5. seminář
Polarografie
– podstata a základní pojmy

Otázky:

1. Vlastnosti Hg-kapky
2. Parametry polarografické vlny
3. Difuzní proud a Ilkovičova rovnice
4. Druhy polarografických proudů

Kungliga Svenska Vetenskapsakademien har vid sin sammanhomst den 26 oktober 1959 i enlighet med föreskriftema i det av

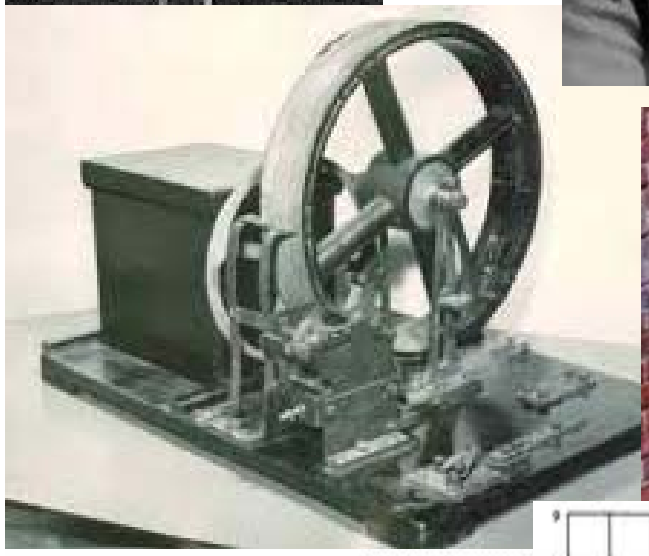
ALFRED NOBEL

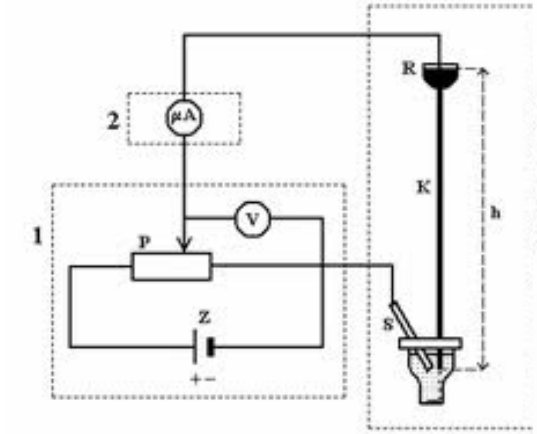
den 27 november 1895 upprättade testamentet beslutat att det pris som detta år beregives åt den som gjort den viktigaste kemiska upptäckt eller förbättring skall tillerkännas

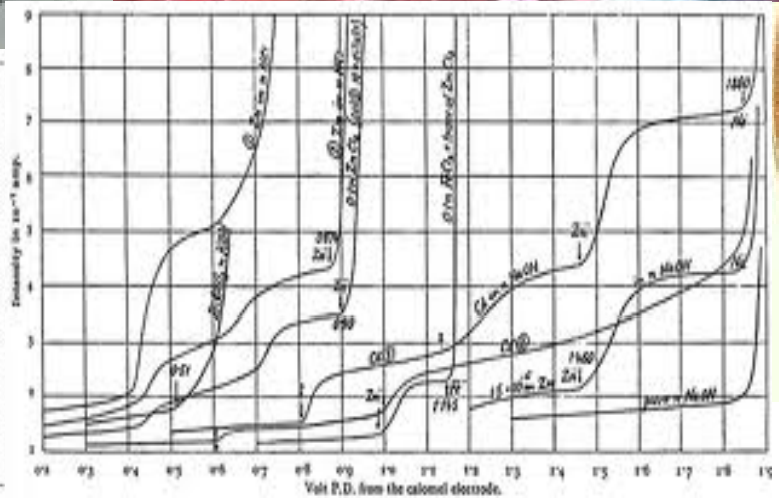
JAROSLAV HEYROVSKY

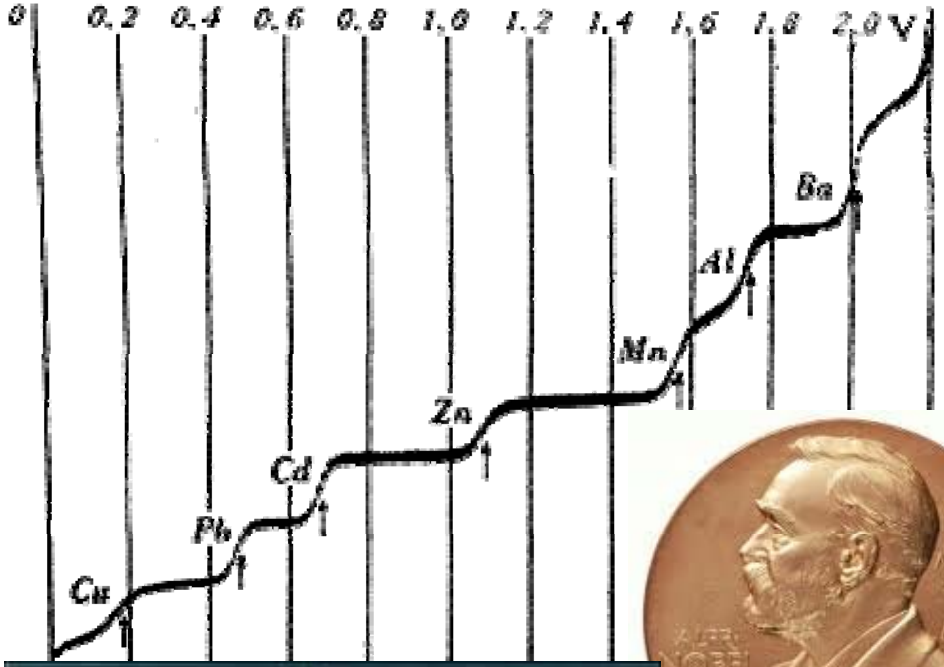
för hans uppfinning och utveckling av den polarografiska analysmetoden.

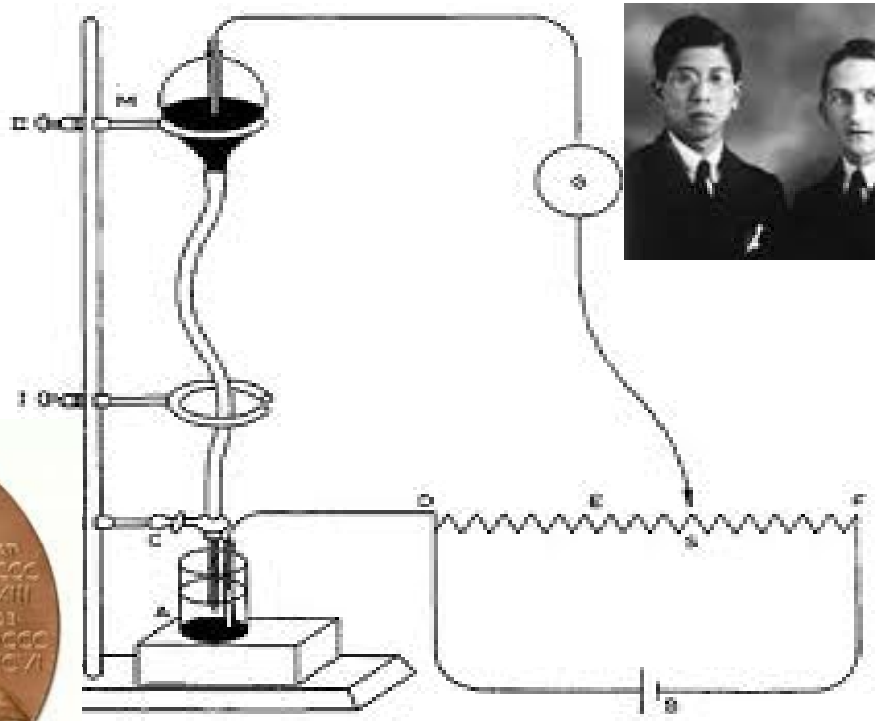
Stockholm den 10 december 1959.

