

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jiří Ševčík

Irreversibilní elektrodové děje

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 9 (1968), No. 1, 331--343

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119893>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra organické, anlytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Rážíčka, kandidát věd*

IRREVERSIBILNÍ ELEKTRODOVÉ DĚJE

JIŘÍ ŠEVČÍK

(Postoupeno dne 11. září 1967)

Rovnice pro reversibilní polarografické křivky jsou odvozeny na základě Petersovy a Ilkovičovy rovnice. Petersova rovnice však platí pouze pro rovnovážný stav, tj. pro stav, kdy systémem neprochází proud. Při odvozování rovnice reversibilní polarografické křivky je tedy nutno předpokládat, že rovnováha mezi oxidovanou a redukovanou formou depolarisátoru a elektrodou se ustavuje tak rychle, že se potenciál elektrody řídí v každém okamžiku Petersovou rovnicí, a že o velikosti proudu rozhoduje pouze rychlost, se kterou je depolarisátor dopravován k elektrodě a od elektrody.

Většina elektrodových dějů, které probíhají na kapkové rtuťové elektrodě však nesplňuje výše uvedený předpoklad. Proto jen malá část termodynamicky reversibilních dějů probíhá v polarografii reversibilně. Navíc ještě zkracováním doby, potřebné k ustavení rovnováhy (na př. zkracováním doby kapky, použitím tryskové elektrody, použitím oscilopolarografické metody), ztrácí některé děje reversibilní charakter.

Z experimentálních polarografických dat lze poměrně snadno rozlišit reversibilní děj od ireversibilního. Nejjednodušeji lze oba děje rozlišit na základě následujících kritérií:

1. Pro ireversibilní děj platí, že půlvolný potenciál oxidované formy depolarisátoru je negativnější než půlvolný potenciál příslušející oxidaci redukované formy depolarisátoru (pokud ovšem dochází v oblasti dosažitelných potenciálů k oxidaci redukované formy). Jsou-li v roztoku přítomny obě formy depolarisátoru, pak pro reversibilní systém platí, že půlvolný potenciál oxidované formy je roven půlvolnému potenciálu redukované formy depolarisátoru. Mezi katodickým a anodickým proudem je plynulý přechod a příslušná anodicko-katodická křivka musí mít hodnotu směrnice, která vyplývá z Petersovy rovnice.

U ireversibilních dějů je někdy rovněž možno pozorovat plynulý přechod anodického proudu v katodický, ale směrnice takové to křivky neodpovídá teoretické hodnotě. Se vzrůstem ireversibility dochází k oddělení katodického a anodického proudu na nulové linii proudu, až konečně u zcela ireversibilních dějů nedochází v dosažitelné oblasti potenciálů k vytvoření anodické vlny.

Pomocí Kalouskova přepínače [1] lze rtuťovou kapkovou elektrodu střídavě polarisovat na negativnější a pozitivnější potenciály, takže pro studium rever-

sibility vystačíme pouze s jednou formou (oxidovanou nebo redukovanou) depolarisátoru.

V případě totálního irreversibilního děje dostaneme vlnu jen jedné z forem, která je posunuta k negativnějším hodnotám potenciálu a má protažený tvar. Rozdíl půlvolného potenciálu irreversibilní vlny a normálního redox potenciálu E_0 se nazývá polarografické přepětí $\eta_{1/2}$:

$$\eta_{1/2} = E_{1/2ir} - E_0. \quad (1)$$

Protože ale platí $E_0 = E_{1/2rev}$, lze psát:

$$\eta_{1/2} = E_{1/2ir} - E_{1/2rev}.$$

2. Sklon irreversibilních polarografických křivek se liší od termodynamických hodnot, zjištěných z rovnice pro reversibilní vlnu. I když závislost $\log \frac{i}{i_d - i}$ na potenciálu bývá často přímková, počet vyměňovaných elektronů určený logaritmickou analýzou bývá menší než skutečný počet spotřebovaných elektronů při elektrodové reakci.

RYCHLOST ELEKTRODOVÉ REAKCE

Příčiny irreversibility mohou být dvojího druhu [1a]:

a) předřazené nebo následné reakce, po případě vlastní elektrodový děj jsou pomalé.

b) jedna, po případě obě elektroaktivní formy depolarisátoru podléhají inaktivaci nějakou další reakcí, která následuje okamžitě za vlastním vznikem elektroaktivní formy.

Za základ všech elektrodových reakcí je považováno předávání elektronů redukovanou formou elektrodě za vzniku oxidované formy jde-li o oxidaci, a přijímání elektronů oxidovanou formou od elektrody za vzniku redukované formy, jde-li o redukci. Jen ve vzácných případech je však veškerá, takto primárně oxidovaná nebo redukovaná forma sehopna bez další změny přecházející zpětně do svého původního stavu. Je-li redukovanou formou kov, může při redukci docházet k reakci vznikajícího kovu s materiálem elektrody (dochází na př. k tvorbě amalgam), při vzniku iontů může nastávat hydratace nebo tvorba komplexů, u organických látek může docházet k reakci s vodíkovými nebo hydroxylovými ionty.

