

НЕОБРАТИМЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ

А. И. Лопушанская, А. В. Памфилов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	386
II. Уравнение для тока с учетом роста ртутной капли	388
III. Уравнение для линейной диффузии и капельный электрод	397
IV. Последовательные электрохимические реакции	400
V. Необратимые волны и плотность тока обмена	402
VI. Заключение	406

I. ВВЕДЕНИЕ

Основные положения классической теории полярографии¹⁻⁴, способствовавшие широкому и разностороннему применению полярографического метода, исходят из предположения, что величина тока определяется только скоростью диффузии реагирующих веществ, а электрохимическая реакция протекает настолько быстро, что на электроде достигается электрохимическое равновесие. Для многих, так называемых «обратимых» полярографических волн, эти допущения вполне оправдываются. При интерпретации таких волн применимо уравнение Нернста⁵, стандартный электродный потенциал φ^0 , а следовательно, и потенциал полуволны $\varphi_{1/2}$ находятся в простой зависимости от стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 ^{6,7} ($-\Delta G^0 = nF\varphi^0$).

Для ряда неорганических и большинства органических соединений величина скорости электродной реакции меньше скорости доставки деполаризатора к поверхности электрода либо соизмерима с ней. При протекании тока электрохимическое равновесие на электроде нарушается. Полярографические волны, полученные в этих условиях, принято называть необратимыми. До недавнего времени необратимые полярографические волны могли быть обработаны лишь применением эмпирических выражений. В связи с этим большой интерес представляет развиваемая в последнее время более общая теория необратимых полярографических волн⁸⁻²², охватывающая как частный случай и общеизвестные зависимости обратимых волн. Применение выводов теории необратимых волн позволяет получить данные о механизме электродных процессов и о некоторых свойствах веществ.

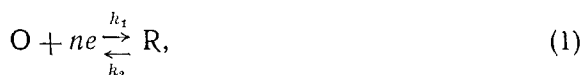
Подход различных авторов к изучению необратимых электродных процессов неодинаков, но у всех исходным положением является то, что необратимые волны наряду с концентрационной поляризацией определяются также и скоростью собственной электродной реакции. При интерпретации необратимых полярографических волн обычно используют уравнения теории замедленного разряда²³⁻²⁶. Концентрация потенциал-определяющих веществ у поверхности электрода может лимитировать электродный процесс не только путем диффузионных затруднений⁸⁻²¹, но и вследствие кинетических ограничений, т. е. замедленности химических реакций, предшествующих электрохими-

ческой стадии процесса (кинетические токи)²⁷⁻³⁷, а также и из-за наличия адсорбционной пленки³⁸⁻⁴¹.

В данной статье анализируются лишь такие необратимые полярографические волны, для которых концентрация реагирующего вещества у поверхности электрода определяется только скоростью диффузии. Рассмотрим вкратце некоторые ранние теории необратимых полярографических волн.

При анализе необратимых полярографических волн Эйринг с сотрудниками⁹, а также Танака и Тамамуши^{42,43} основывались на нернстовском представлении о диффузионном слое. Согласно Нернсту⁴⁴, слой жидкости толщиной δ вблизи поверхности электрода находится в неподвижном состоянии. Из этого предположения, а также из условия стационарности переноса вещества в этом слое вытекает, что концентрация реагирующего вещества внутри диффузионного слоя изменяется линейно с расстоянием.

Пусть на электроде протекает реакция:



где O и R — окисленная и восстановленная формы деполаризатора, k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной электрохимических реакций. Для вывода были сделаны следующие общие предположения, которые с известным приближением выполняются в условиях обычной полярографии: миграцией реагирующих ионов можно пренебречь в связи с наличием в растворе избытка индифферентного электролита, перемешивание раствора отсутствует; отсутствуют также адсорбционные эффекты на поверхности электрода; коэффициент диффузии не зависит от расстояния до поверхности электрода; реагирующее вещество и продукты реакции растворимы в растворе либо в материале электрода; разницу между активностями и концентрациями можно не учитывать; кроме рассматриваемых замедленных реакций нет других стадий, которые могли бы лимитировать течение всего процесса. При указанных условиях для силы тока процесса восстановления вещества O с учетом первого закона Фика можно записать:

$$i = \frac{D_O}{\delta_O l} (c_O^0 - c_O) \frac{nF}{N}, \quad (2)$$

где D_O — коэффициент диффузии вещества O , δ_O — толщина диффузионного слоя для вещества O ; l — толщина мономолекулярного слоя, c_O^0 и c_O — концентрация вещества O в объеме раствора и на поверхности ртутной капли, n — число электронов, принимающих участие в реакции, F — число Фарадея и N — число Авогадро. С другой стороны, другое выражение для силы тока может быть представлено в следующем виде⁴⁵⁻⁴⁷:

$$i = \frac{nF_s}{N} [c_O(0) k_1 e^{an\varphi F/RT} - c_R(0) k_2 e^{-(1-\alpha)nF\varphi/RT}], \quad (3)$$

где s — сумма чисел переноса всех ионов за исключением разряжающегося $k_i = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G_i/RT}$, $c_R(0)$ — концентрация вещества R на поверхности электрода, α — переходный коэффициент, φ — электродный потенциал, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Величины концентрации обозначены через $c(0)$, а не через $c(0t)$, так как предполагается, что перенос вещества происходит стационарно.

На основании уравнений (2) и (3) в предположении что $D_R = D_o = D$ и $\delta_o = \delta_o = \delta$ получено общее уравнение⁹:

$$i = \frac{c_o^0 - c_R(0) e^{-nF(\varphi - \varphi^0)/RT}}{\frac{s\delta l}{D} + \frac{1}{k_1} e^{-anF\varphi/RT}} \cdot \frac{nF}{N}, \quad (4)$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал, δ_R — толщина диффузионного слоя для вещества R; D_R — коэффициент диффузии вещества R.

Если скорость-определяющей ступенью электродного процесса является диффузия, то $\frac{s\delta l}{D} \gg \frac{1}{k_1} e^{-anF\varphi/RT}$ и вторым членом знаменателя в уравнении (3) можно пренебречь. Это случай обратимой полярографической волны. Уравнение (3) при этом принимает вид:

$$i = \frac{D}{s\delta l} [c_o^0 - c_R(0) e^{-nF(\varphi - \varphi^0)/RT}] \frac{nF}{N}. \quad (5)$$

В более общем случае, когда значение $\frac{1}{k_1} e^{-anF\varphi/RT}$ меньше $\frac{s\delta l}{D}$, но пренебречь им нельзя, уравнение (4) можно записать в форме:

$$i = \left\{ \frac{D}{s\delta l} [c_o^0 - c_R(0) e^{-nF(\varphi - \varphi^0)/RT}] \frac{nF}{N} \right\} \left[1 + \frac{D}{s\delta l k_1} e^{-anF\varphi/RT} \right]^{-1}.$$

Так как первый член в скобках идентичен выражению (5) для силы тока обратимой волны ($i_{обр}$) то, следовательно,

$$i = i_{обр} \left[1 + \frac{D}{s\delta l k_1} e^{-anF\varphi/RT} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Согласно уравнению (6) при потенциале, соответствующем предельному току $i \sim I_{пр} \sim i_{обр}$, то есть предельный ток $I_{пр}$ не зависит от скорости электрохимической реакции. Вдоль полярографической волны $i < i_{обр}$. Из уравнения (6) также вытекает, что потенциал полуволны не зависит от концентрации реагирующего вещества. Для больших значений перенапряжения ($\eta > 0,1V$) второй частью уравнения (3) можно пренебречь — это случай полностью необратимых волн. Исходя из уравнений (2) и (3) можно определить k , а следовательно и свободную энергию активации.

Результаты, полученные на основании представления о диффузионном слое, являются лишь приближенными. Показано, что предположения о свойствах диффузионного слоя недостаточно строгие и не всегда согласуются с экспериментальными данными⁴⁸⁻⁴⁹. Зависимость толщины слоя δ от коэффициента диффузии более сложная, чем это предусматривается при использовании δ в уравнении (2)⁵⁰⁻⁵¹. В изложенной теории не учитывается также влияние роста ртутной капли на диффузионный процесс. Изучение электродных процессов с учетом диффузионного слоя представляет большой интерес в случае перемешиваемых жидкостей, когда более точные расчеты трудно выполнить⁵².

II. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ТОКА С УЧЕТОМ РОСТА РТУТНОЙ КАПЛИ

Более строгий подход к изучению необратимых волн предложен Мейманом⁸.

При электролизе концентрация реагирующих частиц является функцией длительности электролиза и расстояния от электрода, т. е.

$c(x, t)$. Сила тока, протекающего через электрод, зависит от концентрации реагирующего вещества на поверхности электрода. Эта концентрация отлична от концентрации в объеме раствора и не может быть определена экспериментально. В этом трудность получения выражения для силы тока. Если концентрация на поверхности электрода определяется только диффузией, то $c(x, t)$ может быть найдена решением соответствующего дифференциального уравнения диффузии с учетом начальных и граничных условий электролиза. Решение диффузионной проблемы дает значение $c(x, t)$, выраженное через известную концентрацию в объеме раствора c^0 . Для простейшего случая линейной диффузии — уравнение диффузии является выражением второго закона Фика. Ближе всего к условиям, имеющим место в полярографии, подходит уравнение для симметричной сферической диффузии:

$$\frac{\partial c(\rho, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c(\rho, t)}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \left(\frac{\partial c(\rho, t)}{\partial \rho} \right) \right], \quad (7)$$

где ρ — радиус сферы. Угловые координаты здесь не входят, так как принимается, что диффузионное поле является симметричным. Однако в случае ртутного капельного электрода вследствие радиального расширения капли площадь диффузионного поля непрерывно изменяется на протяжении жизни капли и раствор движется в направлении, обратном направлению диффузии. Проблема диффузии к ртутному капельному электроду была решена Ильковичем²⁻³. Другим путем аналогичное решение было получено также Мак-Гиллаври и Райдилом⁴. Для того чтобы уравнение (7) можно было применить к ртутному капельному электроду, неподвижная координата ρ должна быть заменена движущейся координатой r с учетом увеличения площади диффузионного поля в продолжение роста ртутной капли. Дифференциальное уравнение для диффузии к капельному электроду принимает вид⁴:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \frac{D\rho^4}{r^5} \left[r \frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + 2 \frac{(r^3 - \gamma t)}{r^3 + \gamma t} \cdot \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right],$$

