

重力下の理想噴出水銀電極의 擴散電流에 關한 研究

金 黃 岩* 秦 昌 熙**

(1962. 1. 10 受理)

Studies on the Diffusion Current of Ideal Streaming Mercury Electrode under Gravity

By Hwang Am Kim and Chang Hi Jin

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, University of Sung Kyun.

Solution of the diffusion problem applicable to steady state reduction at the ideal streaming mercury electrode are presented, with special attention being given to the influence of stream contraction caused by the gravity. To eliminate the convection occurring in the layer between the streaming mercury and the electrolytic solution, a new method have been invented, in this case the solution being tested was streamed with same velocity of the streaming mercury. Experiment have been made in order to compare the experimental value with the theoretical value and the experimental diffusion current was approached more to the theoretical value than the value obtained by earlier form of the streaming mercury electrode used by Heyrovsky.

結 論

噴出水銀電極은 近年에 와서 電極反應에 關與하는 物質間의 反應速度를 研究하거나 電極反應의 可逆性을 論하는 等 諸 分野에 重要한 役割을 하고 있으나 噴出水銀과 溶液間의 複雜한 對流現象으로 因하여 擴散電流의 實驗值에 가까운 理論式이 없는 것 같다¹⁾⁻³⁾.

本論文에 實驗裝置와 理論取扱을 더 細密히 하여 이 들間의 誤差가 從來의 것보다 더욱 減少하였기에 報告한다.

理 論

Rius, Llopis 와 Polo 는 噴出水銀電極의 擴散電流에 對한 理想的 模型으로서 다음과 같은 式을 誘導하였다²⁾.

$$i_d = 4nFC\sqrt{mLD/d} \quad (1)$$

上式中 m 은 毛細管으로 부터 單位時間에 흘러 나오는 水銀의 무게, d 는 水銀의 比重, L 은 噴出水銀의 길이, C 는 還元 物質의 最初의 濃度, D 는 擴散恒數, n

은 1 Mole의 電極反應에 所要되는 Faraday 數, F 는 Faraday 이다. J.R. Weaver 와 R.W. Parry 는 Rius 式에 比해서 約 10%의 誤差를 減少시킨 式을 誘導하였으나¹⁾ 이제까지의 式은 重力이 주는 擴散電流의 影響을 無視하였다. 噴出速度가 늦고 電極의 길이가 길 때 重力이 주는 影響도 크기 때문에 다음과 같이 하여 重力下の 理想噴出水銀電極의 擴散電流式을 얻었다. 電極管으로 부터 噴出되는 水銀의 流量速(Q cc/sec)이 一定하다면 重力의 法則에 依하여 出管口로 부터 h 인 곳에서의 噴出水銀電極의 表面形成速度 (S_h)는 다음 式으로 나타내진다.

$$S_h = 2\sqrt{\pi Q(v_0 - gt)} \quad (2)$$

v_0 는 噴出水銀의 初期速度. (2) 式이 나타내는 바와 같이 表面形成速度는 時間과 더불어 變하고 있다. 電極表面이 平面이라 하고*** 이 處에서 平面에 垂直한 方向의 距離를 x 라 한다. 任意時間에 表面形成速度가 dS_h 만큼 伸縮하였다면 x 인 處를 出入한 溶液의 總量은 xdS_h 로서 表示된다. 이러한 溶液의 均一한 흐름으로 因하여 $x \sim x+dx$ 인 處에 還元物質의 增加數(dN)는

$$dN = C_{x+dx}(x+dx)dS_h - C_x dS_h = x \frac{\partial C_x}{\partial x} dS_h dx$$

이므로 이 흐름에 依한 密度의 增加(dC_{loc})는

* **成均館大學校 文理科大學 化學科

***有效擴散層이 噴出水銀의 半徑에 比하여 窄으므로 圓柱電極을 平面電極으로 取扱하여도 無誤하다.

$$dC_{flow} = \frac{1}{S_h} \frac{dN}{dx} = \frac{x}{S_h} \frac{\partial C_x}{\partial x} dS_h \quad (3)$$

單位時間에 對해서는

$$\frac{\partial C_{flow}}{\partial t} = \frac{x}{S_h} \frac{\partial S_h}{\partial t} \frac{\partial C_x}{\partial x} \quad (4)$$

이 溶液의 흐름과 Fick의 第二則에 따르는 擴散을 同時에 取扱하면 다음 式이 成立한다.