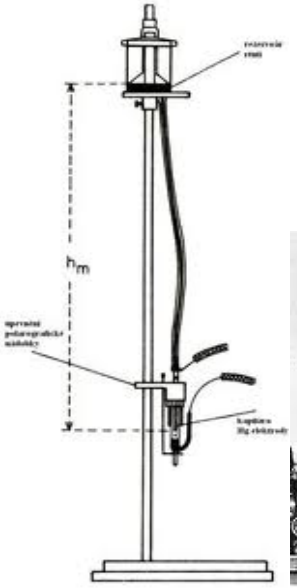







0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0 V
Cu
Pb
Cd
Zn
Mn
Al
Ba





Teoretická část z Vláčilovy sbírky příkladů:

17.1 Rtuťová kapková elektroda

Polarografie je elektrolytická metoda, při níž se elektrolýza provádí na polarizované rtuťové kapkové elektrodě, která je ponořena do roztoku spolu s pomocnou a nepolarizovanou referentní elektrodou, která původně zastupovala i elektrodu pomocnou. Rtuťová kapková elektroda je charakterizována tzv. konstantami kapiláry, tj. dobou kapky τ a hmotnostním průtokem rtuti, tj. hmotností rtuti m_h, která vyteče z kapiláry za 1 sekundu. Hmotnostní průtok rtuti kapilárou se řídí Hagenovým–Poiseuillovým zákonem:

$$m_h = \pi r_k^4 \varrho p_e / 8\eta l \tag{17.1}$$

kde r_k je vnitřní poloměr kapiláry,
l – délka kapiláry,
ϱ – hustota rtuti,
η – viskozita rtuti,
p_e – efektivní hydrostatický tlak.

Platí: $$p_e = g\varrho(h_m - h_z) \tag{17.2}$$

kde h_m je výška sloupce rtuti od hladiny v rezervoáru po ústí kapiláry,
h_z – výška rtuťového sloupce odpovídající zpětnému tlaku p_z, způsobenému mezipovrchovým napětím rtuť–roztok (u běžných kapilár se hodnota h_z pohybuje kolem 2 cm),
g – tíhové zrychlení.

Doba kapky τ závisí na její tíze. Kapka odkápne, když její tíha G překoná povrchové síly, které ji drží u ústí kapiláry:

$$G = m_h \tau g = 2\pi r_k \sigma \tag{17.3}$$

kde σ je povrchové napětí rtuti za daných podmínek.

Povrch rtuťové kapkové elektrody se na rozdíl od povrchu tuhých elektrod s časem mění. Za předpokladu, že kapka rtuti má kulový tvar, platí pro její povrch vztah

$$A = 4\pi r^2 \tag{17.4}$$

kde r je poloměr kapky.

Z objemu kapky V vyjádřeného rovnicemi

$$V = m_h t / \varrho = \tfrac{4}{3}\pi r^3 \tag{17.5}$$

se vypočítá její okamžitý poloměr a dosazením do rovnice 17.4) i její okamžitý povrch:

$$A = 4\pi(3\, m_h t / 4\pi\varrho)^{2/3} = 0{,}8517\, m_h^{\,2/3} t^{2/3} \tag{17.6}$$

Pro střední povrch během doby kapky (od $t = 0$ do $t = \tau$) platí

$$\bar{A} = 1/\tau \int_0^\tau 0{,}8517\, m_h^{2/3} \tau^{2/3}\, \mathrm{d}t = 0{,}511\, m_h^{2/3} \tau^{2/3} \tag{17.7}$$

Číselné faktory 0,8517 resp. 0,511 v rovnicích (17.6) a (17.7) mají rozměr $\mathrm{cm}^2\, \mathrm{g}^{-2/3}$. Dosadí-li se m_h v $\mathrm{g\, s}^{-1}$ a τ (resp. t) v s, vyjde A v cm^2.

17.2 Difúzní proud

Rovnici difúzního proudu na rtuťové kapkové elektrodě odvodil za zjednodušujících předpokladů Ilkovič. Dosazením do rovnice (16.6) za A z rovnice (17.6) a opravou hodnoty koncentračního gradientu (16.6) u povrchu rostoucí kapkové elektrody jeho vynásobením $(\frac{7}{3})^{\frac{1}{2}}$ se vypočítá rovnice pro okamžitý proud

$$I = 7{,}34 \,.\, 10^{-3}\, nFD^{1/2} m_h^{2/3} t^{1/6} (c - c^0) = \varkappa (c - c^0) \tag{17.8}$$

Pro střední (průměrný) proud během doby kapky platí

$$\bar{I} = 1/\tau \int_0^\tau I \, \mathrm{d}t$$

takže řešením rovnice (17.8) dostaneme

$$\bar{I} = 6{,}29 \,.\, 10^{-3}\, nFD^{1/2} m_h^{2/3} \tau^{1/6} (c - c^0) = \bar{\varkappa} (c - c^0) \tag{17.9}$$

Jestliže potenciál elektrody vhodně měníme, v určitém okamžiku difúzní proud dále již neroste, neboť došlo k vyčerpání depolarizátoru u elektrody, takže $c^0 = 0$. Získáme pak rovnici limitního difúzního proudu, nezávislého na dalším zvyšování potenciálu.

$$\bar{I}_\mathrm{d} = 6{,}29 \,.\, 10^{-3}\, nFD^{1/2} m_h^{2/3} \tau^{1/6} c = \bar{\varkappa} c \tag{17.10}$$

Dosadíme-li do rovnice (17.8) až (17.10) v základních jednotkách SI, vyjde I_d v A. Jsou to rovnice veličinové, číselný faktor $7{,}34 \,.\, 10^{-3}$ resp. $6{,}29 \,.\, 10^{-3}$ má jednotku $\mathrm{m^2\, kg^{-2/3}}$. $\varkappa$ je tzv. Ilkovičova konstanta.

17.3 Kapacitní proud

Kapacitní proud I_c na rtuťové kapkové elektrodě je dán výrazy

$$I_c = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t = (E - E_m)\, C\, \mathrm{d}A/\mathrm{d}t \tag{17.11}$$

kde E je potenciál elektrody,

E_m – potenciál elektrokapilárního maxima,

C – měrná kapacita (rozměr F cm^{-2}),

A – okamžitý povrch kapkové elektrody.

Dosazením za A z rovn. (17.6) se odvodí rovnice pro okamžitý kapacitní proud a analogicky rovnici (17.9) i rovnice pro střední kapacitní proud:

$$I_c = \tfrac{2}{3} \,.\, 0{,}852 \,.\, 10^{-2}(E - E_m)\, C m_h^{2/3} t^{-1/3} \tag{17.12}$$

$$\bar{I}_c = 0{,}852 \,.\, 10^{-2}(E - E_m)\, C m_h^{2/3} \tau^{-1/3}$$

Číselné faktory v rovn. (17.12) mají rozměr m^2 kg$^{-2/3}$. Dosadíme-li do rovnic v základních jednotkách, vyjde proud v A.

