

УДК 541.13

К ТЕОРИИ ЭФФЕКТА ЭКЗАЛЬТАЦИИ МИГРАЦИОННОГО ТОКА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Сокирко А. В., Харжац Ю. П.

Проведен теоретический анализ диффузионно-миграционного транспорта ионов в параллельно протекающих процессах восстановления катионов и молекулярного кислорода с учетом процесса рекомбинации ионов OH^- и H^+ в диффузионном слое. Показано, что в зависимости от соотношения концентраций разряжающихся катионов и ионов H^+ в растворе возможны качественно различные типы поведения рассматриваемой системы. Обнаружено, что при определенных условиях может наблюдаться необычный предельный диффузионно-миграционный ток разряда катионов, связанный с уменьшением их концентрации до нуля внутри диффузионного слоя.

При параллельном восстановлении катионов и нейтрального вещества наблюдается эффект экзальтации миграционного тока, заключающийся в увеличении предельного тока первого процесса с ростом тока второго процесса [1–3]. Теория эффекта экзальтации миграционного тока была развита в [4–6]. Физически сходный эффект увеличения предельных токов наблюдается при параллельном восстановлении катионов двух и более разных сортов и получил название эффекта корреляционной экзальтации миграционных токов [5, 7].

При построении теории эффекта экзальтации миграционного тока в [4] считалось, что продукты восстановления нейтрального вещества в объеме раствора отсутствуют. В случае реакции восстановления кислорода, протекающей по схеме



ими являются анионы OH^- . В работе [8] была развита теория эффекта экзальтации миграционного тока, учитывающая, что благодаря диссоциации молекул воды в растворе имеется весьма малая, но конечная концентрация ионов H^+ , которые могут рекомбинировать с продуктами восстановления кислорода — ионами OH^- .

Целью настоящей работы является теоретический анализ параллельно протекающих процессов восстановления катионов и растворенного в воде кислорода при произвольных рН раствора. При этом образующиеся при восстановлении O_2 анионы OH^- должны вступать в диффузионном слое в реакцию рекомбинации с катионами H^+ . Если концентрация катионов H^+ в растворе невелика, то можно ожидать, что результирующий процесс будет весьма сходен с наблюдающимся при эффекте экзальтации миграционного тока. В обратном предельном случае, когда концентрация ионов H^+ в растворе велика, можно ожидать, что практически все ионы OH^- прореагируют с H^+ непосредственно у поверхности электрода, так что результирующая реакция восстановления кислорода выглядит следующим образом:



При этом мы имеем параллельное восстановление катионов раствора и катионов H^+ , описываемое теорией эффекта корреляционной экзальтации миграционных токов.

При промежуточной концентрации катионов H^+ в растворе можно ожидать перехода от ситуации, описываемой эффектом экзальтации миграционного тока, к ситуации, соответствующей эффекту корреляционной экзальтации миграционных токов.

Система электродиффузионных уравнений, описывающих параллельное восстановление катионов A^+ по схеме



и восстановление кислорода по реакции (1) с последующей рекомбинацией OH^- с H^+ внутри нернстовского диффузионного слоя, имеет вид

$$\frac{dc_1}{dx} - c_1 \mathcal{E} = \frac{I_1 L}{E D_1 c^0} = j_{1s} \quad (4)$$

$$\frac{dc_2}{dx} + c_2 \mathcal{E} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{d^2 c_3}{dx^2} + \frac{d}{dx} (c_3 \mathcal{E}) = \frac{L^2 c^0 K}{D_3} (c_3 c_4 - K_0), \quad (6)$$

$$\frac{d^2 c_4}{dx^2} - \frac{d}{dx} (c_4 \mathcal{E}) = \frac{L^2 c^0 K}{D_4} (c_3 c_4 - K_0), \quad (7)$$

$$c_2 + c_3 = c_1 + c_4. \quad (8)$$

Здесь c_1, c_2, c_3, c_4 — концентрации катионов A^+ , анионов, ионов OH^- и ионов H^+ , обезрамеренные на c^0 — концентрацию катионов A^+ в объеме раствора; для простоты считается, что ионы в системе однозарядны; $\mathcal{E} = -d\Psi/dx = -F/RT \cdot dE/dx$ — безразмерное электрическое поле; x — безразмерная координата ($0 \leq x \leq 1$); L — толщина диффузионного слоя Нернста; L — толщина диффузионного слоя Нернста; D_i — коэффициенты диффузии соответствующих компонентов; I_1 — ток разряда катионов; F — число Фарадея; K — константа скорости рекомбинации H^+ и OH^- ионов; K_0 — обезрамеренная на $(c^0)^2$ константа равновесия диссоциации воды.

