研究简报

线性变位极谱法研究

XII. CAEM过程二次导数配位吸附不可逆波理论及其验证

吴志斌 张祖训

(南京大学化学系，南京 210008)

本文提出了CAEM过程线性变位二次导数极谱配位吸附不可逆波理论，并以铜（II）-L-组氨酸-氢氧化钠体系进行验证，理论与实验结果相一致。

关键词： 极谱 二次导数配位吸附波

本文在过去工作的基础上[1,2]，论述了二次导数配位吸附不可逆波理论，并以铜（II）-L-组氨酸-氢氧化钠体系进行验证，理论与实验结果相一致。

理 论

CAEM电极反应不可逆过程的反应式见文献[2]式(1)-(3)，其配位吸附不可逆过程常规及导数极谱波方程式为[2]。

$$i = 0.629\Psi\Phi = 0.629\alpha\exp[\frac{-\alpha nF}{RT}(E-E_p)]\cdot\exp\{-\exp[\frac{-\alpha nF}{RT}(E-E_p)]\}\cdot\frac{n^2F^2}{RT}vD_o^{1/2}m^{2/3}t_1^{7/6}C_M^* \quad (1)$$

和

$$i' = \frac{di}{dt} = 0.629\Phi K_1\frac{d\Psi}{dt} = 0.629\Phi K_1\frac{\alpha nFv}{RT}\Psi\{1-\exp[-\alpha nF(E-E_p)/RT]\} \quad (2)$$

式中K_1为一次微分电路常数。导数极谱峰对峰的电流(i'_{pp})以及正峰到负峰之间的电位差(E_{pp})为:

$$i'_{pp} = 0.296K_1\alpha^2nFv\Phi/RT \quad (3)$$

$$E_{pp} = 1.925RT/\alpha nF = 0.0494/\alpha n\ V(25℃) \quad (4)$$

将式(2)对t微分，得到二次导数配位吸附不可逆波方程式:

$$i'' = 0.629K_1K_2\Phi d^2\Psi/dt^2 \quad (5)$$

$$d^2\Psi/dt^2 = (\alpha nFv/RT)^2\Psi\{[1-\exp(-\alpha nF(E-E_p)/RT)]^2 - \exp[-\alpha nF(E-E_p)/RT]\} \quad (6)$$

式中K_2为二次微分电路常数，利用微分法对式(6)可求得三个极值点的

本文于1989年3月14日收到。
国家自然科学基金资助项目。

$\exp[-\alpha nF(E-E_p)/RT]$之值分别为 0.1658，1.3434，4.491．代入式(5)(6)可得三个峰电流的表达式为:

$$i''_p(1) = 0.04684K_1K_2\alpha^3(nFv/RT)^2\Phi \quad (7)$$

$$i''_p(2) = -0.2702K_1K_2\alpha^3(nFv/RT)^2\Phi \quad (8)$$

$$i''_p(3) = 0.2437K_1K_2\alpha^3(nFv/RT)^2\Phi \quad (9)$$

由上述各式可得到以下结果:

$$i''_{pp}(1,2) = i''_p(1) - i''_p(2) = 0.317K_1K_2\alpha^3(nFv/RT)^2\Phi \quad (10)$$

$$i''_{pp}(3,2) = i''_p(3) - i''_p(2) = 0.514K_1K_2\alpha^3(nFv/RT)^2\Phi \quad (11)$$

$$E^{(1)}_{pp} = |E_p(1) - E_p(2)| = 2.092RT/\alpha nF \quad (12)$$

$$E^{(2)}_{pp} = |E_p(3) - E_p(2)| = 1.207RT/\alpha nF \quad (13)$$

$$i''_{pp}(1,2)/i'_{pp} = 1.07\alpha nFvK_2/RT \quad (14)$$

$$i''_{pp}(3,2)/i'_{pp} = 1.74\alpha nFvK_2/RT \quad (15)$$

$$i''_p(2)/i'_{ss} = -0.913\alpha nFvK_2/RT \quad (16)$$

由式(1)(2)(5)表示的极谱波见图 1 曲线 a、b、c.

