{2}\frac{\varkappa}{1-(\varkappa\mu^{-1/3})^{3/2}} + \sqrt{\left[\frac{\varkappa}{2\left(1-(\varkappa\mu^{-1/3})^{3/2}\right)}\right]^2 + \frac{1}{1-(\varkappa\mu^{-1/3})^{3/2}}}\right\}, \quad (11)$$

где $\varkappa = j/j_{пр,1}$; j – плотность тока при скорости развертки a_2; $j_{пр,1}$ – предельная плотность тока при скорости развертки ее a_1.

В случае катодного осаждения меди из раствора ее соли на медном электроде имеем $z = 2$. Тогда при температуре 20 °С найдем $1/\beta = 2RT/zF = RT/F = 0{,}025$ В.

Теоретические катодные поляризационные кривые (рис.1) рассчитаны по формуле (11) при различных значениях μ.

Анализ теоретических кривых с использованием безразмерной плотности тока $j/j_{пр}$ (рис.2,а) показал, что с увеличением параметра μ или, что то же самое, с увеличением скорости развертки плотности тока a, поляризационная кривая становится более пологой и достигает предельной плотности тока при больших по модулю приращениях потенциала $\Delta\varphi$. Экспериментальные поляризационные кривые, записанные с использованием медных электродов в растворе $CuSO_4$, достаточно удовлетворительно совпадают с теоретическими.

А н о д н а я п о л я р и з а ц и я. В этом случае вместо условия (6) имеем $-j = -zFD\left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=0} = a\tau$. Вместо выражения (7) соответственно получим $C|_{x=0} = C_0 + (4/3)(a/zF\sqrt{\pi D})\tau^{3/2}$.

Проведя операции, аналогичные выполненным в случае катодной поляризации, при условии $Na^{1/3} = I$ получим уравнение поляризационной кривой для анодной поляризации

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\beta}\ln\left\{\frac{1}{2}\frac{\varkappa}{1+(|\varkappa|\mu^{-1/3})^{3/2}} + \sqrt{\left[\frac{\varkappa}{2\left[1+(|\varkappa|\mu^{-1/3})^{3/2}\right]}\right]^2 + \frac{1}{1+(|\varkappa|\mu^{-1/3})^{3/2}}}\right\}, \quad (12)$$

где $\varkappa = j/|j_{пр,1}|$, $j(j \le 0)$ – плотность тока при анодной поляризации со скоростью развертки a_2; $j_{пр,1}$ – предельная плотность тока при катодной поляризации в растворе с начальной концентрацией металла C_0 и скорости развертки плотности тока a_1; $\mu = a_2/a_1$.

Теоретические анодные поляризационные кривые, рассчитанные по формуле (12) для различных значений μ при $z = 2$ и $t = 20$ °С (см. рис.1), имеют вид, близкий к экспоненте, и характеризуются быстрым увеличением плотности тока с ростом $\Delta\varphi$.

Необратимые электрохимические реакции

Для полностью необратимого электрохимического процесса можно пренебречь обратной реакцией и плотностью обратного тока $j_{обр}$ в уравнении (1). В этом случае уравнение (1) примет вид $j = j_{пр}$.

В частности, для необратимого восстановления окисленного вещества O, находящегося в растворе, до вещества R_0: уравнение (I) примет вид

$$j = j_{пр} = zFkC\big|_{x=0} e^{-\frac{\alpha zF}{RT}\Delta\varphi}.$$

При необратимом анодном растворении металла электрода, т.е. при растворении металла электрода с достаточно большим анодным сдвигом потенциала $\Delta\varphi$ можно пренебречь катодным осаждением металла из раствора. Другими словами, можно пренебречь плотностью прямого тока: $|j_{обр}| \gg |j_{пр}|$. Тогда

$$j = j_{обр} = -zFkC_{R_0}\big|_{x=0} e^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\Delta\varphi}.$$

При этом активность металла электрода в растворе у его поверхности, как и его концентрация $C_{R_0}\big|_{x=0}$ являются величинами постоянными. Следовательно, при анодном растворении металла можно положить $kC_{R_0}\big|_{x=0} = K = const$. Тогда

$$j = -zFKe^{\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\Delta\varphi}. \qquad (I3)$$

Уравнение (I3) показывает, что при анодном растворении металла плотность тока является экспоненциальной функцией сдвига потенциала $\Delta\varphi$.

Однако при анодном растворении минералов, как выяснено работами [2, 4], первой анодной электрохимической реакции соответствует поляризационная кривая, не являющаяся экспонентой. Следовательно, уравнение (I3) неприменимо для описания анодных необратимых процессов на минералах.

Можно предположить, что отличие анодных реакций на чистом металле от таковых на минералах заключается в том, что процесс на металле не изменяет состояния его поверхности (активность металла остается постоянной). При реакции на минерале в результате разложения минерала изменяется состояние его поверхности, т.е. активность его меняется.

Полагая, что активность свежей поверхности минерала (при отсутствии продуктов электрохимических реакций) максимальна, а активность поверхности минерала после окончания данной электрохимической реакции (при максимальном накоплении у него продуктов электрохимической реакции) является нулевой, формулу (I3) для анодного разложения минерала можно записать в виде

$$j = zFk_a(C_{max} - C\big|_{x=0}) e^{\alpha_a \frac{zF}{RT}\Delta\varphi}, \qquad (I4)$$

где k_a – константа скорости анодной электрохимической реакции данного минерала; α_a – коэффициент переноса данной анодной электрохимической реакции минерала, $0 \leq \alpha_a \leq I$; C_{max} – максимально возможная концентрация продуктов электрохимической реакции у поверхности минерала; $C\big|_{x=0}$ – концентрация этих же продуктов в момент времени τ.