Уравнение (8) выражает условие локальной электронейтральности.

Граничные условия при $x=1$ (граница диффузионного слоя с объемом раствора) имеют вид

$$c_1(1) = 1, \quad c_2(1) = 1 + k, \quad c_3(1) = 0, \quad c_4(1) = k. \quad (9)$$

Комбинируя уравнения (6) и (7), можно получить

$$D_3 \left(\frac{dc_3}{dx} + c_3 \mathcal{E} \right) - D_4 \left(\frac{dc_4}{dx} - c_4 \mathcal{E} \right) = - \frac{I_2 L}{F c^0}. \quad (10)$$

Здесь I_2 — ток восстановления кислорода.

Примем теперь во внимание, что константа скорости рекомбинации ионов H^+ и OH^- весьма велика, так что в любой точке диффузионного слоя можно считать выполненным условие равновесия диссоциации-рекомбинации для воды

$$c_3 c_4 = K_0. \quad (11)$$

Учтем, кроме того, что сама константа равновесия, обезрамеренная на $(c^0)^2$, много меньше единицы. Например, при $c^0 = 10^{-1} M$ значение $K_0 = 10^{-12}$. Это позволяет с высокой точностью использовать вместо соотношения (11) равенство $c_3 c_4 \approx 0$. При этом в области, расположенной левее $x = \theta$ — «точки» рекомбинации ионов H^+ и OH^- , $c_3 > 0$ и $c_4 \approx 0$, а в области правее $x = \theta$ можно считать $c_4 > 0$ и $c_3 \approx 0$. Указанные приближения позволяют перейти от уравнений (10) — (11) к двум уравнениям:

$$\frac{dc_3}{dx} + c_3 \mathcal{E} = - \frac{I_2 L}{F D_3 c^0} = - j_2, \quad 0 < x < \theta, \quad (12)$$

$$\frac{dc_4}{dx} - c_4 \mathcal{E} = \frac{I_2 L}{F D_4 c^0} = j_2 v, \quad \theta < x < 1, \quad (13)$$

где $v=D_3/D_4$. Отметим, что введенные в (4) и (12) безразмерные потоки j_1 и j_2 положительны.

Таким образом, исходная электродиффузионная система уравнений (4)–(8) распалась на две более простые системы уравнений первого порядка. В области $0 < x < \theta$ система уравнений дается формулами (4), (5), (12) и (8) и совпадает с системой уравнений, используемой при описании эффекта экзальтации миграционного тока. В области $\theta < x < 1$ система уравнений дается формулами (4), (5), (13) и (8) и совпадает с системой уравнений, используемой при описании эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока.

В точке $x=\theta$ должны быть непрерывны все концентрации c_i . Сама точка θ подлежит определению одновременно с нахождением решения системы электродиффузионных уравнений. В соответствии со сказанным выше, ее положение должно зависеть как от величины токов I_1 и I_2 , так и от параметров v и k , т. е. от величины концентрации ионов H^+ в растворе. По мере роста последней величина $x=\theta$ должна приближаться к электроду и при достаточно высоких концентрациях H^+ , когда реакция (1) сменяется реакцией (2), θ должна становиться равной нулю.

Начнем исследование со случая, когда точка $x=\theta$ расположена внутри интервала (0,1). Найдем распределение концентраций $c_1(x)$, $c_2(x)$, $c_3(x)$ и $c_4(x)$ в каждой из областей $0 < x < \theta$ и $\theta < x < 1$.