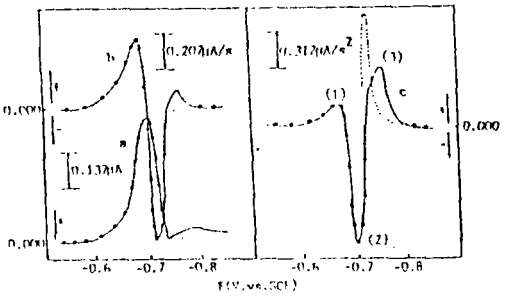

图 1 Cu(Ⅱ)–His 配位吸附波

Fig.1 Cu(Ⅱ)–His adsorptive complex wave $[Cu^{2+}]=1.64\times10^{-5}$mol·dm^{-3}, $[His]=1.00\times10^{-3}$mol·dm^{-3} $v=0.250$V/s, $m=0.236$mg/s, $t_1=6.00$s

(a) normal curve, (b) derivative curve, (c) second derivative curve

—experimental, ·····theoretical

实 验

一、仪器和试剂: 使用的仪器和实验方法同文献[2]，Cu(Ⅱ)标准液用纯金属按常规方法配制．组氨酸溶液按文献[3]制备，其余试剂均为分析纯.

二、结果:

1. 常规极谱和一次导数不可逆波: 对式 (1)，文献[2]已作过验证．用本文体系对式 (1) 验证，理论与实验也相符 (图 1a)，求得 $\alpha=0.63$，$D_o=3.20\times10^{-6}$cm^2/scc．文献[2]仅

验证了式(2)中电流与各参量的关系。用本文体系验证结果见图 1b，K_1 测定方法见文献[1]，结果为 0.163。

2. 二次导数不可逆波：实验结果见图 1c，除峰 (3) 因受残余电流影响与理论曲线稍有偏离外，其余部分均与理论曲线吻合。我们认为这并不影响对理论正确性的证实。K_2 的测定值为 0.0809。实验结果还表明，i''_{pp} 与[Cu(Ⅱ)]，$m^{2/3}$，v^3 呈直线关系，$\lg i''_{pp}(1,2)$ 与 $\lg t_1$ 之间也为直线关系，其斜率为 1.16 与理论相符。还测定了不同浓度的 $i''_{pp}(1,2)$。$i''_{pp}(2)$ 与 i'_{pp} 的比值，与按式 (14) – (16) 计算值相符 (表 1)。综上所述本文理论已得到较好地证实。

表 1 [Cu(Ⅱ)] 与峰电流的关系

Table 1　Relationship between [Cu(Ⅱ)] and Peak Current

[Cu(Ⅱ)]	i'_{pp}	$i''_p(2)$	$i''_{pp}(1,2)$	$i''_p(2)/i'_{pp}$			$i''_{pp}(1,2)/i'_{pp}$		
mol/l	μA/s	μA/s²	μA/s²	experimental	average	calculated	experimental	average	calculated
1.23×10^{-4}	0.0850	−0.0760	0.090	−0.894			1.06		
2.05×10^{-4}	0.160	−0.145	0.165	−0.906			1.03		
4.10×10^{-4}	0.330	−0.300	0.350	−0.909	−0.904	−0.902	1.06	1.05	1.06
8.20×10^{-4}	0.640	−0.580	0.665	−0.906			1.04		
1.64×10^{-3}	1.240	−1.120	1.300	−0.903			1.05		

参 考 文 献

(1) 张祖训、屠一锋，高等学校化学学报，6，403 (1985).

(2) 甘知行、陈莉莉、曹广森、张祖训，化学学报，47，78 (1989).

(3) Kruck, T. P. A., Sarkar, B., *Can. J. Chem*, 51, 3549 (1973).

INVESTIGATIONS ON POLAROGRAPHY WITH LINEARLY CHANGING POTENTIAL

XII. ON THE THEORY FOR THE SECOND DERIVATIVE ADSORPTIVE-COMPLEX IRREVERSIBLE WAVE WITH CAEM MECHANISM

Wu Zhibin　　Zhang Zuxun

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing* 210008)

In this paper, the theory of the second derivative adsorptive-complex wave with CAEM mechanism is described. Experiments were carried out on JP-2 type oscillopolarograph. The theoretical conclusions are in good agreemnt with experimental data for the reduction of Cu(Ⅱ) in 0.2mol·dm^{-3}NaOH – 0.001mol·dm^{-3} L-histidine solution.

Keywords:　polarography　second derivative adsorptive-complex wave