

O TEORIÍCH IRREVERSIBILNÍCH ELEKTRODOVÝCH DĚJŮ A JEJICH VÝZNAMU PRO POLAROGRAFII

JIRÍ KORYTA

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

Pod pojmem reversibilního elektrodového děje rozumíme ty elektrodové procesy, při nichž se na elektrodě prakticky okamžitě ustavuje rovnováha mezi koncentracemi oxydované a redukované formy depolarisátoru podle Nernstovy rovnice, a o velikosti proudu rozhoduje pouze rychlost difuze forem depolarisátoru k elektrodě a od ní. V polarografii probíhá však jen málo elektrodových dějů reversibilně, a to tím méně, čím kratší je doba, v níž elektrodový děj probíhá, neboť při kratším časovém intervalu je méně času k ustálení rovnováhy. Proto četné procesy ztrácejí reversibilní charakter, zkracujeme-li dobu kapky, přejdeme-li od kapkové elektrody k tryskové nebo použijeme-li metody oscilografické polarografie.

Znaky irreversibilních procesů v polarografii jsou tyto: Půlvolný potenciál redukce oxydované formy depolarisátoru je negativnější než při oxydaci redukované formy a ve většině případů dokonce probíhá jen jeden z těchto dějů. Podle toho lze zhruba rozdělit irreversibilní procesy na ty, při nichž je možno uskutečnit přeměnu redukované formy na oxydovanou a naopak, a na procesy, jež probíhají výhradně jedním směrem (na př. redukce dusičnanového iontu na amoniak). Sklon vlny se často liší od thermodynamické hodnoty, při čemž však závislost výrazu $\log i/i_a - i$ na potenciálu bývá v četných případech lineární. Půlvolný potenciál se při redukci posunuje s klesající dobou kapky k negativnějším hodnotám. Limitní proud má však difusní charakter.

Všeobecně se uznává, že příčinou irreversibility je pomalost elektrodového děje, který se tak stává na místě difuze pochodem určujícím velikost proudu. O podstatě tohoto pomalého procesu jsou zhruba dva názory, které se nevyklučují, nýbrž doplňují. Již od objevu irreversibility elektrodového procesu při výzkumu vylučování vodíku bývá za pomalý děj považována chemická reakce, předřazená nebo následující po vlastním elektrodovém ději. O vlastním elektrodovém ději, spojeném s příjmem elektronu, se předpokládá, že spěje velkou rychlostí do rovnováhy, takže lze pro vztah mezi koncentracemi látek účastnicích se bezprostředně výměny elektronů s elektrodou a potenciálem používat Nernstovy rovnice. Podle druhé teorie pomalého elektrodového děje určuje rychlost procesu vlastní výměna elektronů s elektrodou. Tato t. zv. pomalá elektrodová reakce v užším smyslu nemá však nic společného s rychlostí přeskoků elektronů, jež je ovšem velmi značná. Rozhodující je stav formy depolarisátoru, který se má účastnit výměny elektronů, t. j. účinek pole

elektrody na stav této formy. Nabízí se srovnání s rychlostí chemické reakce, kde se dějí přesuny elektronů (na př. přerušení vazby) vždy velmi rychle, ovšem reakce může být v důsledku veliké aktivační energie velmi pomalá. Ve svém sdělení se budu zabývat podrobněji druhým případem, t. j. teorií pomalé elektrodové reakce v užším smyslu a porovnáním některých jejích výsledků s experimenty, ale uvedu nejprve několik poznámek, jaké omezení má vysvětlování ireversibilních procesů pomocí první teorie.

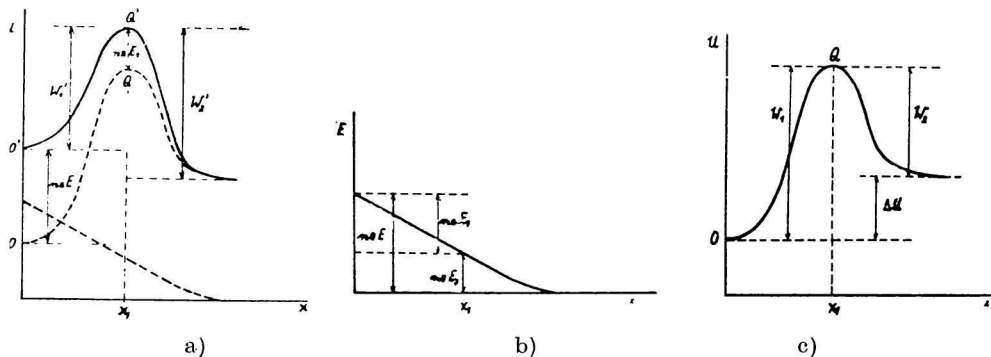
Výzkum elektrodových dějů provázených chemickými reakcemi v okolí elektrody se zaměřil zvláště na chemické reakce pseudomonomolekulárního charakteru. Přímou otázkou reversibility souvisí problém elektrodové reakce provázené deaktivací jejího produktu [1], na př. oxydace kyseliny askorbové [2, 3]. Polarografická vlna tohoto děje má některé znaky ireversibilní vlny, avšak sklon vlny je reversibilní. Je možno dokázat, že vlna odpovídající elektrodovému procesu provázenému chemickou reakcí prvního řádu má vždy reversibilní tvar. Ireversibilní sklon vlny by tedy bylo třeba přičítat procesu provázenému reakcí vyššího řádu (na př. víceelektronová redukce může probíhat reversibilně jen do určitého oxydačního stupně a celkový proces se pak uskuteční vzájemným předáváním elektronů mezi zplodinami prvního stupně). Teoretický rozbor však ukazuje, že při procesu tohoto druhu závisí zpravidla půlplnový potenciál charakteristickým způsobem na koncentraci depolarisátoru a na době kapky, rozdíl mezi potenciálem celkového procesu a prvního stupně nemůže překročit určitou hodnotu a konečně při dostatečném zpomalení rychlosti reakce mezi zplodinami prvního stupně redukce klesne proud na hodnotu odpovídající reversibilnímu stupni redukce.