Příklad 17.1 Vypočítejte hmotnostní průtok rtuti m_h (při 25 °C) kapilárou vnitřního průměru 0,06 mm a délky 10,0 cm, je-li výška rtuťového sloupce 50,0 cm, výška odpovídající zpětnému tlaku $h_z = 2{,}0$ cm, viskozita rtuti $\eta = 0{,}001\,54$ Pa s (25 °C), hustota rtuti $\varrho = 13{,}53$ g cm^{-3} (25 °C) a tíhové zrychlení $g = 980{,}7$ cm s^{-2}.

Řešení: Je výhodné dosazovat do vztahů (17.1) a (17.2) v základních jednotkách SI. Efektivní hydrostatický tlak

$$p_e = 9{,}807 \,.\, 1{,}353 \,.\, 10^4 \,.\, 0{,}48 = 6{,}37 \,.\, 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-2} = 63{,}7 \text{ kPa}.$$

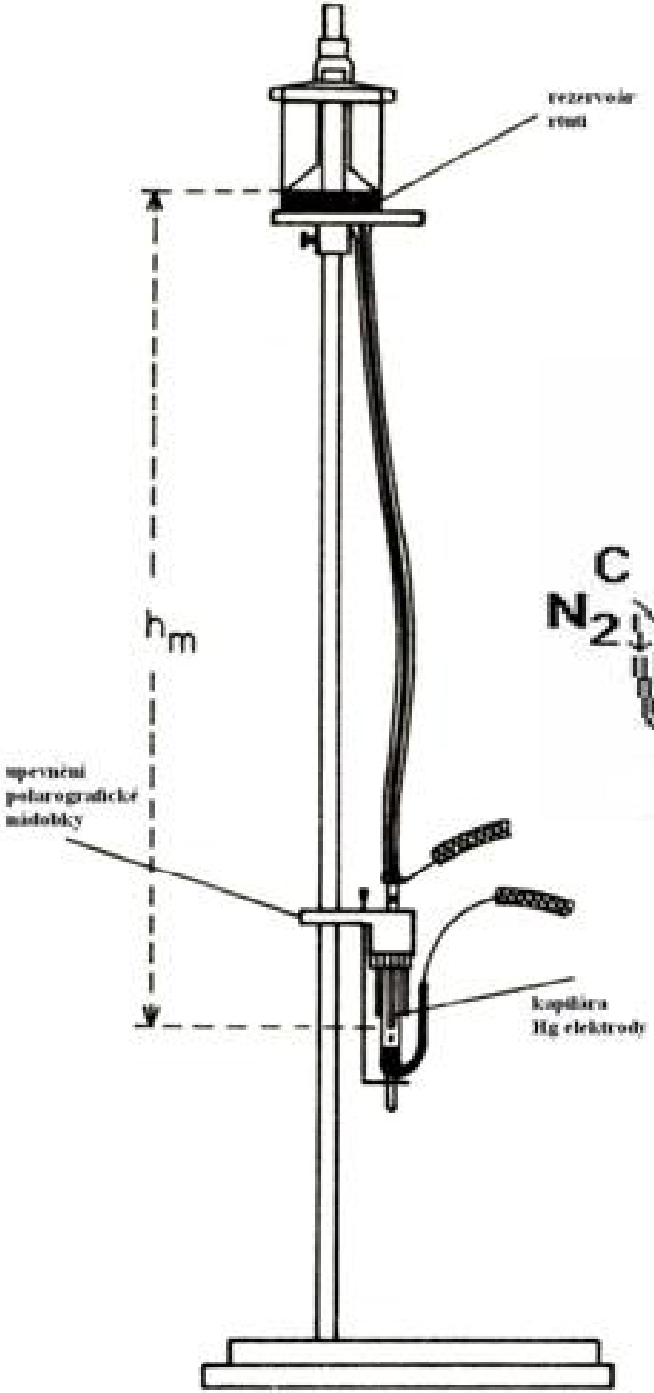
Dosazením do rovnice (17.1) dostaneme

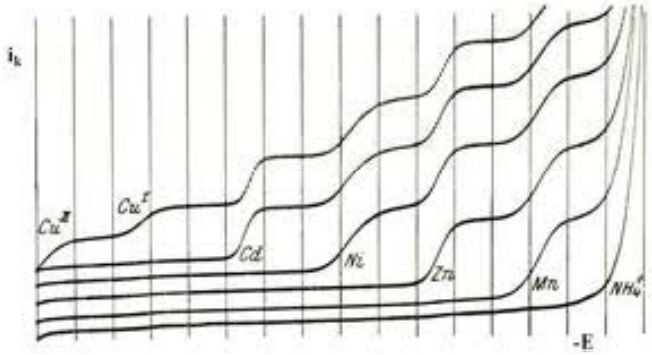
$$m_h = \frac{3{,}141 \,.\, 8{,}1 \,.\, 10^{-19} \,.\, 1{,}353 \,.\, 10^4 \,.\, 6{,}37 \,.\, 10^4}{8 \,.\, 1{,}54 \,.\, 10^{-3} \,.\, 0{,}1} = 1{,}78 \,.\, 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$$

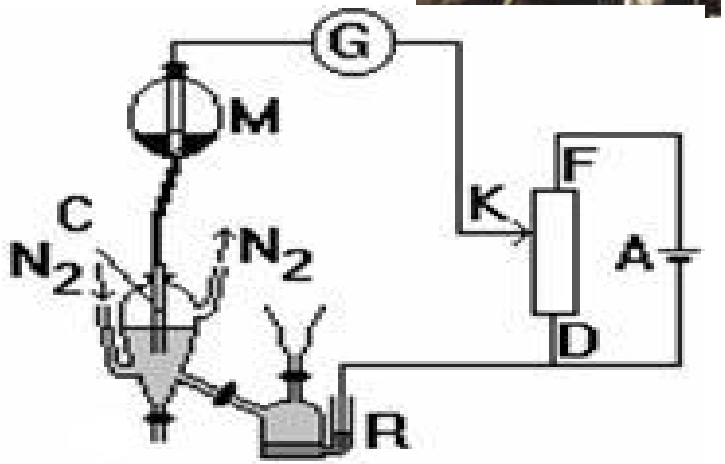
Hmotnostní průtok rtuti kapilárou je 1,78 mg s^{-1}.