Je-li předřazená nebo následná reakce nebo vlastní elektrodový děj pomalý, ale vratný, objeví se většinou rozdvojená anodičko-katodička vlna. Zahrnuje-li souhrnný elektrodový děj nějakou dílčí reakci, která vede k inaktivaci elektroaktivní formy depolarisátoru, pak se celý elektrodový děj stává jednosměrným.

Rychlost elektrodové reakce lze vyjádřit pomocí kinetické rovnice. Při odvozování kinetické rovnice vyšel Butler [2] z následujícího předpokladu: je-li U_1 energie potřebná k přeskočení elektronu z elektrody na částici oxidované formy u povrchu elektrody při nulovém potenciálním rozdílu mezi elektrodou a roztokem, pak při daném potenciálním rozdílu E , je tato energie snížena o hodnotu

elektrické energie $\alpha n e E$. Užitím tohoto předpokladu vyplynul pro rychlost elektoredukce vztah:

$$v_r = |k_r'| \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{U_1 + \alpha n e E}{kT}\right) = k_r'' \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha n e E}{kT}\right), \quad (2)$$

kde v_r = rychlost elektoredukce, k_r' , k_r'' = rychlostní konstanty, c_{ox} = koncentrace oxidované formy, α = konstanta, pro kterou platí $1 > \alpha$, e = jednotkový náboj částice, n = počet vyměněných elektronů při elektrodové reakci, k = Boltzmannova konstanta.

Zcela analogicky lze psát výraz pro rychlost elektrooxidace v_{ox} :

$$\begin{aligned} v_{ox} &= k_{ox}' \cdot c_{red} \cdot \exp\left(-\frac{U_2 - (1 - \alpha) n e E}{kT}\right) = \\ &= k_{ox}'' \cdot c_{red} \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n e E}{kT}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

kde c_{red} značí koncentraci redukované formy. Rovnovážný stav je definován rovnovážnou podmínkou

$$v_r = v_{ox}, \quad (4)$$

ze které přímo plyne Petersova rovnice:

$$E = \frac{kT}{ne} \ln \left| \frac{k_r'}{k_{ox}'} \right| + \frac{kT}{ne} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}. \quad (5)$$

Zavedením vztahu

$$\frac{e}{k} = \frac{F}{R}, \quad (5a)$$

kde F = Faradayův náboj, R = universální plynová konstanta, dostaneme rovnici (5) ve tvaru:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_r'}{k_{ox}'} + \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right|. \quad (6)$$

Podle uvedené teorie probíhá na elektrodě při daném potenciálu současně elektrooxidace a elektoredukce. Rychlosti obou reakcí jsou úměrné koncentracím reagujících složek a jsou závislé na potenciálu.

Pro rychlostní konstantu elektoredukce k_r a pro rychlostní konstantu elektrooxidace k_{ox} lze tedy psát:

$$k_r = k_r^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \cdot (E - E_0)\right), \quad (7)$$

$$k_{ox} = |k_{ox}^0| \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \cdot (E - E_0)\right). \quad (8)$$

Výrazy (7) a (8) vyjadřují rychlosti elektrodových reakcí při jednotkové koncentraci. Symbol k^0 značí rychlostní konstantu elektrodové reakce při normálním potenciálu E_0 , a je vyjádřena v $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Koeficient α je tzv. koeficient přenosu náboje, který označuje podíl potenciálu, jež má vliv na rychlost elektrodové reakce.

Mobilita elektrodové reakce se uvažuje vždy ve vztahu ke konstantě k^0 . Čím je větší k^0 , tím je menší odchylka od elektrodové rovnováhy.

ŘEŠENÍ POMALÉ ELEKTRODOVÉ REAKCE

1. Přibližná metoda

Uvažujme obeenou pomalou elektrodovou reakci, při které dochází k redukcí látky A na redukční produkt B :



Výsledná rychlost elektrodové přeměny na elektrodě je dána rozdílem reakčních rychlostní v obou směrech a je současně ekvivalentní proudu:

$$i = nFq(k_r[A] - k_{ox}[B]). \quad (9)$$

Posledně uvedené rovnice se používá v kinetice elektrodoových dějů pro stálou koncentraci depolarisátoru u povrchu elektrody jako v rozložku [3, 4, 5, 6].

Při řešení pomalé elektrodové reakce přibližnou metodou se vychází z Ilkovičovy rovnice [7, 8, 9, 10], pomocí které se vyjádří koncentrace depolarisátoru na povrchu elektrody. Střední polarografický proud je dán analogickým vztahem vzhledem k (9):

$$\bar{i} = nF\bar{q}(k_r[A]_0 - k_{ox}[B]_0). \quad (9a)$$

kde $[A]_0$, $[B]_0$ jsou koncentrace depolarisátoru na povrchu elektrody, $\bar{q} =$ = střední hodnota povrchu kapkové elektrody. Zavedením Ilkovičových difusních podmínek dostaneme:

$$\bar{i} = \kappa([A] - [A]_0) = \bar{i}_d - \kappa[A]_0 \quad (10)$$

$$[A]_0 = \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\kappa} \quad (10a)$$

a

$$\bar{i} = \kappa'([B]_0 - [B]) = \kappa'[B]_0 + \bar{I}_d \quad (11)$$

$$[B]_0 = \frac{\bar{i} - \bar{I}_d}{\kappa'}, \quad (11a)$$

kde κ , κ' jsou Ilkovičovy konstanty, $\kappa = 0,627nFD^{1/2}m^{2/3}t_1^{1/6}$, $\kappa' =$ = $0,627nFD^{1/2}m^{2/3}t_1^{1/6}$.