Pro osvětlení úlohy chemické reakce a vlastní elektrodové reakce poslouží velmi dobře případ vylučování některých kovů [4, 5] z komplexů. Při tomto ději se vytvoří za určitých podmínek dvě vlny, z nichž první má kinetický charakter a přísluší reversibilnímu vylučování kovového iontu, jenž se uvolnil rozpadem komplexu při porušení komplexní rovnováhy elektrolytickým dějem, tedy chemickou reakcí předřazenou reversibilnímu elektrodovému ději. Rychlost tohoto děje není však dostatečná, takže při negativnějším potenciálu dochází k vytvoření druhé vlny s ireversibilním sklonem. Pro tento druhý proces je těžko najít jiné vysvětlení, než že dochází k rozrušení komplexní vazby vlivem pole elektrody, tedy k vlastní pomalé elektrodové reakci.

K problému pomalé elektrodové reakce se přistupovalo dvojím směrem — z úvah o kinetické interpretaci Nernstovy rovnice a ze studia ireversibilních dějů. Kinetickou teorii elektrodového potenciálu podal první Butler [6]. Jeho myšlenkový postup lze schematicky znázornit takto:

V kovové mřížce je kov v iontové formě. Na obr. 1a je znázorněna závislost potenciální energie kovového iontu na vzdálenosti od povrchu elektrody.

Bod O udává rovnovážnou polohu iontu v mřížce. Vzdaluje-li se ion z mřížky, stoupá jeho potenciální energie následkem účinku přitažlivých sil mřížky. Začínají se však uplatňovat vlivy rozpouštědla, takže od bodu Q dochází opět k poklesu potenciální energie až do rovnovážné hodnoty pro hydratovaný ion v roztoku. Aby překročil bod Q , musí ion překonat energetickou bariéru, která obnáší při přechodu z mřížky do roztoku w_1 , z roztoku do mřížky w_2 .



Obr. 1a, b, c. Diagramy závislosti potenciální energie soustavy na vzdálenosti iontu od elektrody při jeho výstupu z mřížky (podle Butlera).

Tento tvar má energetická bariéra pro určité rozložení potenciálu ve dvojrůstvě, na př. pro nulový potenciální rozdíl mezi elektrodou a roztokem. Nabude-li potenciální rozdíl nějaké hodnoty E , závisí elektrická energie iontu neE (n je počet nábojů iontu a e náboj elektronu) na vzdálenosti od elektrody, jak ukazuje obraz 1b. Křivka závislosti celkové potenciální energie na vzdálenosti vzniká superposicí obou závislostí. Výška energetické bariéry směrem od elektrody pak je $w'_1 = w_1 - neE_1$, v opačném směru $w'_2 = w_2 + neE_2$. Nezávisí-li hodnota souřadnice bodu Q x_1 na potenciálu, lze psát $E_2 = \alpha E$; $E_1 = (1 - \alpha) E$, kde α je konstanta. Výšky energetické bariéry jsou totožné s hodnotami aktivačních energií příslušných reakcí. Pro rychlost přechodu z mřížky

$$v_1 = N_1 A_1 e^{-\frac{w'_1}{kT}} = N_1 A_1 e^{-\frac{w_1 - ne(1-\alpha)E}{kT}} \quad (1)$$

pro rychlost opačného procesu

$$v_2 = c A_2 e^{-\frac{w'_2}{kT}} = c A_2 e^{-\frac{w_2 + ne\alpha E}{kT}} \quad (2)$$

kde N_1 je počet iontů v 1 cm^2 plochy elektrody, c koncentrace iontu v roztoku, A_1 a A_2 konstanty. Pro rovnováhu platí $v_1 = v_2$ a

$$E = E_1 + E_2 = \frac{w_1 - w_2}{ne} + \frac{kT}{ne} \ln \frac{c A_2}{N_1 A_1}, \quad (3)$$

kde $w_1 - w_2 = \Delta U$ je rozdíl energie iontu v mřížce a v roztoku. Tuto teorii lze ihned rozšířit na soustavu kovový amalgam — ion v roztoku: ve výsledcích se nahradí N_1 koncentrací kovu v amalgamu.

Podobnou teorii založenou na kvantově mechanických úvahách, avšak nepříliš jasně vyloženou, podává Gurney [7].

Výsledek právě vyložené teorie lze shrnout tak, že na kovové nebo amalgamové elektrodě probíhají při libovolném potenciálu současně dvě reakce — vylučování a ionisace. Jejich rychlosti jsou úměrné koncentracím reagujících složek (s výjimkou kovové mřížce) a závisí na potenciálu. Budeme nyní uvažovat případ amalgamu a vztáhneme rychlosti elektrodových reakcí na plochu 1 cm^2 . Můžeme pak psát:

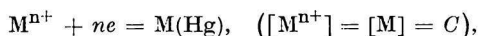
$$v_2 = k_0 c_r \exp \left(- \frac{nF\alpha (E - E_0)}{RT} \right), \quad (4)$$

$$v_1 = k_0 c_{ox} \exp \left(\frac{nF(1 - \alpha)(E - E_0)}{RT} \right), \quad (5)$$

kde c_r a c_{ox} jsou koncentrace v mol cm^{-3} , E_0 je standardní potenciál a k_0 konstanta charakteristická pro elektrodovou reakci, jež má hodnotu rychlosti elektrodové reakce při potenciálu E_0 a jednotkových koncentracích a rozměr cm s^{-1} . Hodnota této konstanty je mírou reversibility elektrodového děje, jak ukazuje zvláště Randles [8, 9]. Podobný význam má t. zv. hustota výměnného proudu (Bowden a Agar [10]), což je proud odpovídající redukci a oxydaci v rovnovážném potenciálu, uvažujeme-li je odděleně.

Randles vypracoval též metodu na stanovení výměnných proudů, založenou na polarisaci elektrody střídavým napětím.