где $\gamma = \frac{3m}{4\pi d}$ (m — масса ртути, вытекающая в 1 секунду, d — плотность ртути). Решением этого уравнения является:

$$c(r, t) = \frac{2c^0}{\sqrt{\pi}} \int_0^b e^{-z^2} dz, \quad (8)$$

где $b = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{7\gamma}{3D}} \cdot \frac{r^3}{(\gamma t)^{7/6}}$. Уравнение (8) позволяет получить выражение для среднего предельного тока диффузии (уравнение Ильковича):

$$I_d = \frac{6}{7} \cdot 4 \left(\frac{7\pi}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{4\pi d} \right)^{2/3} nFD^{1/2} m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} c^0. \quad (9)$$

При выводе этого выражения предполагались следующие начальные и граничные условия: в начальный момент времени $t=0$ концентрация раствора постоянна и равна концентрации в объеме раствора, то есть $c(x, 0) = c^0$ потенциал капли во время полярографирования поддерживается постоянным, то есть $\phi = \text{const}$; при $t > 0$, $c(0, t) \ll c^0$ или $c(0, t) = 0$, то есть концентрация у поверхности электрода за время жизни отдельной капли постоянна; при $x \rightarrow \infty$, $c(x, t) \rightarrow c^0$; плотность тока обратно пропорциональна квадратному корню из времени, протекшего с момента образования капли, $i = \text{const} \cdot t^{1/2}$. Совокупность этих условий выполняется только в случае обратимой элек-

трохимической реакции, при которой потенциал электрода зависит только от концентрации реагирующего вещества, а именно $c = \text{const} \cdot e^{nF\Delta\varphi/RT}$ и постоянство потенциала означает постоянство концентрации у поверхности электрода.

В случае необратимых электродных реакций и потенциал и концентрация связаны с плотностью тока, а следовательно со скоростью электрохимической реакции, $i = f(c, \varphi)$. Вследствие этого граничные условия для необратимых электродных реакций будут иными по сравнению с обратимыми. Для необратимой электродной реакции первого порядка граничные и начальные условия были сформулированы Мейманом, который впервые решил дифференциальное уравнение диффузии к ртутному капельному электроду для необратимой реакции⁸. Кратко остановимся на этом решении.

Рассмотрим реакцию первого порядка (уравнение 1) в предположении, что скоростью обратного процесса можно пренебречь ($k_2 = 0$). Концентрация реагирующего вещества у поверхности электрода при необратимой реакции будет зависеть как от потенциала, так и от плотности тока:

$$c(0, t) = \vartheta_i, \quad (10)$$

где ϑ коэффициент, зависящий от потенциала электрода. Так как i пропорциональна градиенту концентрации:

$$i = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right),$$

то концентрация у поверхности электрода равна:

$$c(r, t) = nFD\vartheta \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (11)$$

Уравнение (10) есть граничное условие, которое необходимо применять в случае необратимой электродной реакции, в отличие от соответствующего условия для обратимой реакции.

Условия

$$c(x, t) = c^0 \text{ при } t = 0 \quad (12)$$

и

$$c(x, t) = c^0 \text{ при } x \rightarrow \infty \quad (13)$$

не зависят от характера электрохимической реакции и поэтому применимы как для обратимой, так и для необратимой электродных реакций.

После замены переменных, уравнение диффузии к поверхности капельного электрода примет вид⁴⁹:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (14)$$

При этом граничные условия (11), (12) и (13) запишутся в виде:

$$\vartheta \rho \tau^{2/7} \frac{\partial c}{\partial z} = c \text{ при } z = 0, \quad (15)$$

где

$$\rho = nFD \left(\frac{7}{3D} \right)^{2/7},$$

$$c \rightarrow c^0 \text{ при } z \rightarrow \infty \quad (16)$$

$$c \rightarrow c^0 \text{ при } \tau = 0. \quad (17)$$

Нахождение тока в случае необратимой реакции сводится, таким образом, к решению уравнения (14) при граничных условиях (15—17).

При решении уравнения (14) вначале необходимо свести его к уравнению в полных производных. Для этого будем искать решение в виде:

$$c(\tau, z) = c^0 + \tau^\nu f_\nu(\eta),$$

где f_ν — некоторая функция аргумента η ,

$$\eta = \frac{z}{V\tau}, \quad (18)$$

а показатель степени может принимать ряд положительных значений. Пусть решение $c(\tau z)$ может быть представлено в виде сходящегося ряда:

$$c(\tau, z) = c^0 + \sum_\nu \tau^\nu f_\nu(\eta). \quad (19)$$

Учитывая условие (14), можно написать равенство:

$$c^0 + \sum_\nu \tau^\nu f_\nu(0) = \vartheta p \sum_\nu \tau^{\nu - \frac{3}{14}} f'_\nu(0).$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях τ , получаем системы равенств, которые справедливы лишь при ν , кратных $\frac{3}{14}$, то есть $\nu = \frac{3}{14}n$ ($n=1,2,3,\dots$). Полученное решение (19) позволяет преобразовать уравнение (14) в выражение в полных производных:

$$\frac{d^2 f_\nu}{d\eta^2} + \frac{\eta}{2} \frac{df_\nu}{d\eta} - \nu f_\nu = 0 \quad (20)$$

Этому уравнению должна удовлетворять функция f_ν . Решение уравнения (20) находят по методу преобразования Лапласа в виде контурного интеграла:

$$f_\nu(\eta) = \int_{ku} l^{-\frac{1}{4}} \eta^{\frac{3}{4}} P_\nu(u) du,$$

и тогда:

$$\frac{d^2 f_\nu}{d\eta^2} + \frac{\eta}{2} \frac{df_\nu}{d\eta} - \nu f_\nu = \int_{ku} \left[\left(\frac{1}{2} u + \nu \right) - \frac{1}{4} \eta^2 (u-1) u \right] P_\nu(u) du.$$

Переходя к переменной ξ , $u = \frac{1}{1-\xi}$ и осуществляя ряд преобразований, получаем:

$$\begin{aligned} c(\tau, z) = & \\ = c^0 & \left\{ 1 - \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_0^1 (1-\xi)^{-1/2} e^{-\frac{\eta}{4(1-\xi)}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14} + \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{14} \cdot 2 + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14} + 1\right) \Gamma\left(\frac{3}{14} \cdot 2 + 1\right)} \dots \right. \\ & \left. \dots \frac{\Gamma\left[\frac{3}{14}(n-1) + \frac{1}{2}\right]}{\Gamma\left[\frac{3}{14}(n-1) + 1\right]} \xi^{\frac{3}{14} \cdot n - \frac{1}{2}} \mu^n d\xi \right\}, \quad (21) \end{aligned}$$

где μ — безразмерная величина:

$$\mu = \frac{\tau^{3/14}}{\vartheta p} = \left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} \frac{t^{1/2}}{D^{1/2} \vartheta}, \quad (22)$$

а Γ — означает гамма-функцию соответствующего аргумента. При больших

$$\text{значениях } \eta \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}n + 1\right)} \sim \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{14}n + 1}}.$$

Поэтому ряд (21) сходится при всех значениях μ и положительных η . Выражение (21) является искомым решением уравнения (13). Оно позволяет определить концентрацию реагирующего вещества на поверхности электрода:

$$c(\tau, 0) = c^0(\mu), \quad (23)$$

где

$$\theta(\mu) = 1 - \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14} + 1\right)} \mu + \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14} + 1\right)} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14} \cdot 2 + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14} \cdot 2 + 1\right)} \mu^2 \dots \quad (24)$$

Концентрация у поверхности электрода является функцией безразмерного параметра μ , в которое, кроме времени, входят коэффициент диффузии реагирующих веществ и коэффициент $1/\delta$ (уравнение 22). Если уменьшается коэффициент диффузии или если увеличивается скорость электрохимической реакции, то концентрация деполяризатора у поверхности электрода уменьшается, так как при этих условиях при одном и том же значении времени τ величина μ возрастает. Зная $c(\tau, 0)$ можно на основании уравнения (9) написать выражение для плотности тока:

$$i = \frac{c(\tau, 0)}{\delta} = \frac{c^0}{\delta} \theta(\mu) \quad (25)$$

Если скорость реакции весьма мала, то $\delta \rightarrow \infty$, величина $\mu \rightarrow 0$ и в пределе получаем:

$$c(\tau, 0) = c^0, \quad i = 0$$

Так как ряд, определяющий функцию $\theta(\mu)$ при $\mu \gg 1$, сходится крайне медленно, то необходимо дать асимптотическое выражение для $\mu \rightarrow \infty$. Вводя новую функцию $v(\mu, \eta)$ и видоизменив граничные условия (15—17), после преобразований асимптотическое представление можно записать в виде

$$\theta(\mu) = \left\{ \frac{\mu^{-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} - \frac{\mu^2}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{14}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{14}\right)}} + \dots \right. \quad (26)$$

Плотность тока при этом выражается:

$$i = \frac{c(\tau, 0)}{\delta} = \frac{c^0}{\delta} \left\{ \frac{\mu^{-1}}{\sqrt{\pi}} - \frac{\mu^2}{\sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{14}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{14}\right)}} + \dots \right\} \quad (27)$$

Из асимптотических выражений (26, 27) следует, что при большой скорости реакции $\delta \rightarrow 0$, μ^{-1} при всех конечных значениях стремится к нулю,

при этом $c(\tau, 0) \approx \frac{c^0}{\mu \sqrt{\pi}}$ и для плотности предельного тока i_d получаем

$$i_d = \frac{c^0}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\sqrt{\frac{7}{3}} nFD^{1/2} \theta}{\theta t^{1/2}} = \frac{c^0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{7}{3}} nFD^{1/2} t^{-1/2},$$

то есть при этих условиях применимо уравнение Ильковича.