Dosadíme-li výrazy pro povrchové koncentrace (10a) a (11a) do výrazu (9a) a položíme-li střední povrch kapky $q = 0,51m^{2/3}t_1^{2/3}$, dostaneme pro proud při ireverzibilním ději výraz:

$$\bar{i}_{ir} = \frac{0,81 \left(k_r \frac{\bar{i}_d}{\sqrt{D}} + k_{ox} \frac{\bar{I}_d}{\sqrt{D'}} \right) \sqrt{\bar{I}_1}}{1 + 0,81 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D}} + \frac{k_{ox}}{\sqrt{D'}} \right) \sqrt{\bar{I}_1}} \quad (12)$$

Rovnici reversibilní anodicko-katodické vlny lze vzhledem k výrazům (7) a (8) psát ve tvaru:

$$\frac{\bar{i}_d - \bar{i}_{rev}}{\bar{i}_{rev} - I_d} \cdot \sqrt{\frac{D}{D'}} = \exp\left(\frac{(E - E_0)nF}{RT}\right) = \frac{k_{ox}}{k_r} \quad (13)$$

Úpravou rovnice (13) dostaneme:

$$\bar{i}_{rev} = \frac{k_r \sqrt{D'} \bar{i}_d + k_{ox} \sqrt{D} I_d}{k_r \sqrt{D'} + k_{ox} \sqrt{D}}, \quad (13a)$$

a konečně dosazením (13a) do výrazu (12) obdržíme výsledný výraz pro irreversibilní proud:

$$\bar{i}_r = \bar{i}_{rev} \frac{0,81 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D'}} + \frac{k_{ox}}{\sqrt{D}} \right) \sqrt{\bar{i}_1}}{1 + 0,81 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D'}} + \frac{k_{ox}}{\sqrt{D}} \right) \sqrt{\bar{i}_1}}, \quad (14)$$

kde \bar{i}_{rev} je proud při daném potenciálu, který by procházel soustavou, kdyby k_r a k_{ox} rostly do nekonečna, přičemž by jejich poměr zůstal konstantní. Pro případ jednosměrné elektrodové reakce (např. redukce) pak platí $\bar{i}_{rev} = \bar{i}_d$ a $k_{ox} = 0$.

Uvedené výpočty, jakož i výsledná rovnice pro proud (14) vycházejí z představy tenké reakční vrstvičky v těsné blízkosti elektrody. V těchto výpočtech se předpokládá, že střední koncentrace látek v reakční vrstvičce je neměnná, a že uvnitř této reakční vrstvičky se mění koncentrace látky lineárně s rostoucí vzdáleností od elektrody. V některých případech bývá uvažována i efektivní tloušťka reakční vrstvičky [6]. Všechny uvedené předpoklady podmiňují charakter přibližné metody výpočtu.

Za největší nedostatek přibližné metody výpočtu je možno považovat její omezenou použitelnost. Přibližné metody, založené na koncepci reakční vrstvičky, může být použito pouze v těch případech, jestliže v časových intervalech srovnatelných s dobou kapky, převyšuje rychlost chemické reakce značně rychlost, se kterou je depolarisátor dopravován difúzí ke kapkové elektrodě, a jestliže deaktivace elektrochemicky aktivní formy depolarisátoru probíhá pouze jedinou, dostatečně rychlou reakcí, která umožňuje určit tloušťku reakční vrstvičky.

2. Přesná metoda

Uvedené nedostatky metody přibližného řešení daly podnět ke vzniku metody přesného řešení pomalé elektrodové reakce. Přesná metoda řešení pomalé elektrodové reakce byla rozpracována Kouteckým [11–24]. Kouteckého metoda přesného řešení je založena na výpočtu systému diferenciálních rovnic s parciálními proměnnými, ve kterých je současně uvažován přísun depolarisátoru ke kapkové rtuťové elektrodě difúzí, s ohledem na pohyb povrchu rostoucí kapkové elektrody, jakož i vznik nebo spotřeba látek v důsledku probíhající chemické reakce. Metodu přesného řešení lze použít k řešení jak rychlé, tak i pomalé elektrodové reakce. Metoda vede k výrazům pro tok depo-

larisátoru k povrchu elektrody a tudíž také k výrazům pro velikost proudu jakožto funkci času a ke zjištění parametrů, které charakterisují difuzi a chemickou reakci.