Probíhá-li na elektrodě proces, na př.



lze při periodické změně potenciálu

$$v = V \cos \omega t \quad (6)$$

očekávat, že bude probíhat proud

$$i = I \cos(\omega t + \varphi), \quad (7)$$

kde I a φ je nutno určit. Lze též předpokládat, že dojde k harmonické změně koncentrací M a M^{n+} u povrchu

$$C_1^0 = C + \delta C_1^0,$$

kde

$$\delta C_1^0 = \Delta C_1^0 \cos(\omega t + \vartheta), \quad (8)$$

kde ΔC_1^0 je amplituda změny koncentrace u povrchu a ϑ fázové zpoždění v oscilacích koncentrace proti potenciálu. Použijeme-li této rovnice jako krajo-

vé podmínky pro diferenciální rovnici II. Fickova zákona, obdržíme pro přírůstek koncentrace jako funkci vzdálenosti a času

$$\delta C_1(x_1 t) = \Delta C_1^0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x} \cos \left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x + \vartheta \right) \quad (9)$$

a pro proud

$$\begin{aligned} i &= -nFqD \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = -nFqD \left(\frac{\partial (\delta C_1)}{\partial x} \right)_{x=0} = \\ &= nFq\Delta C_1^0 \sqrt{\frac{\omega D}{2}} [\cos(\omega t + \vartheta) - \sin(\omega t + \vartheta)] = \\ &= nFq\Delta C_1^0 \sqrt{\frac{\omega D}{2}} \cos \left(\omega t + \vartheta + \frac{\pi}{4} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

V rovnici (7) je tedy

$$I = nFq\Delta C_1^0 \sqrt{\frac{\omega D}{2}}, \quad \varphi = \vartheta + \frac{\pi}{4}. \quad (11)$$

Dále platí

$$\Delta C_2^0 = -\Delta C_1^0$$

Pro proud platí

$$\begin{aligned} i &= nFqk \left[C_2^0 e^{-\alpha v n F / RT} - C_1^0 e^{(1-\alpha) v n F / RT} \right] = \\ &= nFqk \left[(C - \delta C_1^0) e^{-\alpha v n F / RT} - (C + \delta C_1^0) e^{(1-\alpha) v n F / RT} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Pro velmi malé amplitudy potenciálu stačí při $\alpha \doteq 0,5$ použít z exponenciálních funkcí jen prvních dvou členů jejich rozvoje. Po dosazení za δC_1^0 z rovnice (9) a po srovnání koeficientů u $\sin \omega t$ a $\cos \omega t$ obdržíme výrazy pro ϑ , φ a ΔC_1^0 :

$$-\cotg \vartheta = 1 + 2k \sqrt{\frac{2}{\omega D}}, \quad (13)$$

$$\cotg \varphi = 1 + \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\omega D}{2}}, \quad (14)$$

$$\Delta C_1^0 = -\frac{kCnFV}{RT} \sqrt{\frac{2}{\omega D}} \sin \vartheta = \frac{nFCV}{\sqrt{2} RT} \sin \varphi, \quad (15)$$

takže

$$\frac{I}{V} = \frac{n^2 F^2 q C \sqrt{\frac{\omega D}{2}}}{RT} \sin \varphi. \quad (16)$$

Pro velmi rychlé reakce tento poměr závisí pouze na D , nikoliv však na k , kdežto pro malé k nabývá hodnoty

$$k = \frac{n^2 F^2 q C k}{RT}.$$

Ježto vektor proudu i předbíhá vektor napětí v o úhel φ , lze systém srovnat s elektricky ekvivalentní soustavou kondensátoru C_r a odporu R_r v serii:

$$\frac{I}{V} = \frac{1}{R_r} \cos \varphi; \quad \omega C_r R_r = \cot \varphi. \quad (17)$$

Na základě rovnic (14) a (16) obdržíme vztahy, z nichž lze určit k :

$$R_r = \frac{RT}{n^2 F^2 q C} \left(\sqrt{\frac{2}{\omega D}} + \frac{1}{k} \right); \quad C_r = \frac{n^2 F^2 q C}{RT} \sqrt{\frac{D}{2\omega}}; \quad (18)$$

$$R_r - \frac{1}{\omega C_r} = \frac{RT}{n^2 F^2 q C} \cdot \frac{1}{k}.$$

Podobné odvození provedl i Eršler [11].

Při experimentálním provedení je nutno provést korekce na kapacitu dvojvrstvy a odpor elektrodového systému.

Svou metodou změřil Randles výměnné proudy u řady oxydačně redukčních soustav a u systémů ion — amalgam. Randles podal též teorii elektrodové reakce, jež se účastní složky oxydačně — redukčního systému v roztoku [10]. Tato teorie se poněkud liší od teorie Butlerovy, dochází však ke shodným výsledkům.

Vlastní elektrodové reakci, rozhoduje-li o celkové rychlosti děje, mohou být předřazeny různé chemické i elektrodové rovnováhy. Metodu na zjištění nejpomalejšího procesu („der entladungsbestimmende Schritt“) z výměnného proudu vypracovali Veřter [12] a Gerischer [13]. Druhý z nich studoval tak zvláště mechanismus vylučování kovu z komplexu. Pro výměnný proud obdržel výraz (podáváme jej zjednodušeně bez ohledu na aktivní koeficienty a na potenciální rozdíl v difusní části dvojvrstvy)

$$j_o = k_1^+ [M] [X]^v \exp \left(\frac{\alpha n F E}{RT} \right) = k_1^- [MX_v] \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F E}{RT} \right), \quad (19)$$

kde E je rovnovážný potenciál při koncentraci kovu v amalgamu $[M]$, koncentraci komplexního činidla $[X]$ a koncentraci oné formy komplexu, jež se bezprostředně účastní elektrodové reakce $[MX_v]$. Pro rovnovážný potenciál však platí Nernstova rovnice

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MX_v]}{[M] \cdot [X]^v}, \quad (20)$$

takže výraz pro výměnný proud lze upravit na tvar

$$\ln j_o = \ln [M] + v \ln [X] + \frac{\alpha n F}{RT} E + \text{konst.} \quad (21)$$

Složení formy komplexu bezprostředně se účastnící elektrodového děje se pak určí ze vztahů, jako na př.

$$\left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln A}\right)_{M, X} = \alpha; \quad \left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln X}\right)_{M, A} = \alpha \frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial \ln X}\right)_{M, A} + \nu, \quad (22)$$

kde A je analytická koncentrace kovového iontu v roztoku.