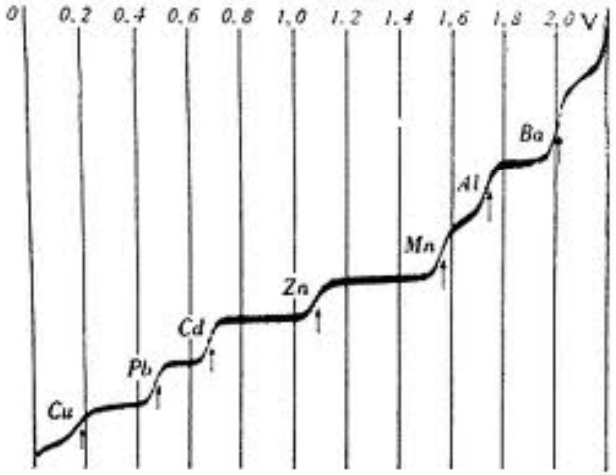
$$\text{Flow through a tube } (\dot{Q}) = \frac{(\text{Pressure difference across tube P1-P2}) \times \pi \times \text{radius}^4}{8 \times \text{viscosity } \eta \times \text{tube length } l}$$

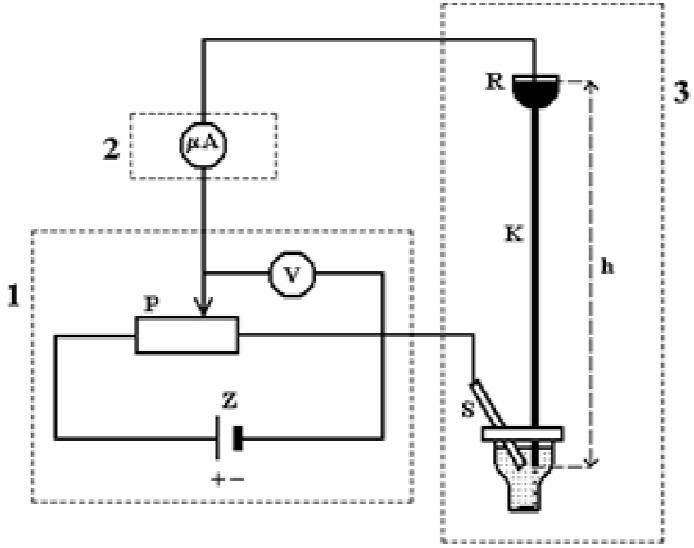
$$\boxed{\dot{Q} = \frac{(P1-P2) \times \pi \times r^4}{8 \times \eta \times l}}$$

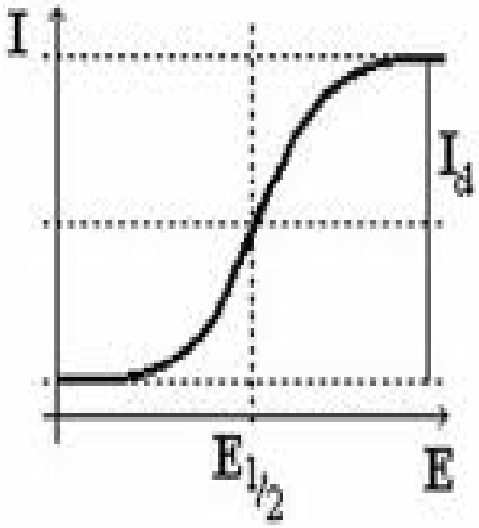

rezervoár rtuti
h_m
upevnění polarografické nádobky
kapilára Hg elektrody


i_k
Cu^{II}
Cu^{I}
Cd
Ni
Zn
Mn
NH_4^+
-E


G
M
C
N_2
N_2
K
F
A
D
R


0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0 V
Cu
Pb
Cd
Zn
Mn
Al
Ba

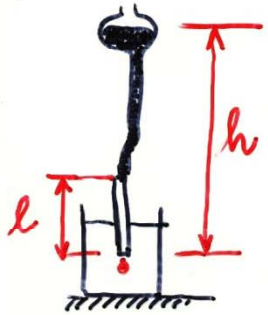

1
2
3
μA
V
P
Z
+ −
R
K
h
S


I
I_d
$E_{1/2}$
E

PARAMETRY Hg-KAPKOVÉ ELEKTRODY

PŘÍKLAD 17.1 HMOTNOSTNÍ PRŮTOK RTUTI

ZADÁNÍ: Vypočítejte hmotnostní průtok rtuti $m = ?$ v $mg \cdot s^{-1}$ pro následující parametry:



Ø průměr	$= 0{,}06\ mm$	$\Rightarrow r_k = 3 \cdot 10^{-5}\ m$
l	$= 10\ cm$	$= 0{,}1\ m$
h	$= 48\ cm$	$= 0{,}48\ m$
η	$= 1{,}54 \cdot 10^{-3}\ Pa \cdot s$	
t	$= 25\ °C$	
ρ	$= 13{,}53\ g \cdot cm^{-3}$	$= 1{,}353 \cdot 10^{4}\ kg \cdot m^{-3}$
g	$= 980{,}7\ cm \cdot s^{-2}$	$= 9{,}807\ m \cdot s^{-2}$

ROZBOR: Efektivní hydrostat. tlak $p_e = h \cdot g \cdot \rho$

Hagen-Poisseuillův zákon $m = \dfrac{\pi r_k^4 \cdot \rho \cdot p_e}{8 \eta l}$

ŘEŠENÍ: $p_e = 9{,}807 \cdot 1{,}353 \cdot 10^4 \cdot 0{,}48 = 63\,700\ Pa$

$$m = \frac{3{,}141 \cdot (3{,}0 \cdot 10^{-5})^4 \cdot 1{,}353 \cdot 10^4 \cdot 63700}{8 \cdot 1{,}54 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1} = 1{,}78 \cdot 10^{-6}\ kg \cdot s^{-1}$$

ODPOVĚĎ: Hmotnostní průtok kapilárou je $m = 1{,}78\ mg \cdot s^{-1}$

Příklad 17.2 Vypočítejte dobu kapky pro kapiláru uvedenou v příkladu 17.1, jestliže povrchové napětí v daném roztoku je $4{,}0 \,.\, 10^{-1}\ \mathrm{N\ m^{-1}}$. [4,3 s]

Příklad 17.3 Vypočítejte maximální povrch, střední povrch a poloměr kapky na konci doby kapky pro kapiláru uvedenou v předcházejících příkladech.

[3,31 mm^2, 1,98 mm^2, 0,51 mm]

PŘÍKLAD 17.3 PARAMETRY Hg – KAPKY

ZADÁNÍ: Vypočítejte maximální povrch A, střední povrch $\bar{A}$ a poloměr na konci doby kapky r pro kapiláru v 17.1.

$t_1 = 4.3\ s$

ROZBOR:

$$A = 4\pi r^2 = 0{,}8517\ m^{2/3} \cdot t^{2/3}$$

$$\bar{A} = 0{,}511\ m^{2/3} \cdot t_1^{2/3}$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{4\pi}}$$

PRAVIDLO: když m v [g·s^{-1}], t_1 v [s] pak A v [cm^2].