Nejdříve bylo této metody použito k řešení předřazené reakce na plošné elektrodě. Získané řešení bylo zavedením některých korekčních faktorů rozšířeno na rtuťovou kapkovou elektrodu [11]. Potom byl proveden přesný výpočet pro reakci s velmi rychlou regenerací depolarisátoru vratnou monomolekulární reakcí [13] a pro reakce s částečnou regenerací výchozí látky z produktu elektrochemické reakce [23]. Dále bylo použití přesné metody rozšířeno na další systémy, které poskytovaly reakce I. řádu, v těch případech, kdy vlastní elektrochemická reakce je pomalá [16] a difuzní koeficienty reagujících látek mohou být různé [18]. Dále byla zkoumána možnost použití přesné metody v případě konsektivních chemických reakcí, které byly předřazeny vlastnímu elektrodovému ději [17], pomocí přesné metody bylo vyřešeno depolarisační schéma regenerace depolarisátoru na základě disproportionality produktu elektrodového děje [24]. Také byla vyřešena otázka vlivu vedlejšího produktu elektrodového děje na rychlost předřazené chemické reakce [20]. Použití přesné metody bylo také aplikováno na systémy, ve kterých dochází k bimolekulární regeneraci produktu elektrodové reakce za vzniku výchozí látky [22]. Pomocí této metody byl rovněž vyřešen problém reakcí s pomalým stadiem vlastní elektrodové reakce, jakož i problém velmi rychlých předřazených a následných reakcí [21].

Přesné metody bylo též užito k výpočtu limitního proudu, určeného rychlostí rychlé, vratné, předřazené reakce, při které dochází k rozpadu elektrochemicky neaktivní formy depolarisátoru na formu aktivní, přičemž současně přítomná neaktivní forma depolarisátoru svým způsobem ovlivňuje rovnovážný stav předřazené reakce [46]. Přesná metoda se rovněž osvědčila i v některých zvláštních případech. Tak např. bylo přesné metody použito v případě reakce, jejíž rychlost je určována rychlostí, se kterou vzniká elektrochemicky aktivní forma depolarisátoru ze dvou inaktivních forem, z nichž ani jedna není v roztoku přítomna v nadbytku [25]. Pro obecné řešení předchozí depolarisační úlohy bylo použito upravené metody přibližného řešení [25].

Pro řešení depolarisačních úloh upravil Koutecký výchozí diferenciální rovnice tak, že do nich zavedl nové nezávisle proměnné, které měly charakter bezrozměrných parametrů. Prakticky stejného postupu při odvozování rovnice ireversibilní křivky použil také Mejman [26]. Bagockij [27] zjistil, že takto odvozená rovnice odpovídá získaným experimentálním faktům. Je nutno připomenout, že řešení depolarisační úlohy s předřazenou chemickou reakcí je velmi podobné řešení problému ireversibilní reakce, tj. řešení pomalé elektrodové reakce [28, 29].

Jinak nežli Koutecký postupovali při odvozování rovnic pro kinetické proudy Henke a Hans [30]. Jimi získané rovnice se však jak zjistil Meeke [31] dají jednoduším způsobem převést na základní rovnice Kouteckého [13].

Problematické kinetických proudů věnoval několik prací také Delahay se spolupracovníky [32—36], kteří použili pro řešení systému diferenciálních rovnic Laplaceova operátoru. Výsledky získané tímto postupem byly v mnohém podobné výsledkům, které již dříve získal Koutecký. Kromě toho se Delahay v některých případech dopustil chyby, v důsledku nesprávné pojmané představy o tloušťce reakční vrstvičky. Kritikou prvních prací Delahayova

vých, jakož i otázkou priority československých vědců v oblasti teorie kinetických proudů se zabývá práce Brdičkova a Kouteckého [37]. Podobnost výsledků, které byly získány oběma cestami je pochopitelná, neboť jak uvádí Smutek [38] jsou obě metody, tj. metoda bezrozměrných parametrů a metoda řešení pomocí Laplaceova operátoru, navzájem na sobě závislé. Obecná teorie kinetických proudů s mnoha příklady jejího použití je obsažena v práci Kouteckého a Koryty [39] a také v práci Brdičkové [40].

Výsledky přesného řešení depolarizačních úloh shrnul Koutecký se spolupracovníky ve formě tabulek, odděleně pro okamžité a střední polarografické proudy. V těchto tabulkách odpovídá dané funkci proudů (obvykle vztah limitního kinetického proudů k hypotetickému difuznímu proudů, který by bylo možno pozorovat při nekonečně rychlé chemické reakci), určitá veličina parametru, ve které je zahrnuta hledaná kinetická konstanta [13, 28].

Při studiu kinetických proudů s pomalým vlastním elektrodovým dějem je při přesné metodě výpočtu rychlostních konstant z polarografických dat nutno počítat se sférickou difúzí u kapkové rtuťové elektrody [41, 42]. Koutecký a Čížek [41, 42] provedli výpočet korekcí na sférickou difúzi. Tyto korekce, které jsou rovněž uvedeny ve formě tabulek, jsou závislé na konstantách kapiláry a na kinetických parametrech reakce.

Sférická difuze se viditelně neuplatňuje při reakcích na plošné rotující elektrodě [43, 44].

Přesné řešení depolarizačních úloh v případě polarografických proudů, které jsou řízeny rychlostí chemické reakce, je vždy velmi pracné a zdlouhavé. I když bylo metody přesného řešení použito pro výpočet nejčastěji se vyskytujících typů kinetických proudů, přesto nelze vyloučit možnost, že v některých speciálních případech je použití přesné metody výpočtu v současných podmínkách nemožné. V takových případech zůstává jedinou použitelnou metodou metoda přibližného řešení. Aby bylo možno zhodnotit přesnost přibližné metody, je užitečné srovnat výsledné výrazy, které plynou z přibližné i přesné metody při řešení téhož problému.