Druhým směrem přístupu k teorii pomalé elektrodové reakce bylo studium irteversibilních procesů, především vylučování vodíku. Podle Erdey-Gruze a Volmera [14] je nejpomalejším stupněm při vylučování vodíku přechod elektronu k vodíkovému iontu. Je-li W aktivační energie tohoto děje, když je potenciální rozdíl mezi elektrodou a roztokem nulový, je rychlost vylučování

$$v = k [\text{H}^+]_s e^{-\frac{W}{RT}}, \quad (23)$$

kde $[\text{H}^+]_s$ je koncentrace vodíkových iontů ve dvojrůstvě. Při potenciálním rozdílu E je rychlost vylučování

$$v = k [\text{H}^+]_s e^{-\frac{W + \alpha EF}{RT}} \quad (24)$$

ježto se přechod elektronu z kovu na ion ve dvojrůstvě podporuje vlivem pole sousedních iontů.

Tuto teorii doplnil Frumkin [15] tím, že vzal ohled na stavbu elektrodové dvojrůstvy. Předpokládá, že koncentrace vodíkového iontu ve dvojrůstvě, resp. na rozmezí mezi Helmholtzovou a difusní dvojrůstvou, závisí na potenciálním rozdílu v difusní dvojrůstvě ψ_1 podle Boltzmannovy rovnice

$$[\text{H}^+]_s = [\text{H}^+] e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \quad (25)$$

Na rychlost elektrodového procesu má vliv pouze potenciální rozdíl v Helmholtzově dvojrůstvě, t. j. $E - \psi_1$. Pro rychlost vylučování vodíku pak píše

$$v = k [\text{H}^+] e^{-\frac{F}{RT} (\alpha E + (1 - \alpha) \psi_1)} \quad (26)$$

Výklad mechanismu pomalé neutralisace vodíkového iontu podávají Horiuti a Polanyi [16]. Hydroxoniový ion se dostane k elektrodě pouze na vzdálenost svého efektivního rozměru. Vychyluje-li se jeden z jeho atomů, který je elektrodě nejbližší, z rovnovážné polohy A k elektrodě, vzrůstá potenciální energie podle křivky a v důsledku deformace iontu H_3O^+ (obr. 2). Tvar křivky b odpovídá vzrůstu potenciální energie adsorbovaného vodíkového atomu při jeho vychylování z rovnovážné polohy B . Aktivační energie vybití W_1 je dána rozdílem energie systému v bodě A a v bodě C , aktivační energie ionisace W_2 je dána rozdílem energií v bodě B a C ,

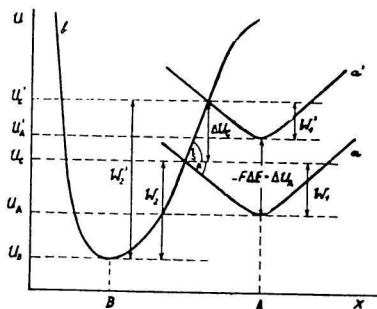
$$W_1 = U_C - U_A, \quad W_2 = U_C - U_B. \quad (27)$$

Při polarisaci elektrody se potenciální křivka neutrálního atomu **H** nemění, zato křivka iontu se posouvá vzhůru (a'), platí totiž

$$U'_A = U_A - F(E' - E) = U_A - F\Delta E. \quad (28)$$

Hodnota ΔU_C vyplývá z geometrie křivek potenciální energie

$$\Delta U_C = y \operatorname{tg} \xi, \quad -F\Delta E = y (\operatorname{tg} \xi + \operatorname{tg} \vartheta), \quad \beta = \frac{\operatorname{tg} \xi}{\operatorname{tg} \xi + \operatorname{tg} \vartheta}.$$



Obr. 2. Diagram závislosti potenciální energie na vzdálenosti při neutralisaci vodíkového iontu podle Horiutiho a Polanyiho [16].

Pro hodnotu aktivační energie vybíjení W' pak platí

$$\begin{aligned} W'_1 &= U'_C - U'_A = U_C - U_A + \Delta U_C - \Delta U_A = W_1 - \beta F\Delta E + F\Delta E = \\ &= W_1 + (1 - \beta) F\Delta E = W_1 + \alpha F\Delta E. \end{aligned} \quad (29)$$

O hloubce minima křivky potenciální energie adsorbovaného atomu rozhoduje velikost adsorpční energie. Nedostatkem této představy je předpoklad o paralelním průběhu křivky nabitě částice při změně potenciálu.

Na zcela podobném principu spočívá vysvětlení mechanismu polarografické redukce některých halogenovaných derivátů podle Evanse a Hushe [17]. Autoři pokládají za nejpomalejší děj reakci $E^- + AB \rightarrow EA^- + B$, kde E^- je elektrodový kov, AB depolarisátor, EA^- adsorbovaný atom halogenu A na kovu elektrody. Protože poloha křivky závislosti potenciální energie na vzdálenosti záleží na disociační energii vazby mezi A a B , ověřují vypočtené vztahy na posunu půlvalnových potenciálů při substituci různými halogeny.

V polarografických pracích věnovaných otázkám pomalé elektrodové reakce se zpravidla přijímají rovnice pro pomalou elektrodovou reakci (4) a (5) bez dalších úvah o významu veličin k_0 a α . V případě zcela irreversibilních jednosměrných procesů nelze ovšem určit konstantu k_0 , takže je pak na př. rychlost redukce sice definována rovnicí (4), avšak konstanta k_0 nemá vztah k výměnnému proudu.