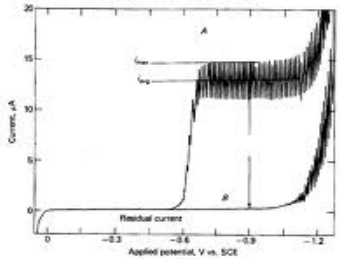
ŘEŠENÍ: $A = 0{,}8517 \cdot (1{,}78 \cdot 10^{-3})^{2/3} \cdot (4{,}3)^{2/3} = \underline{0{,}03308\ cm^2}$

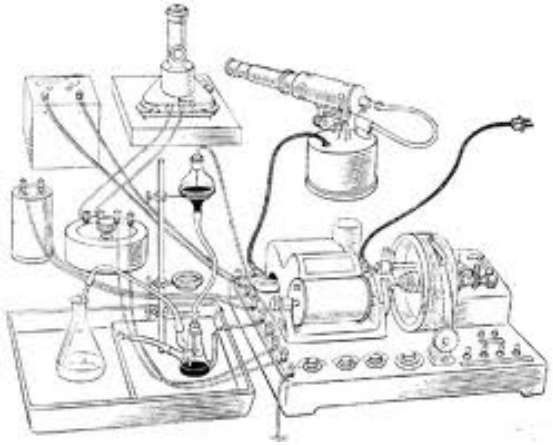
$\bar{A} = 0{,}511 \cdot (1{,}78 \cdot 10^{-3})^{2/3} \cdot (4{,}3)^{2/3} = \underline{0{,}01985\ cm^2}$

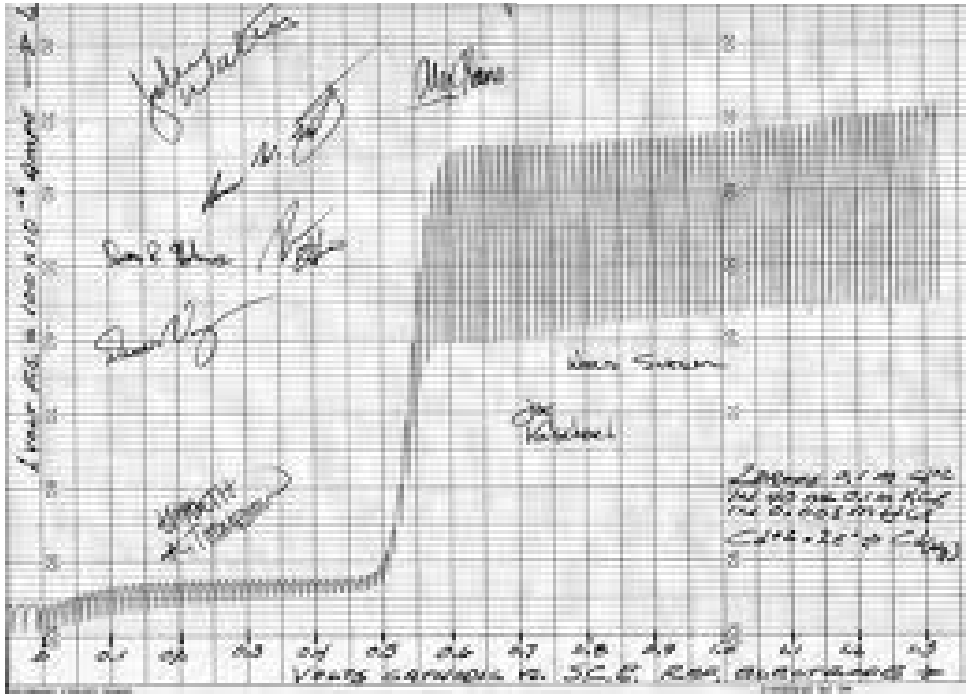
$$r = \sqrt{\frac{0{,}03308}{4 \cdot 3{,}141}} = \underline{0{,}0513\ cm}$$

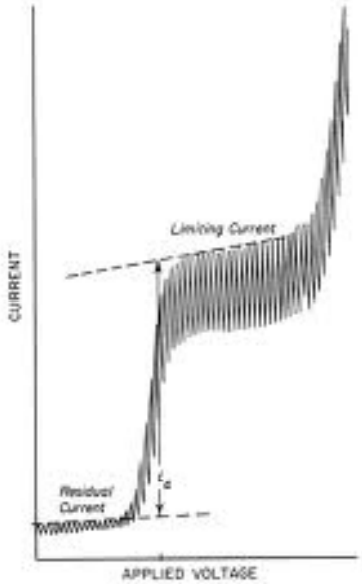
ODPOVĚĎ: $A = 3{,}31\ mm^2$; $\bar{A} = 1{,}985\ mm^2$; $r = 0{,}51\ mm$.

Figure 27.3 Classic polarogram taken at a DME showing background taken in 1 M HCl (line A) and 1 M HCl + 0.5 mM $CdSO_4$ (line B). (From D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Experimental Electrochemistry for Chemists, copyright © 1974 John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

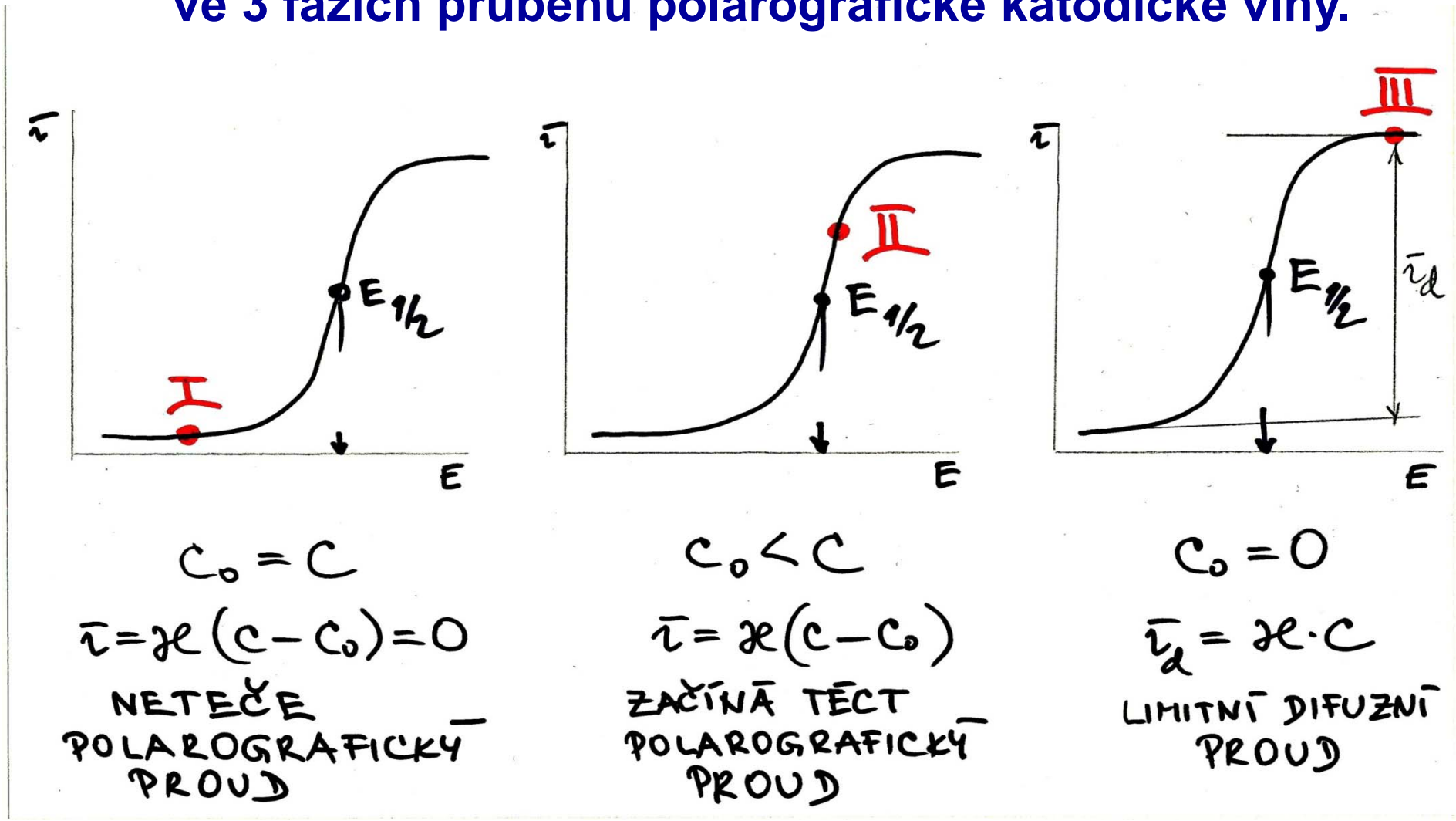








Vysvětlení polarizace a depolarizace Hg-kapkové elektrody ve 3 fázích průběhu polarografické katodické vlny.