Распределение концентрации $c_2(x)$ в области $\theta < x < 1$ легко получается сложением и последующим интегрированием уравнений (4), (5) и (8) с учетом граничных условий (9):

$$c_2 = (j_1 + vj_2)(x-1)/2 + 1 + k. \quad (14)$$

Используя (14), из уравнения (5) находим

$$g = - \frac{j_1 + vj_2}{2(1+k) + (j_1 + vj_2)(x-1)}. \quad (15)$$

Подставляя (15) в (4) и интегрируя получающееся линейное уравнение с учетом (9), получаем распределение катионов $c_1(x)$ в области $\theta < x < 1$:

$$c_1 = \frac{1 - j_1(1+k)/(j_1 + vj_2)}{(x-1)(j_1 + vj_2)/(1+k) + 1} + \frac{j_1(1+k)}{j_1 + vj_2} \left[(x-1) \frac{j_1 + vj_2}{2(1+k)} + 1 \right]. \quad (16)$$

Распределение концентрации $c_4(x)$ в этой области следует из условия электронейтральности (8) и условия $c_3(x > \theta) = 0$. При $x=\theta$ значения концентраций c_1 и c_2 , даваемые формулами (14) и (16), принимают в силу вышеупомянутого условия $c_3(\theta) = c_4(\theta)$ равные значения

$$c_1(\theta) = G, \quad c_2(\theta) = G. \quad (17)$$

При нахождении распределения концентраций $c_i(x)$ в области $0 < x < \theta$ в качестве граничных условий при $x=\theta$ будем использовать соотношения непрерывности

$$c_1(\theta-0) = c_1(\theta+0) = G, \quad c_2(\theta-0) = c_2(\theta+0) = G. \quad (18)$$

Два условия (17) представляют собой систему уравнений, из которых можно определить неизвестные величины θ и G :

$$G = \sqrt{(1+k)(1 - j_1 k / v j_2)}, \quad (19)$$

$$\theta = 1 - 2(1+k) \left[1 - \sqrt{(1 - j_1 k / v j_2) / (1+k)} \right] / (j_1 + vj_2). \quad (20)$$

Решение системы уравнений (4), (5), (8) и (12) в области $0 < x < \theta$ с граничными условиями (18) может быть найдено способом, аналогичным

использованному в [4], и дается соотношениями:

$$c_1 = (j_1 - j_2)(x - \theta) / 2 + G, \quad (21)$$

$$\mathcal{E} = - \frac{j_1 + j_2}{(j_1 - j_2)(x - \theta) + 2G}, \quad (22)$$

$$c_2 = G[(j_1 - j_2)(x - \theta) / 2G + 1]^{(j_1 + j_2) / (j_1 - j_2)}. \quad (23)$$

Распределения концентраций всех компонентов и потенциала для полной области координаты $0 \leq x \leq 1$ даются формулами (14)–(16), (18)–(23) и (8) при выполнении условий

$$vj_2 \geq kj_1, \quad (24)$$

и

$$0 \leq \theta \leq 1, \quad (25)$$

$$c_i(x) \geq 0 \quad \text{при } 0 \leq x \leq 1. \quad (26)$$

Отметим, что выполнение неравенства (24) необходимо как для существования G (см. (19)), так и для существования θ (см. (20)). Нетрудно

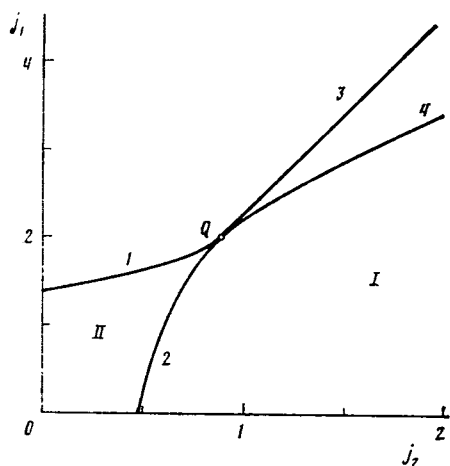


Рис. 1

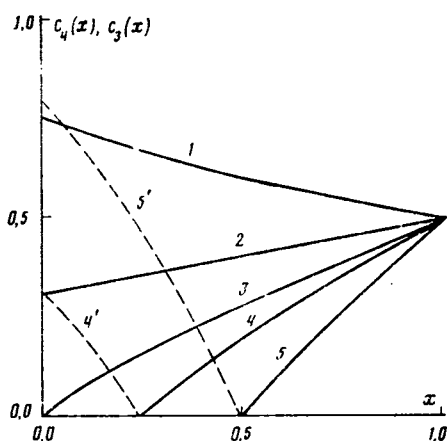


Рис. 2

Рис. 1. Расположение областей различного поведения системы на плоскости j_1, j_2 при $k < v$: 1 – кривая $j_1^1(j_2)$, определяемая формулой (28); 2 – кривая $\theta = 0$, определяемая формулой (27); 3 – прямая $G = 0$, определяемая формулой (31); 4 – кривая $j_1^0(j_2)$, определяемая формулой (30)