První polarografická práce, používající teorie pomalé elektrodové reakce, je studie Mejmana [18] a Bagočekého [19] o vylučování vodíku na rtuťové kapkové elektrodě s hlediska Frumkinovy teorie [15]. Tyto dvě práce, z nichž zvláště prvá se vyznačuje velmi důmyslným řešením, unikaly dlouho pozornosti pro svůj nepřiléhavý název (teorie koncentrační polarisace). Jsou zcela analogické zpracování problému kinetických proudů naší polarografickou školou; první přesnému řešení Kouteckého, v němž se uvažuje růst kapkové elektrody [20, 21], druhá přibližnému řešení Brdičky a Wiesnera [22, 23]. Méně pokročilá je práce Eyringa, Markera a Kwoha [24]. Přibližnou metodou zpracovali pomalé elektrodové reakce probíhající v obou směrech Tanaka a Tamamushi [25], Kalousek a Tockstein [26], Goto a Tachi [27]. První z nich řešili též případ, kdy pomalá elektrodová reakce je provázena pomalou chemickou reakcí. Tockstein [26] použil svých teoretických vztahů na výsledky pokusů se soustavou amalgam — kovový ion. Na možnost použití teorie pomalé elektrodové reakce na vysvětlení polarografického chování vodíkového iontu upozorňuje též Kůta [28]. Přesné řešení problému pomalé elektrodové reakce pro rovinnou stálou elektrodu podal Smutek [29] a Delahay [30], problému jednosměrného procesu Evans a Hush [17]. Aplikace jejich výsledků na kapkovou elektrodu je však zatížena jistou nepřesností. Delahay [30] upozorňuje, že rozdíl mezi půlvlnovým potenciálem redukce a oxydace se projeví teprve tehdy, klesne-li k_0 pod jistou mez. Jinak však v obou pracích chybně interpretuje některé thermodynamické veličiny, zvláště volnou energii aktivace, takže dochází k paradoxním, ovšem chybným závěrům. Případ pomalé elektrodové reakce, probíhající oběma směry, rozřešil Koutecký [21].

Základní formulace přesného řešení je tato: Protože v roztoku neprobíhá žádná reakce, je proces charakterisován diferenciální rovnicí difuze (rovnice II. Fickova zákona pro případ rovinné stálé elektrody, Ilkovičova diferenciální rovnice [31] pro rostoucí kapkovou elektrodu) s krajovými podmínkami vyjadřujícími vztah mezi látkovým tokem depolarisátoru (I. Fickův zákon) a rychlostí elektrodové reakce o konstantách k_r pro redukci, k_{ox} pro oxydaci, jež jsou funkcemi potenciálu elektrody, pro $x = 0$.

$$D \left(\frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial x} \right) - D \left(\frac{\partial [\text{Red}]}{\partial x} \right) = k_r [\text{Ox}] - k_{ox} [\text{Red}]. \quad (30)$$

Přibližné řešení vychází ze vztahu

$$i = nFk_r [\text{Ox}]_0 - nFk_{ox} [\text{Red}]_0,$$

kde $[\text{Ox}]_0$, $[\text{Red}]_0$ jsou koncentrace na povrchu elektrody, za něž se dosadí z Ilkovičovy rovnice.

Výsledek přesného řešení je podle Kouteckého [21]:

$$\frac{i}{i_{\infty}} = \frac{0,87 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_{ox}}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}}{1 + 0,87 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_{ox}}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}} \quad (31)$$

výsledek přibližného řešení:

$$\frac{i}{i_{\infty}} = \frac{0,81 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_{ox}}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}}{1 + 0,81 \left(\frac{k_r}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_{ox}}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}}, \quad (32)$$

kde t_1 je doba kapky a i_{∞} je hodnota proudu v případě, kdyby se na elektrodě ustavovaly okamžitě koncentrace podle Nernstovy rovnice $\left(\frac{[Ox]_o}{[Red]_o} = \frac{k_{ox}}{k_r} \right)$. Pro případ jednosměrné elektrodové reakce (na př. redukce) pak platí $i_{\infty} = i_a$, $k_{ox} = 0$.

Z rovnice (31) vyplývá závislost půlvolného potenciálu na době kapky, jež je na př. u jednosměrné redukce při potenciálové závislosti k_r podle (4), kde klademe E_o rovno nule:

$$\pi_{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0,87 k_o D^{-\frac{1}{2}} + \frac{RT}{2\alpha n F} \ln t_1. \quad (33)$$

Předsevzal jsem si proto prozkoumat pokusně výsledky teorie pomalé elektrodové reakce zvláště na závislosti půlvolného potenciálu na t_1 . Abych získal značnější rozmezí hodnot t_1 , srovnával jsem hodnoty půlvolných potenciálů na kapkové a na tryskové elektrodě (zde ovšem je t_1 doba, v níž rtuť urazí dráhu od ústí kapiláry na konec paprsku).

Teoretická část

Pro proud na tryskové elektrodě platí rovnice [32, 33]:

$$= 2\pi n F r v D \int_0^{t_1} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt, \quad (34)$$

kde π je Ludolfovo číslo, n počet elektronů spotřebovaných při elektrodové reakci, F Faradayovo číslo, r poloměr rtuťového paprsku, D difusní koeficient

depolarisátoru, $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ koncentrační gradient depolarisátoru na povrchu rovinné stacionární elektrody. Pro dobu t_1 platí:

$$t_1 = \frac{l}{v} = \frac{\pi r^2 l \cdot 13,6}{m}, \quad (35)$$

kde l je délka paprsku, m průtoková rychlost.

Použijeme nyní Smutkova výrazu [29]:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{1}{D} (k_r c_{\text{ox}} - k_{\text{ox}} c_r) \exp\left[\frac{t}{D} (k_r + k_{\text{ox}})^2\right] \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\frac{t}{D}} (k_r + k_{\text{ox}})\right], \quad (35a)$$

kde c_{ox} a c_r jsou koncentrace oxydované a redukované formy depolarisátoru daleko od elektrody, při čemž se pro jednoduchost předpokládá, že obě formy mají týž difusní koeficient D . Po integraci obdržíme:

$$i = 2\pi n F r v (k_r c_{\text{ox}} - k_{\text{ox}} c_r) \left\{ \frac{2 \sqrt{t_1 D}}{\sqrt{\pi} (k_r + k_{\text{ox}})^2} - \frac{D}{(k_r + k_{\text{ox}})^2} \left(1 - \exp\left[-\frac{(k_r + k_{\text{ox}})^2 t_1}{D}\right]\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{\sqrt{(k_r + k_{\text{ox}})^2 t_1}}{D}\right] \right\}. \quad (36)$$