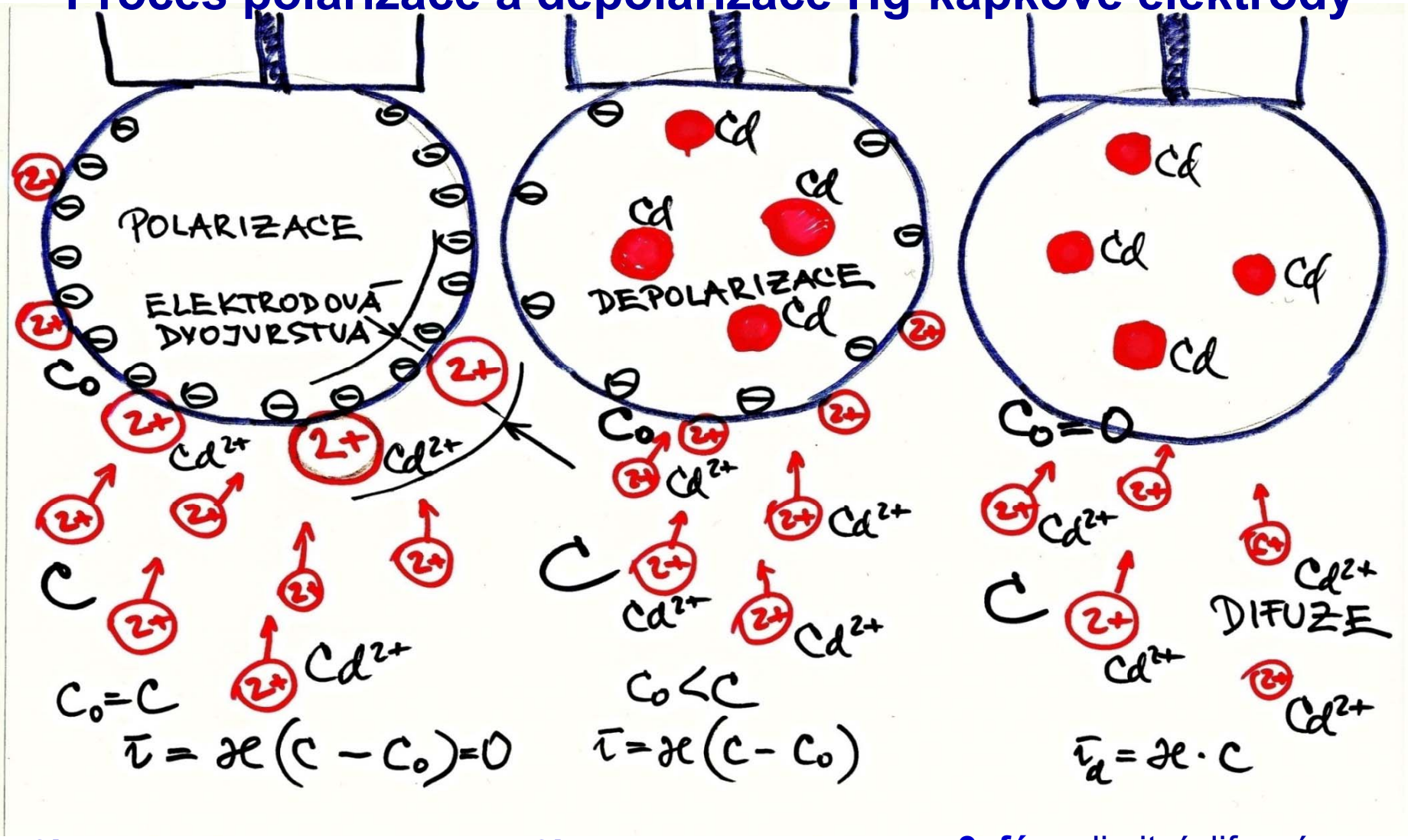


1. fáze: polarizací se Hg-kapka nabíjí na potenciál a ionty Cd^{2+} putují ke kapce. Tím vzniká elektrodová dvojvrstva.

2. fáze: depolarizací Hg-kapkové elektrody vznikají první vyredukované atomy Cd procesem elektrolýzy.

3. fáze: limitní difuzní proud je úměrný množství difuzí dopravených iontů ke kapce z nitra roztoku.

Proces polarizace a depolarizace Hg-kapkové elektrody



1. fáze: polarizací se Hg-kapka nabíjí na potenciál a ionty Cd^{2+} putují ke kapce. Tím vzniká elektrodová dvojvrstva a polarografický proud neteče.

2. fáze: depolarizací Hg-kapkové elektrody vznikají první vyredukované atomy Cd procesem elektrolýzy a polarog. proud začíná téci.

3. fáze: limitní difuzní polarografický proud teče a je úměrný množství difuzí dopravených iontů ke kapce z nitra roztoku.

Příklad 17.4 Jaký je relativní úbytek koncentrace olovnatých iontů v procentech po elektrolýze na rtuťové kapkové elektrodě, trvající 20 minut? Elektrolýza se provádí při potenciálu, kdy je dosaženo limitního difúzního proudu. Předpokládejte, že se proud během elektrolýzy nemění. Je dáno: $z = 2$, $m_h = 2{,}0\ \mathrm{mg\,s^{-1}}$, $\tau = 3{,}0\ \mathrm{s}$, $D = 0{,}90 \,.\, 10^{-5}\ \mathrm{cm^2\,s^{-1}}$, $c(\mathrm{Pb^{2+}}) = 1{,}0 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, objem roztoku je 10 ml.

Řešení: Střední limitní difúzní proud

$$\bar{I}_\mathrm{d} = 6{,}29 \,.\, 10^{-3} \,.\, 96\,500 \,.\, 2(0{,}90 \,.\, 10^{-9})^{1/2} \,.\, (2 \,.\, 10^{-6})^{2/3} \,.\, 3^{1/6} \,.\, 1 = 6{,}94 \,.\, 10^{-6}\ \mathrm{A}$$

Na elektrodě zreaguje podle rovnic (16.2)

$$n_\mathrm{Pb} = 6{,}94 \,.\, 10^{-6} \,.\, 1{,}2 \,.\, 10^3/(2 \,.\, 96\,500) = 4{,}3 \,.\, 10^{-8}\ \mathrm{mol}\,,$$

což vztaženo na původní množství je $4{,}3 \,.\, 10^{-8}/(1{,}0 \,.\, 10^{-5}) = 0{,}43 \,.\, 10^{-2} = 0{,}43\ \%$. Úbytek koncentrace olovnatých iontů činí 0,43 %.