Рис. 2. Распределения концентраций $c_4(x)$ (кривые 1–5) и $c_3(x)$ (кривые 4', 5'). Кривые 1 и 2 соответствуют области II, кривые 4, 4', 5, 5' соответствуют области I, кривая 3 соответствует условию $\theta = 0$

убедиться, что условие $\theta \leq 1$ не накладывает никаких дополнительных ограничений на параметры v, k, j_1, j_2 . Определенная формулой (20) величина θ в общем случае убывает с ростом j_1 при фиксированном значении j_2 . Условие $\theta = 0$ приводит к следующей связи j_1 и j_2 :

$$j_1 = vj_2(1 - (1 + k)(2k/vj_2 - 1)^2) / k. \quad (27)$$

Учет неравенства (24) приводит к тому, что j_1 в (27) может изменяться в пределах $0 \leq j_1 \leq 2$. При этом величина vj_2 в (27) изменяется от значения $vj_2 = 2\sqrt{1+k}(\sqrt{1+k}-1)$, когда $j_1 = 0$, до значения $vj_2 = 2k$ при $j_1 = 2$. На плоскости (j_2, j_1) условию $0 < \theta \leq 1$ соответствует область I (рис. 1), расположенная правее кривой $j_1(j_2)$, определяемой формулой (27).

Рассмотрим теперь подробнее ситуацию, когда реакция восстановления кислорода идет по схеме (2) и анионы OH^- в диффузионном слое отсутствуют. При этом во всей области $0 \leq x \leq 1$ распределения c_1, c_2, c_4 и \mathcal{E} описываются уравнениями (4), (5), (13) и (8) и граничными усло-

виями (9), решения которых даются формулами (14), (16), (8). Значения поверхностных концентраций $c_1(0)$ и $c_4(0)$ зависят как от параметров v и k , так и от значений токов j_1 и j_2 . В соответствии с общепринятым определением предельного тока будем полагать, что предельному току восстановления катионов j_1^l соответствует условие $c_1(0)=0$. Этот ток зависит от тока j_2 параллельно протекающей реакции восстановления кислорода. Зависимость j_1^l от j_2 вытекает из (16) и условия $c_1(0)=0$ и дается соотношением [7]:

$$j_1^l = \frac{2(1+k)}{1+v j_2/j_1} \left(1 - \sqrt{\frac{k - v j_2/j_1^l}{1+k}} \right) \quad (28)$$

и показана на рис. 1. Кривая $j_1^l(j_2)$ выходит при $j_2=0$ из точки

$$j_1^l = 2(1+k) \left(1 - \sqrt{1 - 1/(1+k)} \right),$$

соответствующей формуле Эйкена [9] и при значении $v j_2/k=2$ попадает в точку Q , где $j_1^l=2$, в которой смыкается с кривой (27) и прямой