Pro reversibilní proces platí [33]:

$$i_\infty = \frac{i_d + K I_d}{1 + K} = \frac{k_r i_d + k_{\text{ox}} I_d}{k_r + k_{\text{ox}}} = 4n F r v \sqrt{\pi D t_1} \cdot \frac{k_r c_{\text{ox}} - k_{\text{ox}} c_r}{k_r + k_{\text{ox}}} \quad (37)$$

kde $K = \frac{k_{\text{ox}}}{k_r} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(\pi - \pi_0)\right]$, i_d a I_d jsou katodický a anodický limitní difusní proud. Tudiž:

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{y_1}} (1 - \exp y_1 \operatorname{erfc} \sqrt{y_1}), \quad (38)$$

kde

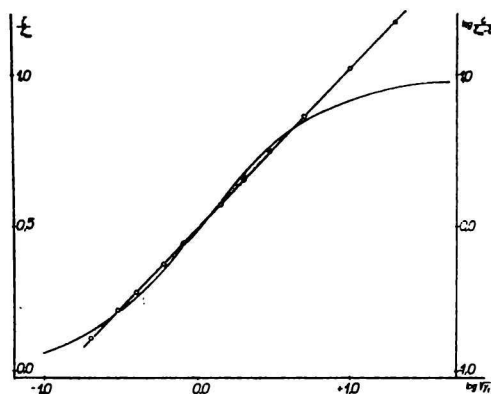
$$y_1 = \frac{(k_r + k_{\text{ox}})^2 t_1}{D}.$$

Závislost pro i/i_∞ na y_1 je totožná s analogickou závislostí pro limitní proud určený rekombinací aniontu slabých kyselin na tryskové elektrodě [34]. Funkce $i/i_d = f(y_1)$ byla tabelována a je graficky znázorněna na obr. 3. Pro jednosměrnou elektrodovou reakci a konstantní t_1 představuje polarografickou křivku. Závislost $\log [i/(i_d - i)] - \pi$ má však vřak reciprokou směrnici o 1/20 větší

než obdobná závislost pro kapkovou elektrodu podle rovnice [31]. Zjistíme-li při analýze křivky irreversibilního jednosměrného děje na tryskové elektrodě reciprokovou směrnici s , platí pak

$$\alpha = \frac{0,95RT}{snF}. \quad (39)$$

Za jednosměrný děj v tomto smyslu lze pokládat i proces probíhající oběma směry, mají-li příslušné vlny půlvolnový potenciál aspoň o $100/n$ mV vzdálený



Obr. 3. Závislost i/i_{∞} a $\log [i/(i_{\infty} - i)]$ na $\log \sqrt{y_1}$ pro tryskovou elektrodu.

od reversibilního půlvolnového potenciálu. Z hodnoty $\log y_1 = 1,017$ pro $i/i_{\infty} = 0,5$ lze určit závislost půlvolnového potenciálu na t_1 pro jednosměrný děj, která je na př. pro redukci:

$$\pi_{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,98 k_0 D^{-\frac{1}{2}} + \frac{RT}{2\alpha nF} \ln t_1; \quad (40)$$

z toho vyplývá pro rozdíl mezi půlvolnovými potenciály na kapkové a tryskové elektrodě:

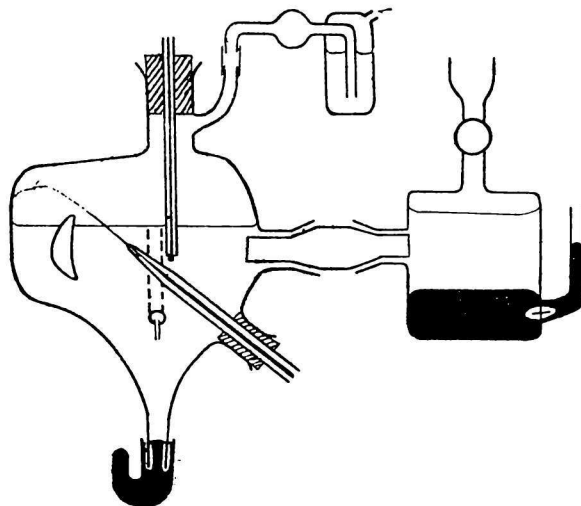
$$\Delta\pi_{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,89 \sqrt{\frac{t_{1 \text{ kapk.}}}{t_{1 \text{ trysk.}}}}. \quad (41)$$

Je-li dostatečný rozdíl mezi reversibilním a nalezeným půlvolnovým potenciálem při ději probíhajícím oběma směry, lze podobným způsobem určit hodnotu k_0 , charakteristickou pro stupeň reversibility děje:

$$\log k_0 = \frac{\alpha (\pi_{\frac{1}{2}} - \pi_0) n}{0,0591} + \log \sqrt{\frac{D}{t_1}} + 0,011. \quad (42)$$

Experimentální část

Aby bylo možno registrovat křivky na tryskové i kapkové elektrodě v témž roztoku, bylo použito upravené nádoby navržené původně Blažkem [35] (obr. 4). Tryskavá elektroda směřuje šikmo k hladině, referentní elektroda je asi 1M amalgam kadmia v nasyceném roztoku CdSO_4 , obsahujícím 0,01N HCl. Je oddělena od katodového prostoru členem opatřeným na obou koncích zábrusy a celofánovými uzávěry a naplněným vhodným indiferentním elek-