DIFUZNÍ PROUD – ANAL. VYUŽITÍ

17.4 RELATIVNÍ ÚBYTEK Pb^{2+} NA Hg-KAPCE PO ELEKTROLÝZE 20 minut

$n = 2$	$= 2$
$m = 2.0\ mg \cdot s^{-1}$	$= 2 \cdot 10^{-6}\ kg \cdot s^{-1}$
$t_1 = 3.0\ s$	$= 3{,}0\ A$
$D = 0{,}90 \cdot 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$	$= 0{,}90 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$
$c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$	$= 1{,}0\ mol \cdot m^{-3}$
$V_0 = 10\ ml$	$= 0{,}01\ dm^3$
$t = 20\ minut$	$= 1200\ sec$
$F = 96\,500$	$= 96\,500$

ROZBOR:

$$\bar{i}_d = 6{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} \cdot c$$

Pravidlo: když $c\ [mol \cdot m^{-3}]$ pak $\bar{i}_d\ [A]$.

$$n_{Pb} = \frac{i \cdot t}{n \cdot F} \quad ; \quad c_{rel} = \frac{n_{Pb}}{\frac{c \cdot 10}{1000}} \cdot 100\%$$

ŘEŠENÍ:

$$i_a = 6{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 96500 \cdot (0{,}90 \cdot 10^{-9})^{1/2} \cdot (2{,}0 \cdot 10^{-6})^{2/3} \cdot 3^{1/6} \cdot 1 =$$

$$= \underline{6{,}94 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{A}}$$

$$n_b = \frac{6{,}94 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{3}}{2 \cdot 96500} = \underline{4{,}3 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{mol}}$$

$$c_{rel} = \frac{4{,}3 \cdot 10^{-8}}{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{1000}} \cdot 100\% = 0{,}43\%$$

ODPOVĚĎ: Úbytek $[Pb^{+2}]$ je 0,43%.

Příklad 17.5 Při elektrolýze roztoku zinečnatých iontů ($c(Zn^{2+}) = 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ mol\ l^{-1}$) v 1M-KCl na rtuťové kapkové elektrodě byl změřen střední difúzní proud 5,68 μA, když $m_h = 1{,}60\ mg\ s^{-1}$ a $\tau = 4{,}2\ s$. Vypočítejte difúzní koeficient zinečnatých iontů z Ilkovičovy rovnice. [$7{,}25 \cdot 10^{-10}\ m^2\ s^{-1}$]

PŘÍKLAD 17.5 VÝPOČET DIFUZNÍHO KOEFICIENTU Zn^{2+}-IONTŮ

ZADÁNÍ: Vypočítejte D pro Zn^{2+}-ionty, když $c = 0.001\ mol/l$, $I_d = 5{,}68\ \mu A$, $m = 1{,}60\ mg/s$, $t_1 = 4.2\ s$, $n = 2$.

ROZBOR: $I_d = 0{,}00629\, n F D^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} c$

$$D = \left[\frac{I_d}{0{,}00629\, n F m^{2/3} t_1^{1/6} c}\right]^2$$

ŘEŠENÍ:

$$D = \left[\frac{5{,}68 \cdot 10^{-6}}{0{,}00629 \cdot 2 \cdot 96495 \cdot (1{,}60 \cdot 10^{-6})^{2/3} \cdot (4{,}3)^{1/6} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-3}}\right]^2 =$$

$$= \underline{7{,}251 \times 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}}$$

ODPOVĚĎ: Difuzní koeficient Zn^{2+} iontů je $7{,}251 \times 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$.

Příklad 17.6 Roztok obsahuje thallné a zinečnaté ionty o stejné koncentraci ($1 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}), které poskytují dvě oddělené vlny. Pro difúzní proud byla nalezena tato experimentální data:

E_k (SKE)	zbytkový proud	celkový proud	doba kapky
−0,6 V	0,31 μA	6,41 μA	3,6 s
−1,3 V	0,62 μA	13,74 μA	3,2 s

Při potenciálu katody −0,6 V se redukuje pouze ion Tl^+. Vypočítejte poměr difúzních koeficientů obou iontů za předpokladu platnosti Ilkovičovy rovnice. [2,75]

Příklad 17.7 Při polarografování roztoku olovnatých iontů neznámé koncentrace v 0,1M-KCl, který současně obsahuje kademnaté ionty o koncentraci 0,001 mol l^{-1}, se zjistilo, že redukci olovnatého iontu odpovídá difúzní proud 4,70 μA a redukci kademnatého iontu difúzní proud 8,61 μA. Hodnota konstanty difúzního proudu J [viz rovn. (17.19)] v 0,1M-KCl pro olovnatý ion činí $3{,}85 \,.\, 10^{-4}\ kg^{-2/3}\ m^3\ s^{1/2}\ A\ mol^{-1}$ a pro kademnatý ion tato hodnota konstanty činí $3{,}53 \,.\, 10^{-4}\ kg^{-2/3}\ m^3\ s^{1/2}\ A\ mol^{-1}$. Vypočítejte koncentraci olovnatých iontů v roztoku. [$5 \,.\, 10^{-4}$ mol l^{-1}]

Příklad 17.8 Vliv výšky rtuťového sloupce na difúzní proud. Při korigované výšce rtuťového sloupce $h_1 = 43{,}8$ cm $(h_1 = h_m - h_z)$ byl zaznamenán střední difúzní proud 2,18 μA. Vypočítejte $\bar{I}_d$ při $h_2 = 65{,}2$ cm.

Řešení: Hmotnostní průtok rtuti kapilárou je podle rovn. (17.1) a (17.2) přímo úměrný korigované výšce rtuťového sloupce h $(m_h = k_1 h)$. Z rovnice (17.3) plyne, že doba kapky τ je nepřímo úměrná korigované výšce h $(\tau = k_2/h)$. Difúzní proud je úměrný $I_d = k_3 m^{2/3} t^{1/6}$ a po dosazení uvedených vztahů, kde k až k_3 jsou konstanty, dostaneme

$$\bar{I}_d = k_3(k_1 h)^{2/3}(k_2/h)^{1/6} = kh^{1/2} \tag{17.10a}$$

Difúzní proud je tedy přímo úměrný druhé odmocnině z korigované výšky rtuťového sloupce.

$$\bar{I}_1/\bar{I}_2 = kh_1^{\frac{1}{2}}/kh_2^{\frac{1}{2}} \qquad \bar{I}_2 = 2{,}18(65{,}2/43{,}8)^{\frac{1}{2}} = 2{,}66\ \mu\text{A}$$

Proud se rovná 2,66 μA.

VLASTNOSTI LIMITNÍHO DIFUZNÍHO PROUDU

NÁZEV: 17.8 VLIV VÝŠKY REZERVOIRU NA VÝŠKU VLNY

ZADÁNÍ: $h_1 = 43.8\,cm$, $\bar{i}_1 = 2.18\,\mu A$, $h_2 = 65.2\,cm$, $\bar{i}_2 = ?$

ROZBOR:

$$\left.\begin{aligned} m &= k_1 \cdot h \\ t_1 &= k_2 / h \end{aligned}\right\}$$ dosadíme do Ilkovičovy rovnice za m a t_1

$$\bar{i}_d = k_3 \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} = k_3 \cdot (k_1 \cdot h)^{2/3} \cdot (k_2/h)^{1/6} =$$

$$= K \cdot h^{1/2}$$

$$\frac{\bar{i}_1}{\bar{i}_2} = \frac{K \cdot \sqrt{h_1}}{K \cdot \sqrt{h_2}} \qquad \bar{i}_2 = \bar{i}_1 \cdot \frac{\sqrt{h_2}}{\sqrt{h_1}}$$

ŘEŠENÍ: $\bar{i}_2 = 2{,}16 \cdot \dfrac{\sqrt{65{,}2}}{\sqrt{43{,}8}} = 2{,}66\,\mu A$

ODPOVĚĎ: Výška vlny difuzního limitního proudu je $2{,}66\,\mu A$.