Všimněme si nejdůležitějšího a často se vyskytujícího typu elektrodové reakce, kdy vlastní elektrodové reakci předchází pomalá chemická reakce. Při řešení této úlohy pomocí přibližné metody dospějeme ke konečnému výrazu pro proud [14]:

$$\bar{i}_{ir} = \bar{i}_{rev} \frac{0,81 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D}} + \frac{k_{or}}{\sqrt{D'}} \right) \sqrt{t_1}}{1 + 0,81 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D}} + \frac{k_{or}}{\sqrt{D'}} \right) \sqrt{t_1}} \quad (14)$$

Přesné řešení téže úlohy vede k analogickému výrazu [14, 28]:

$$\bar{i}_{ir} = \bar{i}_{rev} \frac{0,866 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D}} + \frac{k_{or}}{\sqrt{D'}} \right) \sqrt{t_1}}{1 + 0,866 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D}} + \frac{k_{or}}{\sqrt{D'}} \right) \sqrt{t_1}} \quad (15)$$

Srovnáním rovnic [14] a [15] zjistíme, že výraz získaný přibližnou metodou se liší od výrazu získaného přesnou metodou pouze numerickým faktorem.

Pro výpočty rychlostních konstant se používá výrazu [15], popř. tabelované funkce. Položíme-li $D = D'$, a dosadíme-li do rovnice (15) za \bar{i}_{rev} z rovnice (13a), pak dostaneme výraz pro anodicko-katodickou křivku ve tvaru [48]:

$$\left| \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i} - I_d} \right| = \frac{\bar{i}}{\bar{i} - I_d} \cdot \frac{1}{0,866k_r \sqrt{\frac{l_1}{D}}} = \frac{k_{ox}}{k_r} = \exp\left(\frac{nF(E - E_0)}{RT}\right). \quad (16)$$

Výraz (16) platí jak pro reversibilní, tak i pro irreversibilní děje. Pokud je rychlostní konstanta elektrodové reakce velká, pak člen v rovnici (16)

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i} - I_d} \cdot \frac{1}{0,866k_r \sqrt{\frac{l_1}{D}}}$$

je prakticky roven nule a dostáváme tak rovnici pro reversibilní anodicko-katodickou křivku.

V některých případech, jako např. při katalytickém vylučování vodíku jsou řešení podle obou metod totožná. Ke stejnému závěru dospějeme rovněž při studiu rychlé regenerace depolarisátoru z elektrodoových produktů, jestliže se u povrchu elektrody v krátkém časovém intervalu ve srovnání s dobou kapky ustavuje časově neproměnný rovnovážný stav, odpovídající změně rychlostí chemických a elektrodoových reakcí.

Závěrem tohoto oddílu lze říci, že přibližná metoda v mezích její použitelnosti umožňuje získat výrazy, které dobře vystihují pozorované děje. Kinetické konstanty, zjištěné na základě výrazů plynoucích z metody přibližného řešení se mohou lišit od skutečných hodnot nejvíce o desítky procent. Řád takto zjištěných konstant však vždy odpovídá řádu skutečných konstant [45—47].

i — t KŘIVKY IREVERSIBILNÍCH DEJŮ

Pro jednoelektronové irreversibilní děje s přepětím větším než 200 mV je průběh $i-t$ křivek při potenciálech odpovídajících poměrně $\frac{i}{I_d}$ stejný a nezávislý na parametrech elektrodové reakce [49]. Logaritmickou analýzou $i-t$ křivek bylo zjištěno, že získaná závislost není přímková, ale zejména při potenciálech půlvlny jeví určité zakřivení. Přesnější hodnoty exponentu ve výrazu $i = k \cdot t^n$ je nutno udávat pro určitý časový interval z celkové doby kapky. U mnoha irreversibilních procesů souhlasí experimentálně získané $i-t$ křivky s křivkami teoretickými [50]. V případě irreversibilních dějů s velkým přepětím v oblasti potenciálů, kdy je registrovaný proud mnohem menší než limitní difuzní proud, rozhoduje o velikosti proudu pouze rychlost elektrodové reakce, takže v tomto případě platí pro proud $i = k \cdot t^{2/3}$. S narůstajícími hodnotami potenciálu se začíná uplatňovat i rychlost difuze, což se projeví trvalým pokle-

sem exponentu x , až konečně při potenciálech, odpovídajících limitnímu proudu je proud řízen difuzí.

U irreversibilních dějů s přepětím 20–30 mV se zvyšujícím se potenciálem roste nejprve hodnota exponentu do určité maximální hodnoty [50] a pak opět klesá až k hodnotě charakteristické pro difuzní děje. Rychlost elektrodové reakce nezávisí pouze na rychlostní konstantě oxidační nebo redukční reakce, ale na jejich součtu. Tento součet dosahuje minima při potenciálu, jehož hodnota je závislá na koeficientu a na přepětí. V případě, že toto minimum spadá do oblasti potenciálu, který odpovídá stoupající části polarografické křivky, (při malých hodnotách přepětí), jeví se elektrodová reakce jako nejpomalejší a proud má při tomto potenciálu nejvíce „irreversibilní charakter“.