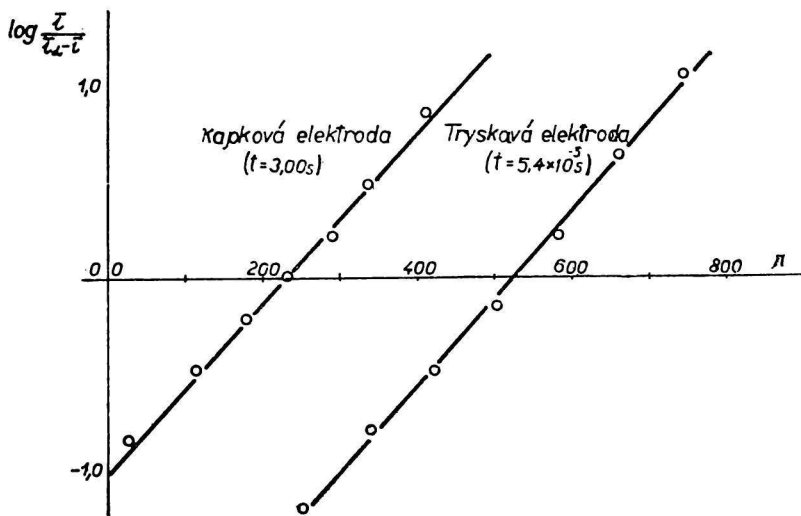
Obr. 4. Elektrolytická nádobka pro tryskovou a kapkovou elektrodu [35].

trolytem. Odpor elektrolytického systému byl stanoven ze sklonu vlny rozkladu základního elektrolytu a křivky byly naň korigovány. Doba kapky kapkové elektrody byla upravena mechanickým odtrhávačem kapek. Polarografické křivky byly automaticky registrovány.

Výsledky

Rozdíl půlvalnových potenciálů vlny peroxydu vodíku v acetátovém pufru pH 4,4 na kapkové elektrodě ($t_1 = 3,60$ s) a tryskové elektrodě ($t_1 = 5,35 \cdot 10^{-3}$ s) je 0,30 V, z čehož vyplývá hodnota $\alpha = 0,28$, je-li rozhodujícím dějem rozrušení vazby mezi kyslíkovými atomy při příjmu prvního elektronu; z analýsy křivky na kapkové i tryskové elektrodě vyplývá hodnota $\alpha = 0,26$ (obr. 5). Tyto hodnoty jsou celkem v dobré shodě s výsledky Bagočkého a Jablové [36], kteří je získali ze sklonu vlny a posunu půlvalnového potenciálu s pH v alkalickém prostředí. Z analýsy křivek TiCl_4 v 0,2M HCl vyplývá pro tryskovou

elektrodu $\alpha = 0,44$, pro kapkovou elektrodu $\alpha = 0,50$, podle posunu půlvlnových potenciálů $\alpha = 0,53$. U vln zinečnatého iontu posun půlvlnového potenciálu na tryskové elektrodě při $t_1 = 4,2 \cdot 10^{-3}$ s je 0,11 V proti kapkové elektrodě (data byla již dříve publikována [33]). Z analýsy křivky na tryskové elektrodě vyplývá hodnota $\alpha = 0,31$, jež je v dobré shodě s hodnotou Gerischerovou



Obr. 5. Závislost výrazu $\log [i/(i_d - i)]$ na potenciálu elektrody pro kapkovou a tryskovou elektrodu při redukcí peroxydu vodíku.

[36], získanou při polarisaci střídavým napětím ($\alpha = 0,28 \pm 0,03$). Pokládáme-li půlvlnový potenciál na kapkové elektrodě za reversibilní (rozdíl může být jen několik mV) a nedbáme-li rozdílu mezi difusním koeficientem ve vodě a ve rtuťi, obdržíme podle rovnice (42) hodnotu $k_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ cm s⁻¹. Ve stejném prostředí našel Randles a Somerton [37] hodnotu $3,5 \cdot 10^{-3}$ cm s⁻¹.

Závěr

Údaje v literatuře a výsledky vlastních pokusů lze shrnout takto:

1. V některých případech lze z pokusných výsledků získat pouze vztahy typu

$$i = nFD \left(\frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial x} \right)_{x=0} = k_r [\text{Ox}]_0,$$

eventuálně

$$i = nFD \left(\frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial x} \right)_{x=0} = k_r [\text{Ox}]_0 - k_{ox} [\text{Red}]_0,$$

kde k_r a k_{ox} je funkce potenciálu charakterisovaná konstantami k_0 a α , jež nejsou funkcemi potenciálu ani koncentrace depolarisátoru, a $[Ox]_0$ a $[Red]_0$ je koncentrace depolarisátoru na povrchu elektrody. Konstanty však mohou být funkcemi složení roztoku, pokud se jím mění struktura elektrodové dvojvrstvy.

2. Tyto vztahy nelze zatím kvantitativně interpretovat čistě chemickými reakcemi; vysvětlování pouze pomocí homogenní kinetiky nevede k cíli.

3. Pomalost elektrodového procesu, jak se zdá, záleží v tom, že přijmout nebo odevzdat elektrony může pouze zlomek celkového počtu částic, jejichž energie překročila hodnotu aktivační energie. Tato veličina závisí na potenciálním rozdílu elektroda — roztok. Interpretace této veličiny pomocí křivek potenciální energie — vzdálenost má zatím příliš libovolný charakter, protože tyto závislosti nejsou podepřeny kvantitativními údaji — zvláště o struktuře elektrodové dvojvrstvy a o vlivu jejího pole na strukturu částic depolarisátoru.

Souhrn

Po posouzení možností výkladu irreversibilních procesů pomocí homogenních chemických reakcí je podán přehled teorií pomalé elektrodové reakce a jejich použití v polarografii. Je odvozena rovnice polarografické vlny na tryskové elektrodě při pomalé elektrodové reakci a rovnice pro rozdíl mezi půlplnovým potenciálem na kapkové a tryskové elektrodě. Teorie je ověřena na redukci peroxidu vodíku a iontu čtyřmocného titanu a na vylučování zinku. Z polarografických výsledků vyplývá, že pro rychlost elektrodové reakce probíhající jedním směrem platí výraz:

$$v = Cke^{-\frac{\alpha nF\pi}{RT}}$$

kde k a α jsou konstanty nezávislé na koncentraci depolarisátoru C ani potenciálu π . Interpretace konstanty α podle dosavadních teorií není zcela uspokojivá.