Катодная электрохимическая реакция на поверхности минерала будет подчиняться уравнению, аналогичному уравнению (I4):

$$j = zFk_к(C_{max} - C|_{x=0})\,e^{-\alpha_к \frac{zF}{RT}\Delta\varphi}, \qquad (15)$$

где $k_к$ – константа скорости катодной электрохимической реакции данного минерала; $\alpha_к$ – коэффициент переноса катодной электрохимической реакции на данном минерале ($0 \le \alpha_к \le 1$). Формулы (14) и (15) можно объединить, записав их в общем виде:

$$j = zFk(C_{max} - C|_{x=0})\,e^{\beta_\alpha \Delta\varphi}, \qquad (16)$$

где k – константа скорости электродного процесса; $\beta_\alpha = \alpha zF/RT$ для анодного процесса, $\beta_\alpha = -\alpha zF/RT$ для катодного процесса; α – коэффициент переноса соответствующей электродной реакции на минерале.

При гальванодинамическом способе записи поляризационной кривой, когда $j = -zFD\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = a\tau$, при нулевом начальном условии $C|_{\tau=0} = 0$ из решения одномерного уравнения диффузии получим $C|_{x=0} = (4/3)(a/zF\sqrt{\pi D})\tau^{3/2}$. Отсюда для предельного времени $\tau_{пр}$, когда концентрация продуктов реакции у поверхности минерала станет равной C_{max}, находим $C_{max} = (4/3)(a/zF\sqrt{\pi D})\tau_{пр}^{3/2}$. Соответствующая предельная плотность тока определяется уравнением $j_{пр} = a\tau_{пр}$. С учетом этих выражений, формулу (16) можно переписать в виде

$$j/a\tau_{пр} = (4/3)(k\sqrt{\tau_{пр}}/\sqrt{\pi D})\left[1 - (j/j_{пр})^{3/2}\right]e^{\beta_\alpha \Delta\varphi}.$$

После преобразований найдем

$$\Delta\varphi = (1/\beta_\alpha)\ln M + (1/3\beta_\alpha)\ln a + (1/\beta_\alpha)\ln\left\{(j/j_{пр})/\left[1 - (j/j_{пр})^{3/2}\right]\right\}, \qquad (17)$$

где $M = (3/4)(\sqrt{\pi D}/k)\left[(3/4)C_{max}\,zF\sqrt{\pi D}\right]^{-1/3}$. Выражение (17) представляет собой уравнение поляризационной кривой необратимой электрохимической реакции на минерале при гальванодинамическом способе записи в явном виде. Переходя в (17) к десятичным логарифмам и учитывая выражения β_α для анодного и катодного процессов, получим

$$\Delta\varphi = \pm(2{,}3RT/\alpha zF)\lg M \pm (2{,}3RT/3\alpha zF)\lg a \pm (2{,}3RT/\alpha zF)\lg\left\{(j/j_{пр})/\left[1 - (j/j_{пр})^{3/2}\right]\right\}, \qquad (18)$$

где знак плюс относится к анодному процессу, а минус – к катодному. Так как при температуре 20 °С $2{,}3RT/F$ = 0,058 В, то при этой температуре получим

$$\Delta\varphi = \pm(0{,}058/\alpha z)\lg M \pm (0{,}019/\alpha z)\lg a \pm (0{,}058/\alpha z)\lg\left\{(j/j_{пр})/\left[1 - (j/j_{пр})^{3/2}\right]\right\}. \qquad (19)$$

Из уравнений (17)–(19) видно, что при изменении скорости развертки плотности тока a форма поляризационной кривой не изменяется, если плотность тока измеряется в относительных единицах $j/j_{пр}$.

Однако при этом вся поляризационная кривая сдвигается по оси потенциалов на величину $\delta\varphi = (1/3\beta_\alpha)\ln\mu$, в частности, при температуре 20 °С $\delta\varphi = \pm(0{,}019/\alpha z)\lg\mu$, где $\mu = a_2/a_1$ – отношение двух сравниваемых скоростей развертки плотности тока a_2 и a_1.

Положим $\alpha z = 1$. Тогда при 20 °С и десятикратном изменении скорости развертки плотности тока $\delta\varphi = \pm 0{,}019$ В, а при стократном $\delta\varphi = \pm 0{,}038$ В. Ошибки в определении потенциалов могут привести к ошибкам в определении минерального состава руд методом КСПК. Согласно методу Ю.С.Рысса, потенциал реакции определяется как потенциал, соответствующий точке пересечения касательной к поляризационной кривой в точке ее перегиба с осью потенциалов [2, 3].

Так как потенциал электрохимических реакций таким способом определяют с погрешностью $\pm 0{,}05$ В [2, 3], то погрешностью $\delta\varphi$ за счет изменения развертки плотности тока практически можно пренебречь. Выполненный анализ подтверждает обоснованность предложенного Ю.С.Руссом способа определения потенциалов электрохимических реакций на минералах при гальванодинамическом способе записи их.

Совпадение экспериментальной кривой с теоретическими является вполне удовлетворительным (рис.2,б), что говорит о правомерности выполненных теоретических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957.

2. Рысс Ю.С. Поиски и разведка рудных тел контактным способом поляризационных кривых. Л., Недра, 1973.

3. Рысс Ю.С., Бахтин Ю.Г., Попов Ю.В., Коростин В.П. Поиски и разведка месторождений методом КСПК. Методические рекомендации. Л., изд. ОНТИ ВИТР, 1978.

4. Рысс Ю.С., Чамаев В.Н. Воспроизводимость поляризационных измерений на сульфидах. – В кн.: Методика и техника разведки, вып. 101. Л., изд. ОНТИ ВИТР, 1975.

5. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л., Госхимиздат, 1959.