Příklad 17.9 Rozhodněte, jakým dějem je řízen proud při polarografii, kdy byla naměřena tato data:

výška sloupce rtuti h/cm	90	58	40	27
$h^{\frac{1}{2}}$	9,49	7,62	6,32	5,20
difúzní proud/μA	3,4	2,7	2,3	2,0

Pokyn pro řešení: Jde-li o difúzní proud, musí být splněna rovnice (17.10*a*). Ze dvou bodů závislosti I_d na $h^{\frac{1}{2}}$ určíme přímku a přesvědčíme se, zda jí ostatní body vyhovují. Směrnice přímky stanovená z prvního a posledního údaje činí 0,326. Výpočtem pro výšku 58 cm nalezneme proud 2,8 μA, pro 40 cm proud 2,4 μA.

[Děj je řízen difúzí]

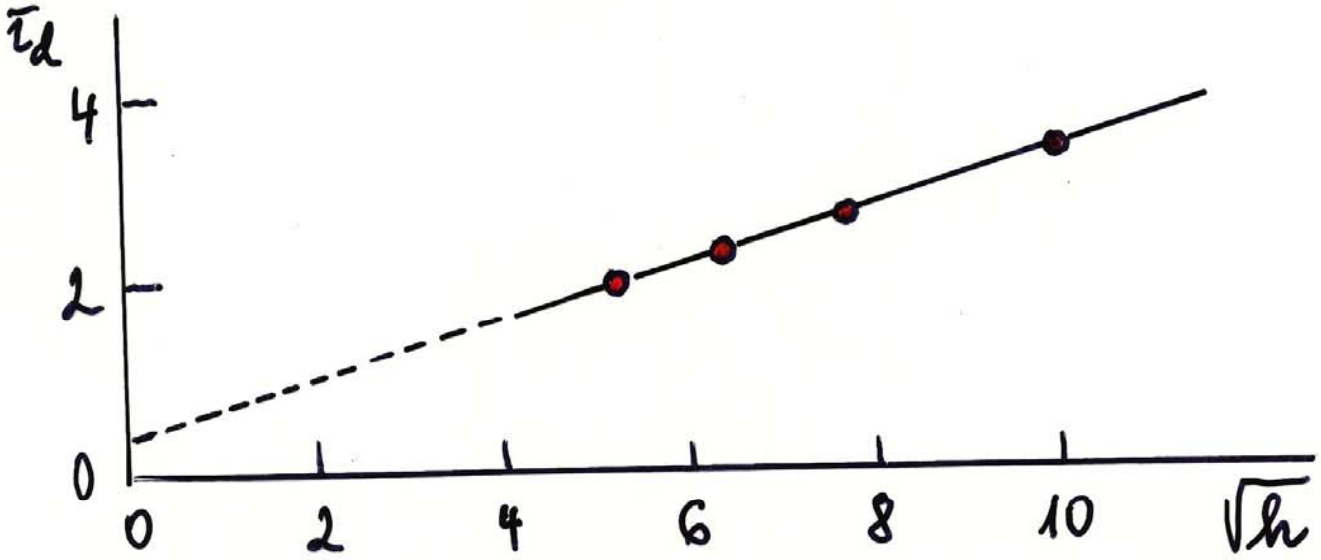
NÁZEV: 17.9 VYŠETŘENÍ CHARAKTERU POLAROGRAFICKÉ VLNY

ZADÁNÍ:

h [cm]	90	58	40	27
$\sqrt{h}$	9.49	7.62	6.32	5.20
i_d [μA]	3.4	2.7	2.3	2.0

ROZBOR: GRAF $i_d = f(\sqrt{h})$ je pro difuzní proud tvořen přímkou.

ŘEŠENÍ: (grafické vyšetření)



ODPOVĚĎ: Elektrodový děj je řízen difuzí.

Příklad 17.10 Vypočítejte okamžitý kapacitní proud v čase 0,001, 0,01, 0,1, 0,5, 1,0 a 2,0 s a na konci doby kapky $\tau = 4{,}2$ s pro stejnou kapkovou elektrodu jako v příkladě 17.5, tj. $m_h = 1{,}60\ \mathrm{mg\,s^{-1}}$, je-li $C = 20\ \mu\mathrm{F\,cm^{-2}}$ a $E - E_m = 0{,}500$ V. Jaký je střední kapacitní proud? Vypočítejte, jaký procentový díl tvoří I_c ze středního difúzního proudu ($I_d = 5{,}68\ \mu\mathrm{A}$).

[$I_c = 0{,}777; 0{,}361; 0{,}167; 0{,}098; 0{,}078; 0{,}062; 0{,}048\ \mu\mathrm{A}$; $\bar{I}_c = 0{,}073\ \mu\mathrm{A}$; 1,3 %]

OKAMŽITÝ A STŘEDNÍ KAPACITNÍ PROUD

NÁZEV: 17.10 Výpočet okamžitého a středního kapacitního proudu

ZADÁNÍ: 1) pro okamžitý čas $t = 0.001, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$ sec vypočtěte $i_c = ?$

2) pro dobu kapky $t_1 = 4.2$ sec vypočtěte střední $\bar{i}_c = ?$

$C = 20\,\mu F \cdot cm^{-2}$, $(E - E_m) = 0.5$, $m = 0.0016\ g \cdot s^{-1}$,

3) Jaký je % díl z celkového $\bar{i}_d = 5.68\,\mu A$?

ROZBOR:

$$i_c = \frac{2}{3} \cdot 0{,}852 \cdot (E - E_m) \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3}$$

μA $\quad$ V $\quad$ $\mu F \cdot cm^{-2}$ $\quad$ $g \cdot s^{-1}$ $\quad$ s

$$\bar{i}_c = 0.852 \cdot (E - E_m) \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{-1/3}$$

ŘEŠENÍ:

Čas $t = 0.001\,s$, $i_c = \frac{2}{3} \cdot 0{,}852 \cdot 0{,}5 \cdot 20 \cdot 0{,}0016^{2/3} \cdot 0{,}001^{-1/3} = 0.778\,\mu A$

$0.01\,s$, $i_c = \quad \cdot 0{,}01^{-1/3} = 0.36\,\mu A$

$0.1\,s$, $i_c = \quad 0.1^{-1/3} = 0.17\,\mu A$

$0.5\,s$, $i_c = \quad 0.5^{-1/3} = 0.098\,\mu A$

$1.0\,s$, $i_c = \quad 1.0^{-1/3} = 0.077\,\mu A$

$2.0\,s$, $i_c = \quad 2.0^{-1/3} = 0.062\,\mu A$

Doba kapky $t_1 = 4.2\,s$, $i_c = 0{,}852 \cdot 0{,}5 \cdot 20 \cdot 0{,}0016^{2/3} \cdot 4{,}2^{-1/3} = 0.072\,\mu A$

% podíl z difuzního proudu:

$5{,}68\,\mu A$ 100%

$0{,}072\,\mu A$ .... $x\%$

$$x = \frac{0{,}072\,\mu A \cdot 100}{5{,}68\,\mu A} = \underline{\underline{1{,}27\%}}$$

ODPOVĚĎ: Kapacitní proud tvoří 1,27 % z difuzního proudu