Таким образом, для нахождения концентрации у поверхности электрода и плотности тока достаточно определить функцию $\theta(\mu)$, причем при $\mu \ll 1$ необходимо пользоваться выражением (24), при $\mu \gg 1$ — уравнением (26).

В табл. 1 даны значения функции $\theta(\mu)$ для разных значений аргумента μ . Значения $\theta(\mu)$ для $\mu < 1,2$ вычислены по уравнению (24) и для

ТАБЛИЦА 1
Зависимость $\theta(\mu)$ от параметра μ

μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$
0,00	1,0000	0,2	0,7753	1,0	0,3881	1,8	0,252	2,8	0,1758	5,0	0,1040
0,01	0,9862	0,4	0,6263	1,2	0,3431	2,0	0,232	3,2	0,1565	10,0	0,0543
0,04	0,9467	0,6	0,5221	1,4	0,306	2,2	0,214	3,6	0,1410	40,0	0,0140
0,1	0,8754	0,8	0,4456	1,6	0,276	2,5	0,1936	4,0	0,1282	100,0	0,0056
											0,0000

$\mu > 2,5$ с помощью асимптотического разложения (26). В интервале $1,2 < \mu < 2,5$ значения функции $\theta(\mu)$ получены графическим интерполированием. Функция $\theta(\mu)$ монотонно убывает при возрастании μ (рис. 1)⁸.

Полный ток I связан с плотностью тока следующим соотношением:

$$I = 4\pi r^2 i = \frac{4\pi r}{\theta} t^{2/3} c^0 \theta(\mu). \quad (28)$$

Обычно для расчетов пользуются приведенным током \tilde{I} :

$$\tilde{I} = \frac{I}{I_d} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu^{4/3}}{\mu_0^{1/3}} \theta(\mu), \quad (29)$$

где I_d дается уравнением (9).

Среднее значение приведенного тока за время жизни отдельной капли $\bar{\tilde{I}}$ равняется:

$$\bar{\tilde{I}} = \frac{1}{t} \int_0^t \tilde{I} dt = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \int_0^t \mu^{4/3} \theta(\mu) dt = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{1}{\mu_0^{7/3}} \int_0^{\mu_0} \mu^{7/2} \theta(\mu) d\mu, \quad (30)$$

то есть средний приведенный ток является функцией только параметра μ_0 . Подставляя в уравнение (30) вместо функции $\theta(\mu)$ ее разложение в ряд, получаем разложение $\bar{\tilde{I}}$ по степеням μ_0 . Для значений $\mu_0 \gg 1$ из уравнений (24) и (30) следует:

$$\begin{aligned} \bar{\tilde{I}} &= 7\sqrt{\pi} \left\{ \frac{1}{10} \mu_0 - \frac{1}{13} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14} + 1\right)} \mu_0^3 + \dots \right\} = \\ &= 1,241 \mu_0 - 1,332 \mu_0^2 + 1,278 \mu_0^3 \dots \end{aligned} \quad (31)$$

При $\mu \geq 10$ с учетом равенств (26) и (30) средний приведенный ток выразится:

$$\begin{aligned} \bar{I} &= 1 - \frac{7}{4} \frac{\Gamma\left(1 - \frac{3}{14}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{14}\right)} \mu_0^{-1} + 7 \frac{\Gamma\left(1 - \frac{3}{14}\right) \cdot \Gamma\left(1 - 2 \cdot \frac{3}{14}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{14}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2} - 2 \cdot \frac{3}{14}\right)} \mu_0^{-2} - \dots = \\ &= 1 - 0,656 \mu_0^{-1} + 0,303 \mu_0^{-2}. \end{aligned} \quad (32)$$

Из зависимости среднего приведенного тока от параметра μ_0 следует, что с возрастанием значения μ_0 средний приведенный ток стремится к единице, то есть лишь при $\mu \gg 1$ ток необратимой полярогра-

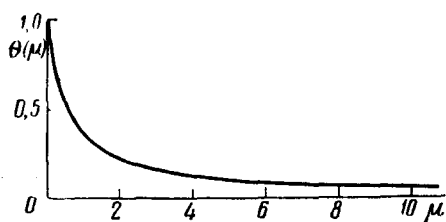


Рис. 1. Кривая зависимости $\theta(\mu)$ от μ

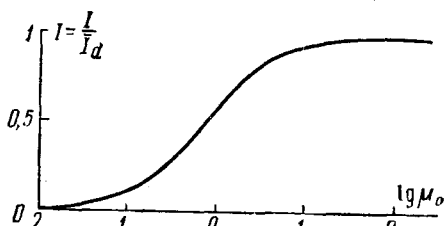


Рис. 2. Кривая зависимости I от $\lg \mu_0$

фической волны будет совпадать с током, вычисленным по уравнению Ильковича. На рис. 2 изображена зависимость среднего приведенного тока от $\lg \mu_0$. Эта кривая представляет собой универсальную приведенную кривую концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде при необратимой электрохимической реакции первого порядка.

По экспериментальным данным необратимой полярографической кривой можно, используя зависимость \bar{I} от μ_0 (уравнения 30—32), получить сведения о кинетике электрохимической реакции, т. к. μ_0 связано определенным отношением (уравнение 22) с коэффициентом $1/\theta$, характеризующим скорость реакции и в общем случае зависящим от потенциала электрода. С другой стороны, если известна кинетика электрохимической реакции, то можно рассчитать кривую зависимости тока от потенциала.

Экспериментальная проверка зависимости приведенного тока от параметра μ была выполнена Багоцким⁵³ на примере изучения выделения водорода на ртутном капельном электроде в растворах соляной кислоты.

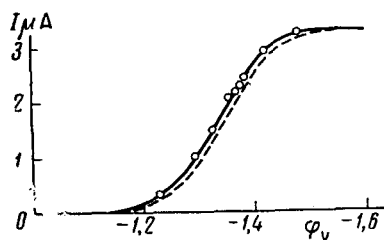


Рис. 3. Кривые концентрационной поляризации в растворе $3,9 \cdot 10^{-4} N HCl + 0,33 N KCl$. Сплошная кривая — вычислено по уравнению (30); пунктирная кривая вычислена для $C(t, 0) = \text{const}$; кружки — экспериментальные данные

Применение уравнений (30—32) и (22) с учетом перенапряжения²⁴ и коэффициента θ ⁵⁴ дает возможность рассчитать зависимость тока от потенциала. Сопоставление этих расчетов с результатами измерений для раствора $3,9 \cdot 10^{-4} N HCl + 0,33 N KCl$ представлены на рис. 3⁵³. Сплошной линией обозначена кривая, рассчитанная из уравнения приведенного тока (30), кружочками обозначены экспериментальные данные. Согласие теоретической кривой с экспериментальными данными хорошее. Для сравнения на этом же рисунке пунктиром изобра-

жена кривая $I-\varphi$, рассчитанная в предположении постоянства концентрации реагирующих ионов на поверхности ртутной капли в течение ее жизни. Эта кривая сдвинута в сторону более отрицательных потенциалов. Наибольшее расхождение между кривыми соответствует потенциалам несколько отрицательнее потенциала полуволны. Кривая, рассчитанная для обратимых процессов (пунктирная на рис. 3), совпадает с кривой, рассчитанной для случая необратимых реакций, лишь для предельных значений μ именно $\mu \rightarrow 0$ и $\mu \rightarrow \infty$. Теория, предложенная для необратимых электродных реакций⁸, является, таким образом, более общей и включает как частный случай обратимые реакции.

Если в реакции, представленной схемой (1) $k_2 \neq 0$, то для получения уравнения для силы тока на растущем капельном электроде необходимо решить систему дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_O}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial c_O}{\partial x} \\ \frac{\partial c_R}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial c_R}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

с учетом следующих начальных и граничных условий:

$$t = 0, x > 0: c_O = c_O^0; x \leq 0, c_R = c_R^0 \quad (34)$$

$$x = 0, t > 0: D_1 \frac{\partial c_O}{\partial x} \pm D_2 \frac{\partial c_R}{\partial x} = 0; -D_1 \frac{\partial c_O}{\partial x} = k_2 c_R - k_1 c_O \quad (35)$$

$$x \rightarrow +\infty, t > 0: c \rightarrow c^0; x \rightarrow \pm\infty; c_R \rightarrow c_R^0. \quad (36)$$

В условиях (35) и (36) знак плюс берется в том случае, если продукт электрохимической реакции R растворим в растворе; если R растворим в электроде — знак будет противоположным. В обоих случаях вследствие симметрии диффузионных пространств приходят к тождественным выражениям для тока.

Решение уравнений (33—36) было выполнено Коутецким^{17,55} методом, похожим на метод, примененный Мейманом⁸.

Для мгновенного тока получено выражение:

$$i = -nFq \sqrt{\frac{7D_O}{12t}} \left(\frac{\partial c}{\partial s_1} \right)_{s_1=0},$$

где

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c}{\partial s_1} \right)_{s_1=0} &= \frac{1}{\sqrt{D_O}} \frac{k_1 c_O^0 - k_2 c_R^0}{\frac{k_1}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}}} \sum_{i=1} v_i \chi_i, \\ v_1 &= 1, \quad \frac{v_{i+1}}{v_i} = -\frac{1}{\rho_{3,i}}, \quad \chi = \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}} \right) \sqrt{\frac{12t}{7}} \end{aligned} \quad (37)$$

Результаты можно упростить, если положить:

$$i_\infty = -nFq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{7D_O}{12t}} \frac{1}{\sqrt{D_O}} \frac{k_1 c_O^0 - k_2 c_R^0}{\frac{k_1}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}}},$$

где i_∞ ток электродной реакции, для которой на поверхности электрода соблюдаются условия:

$$x = 0, t > 0: c_O = \frac{k_2}{k_1} c_R$$

Решение можно записать в виде:

$$\frac{i}{i_\infty} = F(\chi), \quad (38)$$

где

$$F(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{i=1}^{\infty} v_i x^i.$$

Это решение применимо для значений x не на много превышающих единицу. Для $x \gg 1$ применяют асимптотическое решение. При этом получают:

$$F(x) = \sum_{i=0}^{\infty} v_i \left(\frac{1}{x} \right)^i,$$

где

$$v_0 = 1, \quad \frac{v_{i+1}}{v_i} = -p - \frac{3}{7}(i+1).$$

Зависимость функции $F(x)$ от аргумента приведена в табл 2¹⁷.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость $F(x)$ от параметра x

x	$F(x)$	x	$F(x)$	x	$F(x)$	x	$F(x)$	x	$F(x)$	x	$F(x)$
0,1	0,0828	0,6	0,369	1,2	0,555	2,5	0,740	5	0,858	10	0,927
0,2	0,155	0,7	0,409	1,4	0,597	3,0	0,777	6	0,880	12	0,939
0,3	0,219	0,8	0,444	1,6	0,623	3,5	0,803	7	0,895	14	0,946
0,4	0,275	0,9	0,476	1,8	0,662	4,0	0,827	8	0,909	16	0,953
0,5	0,325	1,0	0,505	2,0	0,690	4,5	0,844	9	0,919	18	0,958
										20	0,963

В полученных уравнениях, также как и в выражениях (25) и (28), ток пропорционален некоторой функции, которая может быть представлена в виде двух различных рядов соответственно для значений аргумента, близких к единице и значительно превышающих единицу.