To se projeví velikou hodnotou exponentu x . Hodnota x je však menší než 2/3.

IRREVERSIBILNÍ REDUKCE KOMPLEXŮ

Složení komplexu, který se účastní vlastní elektrodové reakce lze zjistit pomocí metody vypracované Gerischerem [51], na základě analýzy výměnného proudu. Jeho výsledků použili při rozboru polarografických dat Stromberg a Ivanova [52]. Metody těchto autorů [51, 52] jsou založeny na předpokladu o exponenciální závislosti rychlostních konstant elektrodových reakcí na potenciálu. Koryta [53] podal přehled metod, které vedou k určení složení částic, jež se bezprostředně zúčastňují vlastního elektrodového děje, přičemž se některé disociační rovnováhy komplexu ustavují pomalu. Elektroaktivní komplexy se buď redukují zcela reversibilně nebo zcela irreversibilně.

Způsob navržený Korytou vychází z předpokladu, že kovový ion Me je přítomen v roztoku s nadbytkem komplexotvorného činidla X . V roztoku jsou přítomny různé komplexy MeX , MeX_2 , ... MeX_n , jejichž koncentrace jsou navzájem určeny konsektivními konstantami komplexity [54]:

$$k_j = \frac{[MeX_j]}{[MeX_{j-1}][X]} \quad (17)$$

Při určitém potenciálu podléhá komplex MeX_j irreversibilní elektrodové reakci, spočívající v rozbití komplexní částice. Jsou-li rychlosti redukce ostatních v roztoku přítomných komplexů menší, pak pro proudovou hustotu j platí:

$$j = nFk_r[MeX_j]_0, \quad (18)$$

kde n je náboj iontu Me .

Z rovnice [17] za předpokladu, že platí

$$k_n \cdot k_{n-1} \dots k_1[X]^n \gg k_{n-1} \cdot k_{n-2} \dots k_2[X]^{n-1} \gg \dots k_1[X] \gg 1 \quad (19)$$

a dále, že předpokladu, že se komplexní rovnováhy ustavují velmi rychle, lze rovnici (18) psát ve tvaru:

$$j = nFk_r \frac{[MeX_n]_0}{k_n \cdot k_{n-1} \dots k_{i+1}[X]^{n-i}} \quad (20)$$

Dosadíme-li rovnici (20) do Kouteckého rovnice pro pomalý elektrodový děj [14] a položíme-li místo hodnoty 0,81 hodnotu z přesného měření, obdržíme výraz:

$$\frac{\bar{i}_{ir}}{\bar{i}_d - \bar{i}_{ir}} = 0,866k_1^{1/2} \cdot \frac{1}{D^{1/2} \cdot k_n \cdot k_{n-1} \dots k_{i+1} [X]^{n-i}}, \quad (21)$$

kde D je difuzní koeficient stejný pro všechny komplexní ionty i volný ion Me .

Složení částice, která podléhá přímé elektrodové redukci, pak určíme ze závislosti veličiny $\frac{\bar{i}_{ir}}{\bar{i}_d - \bar{i}_{ir}}$ při konstantním potenciálu na koncentraci komplexotvorného činidla $[X]$. Při tom se předpokládá, že se změnou koncentrace $[X]$ se nemění struktura elektrodové dvojvrstvy, a že koncentrace komplexotvorného činidla v dvojvrstvě je úměrná jeho koncentraci uvnitř roztoku.

Podle Koryty je nejvýhodnější výraz:

$$-\frac{\partial}{\partial \ln [X]} \cdot \ln \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}_{ir}} = n - i. \quad (22)$$

Rovnováha mezi kovovým iontem a komplexotvorným činidlem může být složitější, protože vznik redukovatelného komplexu může být doprovázen příjmem protonů, složek základního elektrolytu a pod. O jejich počtu a o jejich přítomnosti v redukovatelné částici se lze přesvědčit postupem analogickým rovnici (22).

VLIV SLOŽENÍ ELEKTRODOVÉ DVOJVrstvy NA RYCHLOST IRREVERSIBILNÍHO DĚJE

V dříve odvozených výrazech pro irreversibilní děje nebyl uvažován vliv složení elektrodové dvojvrstvy na koncentraci depolarisátoru u povrchu elektrody a na kinetiku elektrodové reakce. Tento vliv po prvé studoval Frumkin [4], který předpokládá, že elektrodová reakce probíhá pouze při bezprostředním styku reagujících iontů s elektrodou, zatímco přeskok elektronů na ion vzdálenější od elektrody je málo pravděpodobný. Elektrochemické reakce se tedy nezúčastní všechny částice přítomné v elektrodové dvojvrstvě, ale pouze ta jejich část, která je přítomna v části elektrodové dvojvrstvy, jejíž tloušťka nepřevyšuje efektivní průměr iontu.