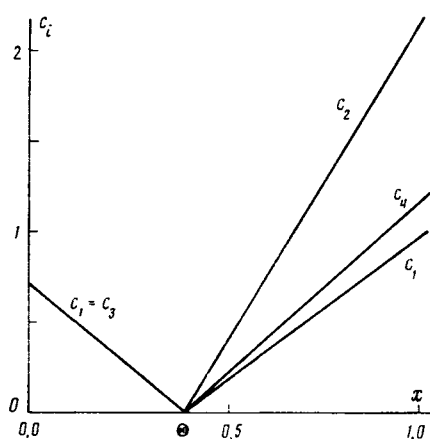
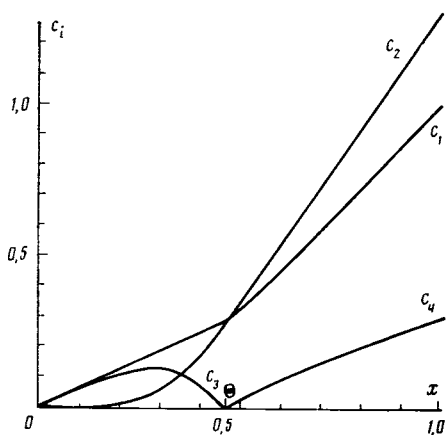
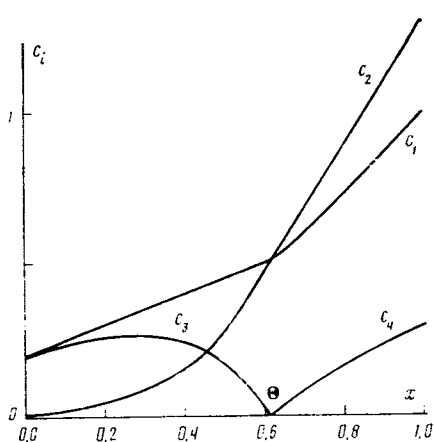
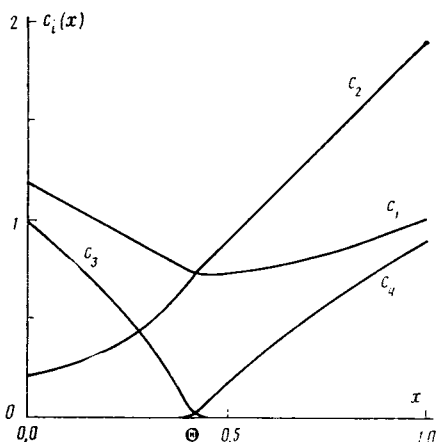


Рис. 3. Различные типы распределения концентраций ионных компонентов, соответствующие области I на рис. 1: a - ток j_1 меньше предельного значения и $c_1(0) > G$, b - ток j_1 меньше предельного значения и $c_1(0) < G$, c - ток j_1 равен предельному при выполнении условия $c_1(0)=0$, d - ток j_1 равен предельному при выполнении условия $c_1(\theta)=0$

$j_1 = v j_2/k$. При $j_1 < j_1^l$ и $c_4(0) > 0$ поведение системы соответствует области II на плоскости j_1, j_2 (рис. 1). При постоянном значении тока j_1 и увеличении тока j_2 концентрация $c_4(0)$ уменьшается (см. рис. 2, кривые 1, 2). При выполнении условия $c_4(0)=0$, которое, как нетрудно убедиться, совпадает с условием $\theta=0$ (кривая 3 на рис. 2), мы приходим к

правой границе области II, описываемой формулой (27). Подчеркнем, что обращение $c_1(0)$ в нуль не означает возникновения предельного тока реакции восстановления кислорода, а соответствует переключению механизма электродной реакции со схемы (2) на схему (1), включающую генерацию анионов OH^- и последующий гомогенный процесс рекомбинации OH^- и H^+ . При дальнейшем росте j_2 в области I точка $x=\theta$, определяемая формулой (20), смещается вправо (кривые 4, 5 на рис. 2), а в области $0 < x < \theta$ распределены ионы OH^- , генерируемые на электроде.

Возвращаясь к исследованию области I на рис. 1, проанализируем характер изменения концентрации катионов $c_1(x)$ при изменении тока реакции их восстановления j_1 и фиксированном токе j_2 .

При $j_1=0$ концентрация $c_1(x)$ линейно убывает при возрастании x в области $0 \leq x \leq \theta$ и продолжает убывать в области $0 \leq x \leq 1$. При увеличении тока j_1 концентрация $c_1(x)$ в области $0 \leq x \leq \theta$ по-прежнему изменяется линейно, причем $c_1(0)$ и $c_1(\theta)=G$ убывают с ростом j_1 . При достаточно больших значениях $j_1 > \nu j_2 / (1+2k)$ на зависимости $c_1(x)$ в области $\theta \leq x \leq 1$ проявляется минимум при $x=\theta^*$, определяемом соотношением

$$\theta^* = 1 - 2(1+k) [1 - \sqrt{(\nu j_2 - j_1 k) / (j_1(1+k))}] / (j_1 + \nu j_2). \quad (29)$$