Для средних полярнографических токов уравнение (38) принимает вид:

$$\frac{i}{i_{\infty}} = \frac{7}{3} x_1^{-\frac{7}{3}} \int_0^{x_1} F(x) \cdot x^{\frac{4}{3}} dx = \bar{F}(x_1). \quad (39)$$

Для малых значений x_1 :

$$F(x_1) = \sum_{i=1}^{\infty} m_i x_1^i, \quad \text{где } m_i = \frac{v_i}{1 + \frac{3}{7}i}. \quad (40)$$

Функция $F(x_1)$ для $x_1 > 3$ имеет приближенное выражение:

$$F(x_1) = \sum_{i=0}^s n_i x_1^{-i} - 0,01 \left(\frac{3}{x_1} \right)^{\frac{7}{3}}, \quad n_i = \frac{v_i}{1 - \frac{3}{7}i}.$$

Средний полярнографический ток дается с достаточной точностью уравнением:

$$\frac{i}{i_{\infty}} = \frac{0,87 \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}} \right) \sqrt{i_1}}{1 + 0,87 \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}} \right) \sqrt{i_1}} \quad (41)$$

III. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЛИНЕЙНОЙ ДИФфуЗИИ И КАПЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Выражение для силы тока на ртутном капельном электроде можно получить также преобразованием уравнений, полученных для необратимой электродной реакции в случае линейной диффузии. Следует, однако, отметить, что такой путь^{13,14,56} приводит к менее точным результатам, чем непосредственное решение диффузионной проблемы, учитывающее растущую поверхность ртутной капли^{8,17,55}.

Выражение для тока, обусловленного протеканием реакции (1), для линейной диффузии было получено различными авторами^{11,14,57} и имеет вид:

$$i = nFq_0 k_1 \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2}), \quad (42)$$

$$Q = \frac{k_1}{D_O^{1/2}} + \frac{k_2}{D_R^{1/2}}, \quad \operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a \exp(-z^2) dz,$$

$$\operatorname{erfc}(a) = 1 - \operatorname{erf}(a).$$

Зависимость функции $\exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2})$ от аргумента $Qt^{1/2}$ аналогична зависимости функции $\theta(\mu)$ от аргумента μ ⁸. Из этого уравнения следует, что сила тока пропорциональна произведению $\exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2})$. Так же, как и произведение $\exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2})$ сила тока падает с увеличением времени (аргумента).

Для того чтобы уравнение (42), выведенное для линейной диффузии, можно было применить к ртутному капельному электроду, необходимо выразить поверхность электрода q через характеристику капилляра m и t и умножить правую часть уравнения на коэффициент Ильковича $\sqrt{\frac{7}{3}}$ ¹⁴. После преобразований получают для мгновенного тока в течение жизни капли для любой точки вдоль волны уравнение:

$$i = 1255 nm^{2/3} t^{2/3} c_0^0 k_1 \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Q^2 t)^{1/2}. \quad (43)$$

где i выражено в микроамперах, m — в $mg \cdot сек^{-1}$, t — в сек., c_0^0 — ммоль/л, k_1 и k_2 — в $см \cdot сек^{-1}$. Выражение (43) является общим уравнением для полярографических токов (обратимых и необратимых волн), определяемых диффузией и электродной реакцией. Уравнение Ильковича соответствует частному случаю формулы (43), когда константа скорости очень велика ($k_1 \rightarrow \infty$).

Если обратной реакцией можно пренебречь, то есть $k \ll k_1$, то в уравнении (43) Q примет значение $k_1/D_O^{1/2}$, волна при этом будет необратимой. Влияние обратного процесса можно не учитывать для таких участков волны, на которых перенапряжение превышает 0,1 В. Это условие удобно проверить снятием осциллограмм^{58,59}, или сравнением катодной полярографической волны с анодной. Заметим, что если электродный процесс сопровождается дополнительным химическим превращением, то в результате такого сравнения электродный процесс может казаться необратимым, хотя на самом деле он является обратимым. Из уравнения (43) выводится следующее условие обратимости¹⁴:

$$k_s > \sim 2 \cdot 10^{-2} см \cdot сек^{-1}, \quad (44)$$

где $k_s = k_1 = k_2$.

Если k_s для некоторого электродного процесса меньше $\sim 2 \cdot 10^{-2} см \cdot сек^{-1}$, то полученная волна приобретает необратимый характер, сдвигается к более отрицательным потенциалам, становясь при этом более пологой. Сдвиг тем больше, чем меньше значение константы k_s . Если $k_s \leq 3 \cdot 10^{-5} см \cdot сек^{-1}$, то перенапряжение превышает $2 \cdot 2,3 (RT/nF)$ в ($\sim 0,12 nV$), так что влиянием обратной реакции можно

пренебречь, то есть волны при таком перенапряжении являются практически полностью необратимыми. Условие (44) можно выразить через величины свободной энергии активации. Константа скорости k_s (принимая $n=n_a$, n_a — число электронов активационной ступени) равна ⁶⁰:

$$k_s = \frac{kT}{h} \rho \exp [\alpha \Delta G^0 - \Delta G_1^*/RT]$$

и условие (44) выразится ($\rho \approx 10^{-6}$ см, $T=298^\circ$):

$$\Delta G_1^* \leq 11,5 + \alpha \Delta G^0.$$

Анализ уравнения (43) показывает, что в нижней части необратимой волны ток не зависит от высоты ртутного столба (h_{Hg}), так как при этом m и t имеют одинаковую степень ($2/3$); известно, что m прямо пропорционально h_{Hg} , а t — обратно пропорционально h_{Hg} . В выражениях для токов верхнего участка волны, где $i \rightarrow i_d$ имеем $m^{2/3}$ и $t^{1/3}$, так что ток пропорционален квадратному корню из высоты ртутного столба ^{13,61}. Зависимостью силы тока от высоты ртутного столба можно пользоваться в качестве критерия обратимости, так как в случае обратимой полярографической волны для любой точки вдоль волны ток пропорционален корню квадратному из высоты ртутного столба ^{61,62}.

Недавно Кута и Смолер ²² показали, что для обратимых окислительно-восстановительных систем зависимость показателя кривой $i = kt^*$ от потенциала различна для случаев, когда продукт реакции растворим в ртути и когда он нерастворим: в первом случае показатель не зависит от потенциала, во втором он возрастает с увеличением потенциала до постоянного значения при потенциале предельного тока. Для необратимых процессов эта зависимость определяется величиной перенапряжения. При малых значениях перенапряжения зависимость показателя кривых $i-t$ от потенциала имеет максимум, для больших η — значение показателя вдоль волны изменяется монотонно от $1/6$ до $2/3$.

Выражения для силы тока необратимых электродных процессов позволяют определить константу скорости электрохимической реакции. Из зависимости константы скорости реакции от потенциала можно найти значение свободной энергии активации ΔG^0 и произведение αn_a . Для нахождения константы скорости реакции необходимо экспериментально найти отношение силы тока вдоль необратимой полярографической волны к току, определяемому только скоростью диффузии ⁶².

Для необратимого процесса, для которого можно пренебречь скоростью обратной реакции, в случае линейной диффузии это отношение находится сравнением уравнения (42) с уравнением для силы диффузионного тока; оно равно:

$$\frac{i}{i_d} = \pi^{1/2} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda),$$

где

$$\lambda = k_1 t^{1/2} / D_0^{1/2}. \quad (45)$$

По зависимости отношения $\frac{i}{i_d}$ от λ по уравнению (45) находят значение k_1 .

В случае ртутного капельного электрода при определении константы скорости реакции пользуются соответственно уравнениями (38) и (41) для мгновенных и средних полярографических токов ¹⁷. Параметр κ дается выражением (37) и (39). Для нахождения зависимости функции $F(\kappa)$ от параметра κ пользуются таблицей 2 ¹⁷. Ток практи-

чески определяется диффузией, когда величина λ или χ превышает 15, а это имеет место тогда, когда константа скорости достаточно велика.

Константа скорости реакции может быть определена также графическим способом^{13,56,63}. Среднее значение тока, исходя из уравнения (43), можно выразить следующим образом:

$$i_{cp} = 1255 n m^{2/3} \tau^{2/3} c^0 k_1 z, \quad (46)$$

где

$$z = \gamma \operatorname{erfc} (k_1 t^{1/2} D^{-1/2}) \exp (k_1^2 t D^{-1}). \quad (47)$$

γ — Отношение среднего значения тока к максимальному значению γ находят из рис. 4, на котором дана зависимость γ от времени существования ртутной капли для различных значений $kD^{-1/2}$. Значения z вычисляются для различных значений $kD^{-1/2}$ применением выражения (47) и рис. 4. Изменение $zkD^{-1/2}$ от времени существования ртутной капли представлено на рис. 5.

Для определения константы скорости реакции по формуле (46) рассчитывается zk и вычисляется произведение $zkD^{-1/2}$. На рис. 5 находится точка с абсциссой τ — время жизни капли и ординатой $zkD^{-1/2}$. Значение $kD^{-1/2}$ для кривой, проходящей через эту точку, определяется интерполяцией. Из найденного произведения $kD^{-1/2}$ вычисляется k .