Energie iontu v dvojvrstvě W je dána výrazem:

$$W = z \cdot F \cdot \psi, \quad (23)$$

kde z = náboj reagujícího iontu a ψ = střední hodnota elektrostatického potenciálu ve vzdálenosti iontového poloměru od povrchu elektrody vzhledem k vnitřku roztoku. Koncentrace reagujících iontů v této povrchové vrstvě je dána Boltzmannovým vztahem. Tak např. pro povrchovou koncentraci kationtu $[Me^{n+}]_s$, lze psát:

$$[Me^{n+}]_s = [Me^{n+}] \exp - \left(\frac{W}{RT} \right) = [Me^{n+}] \exp - \left(\frac{zF\psi}{RT} \right), \quad (24)$$

kde $[Me^{n+}]$ je koncentrace uvažovaného iontu uvnitř roztoku. Mění-li se koncentrace iontů depolarisátoru u povrchu elektrody v důsledku koncentrační polarisace, pak vztah (24) lze psát ve tvaru:

$$[Me^{n+}]_s = [Me^{n+}]_0 \exp\left(-\frac{zF\psi}{RT}\right), \quad (25)$$

kde $[Me^{n+}]_0$ je koncentrace iontů depolarisátoru u povrchu elektrody, ale mimo dvojrstvu. Tato koncentrace souvisí s koncentrací uvnitř roztoku $[Me^{n+}]$ přibližným vztahem:

$$[Me^{n+}]_0 = \left(1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}\right) [Me^{n+}]. \quad (26)$$

Povrchová koncentrace iontů $[Me^{n+}]_s$ závisí na celkovém potenciálu elektrody, na celkové koncentraci elektrolytu a na koncentraci povrchové aktivních látek.

Na vybíjení iontů má vliv nikoliv celkový potenciál elektrody vůči roztoku E ale pouze rozdíl potenciálů $(E - \psi)$. Tak pro jednosměrnou irreversibilní redukci kationtu, pro proudy mnohem menší než limitní proud lze psát:

$$\bar{i} = nF\bar{q}k_0^0 [Me^{n+}]_s \exp\left(-\frac{\alpha nF[(E - E_0) - \psi]}{RT}\right). \quad (27)$$

Dosažením z rovnice (24) dostaneme:

$$\bar{i} = nF\bar{q}k_0^0 [Me^{n+}] \exp\left(-\frac{zF\psi}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nF[(E - E_0) - \psi]}{RT}\right). \quad (28)$$

Posun vylučovacího potenciálu ΔE při konstantním proudu odpovídá změně $\Delta\psi$ při konstantním α :

$$\Delta E = \frac{\alpha n - z}{\alpha n} \cdot \Delta\psi. \quad (29)$$

Rovnice 29 ukazuje, že u nenabitě částice ($z = 0$) je posun potenciálu roven změně potenciálu ψ v difuzní části dvojrstvy.

Uvažujeme-li celou katodickou vlnu, pak do rovnice (27) s ohledem na rovnici (26) dosadíme výraz z rovnice (25):

$$\frac{\bar{i}}{1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}} = \bar{q}nFk_0^0 [Me^{n+}] \exp\left(\frac{-\alpha nF\left[(E - E_0) - \frac{\alpha n - z}{\alpha n} \cdot \psi\right]}{RT}\right), \quad (30)$$

po př. ve tvaru:

$$E = E_0 + \psi \left(1 - \frac{z}{\alpha n}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,866k_0^0 \sqrt{\frac{l_1}{D}}. \quad (30a)$$

Rovnice (30a) byla odvozena z rovnice (30) tak, že se využilo vztahu $[Me^{n+}] = \frac{i_d}{z}$, a dále bylo dosazeno za \bar{q} a z místo hodnoty 0,81 bylo užito hodnoty 0,886. Pro posun půlvinového potenciálu $\Delta E_{1/2}$ při konstantním α dostaneme [48]:

$$\Delta E_{1/2} = \left(1 - \frac{z}{zn}\right) \cdot \Delta \psi. \quad (31)$$

LITERATURA

- [1] *Kalousek, M.*: Chem. listy **40**, 149 (1946).
- [1a] *Tockstein, A.*: Theoretická polarografie, Přírodovědecké nakladatelství Praha, 1952, str. 142.
- [2] *Butler, J. A. V.*: Trans. Faraday Soc. **19**, 729 (1924).
- [3] *Erdey-Grúz, T., Volmer, M.*: Z. physik. Chem. **150**, 203 (1930).
- [4] *Frankin, A. N.*: Z. physik. Chem. **164**, 121 (1933).
- [5] *Frankin, A. N., Bagockij, V. S., Jofa, Z. A., Kabanov, B. N.*: Kinetika elektrodnych processov. Izd. Mosk. univ., Moskva 1952.
- [6] *Majranovskij, S. G.*: Katalitičeskije i kinetičeskije volny v poljarografii. Izd. „Nauka“, Moskva 1966, str. 13 a d.
- [7] *Tomeš, J.*: Collection **9**, 150 (1937).
- [8] *Bagockij, V. S.*: Ž. fiz. chim. **22**, 1466 (1948).
- [9] *Delahay, P., Strassner, J. E.*: J. Am. Chem. Soc. **73**, 5218 (1951).
- [10] *Kalousek, M., Tockstein, A.*: Sborník I. mezinár. polarograf. sjezdu, I. díl, str. 563. Přírodověd. vydavatelství, Praha 1951.
- [11] *Koutecký, J.*: Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu, I. díl str. 826. Přírodověd. vydavatelství, Praha 1951.
- [12] *Koutecký, J.*: Collection **18**, 183 (1953).
- [13] *Koutecký, J.*: Collection **18**, 311 (1953).
- [14] *Koutecký, J.*: Collection **18**, 597 (1953).
- [15] *Koutecký, J.*: Nature **174**, 233 (1954).
- [16] *Koutecký, J.*: Collection **19**, 1045 (1954).
- [17] *Koutecký, J.*: Collection **19**, 1093 (1954).
- [18] *Koutecký, J.*: Collection **19**, 857 (1954).
- [19] *Koutecký, J.*: Collection **20**, 116 (1955).
- [20] *Koutecký, J.*: Collection **21**, 656 (1956).
- [21] *Koutecký, J.*: Collection **21**, 1054 (1956).
- [22] *Koutecký, J.*: Collection **22**, 160 (1957).
- [23] *Koutecký, J., Brdička, R., Hanuš, V.*: Collection **18**, 611 (1953).
- [24] *Koutecký, J., Koryta, J.*: Collection **19**, 845 (1954).
- [25] *Čížek, J., Koryta, J., Koutecký, J.*: Collection **24**, 3844 (1959).
- [26] *Mejman, N.*: Ž. fiz. chim. **22**, 1454 (1948).
- [27] *Bagockij, V. S.*: Ž. fiz. chim. **22**, 1466 (1948).
- [28] *Weber, J., Koutecký, J.*: Collection **20**, 980 (1955).
- [29] *Kern, D.*: J. Am. Chem. Soc. **75**, 2473 (1955).
- [30] *Henke, K. H., Hans, W.*: Z. Elektrochem. **59**, 676 (1955).
- [31] *Mecke, J.*: Z. Elektrochem. **66**, 601 (1962).
- [32] *Delahay, P.*: J. Am. Chem. Soc. **73**, 4944 (1951).
- [33] *Delahay, P.*: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3506 (1952).
- [34] *Delahay, P., Adams, T. J.*: J. Am. Chem. Soc. **74**, 1437 (1952).
- [35] *Delahay, P., Strassner, J. E.*: J. Am. Chem. Soc. **74**, 893 (1952).
- [37] *Brdička, R., Koutecký, J.*: J. Am. Chem. Soc. **76**, 907 (1954).
- [38] *Smutek, M.*: Collection **20**, 247 (1955).
- [39] *Koutecký, J., Koryta, J.*: Electrochim. Acta **3**, 318 (1961).
- [40] *Brdička, R., Hanuš, V., Koutecký, J.*: Progress in polarography v. I. N.Y. Intersci. Publ., 1962, p. 146.

- [41] Koutecký, J., Čížek, J.: Collection 21, 836 (1956).
- [42] Koutecký, J., Čížek, J.: Collection 21, 1063 (1956).
- [43] Levíč, V. G.: Acta Physico-chim. URSS 17, 257 (1942); 19, 117 (1944); 19, 133 (1944).
- [44] Koutecký, J., Levíč, V. G.: Dokl. Akad. nauk SSSR 117, 441 (1957).
- [45] Hamuš, V.: Chem. zvesti 8, 702 (1954).
- [46] Čížek, J., Koryta, J., Koutecký, J.: Collection 24, 663 (1959).
- [47] Brdička, R.: Collection 19, Suppl. II., 41 (1954).
- [48] Heyrovský, J., Kůta, J.: Základy polarografie. Nakladatelství ČSAV, Praha, 1962, str. 164 a d.
- [49] Weber, J.: Chem. listy 52, 1249 (1958).
- [50] Kůta, J., Smoler, I.: Chem. listy 52, 1259 (1958).
- [51] Gerischer, M.: Z. physik. Chem. 202, 292 (1953).
- [52] Stromberg, A. G., Ivancova, M. K.: Dokl. Akad. nauk SSSR 100, 303 (1955).
- [53] Koryta, J.: Chem. listy 51, 1544 (1957).
- [54] Bjerrum, J.: Chem. Revs 46, 381 (1950).

Zusammenfassung

IRREVERSIBILE ELEKTRODENVORGÄNGE

Jiří Ševčík

In der vorliegenden Arbeit wird eine kurzgefasste Übersicht über die Aufklärung von irreversiblen Elektrodenvorgängen angeführt. Das Einleitungskapitel wird einem kurzgefassten Resumé von Reversibilitätskriterien in klassischer Polarographie gewidmet. Im nächsten Abschnitt sind kinetische Bezeichnungen für Elektrodenreaktionsgeschwindigkeit angegeben. Weiterhin wird die Lösung einer langsamen Elektrodenreaktion einerseits mit Hilfe einer Approximationsmethode, andererseits unter Benutzung einer präzisen Lösungsmethode vorgeführt. Im folgenden Kapitel werden die Form sowie temporale Stromabhängigkeit für $i-t$ Kurven irreversibler Vorgänge diskutiert.

Die mit Hilfe von einer approximativen sowie präzisen Lösungsmethode gewonnenen Resultate werden auf den Vorfall einer irreversiblen Reduktion von Komplexen appliziert. Zugleich wird auch der Einfluss einer Zusammensetzung von Elektrodendoppelschicht an die Schnelligkeit des irreversiblen Vorgangs diskutiert.