При дальнейшем росте j_1 возможна ситуация (при $j_1 > j_2$), когда $c_1(0)$ станет меньше, чем G (см. рис. 3, б). Условие $c_1(0)=0$, где c_1 дается формулой (21), соответствует общепринятому определению предельного тока разряда катионов j_1^{10} и приводит к следующему соотношению:

$$j_1^{10} = 2 [1 + k + J(\nu + 1) \sqrt{(1 - k/(\nu J))(1+k)}] / (1 + \nu J), \quad (30)$$

где величина $J = j_2 / j_1^{10}$ ограничена неравенством $J < 1$, которое совместно с условием (24) реализуется в случае $k < \nu$. Зависимость $j_1^{10}(j_2)$, определяемая формулой (30) при $k < \nu$, показана на рис. 1. Подчеркнем, что кривая $j_1^{10}(j_2)$ при $k < \nu$ расположена под прямой $j_2 = k j_1 / \nu$, соответствующей условию $G=0$ и, таким образом, кривая $j_1^{10}(j_2)$ служит верхней границей области I, в которой существует решение с $0 \leq \theta \leq 1$. Она начинается в точке Q на рис. 1 и при $j_2 \gg 1$ асимптотически выходит на прямую $j_1^{10} = b + j_2$, где $b = 2\sqrt{(1 - k\nu)(1+k)}$. Распределения концентраций всех компонентов, соответствующие условию $c_1(0)=0$ и формуле (30), показаны на рис. 3, в.

В случае $k > \nu$ концентрация $c_1(0)$ не обращается в нуль ни при каких j_1 и j_2 . При этом увеличение тока j_1 при фиксированном j_2 приводит к опережающему снижению значения $c_1(\theta)=G$ по сравнению с $c_1(0)$. Одновременно значение $x=\theta^*$, где $c_1(x)$ имеет минимум, сближается с $x=\theta$, и при достаточно больших значениях $j_1 = j_1^{10}$ точка θ^* сливается с θ и $c(\theta^*)=G$ обращается в нуль. Это происходит при $j_1 = j_1^{10}$ и $\theta = \tilde{\theta}$:

$$j_1^{10} = \nu j_2 / k, \quad (31)$$

$$\tilde{\theta} = \theta^* = 1 - 2/j_1^{10} = 1 - 2k/\nu j_2. \quad (32)$$

В этом случае область I ограничена условиями $G=0$ и $\theta = \tilde{\theta}$.

Ситуации, когда $c_1(\theta)=G=0$, соответствуют следующие из формул (14)–(16), (21)–(23) распределения концентраций ионов и электрического поля:

$$c_1 = (x - \tilde{\theta}) / (1 - \tilde{\theta}), \quad c_2 = (1+k)c_1, \quad c_3 = 0, \quad c_4 = kc_1, \\ \mathcal{E} = -1/(x - \tilde{\theta}) \text{ при } x > \tilde{\theta}, \quad (33)$$

$$c_1 = c_3 = j_2(1 - \nu/k)(\tilde{\theta} - x)/2, \quad c_2 = c_4 = 0, \\ \mathcal{E} = -(k + \nu) / [(k - \nu)(\tilde{\theta} - x)] \text{ при } x < \tilde{\theta}. \quad (34)$$

Отметим, что в области $0 < x < \tilde{\theta}$ при $j_1 = j_1^{10}$ анионы соли отсутствуют $c_2(x)=0$, т. е. раствор представляет собой бинарный электролит, состоящий из разряжающихся катионов и генерируемых на электроде анионов OH^- . Распределения концентраций (33) и (34) показаны на рис. 3, г.

Зависимости предельного тока разряда катионов от тока реакции восстановления кислорода при различных значениях k , v показаны на рис. 4. При $j_2=0$ значения j_1^l вплоть до $j_1^l=2$ следуют формулам теории корреляционной экзальтации миграционного тока. Дальнейшее поведение j_1^l зависит от соотношения между параметрами k и v . При $k \geq v$ (кривые 3, 4) j_1^l линейно зависит от j_2 в соответствии с (31). При $0 < k < v$ (кривая 2) j_1^l определяется формулой (30).

При уменьшении k/v до нуля точка Q на рис. 4 стремится по горизонтали $j_1=2$ к вертикальной оси. При этом кривая j_1^{l0} переходит в прямую $j_1^{l0}=j_2+2$, соответствующую теории эффекта экзальтации миграционного тока [4, 5].