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} + \frac{x}{S_h} \frac{\partial S_h}{\partial t} \frac{\partial C_x}{\partial x} \quad (5)$$

(2)式으로 (5)式을 整理한 다음, $x=0$ 近傍에서의 解를 다음과 같다고 假定한다.

$$C_x = A\psi_1(x) \operatorname{erf}(x\psi_2(x)) \quad (6)$$

上式中 A 는 常數, $\psi_1(x)$ $\psi_2(x)$ 는 모두 時間만을 包含한 函數이다.

$$t=0 \text{ 때 } x=0 \text{ 에서 } C_0 = C^* \psi_1(0) = 1^*$$

$t \rightarrow 0$ 때 $x=0$ 에서 $C_0=0$ $x < 0$ 에서 $C_x < C$ 라는 境界條件下에서 (5)式과 (6)式으로부터 다음의 特解를 얻는다.

$$C_x = \sqrt{\frac{2C}{\pi}} \sqrt{\frac{v_0 - gt}{v_0}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{2Dt}}} e^{-q^2} dq \quad (7)$$

(2-7)式은 電極反應이 還元物質의 擴散에 依存할 때 噴出水銀의 任意的 微小表面近傍에서의 還元物質의 密度를 나타내는 式이다. $x=0$ 則 電極表面에서 密度分佈는

$$\frac{\partial C_0}{\partial x} = C \sqrt{\frac{v_0 - gt}{\pi D v_0}} \quad (8)$$

Fick의 第一則을 引用하면**

$$i_d = nFD \int_0^{\tau} S_h \frac{\partial C_0}{\partial x} dt \quad (9)$$

τ 는 噴出水銀電極의 微小表面이 管口로 부터 나와 L 까지 到達하는데 要하는 時間을 意味한다. (9)式에 (2)式과 (8)式을 代入하여 積分한다음 V_0 를 $Q/\pi r_0^2$ 으로 바꾸면

$$i_d = 4nFC \left\{ \sqrt{DQ\tau} / \pi r_0^2 - \frac{1}{3} g \sqrt{\pi D r_0^2 \tau^3} \right\} \quad (10)$$

上式中 $\tau = Q(1 - \sqrt{1 - 2g\pi^2 L r_0^4 / Q^2}) / \pi r_0^2 g^{***}$

上式中 r_0 는 噴出水銀管口의 半徑을 意味한다. 萬一 重力이 存在치 않으면 $g=0$ $\tau=L/v_0$ 이므로 (9)式은 다음과 같이 (1)式의 Rius 式과 같게 된다. $\tau \rightarrow 0$ 일 때 $L=r_0^2 \tau$

$$i_d = 4nFC \sqrt{DQL} \quad (11)$$

이므로 (10)式은 (11)式으로 된다.

* $t=0$ 때 重力의 影響은 無視됨으로 $\psi_1(0)=1$ 이라야 한다.

** S_h 가 表面形成速度 되어 있기때문에 積分範圍는 時間으로 되어있다.

*** $L=v_0\tau - \frac{1}{2}g\tau^2$ 에서 τ 를 求하여얻음.

實驗

擴散電流의 實驗值을 얻는데 島津 RP-2型 Polarograph에 依하였다. 本實驗은 다만 擴散電流를 얻음의 目的이었으며 試料는 모두 Merck의 特製를 使用하였다. 還元物質로서 硝酸가드름, 支持鹽으로는 鹽化카를을 使用하였다. 溶液中の 가드름의 濃度는 $1 \sim 3 \times 10^{-4}$ Mole 이었고 支持鹽의 濃度는 2×10^{-2} Mole 이었다. 酸素除去로서는 995 ml 當 1 Mole 亞硝酸소-다 5 ml 를 加하였다. 實驗할 때 水銀과 溶液은 25°C 로 한것을 $25 \pm 1^\circ$ 인 實驗室에서 行하였다. 噴出水銀은 1회 蒸溜한 것을 使用할 때마다 5% 稀 硝酸溶液으로 씻어서 返復 使用하였다. 水銀과 溶液의 等速噴出用 Cell의 모양은 Fig. 1에 表示된 바와 같다. A는 噴出되는 水銀과 溶液의 切斷器이며 bakelite로 된 두 回轉圓板 사이에 32個의 가는 실이 건너가 있으며 두 圓板이 Mortor에 依하여 回轉함에 따라 실은 噴出水銀과 溶液을 끊게 된다. 本實驗에 使用된 것은 1800 r.p.m인 Synchronous Motor였다. 噴出水銀과 溶液은 C와 D管을 通하여 F의 管口에서 噴出된다. 이 噴出管口는

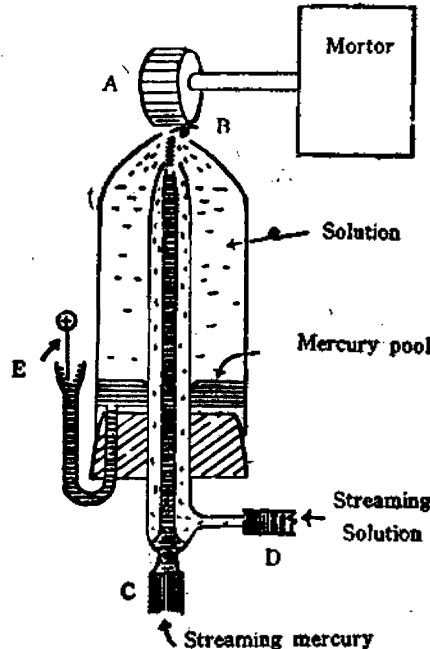


Fig. 1. Cell for the Streaming Mercury and Solution.