График 4 показывает, что γ практически равно 0,60, когда $kD^{-1/2}$ менее чем 0,05. Величина тока при этом определяется скоростью реакции. Если $kD^{-1/2}$ больше пяти, γ равно 0,857 ($6/7$), то есть величине, находимой из уравнения Ильковича. Когда $kD^{-1/2}$ меньше, чем 0,05, константа скорости может быть вычислена непосредственно из значения предельного тока по формуле (46), в которой z принимается равным 0,60.

Зависимость константы скорости реакции от перенапряжения (η) может быть выражена уравнением:

$$k = \frac{kT}{h} \delta \exp \frac{-\Delta G^0 + \alpha n_a F \eta}{RT}, \quad (48)$$

где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка. Из этой формулы следует, что нахождение зависимости логарифма константы скорости реакции от перенапряжения дает возможность определить αn_a и свободную энергию реакции ΔG^0 ¹³. Наклон прямой $\lg k - \eta$ пропор-

ционален величине αn_a . Величина $\lg k$ при $\eta=0$ характеризует скорость электродного процесса. Эта величина является линейной функцией энергии активации ΔG^0 . Определив значения величин k и ΔG^0 при разных температурах, можно по уравнению $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ вычислить энтропию активации. Эти данные очень важны для изучения механизма электрохимических реакций.

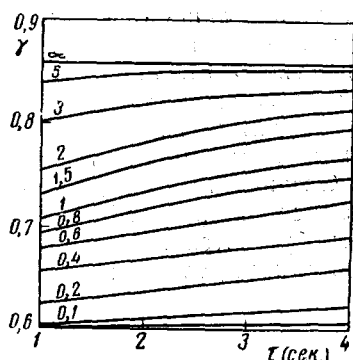


Рис. 4. Зависимость γ от τ для различных значений $kD^{-1/2}$.

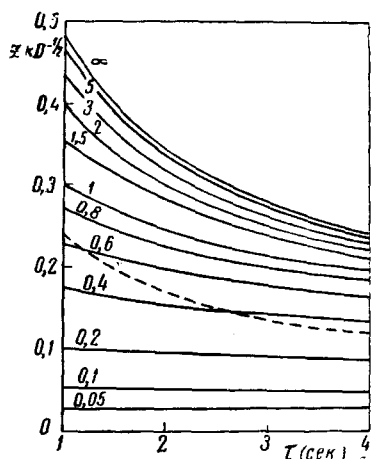


Рис. 5. Зависимость $zkD^{-1/2}$ от τ . Цифры у кривых дают значения $kD^{-1/2}$ в сек^{-1/2}.

IV. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Выше при рассмотрении необратимых полярографических волн предполагалось, что скорость восстановления вещества определяется кинетикой лишь одной электрохимической стадии. Если эта стадия не включала все число электронов, необходимых для восстановления вещества O в R , то предполагалось, что образуется промежуточное вещество Z , скорость восстановления которого очень велика и не влияет на характер волны. В более общем случае необходимо учитывать влияние отдельных последовательных электрохимических стадий^{16,64}.

Остановимся на двух частных случаях последовательных электрохимических реакций, рассмотренных Делагеем⁶⁴. В первом случае пренебрегается влиянием обратной реакции для обеих электрохимических стадий, то есть:



Граничные условия для данной задачи получаются из баланса на электродной поверхности для вещества Z :

$$c^0 k_1 \exp(k_1^2 t D_O^{-1}) \operatorname{erfc}(k_1 t^{1/2} D_O^{-1/2}) - k_{II} c_Z(0, t) + D_Z [\partial c_Z(x, t) / \partial x]_{x=0} = 0. \quad (50)$$

Первый член уравнения (50) дает скорость восстановления $O \rightarrow Z$, второй $Z \rightarrow R$ и третий член выражает скорость диффузии вещества Z от поверхности электрода в раствор. Начальные условия обычны: $c_Z(x, 0) = 0$; $c_Z(x, t) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. Сила тока реакции (49) обусловлена восстановлением $O \rightarrow Z$ и $Z \rightarrow R$. Для стадии $O \rightarrow Z$ сила тока дается уравнением (42) для одноступенчатой необратимой реакции.

Нахождение силы тока стадии $Z \rightarrow R$ требует знания концентрации $c_Z(0, t)$. Эта концентрация находится решением для вышеуказанных условий дифференциального уравнения, выражающего второй закон Фика. При выполнении условий линейной диффузии весь ток реакции (49) равен:

$$i = n_1 F q c^0 k_1 \exp(k_1^2 t D_O^{-1}) \operatorname{erfc}(k_1 t^{1/2} D_O^{-1/2}) + \\ + n_2 F q c^0 \frac{k_{II}}{(D_Z / D_O)^{1/2} - \frac{k_{II}}{k_1}} \left\{ \begin{array}{l} \exp(k_{II} t D_Z^{-1}) \operatorname{erfc}(k_{II} t^{1/2} D_Z^{-1/2}) \\ - \exp(k_1^2 t D_O^{-1}) \operatorname{erfc}(k_1 t^{1/2} D_O^{-1/2}) \end{array} \right. \quad (51)$$

Если выразить поверхность электрода через характеристики капилляра m и τ и ввести поправочный коэффициент $V/3^{2,3}$, то уравнение (51) с некоторым приближением может быть применено к случаю ртутного капельного электрода. На рис. 6 представлена зависимость среднего тока от потенциала, рассчитанная по уравнению (51) для следующих условий: $\tau = 3$ сек, $m = 10^{-3}$ сек⁻¹, $c^0 = 10^{-6}$ моль/сек³, $n_1 = n_2 = 1$, $D_O = D_Z = 10^{-5}$ см²сек⁻¹, $k^0 = 10^{-6}$ см сек⁻¹ — причем k_0 определяется выражением $k = k_0 \exp(-\alpha n_e F \varphi / RT)$. При расчетах было принято, что произведение αn_e для последовательных стадий реакции (49) одинаково. В этом случае отношение констант скоростей k_1/k_{II} не зависит от потенциала и это позволяет построить полярографические волны для разных отношений k_1/k_{II} . Из уравнения (51) и рис. 6 следует, что разделение на две волны замечается при отношениях $k_1/k_{II} > 100$. Если константа скорости второй стадии значительно больше первой, волна имеет практически ту же форму, как и в случае одноступенчатого процесса. Если

k_{II} значительно меньше, чем k_I , то нижняя часть волны определяется в основном кинетикой первой ступени (кривые 4, 5). Если $k_{II} \rightarrow \infty$, уравнение (51) принимает вид уравнения (42), где n_1 заменяется суммой $n_1 + n_2$. Если $k_I \rightarrow \infty$ и $k_{II} \rightarrow \infty$, то уравнение (51) становится тождественным уравнению для тока, определяемого только диффузией.

Чтобы установить, протекает ли электродный процесс в одну или несколько последовательных ступеней, необходимо рассмотреть график полярографической волны в координатах $\lg k - \varphi$. На рис. 7 построен

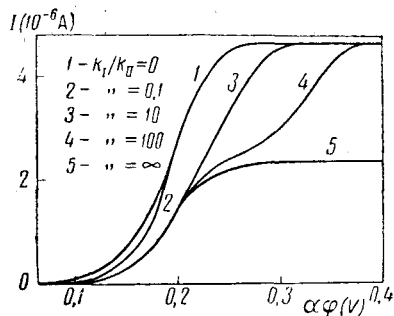


Рис. 6. Зависимость среднего тока от произведения $\alpha\varphi$, вычисленная по уравнению (51).

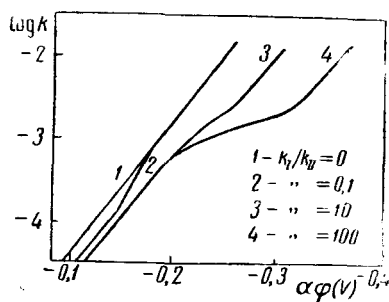


Рис. 7. Зависимость $\lg k$ от φ для кривых рис. 6

график $\lg k - \varphi$ для полярографических волн, представленных на рис. 6. Из рис. 7 видно, что наличие последовательных ступеней реакции может быть обнаружено даже в пределах одной волны по наличию отдельных участков кривой $\lg k - \varphi$ с различным тангенсом угла наклона. Если известны значения n_1 и n_2 , то можно определить кинетику каждой ступени в отдельности. При анализе нижнего участка волны необходимо учитывать лишь диффузионный ток (i'_d), обусловленный участием n_1 электронов, то есть $i'_d = i_d \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ (для верхнего участка) диффузионный ток (i''_d), отвечающий переходу n_2 электронов, $i''_d = i_d \frac{n_2}{n_1 + n_2}$.

Разобранному случаю последовательного электрохимического течения электродного процесса отвечает, по-видимому, волна восстановления хрома и некоторых полифосфатных комплексов⁶⁴⁻⁶⁶. Процесс зависит от температуры и рН электролита. Для волны $\text{Cr(IV)} - \text{Cr(III)}$ тангенс угла наклона нижнего отрезка $\lg k - \varphi$ приблизительно в два раза больше тангенса угла верхнего отрезка, и так как общее число электронов равно трем, то для первой стадии можно принять $n_1 = 2$, для второй — $n_2 = 1$. Это дает основание предположить, что промежуточным продуктом восстановления Cr(VI) является четырехвалентный хром. Эти предположения подтверждаются изучением кривых потенциал — время при постоянном токе⁶⁷. Для изучения неустойчивых промежуточных продуктов электрохимических реакций в последнее время был применен вращающийся электрод^{68, 69}.

Во втором случае двух последовательных электрохимических реакций предполагается, что между веществами О и Z устанавливается электрохимическое равновесие, а вторая ступень является полностью необратимой и ее обратной реакцией можно пренебречь:



Для этого процесса:

$$i = n_1 F q D_O [\partial c_O(x, t) / \partial x]_{x=0} + n_2 F q c_Z(0, t).$$

Члены $[\partial c_O(x, t) / \partial x]_{x=0}$ и $c_Z(0, t)$ находятся решением системы двух дифференциальных уравнений при соответствующих граничных и начальных условиях. Применение преобразования Лапласа приводит в конечном итоге к выражению:

$$\frac{i}{nFq} = \frac{c^0}{\theta + (D_Z/D_O)^{1/2}} \left[\left(\frac{D_Z}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{k[2\theta + (D_Z/D_O)^{1/2}]}{\theta + (D_Z/D_O)} \exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(at^{1/2}) \right], \quad (53)$$

где $a = k/(\theta D_O^{1/2} + D_Z^{1/2})$, $n_1 = n_2 = n$.