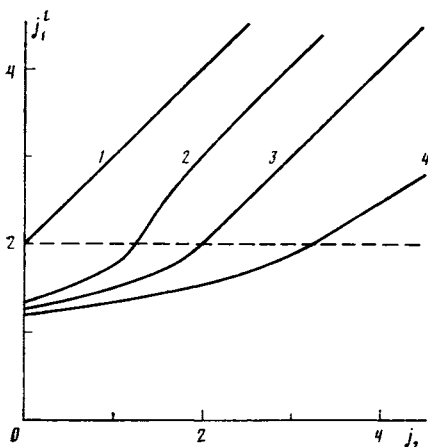


Рис. 4. Зависимость предельного тока разряда катионов j_1^l от тока j_2 : 1 — $k=0$, 2 — $0 < k < v$, 3 — $k=v$, 4 — $k > v$

В случае, когда в объеме раствора имеется щелочная среда, предельный ток разряда катионов j_1^l дается тем же соотношением, что и для нейтральной среды ($k=0$): $j_1^{l0} = j_2 + 2$, и не зависит от концентрации ионов OH^- в объеме раствора.

Таким образом, в рассматриваемой системе мы встретились с необычным поведением концентраций разряжающихся катионов внутри диффузионного слоя. Профиль концентрации $c_1(x)$ при определенных условиях имеет минимум, что приводит к возможности обращения c_1 в нуль при некотором значении $x=\theta$ внутри диффузионного слоя. Такое поведение c_1 обусловлено существенным влиянием на процесс подвода катионов к электроду двух факторов — во-первых, параллельно протекающего процесса восстановления кислорода, и, во-вторых, гомогенной реакции рекомбинации OH^- и H^+ ионов внутри диффузионного слоя.

Обобщенное условие возникновения в рассматриваемой системе предельного тока имеет вид

$$c_1(x) = 0, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (35)$$

и, как показало проведенное исследование, может реализоваться как у поверхности электрода $x=0$, так и «оторваться» от электрода и перейти внутрь диффузионного слоя в точку $x=\theta < 1$.

Проведенное исследование существенно использовало условие, что скорость рекомбинации H^+ и OH^- ионов весьма велика и, следовательно, толщина реакционного слоя, располагающегося вблизи $x=\theta$, пренебрежимо мала по сравнению с толщиной диффузионного слоя. Кроме того, вместо точного условия равновесия $c_3 c_4 = K_0$ использовалось приближенное условие $c_3 c_4 = 0$, которое выполняется с весьма высокой точностью. В более строгой постановке, использующей соотношение $c_3 c_4 - K_0 = 0$, снижение концентрации c_1 внутри диффузионного слоя будет происходить не до нуля, а до весьма низких значений порядка $K_0^{1/2} \ll 1$. При этом все обнаруженные особенности в распределении концентраций ионных компонентов сохраняются.

Отметим в заключение, что при $v \neq 1$, т. е. $D_3 \neq D_4$, в области $x \approx \theta$, где протекает реакция рекомбинации OH^- и H^+ ионов, происходит резкое изменение величины электрического поля \mathcal{E} и $d\mathcal{E}/dx$. При этом, как следует из уравнения Пуассона, в указанной области должны наблюдаться аномалии в распределении объемного заряда. В частности, при стремлении к нулю величины $G=c_1(\theta)$ внутри диффузионного слоя формируется резкий пик объемного заряда. Возможность формирования пика объемного заряда при прохождении электрического тока, ранее была предсказана для систем, имеющих наряду с подвижными также и фиксированные заряды [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kemula W., Michalski M.* // Roczn. Chem. 1936. V. 16. P. 535.
2. *Heyrovsky J., Bures M.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1936. V. 8. P. 446.
3. *Гейровский Я., Куга Я.* Основы полярографии. М.: Мир, 1965. 559 с.
4. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1840.
5. *Kharkats Yu. I.* // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 105. P. 97.
6. *Тополев В. В., Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 515.
7. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1716.
8. *Сокирко А. В., Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 1657.
9. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику М.: Высш. шк., 1983. 400 с.
10. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 248.

*Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Академии наук СССР, Москва*

Поступила в редакцию
20.V.1988