О ТЕОРИЯХ НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ИХ ЗНАЧЕНИИ ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФИИ

ЙИРЖИ КОРЫТА

Полярографический институт Чехословацкой академии наук, Прага

Выводы

После обсуждения возможности объяснения необратимых процессов с помощью гомогенных химических реакций, подан обзор теорий медленной электродной реакции и их применения в полярографии. Выведено уравнение полярографической

волны на струйчатом электроде при медленной электродной реакции и уравнение для разности полуволнового потенциала на капельном и струйчатом электроде. Теория проверена на случае восстановления перекиси водорода и иона четырёхвалентного титана и на выделении цинка.

Из полярографических результатов следует, что для скорости электродной реакции, протекающей в одном направлении, справедливо выражение:

$$v = Cke^{-\frac{\alpha nF\pi}{RT}}$$

где k и α -константы, независимые от концентрации деполаризатора C и от потенциала π . Интерпретирование константы α в согласии с существующей теорией не вполне удовлетворяет.

ÜBER DIE THEORIEN DER IRREVERSIBLEN ELEKTRODENVORGÄNGE UND IHRE BEDEUTUNG IN DER POLAROGRAPHIE

JIRÍ KORYTA

Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha

Zusammenfassung

Nach Beurteilung der Möglichkeiten für die Auslegung der irreversiblen Prozesse mit Hilfe von homogenen chemischen Reaktionen wird eine Übersicht der Theorien der langsamen Elektrodenreaktion und ihrer Anwendungen in der Polarographie gebracht. Es wurde die Gleichung der polarographischen Stufe an der strömenden Quecksilberelektrode bei einer langsamen Elektrodenreaktion und die Gleichung für die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen an der tropfenden und an der strömenden Elektrode abgeleitet. Die Theorie wurde an der Reduktion des Wasserstoffperoxyds und des vierwertigen Titanions und an der Zinkabscheidung bestätigt. Aus den polarographischen Ergebnissen geht hervor, dass für die Geschwindigkeit der in einer Richtung verlaufenden Elektrodenreaktion der Ausdruck

$$v = Cke^{-\frac{\alpha nF\pi}{RT}}$$

gilt, wo k und α Konstanten sind, die weder von der Konzentration des Depolarisators C noch vom Potential π abhängig sind. Die Interpretation der Konstante α nach den bisherigen Theorien ist nicht vollkommen zufriedenstellend.

LITERATURA

1. Koutecký J., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu I*, Praha 1951, 818; *Chem. listy* 48, 1314 (1954).
2. Vavřín Z., *Chem. listy* 41, 81 (1947); *Collection* 14, 367 (1949).
3. Kern D. H. M., *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 1011 (1954).
4. Koryta J., Kössler I., *Chem. listy* 44, 128 (1950); *Collection* 15, 241 (1950).
5. Koryta J., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu I*, Praha 1951, 794; *III*, 672 (1952).
6. Butler J. A. V., *Trans. Faraday Soc.* 19, 729 (1924); *Electrocapillarity*, London 1940.
7. Gurney R. W., *Proc. Roy. Soc.* 136 A, 378 (1932).
8. Randles J. E. B., *Discuss. Faraday Soc.* 1, 11 (1947).
9. Randles J. E. B., *Trans. Faraday Soc.* 48, 828 (1952).
10. Bowden F. P., Agar J. N., *Ann. Rep. Chem. Soc.* 35, 90 (1938).
11. Eršler B. V., *Ž. fiz. chim.* 22, 683 (1948).
12. Vetter K. J., *Z. phys. Chem.* 194, 284 (1950).
13. Gerischer H., *Z. phys. chem.* 202, 292 (1953).
14. Erdey-Grúz T., Volmer M., *Z. phys. Chem.* 150, 203 (1930).

15. Frumkin A. N., Z. phys. Chem. *164 A*, 121 (1933).
16. Horiuti J., Polanyi M., Acta phys. URSS *2*, 505 (1935). Cit. podle A. N. Frumkin, N. S. Bagockij a spol., *Kinetika elektroodnych processov*, Moskva 1952.
17. Evans M. G., Hush N. S., J. chim. phys. *49*, 159 C (1952).
18. Mejman M. M., Ž. fiz. chim. *22*, 1454 (1948).
19. Bagockij V. S., Ž. fiz. chim. *22*, 1466 (1948).
20. Koutecký J., Chem. listy *47*, 9 (1953); Collection *18*, 311 (1953).
21. Koutecký J., Chem. listy *47*, 323 (1953); Collection *18*, 597 (1953).
22. Brdička R., Wiesner K., Věstník Král. čes. spol. nauk, tř. matematicko-přírodověd. *18*, 1 (1943); Collection *12*, 39 (1947).
23. Brdička R., Wiesner K., Chem. listy *40*, 66 (1946); Collection *12*, 138 (1947).
24. Eyring H., Marker L., Kwoh T., J. Phys. Colloid. Chem. *53*, 1453 (1949).
25. Tanaka N., Tamamushi R., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu I*, Praha 1951, 486; Bull. Chem. Soc. Japan *22*, 187 (1949); *22*, 227 (1949); *23*, 250 (1950).
26. Kalousek M., Tockstein A., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu I*, Praha 1951, 557; *III*, 359 (1952); Tockstein A., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu III*, Praha 1952, 721; Chem listy *45*, 193 (1951); Collection *16/17*, 101 (1951).
27. Goto R., Tachi I., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu I*, Praha 1951, 69.
28. Kúta J., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu I*, Praha 1951, 852.
29. Smutek M., *Sborník I. mezinár. polarogr. sjezdu III*, Praha 1952, 677; Chem. listy *45*, 241 (1951).
30. Delahay P., J. Amer. Chem. Soc. *73*, 5219 (1951); *75*, 1430 (1953).
31. Ilkovič D., J. Chim. phys. *35*, 129 (1938).
32. Rius A., Llopis Mari J., Anal. fis. y quím. *45B*, 1039 (1949).
33. Koryta J., Chem. listy *46*, 204 (1952).
34. Koryta J., Chem. listy *46*, 246 (1952).
35. Blažek A., Koryta J., Chem. listy (v tisku).
36. Gerischer H., Z. phys. Chem. *202*, 302 (1953).
37. Randles J. E. B., Somerton K. W., Trans. Faraday Soc. *48*, 951 (1952).