Положение, что наклон прямой $\lg \frac{i_a - i}{i} - \varphi$ должен соответствовать $2,3 RT/nF$, не оправдывается для процессов с последовательными электрохимическими стадиями.

Для электродных процессов, отвечающих схемам (49) и (52), потенциал полуволны не имеет простого физического смысла. Вообще потенциал полуволны для необратимых полярографических волн — в отличие от обратимых волн, не имеет особого значения. В случае необратимых волн потенциал полуволны зависит от концентрации реагирующего вещества, константы скорости реакции, коэффициента диффузии, произведения αn_a и от периода капания ртути^{14, 56, 61, 70}. Действительно, обозначив через $\lambda_{1/2}$ значение $kt^{1/2}D^{1/2}$ при потенциале полуволны, получим для необратимых волн с одной замедленной стадией⁶²:

$$\Phi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{k_1}{\lambda_{1/2} D^{1/2}} + \frac{RT}{2\alpha n_a F} \ln t. \quad (54)$$

Изменения потенциала полуволны в зависимости от периода капания незначительны. Так, потенциал полуволны для восстановления Ni^{2+} изменяется от $-0,959\text{В}$ до $-1,016\text{В}$ при изменении периода капания от 7,66 сек. до 2,09 сек⁶¹; в случае восстановления слабых кислот сдвиг потенциала полуволны составляет 0,0083В при варьировании t от 2 до 4 секунд. Изменения более ощутимы для $\tau < 3$ секунд⁵⁶.

V. НЕОБРАТИМЫЕ ВОЛНЫ И ПЛОТНОСТЬ ТОКА ОБМЕНА

При наличии в начале электролиза и окисленной и восстановленной форм деполаризатора полярографические исследования позволяют изучать одновременно катодный и анодный процессы. Обе формы деполаризатора могут находиться в исследуемом растворе, или же одна из них в растворе, другая — в амальгаме. В случае обратимых систем получается общая анодно-катодная обратимая волна. Необратимые окислительно-восстановительные системы дают раздвоенные анодные и катодные волны^{11, 12, 18, 71-73}.

При изучении необратимых электродных процессов окислительно-восстановительных систем Смутек^{11, 15} и Токштейн¹² использовали уже рассмотренные нами приемы^{8, 17}. Остановимся на подходе Стромберга^{18, 19}, который основывается на теории замедленного разряда и применяет представления о токе обмена. Скорость разряда (i) ионов из раствора и скорость ионизации (i) атомов из амальгамы при потенциале φ может быть записана в виде⁷⁴:

$$\vec{i} = k_1 c_O \exp(-\alpha n F / RT) \varphi$$

$$\overleftarrow{i} = k_2 c_R \exp(\beta n F / RT) \varphi.$$

где k_1 и k_2 — константы скорости процесса разряда и ионизации, α и β — коэффициенты теории замедленного разряда $\alpha + \beta = 1$. При равновесном потенциале $(\varphi_p) \vec{i} = \vec{i}$ и равны току обмена (i_0):

$$i_0 = \vec{i} = \vec{i} = k_1 c_O^0 \exp(-\alpha n F / RT) \varphi_p = k_2 c_R^0 \exp(\beta n F / RT) \varphi_p.$$

Выражая константы скорости k_1 и k_2 через ток обмена, и концентрации O и R через силу тока, получают основное уравнение необратимого электродного процесса окислительно-восстановительных систем¹⁸:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_k - i}{I} \exp(\alpha n F / RT) \eta - \frac{I_a + i}{I_a} \exp(-\beta n F / RT) \eta, \quad (55)$$

где I_k , I_a — катодный и анодный предельные токи.

Если $i_0 \rightarrow \infty$, уравнение (55) переходит в уравнение обратимой общей анодно-катодной волны:

$$\varphi = \varphi_{1/2 \text{ обр}} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{I_a + i}{I_k - i}$$

$$\text{и } \varphi_{1/2 \text{ обр}} = \varphi_p - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{I_k}{I_a}, \quad (56)$$

где $\varphi_{1/2 \text{ обр}}$ — обратимый потенциал полуволны анодно-катодной волны (рис. 8, кривая 1). Из этого уравнения следует, что обратимая катодная волна ($I_a = 0$) и обратимая анодная волна ($I_k = 0$), имеют потенциалы полуволны и угловые коэффициенты такие же, как и обратимая анодно-катодная волна.

Если ток обмена достаточно мал, а поляризация достаточно велика, то в правой части уравнения (55) можно пренебречь одним из слагаемых и для катодного и анодного процессов можно записать следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{1/2k} &= \varphi_p - \frac{2,3RT}{\alpha n F} \lg \frac{I_k}{i_0} \\ \varphi_{1/2a} &= \varphi_p + \frac{2,3RT}{\beta n F} \lg \frac{I_a}{i_0} \end{aligned} \right\}, \quad (57)$$

где $\varphi_{1/2a}$ и $\varphi_{1/2k}$ — катодный и анодный потенциалы полуволны.

Из уравнений (56) и (57) следует:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \varphi_{1/2k} &= \varphi_{1/2 \text{ обр}} - \varphi_{1/2k} = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \lg \frac{I_k}{i_0} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{I_a}{I_k} \\ \Delta \varphi_{1/2a} &= \varphi_{1/2a} - \varphi_{1/2 \text{ обр}} = \frac{2,3RT}{\beta n F} \lg \frac{I_a}{i_0} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{I_k}{I_a} \end{aligned} \right\}. \quad (58)$$

Выражения (58) показывают, что в случае необратимых электродных процессов окислительно-восстановительных систем на полярограмме получается не одна, а две волны: катодная, сдвинутая в отрицательную и анодная — в положительную стороны по сравнению с по-

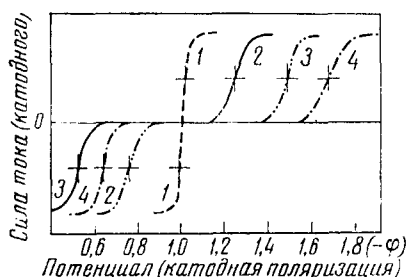


Рис. 8. Зависимость силы тока от потенциала, рассчитанная по уравнению (55), для разных значений $i_0 \alpha$ и β ; $I_k = I_a = I$; $t^\circ = 25^\circ$; $n = 2$. Кривая 1 — обратимая анодно-катодная волна ($i_0 \rightarrow \infty$); 2 — $i_0 = 10^{-4} I$; $\alpha = \beta = 0,5$; 3 — $i_0 = 10^{-8} I$, $\alpha = \beta = 0,5$; 4 — $i_0 = 10^{-8} I$, $\alpha = 0,35$, $\beta = 0,65$; φ_0 условно принято равным $-1,0$ V. В данном случае $\varphi_0 = \varphi_{1/2 \text{ обр}}$

тенциалом полуволны обратимой анодно-катодной волны. На основании уравнений (58) можно написать:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\varphi_{1/2\text{ ак}} = \varphi_{1/2\text{ а}} - \varphi_{1/2\text{ к}} = \Delta\varphi_{1/2\text{ к}} \Delta\varphi_{1/2\text{ а}} = \frac{-2,3 RT}{\alpha\beta nF} \lg \frac{i_0}{I_k^\beta I_a^\alpha} \\ \alpha\varphi_{1/2\text{ к}} + \beta\varphi_{1/2\text{ а}} = \varphi_{1/2\text{ обр}} \text{ и } \frac{\Delta\varphi_{1/2\text{ к}}}{\Delta\varphi_{1/2\text{ а}}} = \frac{\beta}{\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Из этих выражений следует, что разница между потенциалами полуволн анодной и катодной волн тем больше, чем меньше ток обмена по сравнению с предельными токами (рис. 8, кривые 2, 3). Кроме того, сдвиг волны от обратимой кривой прямо пропорционален угловому коэффициенту волны.

Если $\alpha = \beta$, то максимальная деформация волны получится при потенциале полуволны равновесной кривой, анодная и катодная ветви симметричны относительно этой точки. Если $\alpha > \beta$, максимальная деформация перемещается к более положительным, если $\alpha < \beta$ — к более отрицательным потенциалам, анодная и катодная ветви при этом несимметричны (рис. 8, кривые 2—4¹⁸). Такие же выводы иным путем были получены Смутеком¹¹.

Величина тока обмена характеризует степень обратимости электродного процесса. Вводя понятие приведенного тока обмена (i_0^0):

$$i_0^0 = \frac{i_0}{I_k^\beta I_a^\alpha}$$

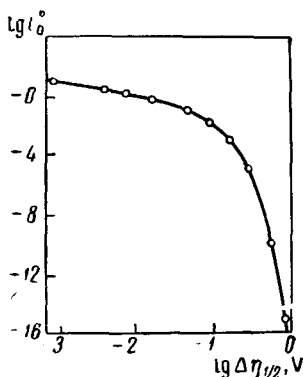


Рис. 9. Теоретический вид зависимости между приведенным током обмена и отклонением от обратимости в логарифмических координатах

$I_k = I_a = I$; $i = 1/2 I$; $\alpha = \beta = 0,5$; $n = 2$ ¹⁹.

получают простую зависимость между отклонением от обратимости $\Delta\eta$ ($\Delta\eta = \eta - \eta_{\text{обр}}$) и током обмена. График зависимости логарифма приведенного тока обмена от логарифма отклонения от обратимости показывает, что с увеличением отклонения от обратимости более чем на 0,1V происходит значительное уменьшение приведенного тока обмена (рис. 9)¹⁹.