- A: Mercury Cutting Roller.
- B: A small hole through which the Mercury and Solution are streamed again.
- C: Platinum Anode.

끝이 얇게 되어 있다. 噴出水銀管口의 內徑은 0.43 mm, 噴出溶液管口의 內徑은 1.23 mm, B의 管口는 2.1mm 였으며, 모두 scale 이 달린 顯微鏡으로 測定되었다. 本實驗에서는 水銀의 流量速을 $Q=0.152$ cc/sec, 溶液의 流量速은 0.95 cc/sec 이 되도록 하였다. 이때 水銀과 溶液의 初期速度는 104 cm/sec 였다.

擴散電流

Fig. 2는 電極의 길이와 濃度를 달리하여 얻은 Polarogram 이고 左便側것은 Heyrovsky 의 方法에 依한 것이다. 右便側것은 Fig. 1과 같은 Cell로 얻은 것을 1/3로 縮小한 것이다. 各 Polarogram 의 番號에 있어서의 電極의 길이, 濃度는 Table 1에 仔細히 記入되어 있다. Fig. 3은 濃度가 2×10^{-4} M/l 일 變遷 計算値와 實驗値를 圖表로 한 것이다. 計算値를 얻을 때 電極의 길이 L은 噴出水銀管口와 切斷系間의 距離이며 有效電極의 길이는 이것보다 約 0.5 mm 길다*. 그러나 Heyrovsky 의

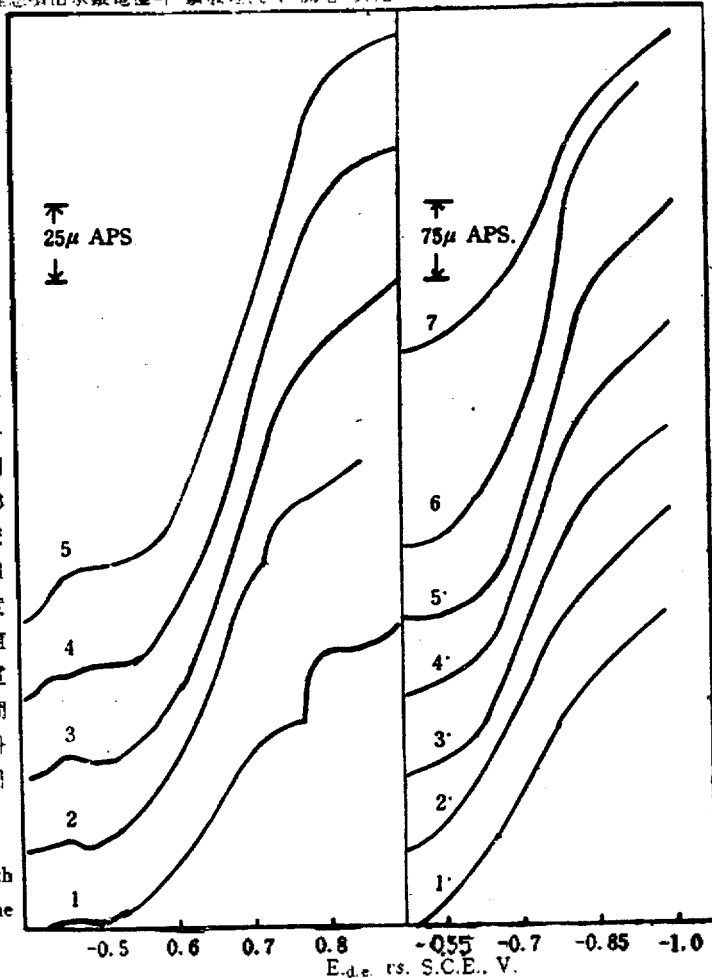


Fig. 2 Effect of the Stream Length and Concentration upon the Polarogram.

Table 1. Comparison of the Theoretical Value and the Experimental Value.