Признаком и мерой полярографической обратимости, как следует из уравнения (55), может служить также зависимость $\lg \frac{I_{\text{а}} + i}{I_{\text{к}} - i} - \eta$, являющаяся в общем случае нелинейной. Лишь для обратимой волны эта зависимость изображается прямой с угловым коэффициентом $2,3RT/nF$. При $\eta \gg 0$ угловой коэффициент кривой стремится к значению $2,3RT/\alpha nF$ и при $\eta \gg 0$ к $2,3RT/\beta nF$. Эти выводы аналогичны выводам Токштейна¹². Отклонение от кривой равновесия увеличивается с уменьшением периода капания ртути (амальгамы), константы скорости электродного процесса и коэффициентов α и β .

Влияние периода капания на потенциал полуволны для окислительно-восстановительных систем может быть представлено выражением

$$-\varphi_{1/2} = A + B \lg \tau, \quad (60)$$

где

$$B = \frac{2,3 RT}{2\alpha nF}, \quad A = -(\varphi_{1/2})_{\tau=1} = -\varphi^0 - \frac{2,3 RT}{\alpha nF} \lg 0,0051 j_0 k_{\text{диф}}.$$

(где $j_0 = k_1^\alpha k_2^\beta$).

Это уравнение отличается от зависимости (54) первым слагаемым. Уравнение (60) показывает, что с увеличением периода капания потенциал полуволны должен сместиться в сторону более положительных потенциалов; зависимость $\phi_{1/2} - \lg \tau$ должна быть линейна с угловым коэффициентом, равным половине углового коэффициента волны. Анализ необратимой волны марганца подтверждает правильность уравнения (60) ⁷⁵.

На степень обратимости электродного процесса значительное влияние оказывают поверхностно-активные вещества. На полярографических кривых влияние их проявляется различно: сдвигом волны в сторону более отрицательных значений потенциала, понижением предельного тока, появлением второй волны, раздвоением анодно-катодной волны, изменением углового коэффициента волны ^{38, 41, 58, 76-86}.

Теории, предложенные для объяснения влияния поверхностно-активных веществ на электродный процесс различаются тем, что в них рассматривается влияние адсорбционной пленки или на перенос деполяризатора, или на его разряд, или на сопряженную химическую реакцию ^{38-40, 58, 76-88}.

Для выяснения механизма действия поверхностно-активных веществ наряду с полярографическими кривыми имеет значение изучение зависимости силы тока от времени при различных потенциалах вдоль волны ^{85, 86, 89, 90}. Шмидт и Рилей ⁸⁹ рассматривают три предельных типа кривых $i-t$ в зависимости от того, какой стадией определяется рост адсорбционной пленки. Количественная оценка первого типа, определяемого скоростью диффузии поверхностно-активного вещества (электро-неактивного), выражается следующим уравнением ^{86, 90}:

$$\frac{i_{\text{адс}}}{i} = 1 - \frac{k^0 - k_1}{k^0} \left(\frac{t}{t'} \right)^{1/2} \quad (61)$$

где k^0 , k_1 — константы скорости электродной реакции соответственно на свободной и на занятой адсорбированным веществом поверхности; t' — время, необходимое для полного покрытия поверхности электрода. Экспериментальные кривые $i-t$ показывают хорошее соответствие с уравнением (61) лишь для поверхностно-активных веществ молекулярного типа. Значительные отклонения, которые наблюдаются в присутствии поверхностно-активных катионов, можно объяснить представлением об изменении потенциала в двойном электрическом слое вследствие их специфической адсорбции на ртутном электроде. При наличии поверхностно-активных веществ изменение ϕ_1 -потенциала может достигнуть значительной величины ⁷⁴. Уравнение (63) при учете ϕ_1 -потенциала примет вид ¹⁸:

$$\frac{i}{i_0} \exp \left\{ \frac{\beta n F}{RT} (\phi_{1p} - \phi_1) \right\} = \frac{I_0 - i}{I_k} \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \frac{I_a + i}{I_a} - \exp - \frac{\beta n F}{RT} \eta,$$

где ϕ_{1p} — значение ϕ_1 — потенциала при равновесном потенциале. Эта зависимость подтверждена экспериментально.

Оценку покрытия электрода можно получить из измерений емкости электрода ⁸⁵.

Кривые $i-t$ и изменение константы скорости электродной реакции на покрытой части поверхности электрода (k_1) в зависимости от потенциала позволяют объяснить аномальный ход полярографических волн в присутствии адсорбированного вещества ⁸⁶. Если константа скорости реакции на занятой поверхности электрода равна нулю, то в присутствии поверхностно-активных веществ предельный ток обратимых волн уменьшается, а в случае необратимых волн, наряду с уменьшением высоты, волна сдвигается в сторону отрицательных значений потенциала.

Когда k_1 на возрастающей части волны больше нуля и изменяется с потенциалом, то происходит сдвиг волны и изменение ее крутизны. Вторая волна образуется в том случае, если при потенциалах предельного тока значение k_1 возрастает с увеличением потенциала.

В присутствии поверхностно-активного вещества значение коэффициента α уменьшается. Это уменьшение может быть объяснено предположением, что поляризация деполяризатора под влиянием поля является определяющим для необратимого электродного процесса⁹¹.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электродные процессы в перемешиваемых растворах менее изучены^{49, 92}. Решение для нестационарных необратимых электродных процессов получено лишь для линейной диффузии⁵², при этом в связи со сложностью решения дифференциальных уравнений конвективной диффузии для ламинарного течения жидкости исходят из уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_O}{\partial t} &= D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq \delta_O \\ \frac{\partial c_R}{\partial t} &= D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}, \quad R \leq x \leq \delta_R \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

и конвективный перенос реагирующих веществ учитывается величинами δ_O и δ_R в граничных условиях $c_O(\delta_O, t) = c_O^0$ и $c_R(\delta_R, t) = 0$.

Величина δ характеризует толщину приэлектродного слоя, в котором происходит изменение концентрации вещества О или R. В случае нестационарных процессов величина δ будет равна расстоянию от поверхности электрода до движущейся границы раствора с изменяющейся концентрацией. Это расстояние, называемое расстоянием до фронта диффузии, — является величиной переменной, зависящей от длительности электролиза, от скорости электродной реакции, а следовательно, и от потенциала электрода.

Выражение для силы тока, полученное для малых значений t (или больших δ), совпадает с уравнением (42), полученным для перемешиваемых растворов^{11, 14, 57}, по-видимому, при этих условиях влиянием перемешивания можно пренебречь. Для больших значений t (или малых δ) плотность тока выражается следующим образом:

$$i = nFkc_O^0 \left[\frac{1}{1 + \frac{Q\delta_O}{D^{1/2}}} + H \exp\left(-\frac{\gamma^2 D_O}{\delta_O^2} t\right) \right],$$

где $H = \frac{\sin 2\gamma}{1/2 \sin 2\gamma - \gamma}$, γ — величина, появившаяся в результате решения уравнений (62) и принимающая для разных отношений $Q\delta_O/\sqrt{D_O}$ значения от $\pi/2$ до π , $\left(\frac{\pi}{2} \leq \gamma \leq \pi\right)$. В отличие от перемешиваемых растворов величина i при $t \rightarrow \infty$ не обращается в нуль, а принимает значение:

$$i_{t \rightarrow \infty} = nFk_O c_O^0 \frac{1}{1 + \frac{Q\delta_O}{D^{1/2}}} \quad (63)$$

Решение дифференциальных уравнений конвективной диффузии для частного случая стационарного состояния дает для $i_{t \rightarrow \infty}$ выражение, тождественное уравнению (63)^{49, 52}.

В разобранных выше случаях при рассмотрении необратимых электродных процессов предполагалось, что концентрация потенциал-определяющих веществ у поверхности электрода определяется только скоростью их диффузии. Однако эта концентрация может лимитироваться также так называемыми кинетическими затруднениями.

Изучение кинетических полярографических токов начато значительно позднее по сравнению с диффузионными. Для учета кинетической компоненты предельного тока вначале было использовано представление о приэлектродном реакционном слое⁹³⁻⁹⁵. Критику такого допущения можно найти в работах^{17, 96}. В основе более строгого изучения кинетических токов лежат приемы, используемые при анализе необратимых полярографических волн. Проблема кинетических токов соответствующей заменой переменных может быть сведена к задаче необратимых электродных процессов, для которых концентрация реагирующих веществ у поверхности электрода определяется диффузией. Решения в обоих случаях совпадают по форме. Так, например, выражение для мгновенных кинетических токов может быть представлено зависимостью, аналогичной уравнению (38), только значения κ и i здесь другие. Выражение для средних полярографических кинетических токов аналогично уравнению (39), но с иным значением κ .

Обзор работ по кинетическим токам для различных деполяризационных схем можно найти у Делая⁶², Брдики и Коутецкого⁹⁷⁻⁹⁹, Корыта¹⁰⁰, Ганса¹⁰¹. В частности, решена схема, согласно которой реагирующее электрохимически вещество частично регенерируется в результате химического процесса с участием продукта электрохимической реакции (каталитические волны). Интересный материал по кинетическим и каталитическим токам можно найти в работах¹⁰²⁻¹¹⁵.

Кинетические затруднения сказываются на высоте предельного тока, но не вызывают отклонения углового коэффициента волны от теоретического значения для диффузионной волны. Эти затруднения не вызывают раздвоение волны для окислительно-восстановительных систем.

Начато изучение кинетических и каталитических токов в случае необратимых электрохимических реакций¹¹⁶⁻¹¹⁹. Решена задача для медленной электродной реакции с предшествующей мономолекулярной химической реакцией любой скорости¹¹⁷, а также с предшествующей и последующей быстрыми химическими реакциями¹¹⁸.

В последнее время показано, что для изучения кинетических и каталитических токов удобно применять вращающийся дисковый электрод¹²⁰. Условия подвода вещества к любой точке поверхности такого электрода, если пренебречь краевыми эффектами, одинаковы. На вращающемся дисковом электроде рассмотрены обратимые электродные процессы с квазимономолекулярной и бимолекулярной быстрыми химическими реакциями¹²⁰⁻¹²¹. Эта методика решения задач применима и для других схем процессов с другими системами дифференциальных уравнений диффузии и граничными условиями. На вращающемся дисковом электроде, в отличие от капельного, процессы протекают при стационарном режиме, что упрощает вычисления. Это позволяет расширить круг исследуемых процессов, и, в частности, охватить необратимые электрохимические реакции.

Теория необратимых полярографических волн еще только развивается. Она не дает общего подхода для решения различных деполяризационных схем, она не всегда может быть применена к случаям, когда в системе одновременно протекают различные необратимые процессы. Но уже и в таком виде эта теория позволяет шире применить полярографический метод и ближе подойти к изучению происходящих на электроде явлений.

Теория необратимых полярографических волн расширяет возможности изучения кинетики электродных процессов в направлении исследо-

вания медленных электродных реакций. В этом отношении полярографический метод и метод исследования с наложением переменного тока ¹²² дополняют друг друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Heyrovsky, D. Ilcovic, Coll. Czech. Chem. Comm., **17**, 198 (1935).
2. D. Ilcovic, Там же, **6**, 498 (1934).
3. D. Ilcovic, J. Chim. phys., **35**, 129 (1938).
4. D. McGillavry, E. K. Rideal, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **56**, 1013 (1937).
5. W. Nernst, Ztschr. Phys. Chem., **4**, 129 (1889).
6. M. Stackelberg, Ztschr. Elektrochem., **45**, 466 (1939).
7. J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2099 (1939).
8. Н. М. Мейман, ЖФХ, **22**, 1454 (1948).
9. H. Eyring, L. Marker, T. C. Kwoh, J. Phys. Colloid Chem., **53**, 1453 (1949).
10. M. Smutek, Chem. Listy, **45**, 241 (1951).
11. M. Smutek, Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 171 (1953).
12. A. Tockstein, Там же, **16**, 101 (1951).
13. P. Delahay, J. E. Strassner, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5219 (1951).
14. P. Delahay, Там же, **75**, 1420 (1953).
15. M. Smutek, Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 247 (1955).
16. M. G. Evans, N. S. Hush, J. chim. phys., **49**, C159 (1952).
17. J. Koutecky, Chem. Listy, **47**, 323 (1953).
18. А. Г. Стромберг, ЖФХ, **29**, 409 (1955).
19. А. Г. Стромберг, ЖФХ, **29**, 2152 (1955).
20. H. Matsuda, Ztschr. Elektrochem., **61**, 489 (1957).
21. J. Weber, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1424 (1959).
22. J. Kuta, J. Smoler, Там же, **24**, 2208 (1959).
23. J. A. Butler, Trans. Faraday Soc., **19**, 734 (1924).
24. Erdey-Gruz, M. Volmer, Ztschr. Phys. Chem., **A 150**, 203 (1930).
25. A. Frumkin, Там же, **A 164**, 121 (1933).
26. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **24**, 244 (1950).
27. K. Wiesner, Ztschr. Elektrochem., **49**, 164 (1943).
28. J. Koutecky, R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 337 (1947).
29. J. Koutecky, Там же, **18**, 311 (1953).
30. J. Koutecky, J. Koryta, Там же, **19**, 845 (1954).
31. J. Koutecky, Там же, **21**, 652 (1956).
32. H. Gerischer, K. Vetter, Ztschr. Phys. Chem., **197**, 92 (1951).
33. H. Gerischer, Там же, **198**, 286 (1951).
34. H. Gerischer, Там же, **201**, 55 (1952).
35. H. Gerischer, Ztschr. Phys. Chem., **201**, 55 (1952).
36. А. Г. Стромберг, ЖФХ, **27**, 1287 (1953).
37. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4130 (1952).
38. М. А. Лошкарёв, А. А. Крюкова, ЖФХ, **23**, 22i, 1457 (1949).
39. М. А. Лошкарёв, ДАН, **72**, 729 (1950).
40. А. Н. Фрумкин, ДАН, **85**, 373 (1952).
41. М. А. Лошкарёв, А. А. Крюкова, ЖХФ, **26**, 731 (1952).
42. N. Tanaka, R. Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 187 (1949).
43. R. Tamamushi, N. Tanaka, Там же, **23**, 110 (1950).
44. W. Nernst, Ztschr. Phys. Chem., **47**, 52 (1904).
45. H. Eyring, S. Glasstone, K. Laidler, Trans. Electrochem. Soc., **5**, 86 (1939).
46. G. E. Kimball, J. Chem. Phys., **8**, 199 (1940).
47. M. von Stackelberg, Ztschr. Elektrochem., **45**, 460 (1939).
48. C. V. King, W. H. Catheart, J. Am. Chem. Soc., **59**, 63 (1937).
49. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 2 изд., Госиздат. физ.-мат. лит., М., 1959.
50. В. Г. Левич, ДАН, **78**, 1105 (1951).
51. В. Г. Левич, Н. М. Мейман, ДАН, **79**, 97 (1951).
52. Ю. С. Сивер, ЖФХ, **33**, 2586 (1959).
53. В. С. Бароцкий, ЖФХ, **22**, 1466 (1948).
54. В. С. Бароцкий, ДАН, **58**, 1387 (1947).
55. J. Koutecky, Chem. Listy, **47**, 9 (1953).
56. P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4944 (1951).
57. T. Kambara, J. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 135 (1952).
58. J. Heyrovsky, Faraday Soc. Disc., **1**, 212 (1947).
59. A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Comm., **13**, 340 (1948).
60. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
61. P. Kivalo, K. B. Oldham, H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4148 (1953).

62. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957.
63. J.E. Strassner, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6232 (1952).
64. T. Berzins, P. Delahay, Там же, **75**, 5716 (1953).
65. А. В. Памфилов, А. И. Лопушанская, Вопросы теории хромирования, Госиздат ЛитССР, Вильнюс, 1959 г., стр. 103.
66. А. В. Памфилов, А. И. Лопушанская, А. М. Мандельэиль, Укр. хим. ж., **26**, 44 (1960).
67. P. Delahay, C. C. Mattax, J. Am. Chem. Soc., **76**, 874 (1954).
68. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН, **126**, 115 (1959).
69. Ю. Б. Иванов, В. Г. Левиц, ДАН, **126**, 1029, 1959.
70. E. F. Orlemann, J. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1970 (1942).
71. Я. Гейровский, Техника полярографического исследования. ИЛ, М., 1951.
72. N. Furman, W. Coore, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5667 (1950).
73. А. Г. Стромберг, А. И. Зелянская. Труды Комиссии по анал. химии, **4/7**, 5 (1952).
74. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
75. А. Г. Стромберг, К. Р. Воронова, ЖФХ, **33**, 318 (1959).
76. J. Neugevsky, T. Sorm, J. Forejt, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 11 (1947).
77. J. Neugevsky, M. Matyas, Там же, **16**, 455 (1951).
78. M. Matyas, Chem. Listy, **46**, 65 (1952).
79. А. А. Крюкова, М. А. Лошкарёв, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1953 г. стр. 276.
80. А. А. Крюкова, М. А. Лошкарёв, ЖФХ, **30**, 2336 (1956).
81. М. А. Лошкарёв, А. А. Крюкова, ЖФХ, **31**, 452 (1957).
82. А. Г. Стромберг, М. С. Гутерман, ЖФХ, **27**, 993 (1953).
83. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова, ДАН, **97**, 101 (1954).
84. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова, ЖФХ, **31**, 1042 (1957).
85. P. Delahay, J. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2094 (1958).
86. J. Kuta, J. Smoler, Ztschr. Elektrochem., **64**, 285 (1960).
87. А. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян, ДАН, **77**, 855 (1951).
88. J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc., **48**, 937 951 (1952).
89. R. W. Schmid, C. N. Reilley, J. Am. Soc., **80**, 2087 (1958).
90. J. Weber, J. Koutecky, J. Koryta, Ztschr. Elektrochem., **63**, 583 (1959).
91. A. A. Vlcek, Disc. Faraday Soc., **26**, 164 (1958).
92. А. П. Соколов, Труды отделения физических наук Общества любителей естествознания, **3**, 22 (1890).
93. R. Brdicka, Chem. Listy, **39**, 35 (1945).
94. R. Brdicka, Там же, **40**, 232 (1946).
95. R. Brdicka, K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 138 (1947).
96. J. J. Lingane, Anal. Chem., **21**, 45 (1949).
97. R. Brdicka, J. Koutecky, J. Am. Chem. Soc., **76**, 907 (1954).
98. Я. Коутецкий, Труды четвертого совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 143.
99. R. Brdicka, Ztschr. Elektrochem., **64**, 16 (1960).
100. J. Koryta, Там же, **64**, 23 (1960).
101. W. Hans, Там же, **59**, 623 (1955).
102. А. Г. Стромберг, ЖФХ, **20**, 409 (1946).
103. А. Н. Фрумкин, Е. П. Андреева, ДАН, **90**, 417 (1953).
104. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, **96**, 793 (1954).
105. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, **97**, 867 (1954).
106. О. Оно, М. Такаги, Т. Васа, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4369 (1953).
107. К. М. Henke, W. Hans, Ztschr. Elektrochem., **57**, 591, 595 (1953); **59**, 676 (1955).
108. H. Matsuda, J. Ayabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 422 (1955).
109. С. И. Синякова, М. И. Глинкина, Труды четвертого совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 201.
110. С. Г. Майрановский, М. Нейман, ДАН, **82**, 93 (1952); **87**, 805 (1952).
111. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 615, 805.
112. С. Г. Майрановский, ДАН, **110**, 593 (1956).
113. С. Г. Майрановский, ДАН, **114**, 1272 (1957).
114. С. Г. Майрановский, ЖФХ, **33**, 691 (1959).
115. Я. Коутецкий, В. Гануш, С. Г. Майрановский, ЖФХ, **34**, 651 (1960).
116. J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 1045 (1954).
117. J. Pliva, M. Smutek, Там же, **19**, 210 (1954).
118. J. Koutecky, Chem. Listy, **50**, 152 (1956).
119. С. Г. Майрановский, ДАН, **120**, 1294 (1958).
120. Я. Коутецкий, В. Г. Левиц, ЖФХ, **32**, 1565 (1958).
121. Р. Р. Догонадзе, ЖФХ, **32**, 2437 (1958).
122. А. И. Лопушанская, А. В. Памфилов, Усп. хим., **27**, 669 (1958).