No. of the Polarograms	Conc. $\times 10^{-4}$ (M/l)	Stream Length mm	diffusion current (μ aps.)					
			Calcd. Rius eq.	Expt. Hyrovskys Method	Dev., %	Calc. eq. (2-10)	Expt. A new Method (Fig. 1)	Dev., %
1	2	4	—	—	—	101.8	62.5	39.5
1'	"	4	102.	?	—	—	—	—
2	"	8	—	—	—	143.3	105.	26.8
2'	"	8	144.8	73.7	49.1	—	—	—
3	"	12	—	—	—	175.	155.	11.4
3'	"	12	176.7	102.	42.3	—	—	—
4	"	16	—	—	—	201.3	165.	18.0
4'	"	16	204.	124.	39.2	—	—	—
5	"	20	—	—	—	224.4	177.	20.8
5'	"	20	228.	130.	43.	—	—	—
6	3	12	—	—	—	262.5	232.5	—
7	1	12	—	—	—	87.5	77.	—

* 回轉速度가 1800 r.p.m. 이라는 것과 실의 數가 32圈라는 것에서 計算됨.

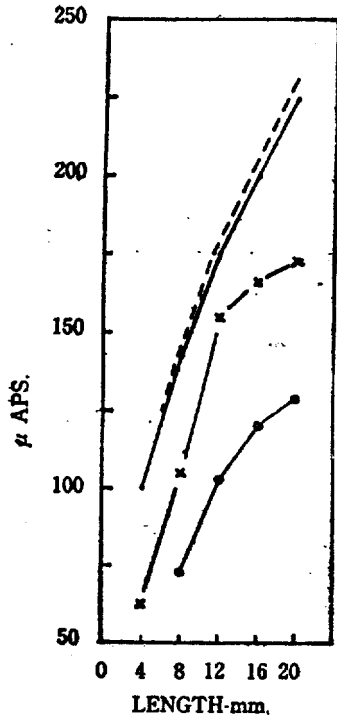


Fig. 3. Graphical Comparison of the Theoretical Value and the Experimental Value.

----- Rius eq.
 ——— eq. (2-10)
 -○-○- Hyrovsky's Method.
 -x-x- The new Method as Fig. 1

방법에 있어서도 有効的 電極의 길이의 增加는 이것에 該當되며 計算 할 때는 噴出水銀管口와 液面間의 距離로 하였기 때문에 兩 境遇를 比較하는에는 無關 할 것이다.

考察과 結論

Rius 式과 (2-10) 式을 誘導할 때 水銀과 溶液間에 對流가 없고 流速이 같다는 理想的 生覺을 하였

다. 그리고 流量速은 水銀의 流量速에서 決定하였다. 實質的으로 擴散電流를 支配하는 것은 噴出水銀表面近方에서의 溶液의 流速이다. 이 電極近方의 溶液은 周圍의 靜止溶液의 抵抗을 받아 噴出水銀의 流速을 달아가지 못하고 있다. Table 1이나 Fig. 3에서 보는 바와 같이 理想的 理論值보다 實驗值가 적은 것은 여기에 주로 起因한다. 噴出水銀電極管의 周圍에서 溶液을 噴出水銀의 速度와 같은 速度로 噴出시켜 理想的 理論值에 훨씬 가까워졌으며 이 둘間의 平均誤差는 Polarogram의 No. 1을 除外하면 21.7% 이다. 한편 Rius 式에 의한 擴散電流值와 Hyrovsky의 方法에 의한 實驗值間의 平均誤差는 43.5% 이며, 따라서 從前보다 約 22% 減少되었다. 이들의 差異關係는 Fig. 3에 잘 表示되어 있다. 여기에 Weaver 式과 比較함이 當然하나 이 式은 溶液의 流速이 式의 項에 包含되어 있으므로 이것의 測定이 不可能하기 때문에 實用的인 式이 못 된다. 또 本研究는 理想的인 實驗을 可能한 限 實現하려고 하였기에 比較하지 않았다. Table 1에서 보는 바와 같이 濃度와 波高間의 關係는 比例하고 있다. 이 方法의 缺點은 溶液이 數百 cc 要하니 分析하는 過程 利用 할 수 없을 것이다. 噴出溶液과 周圍溶液의 對流를 除去 할려면 實驗值는 理想的 理論值에 더욱 가까워 질 수 있을 것이다.

引用文獻

- (1) J. Heyrovsky: *Disc. Faraday Soc.*, 1, 212 (1947).
- (2) (a) A. Rius and J. Llopis: *Anales real soc. Espan. fis. y. quim.*, 42, 617 (1946); (b) A. Ruis and M.J. Molera, *ibid.*, 43, 1074 (1947).
- (3) A. Rius, J. Llopis and S. Polo, *ibid.*, (B) 501, (1949).
- (4) J.R. Weaver and R.W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6258 (1954).