

УДК 541.13

## К ТЕОРИИ СКРЫТЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ТОКОВ

Сокирко А. В., Харкац Ю. И.

В работе проведено теоретическое исследование параллельно протекающих электродных процессов в условиях, когда продукт одной из электродных реакций вступает в гомогенную реакцию с реагентом другой электродной реакции. В результате предельный ток второй реакции зависит от тока первой реакции и наблюдается явление, названное Кемудей и Грабовским «скрытым предельным током». Проведенные аналитические и численные расчеты охватывают широкую область параметров задачи и включают, как частный случай, результаты Кемудей и Грабовского для предела бесконечно быстрой константы скорости гомогенной реакции.

Явление скрытых предельных токов, широко распространенное в вольт-амперометрии, связано с особенностями протекания параллельных электрохимических реакций в том случае, когда продукт одной из реакций необратимо взаимодействует в растворе с реагентом другой реакции [1–3]. В результате такого взаимодействия диффузионный поток реагента во второй реакции зависит от скорости протекания первой реакции, т. е. процессы уже не являются независимыми.

Пусть, например, в растворе присутствуют два вещества  $A$  и  $B$ , которые восстанавливаются на электроде, причем для определенности будем считать, что  $B$  восстанавливается при более отрицательных потенциалах.



Если в растворе протекает реакция



то по терминологии работы [1] наблюдается скрытый предельный ток первого рода вещества  $B$ , определяемый как разность предельных токов в отсутствие вещества  $A$   $i_B$  и в его присутствии  $i_B'$ .

$$\Delta i = i_B - i_B'. \quad (4)$$

Если же в растворе протекает реакция



то наблюдается скрытый предельный ток второго рода  $\Delta i = i_A - i_A'$ .

Проведенный в [1, 2] теоретический анализ скрытых предельных токов относится к случаю, когда реакции (3) или (5) протекают бесконечно быстро по сравнению со скоростью диффузионного транспорта реагентов и продуктов реакции.

В настоящей работе развивается теория скрытых диффузионных токов, не использующая указанного выше предположения.

Мы ограничимся рассмотрением скрытых предельных токов первого рода (задача о скрытых предельных токах второго рода решается аналогичным образом) и, кроме того, будем для простоты полагать  $p=q=1$ . Считая, что рассматриваемые процессы протекают в условиях избытка фонового электролита, когда эффекты электромиграции несущественны<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Взаимодействие двух кинетически не связанных электродных процессов за счет миграционного транспорта ионов приводит к эффекту экзальтации миграционного тока, теория которого изложена в [4–7].

уравнения, описывающие распределение концентрации вещества  $B$  и продукта реакции (1)  $A^*$  в диффузионном слое, можно записать в виде

$$D_{A^*} \frac{d^2 c_{A^*}}{d\xi^2} - K c_{A^*} c_B = 0, \quad (6)$$

$$D_B \frac{d^2 c}{d\xi^2} - K c_{A^*} c_B = 0. \quad (7)$$

Здесь  $D_{A^*}$  и  $D_B$  — коэффициенты диффузии соответствующих веществ,  $K$  — константа скорости реакции (3),  $\xi$  — координата, перпендикулярная поверхности электрода.

В качестве граничных условий будем считать, что заданы в объеме раствора концентрация  $c_B$

$$c_B(\delta) = c_0 \quad (8)$$

и нулевая концентрация вещества

$$c_{A^*}(\delta) = 0. \quad (9)$$

Здесь  $\delta$  — толщина диффузионного слоя, которая считается приближенно одинаковой для веществ  $A^*$  и  $B$ . При достижении предельного тока по веществу  $B$  выполняется условие  $c_B(0) = 0$ . Кроме того, на электроде задано значение  $j_{A^*} = -j_A$ , где  $j_A$  — поток вещества  $A$ , т. е.

$$D_{A^*} \left. \frac{dc_{A^*}}{d\xi} \right|_{\xi=0} = -j_A. \quad (10)$$

Перейдем к безразмерным переменным:

$$X = c_{A^*} D_{A^*} / c_0 D_B; \quad Y = c_B / c_0; \quad (11)$$

$$t = \xi / \delta; \quad \beta = K \delta^2 c_0 / D_{A^*}; \quad \kappa = j_A \delta / D_B c_0.$$

Тогда система уравнений (6)–(7) и граничные условия к ним могут быть записаны в виде

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = \beta X Y, \quad (12)$$

$$\frac{d^2 Y}{dt^2} = \beta X Y, \quad (13)$$

$$\left. \frac{dX}{dt} \right|_{t=0} = \dot{X}(0) = -\kappa, \quad X(1) = 0, \quad (14)$$

$$Y(0) = 0, \quad (15)$$

$$Y(1) = 1. \quad (16)$$

Нашей целью является нахождение связи между  $\dot{Y}(0) = dY/dt|_{t=0}$  — безразмерным предельным током вещества  $B$  и  $\kappa$  — безразмерным предельным током вещества  $A$  при различных значениях параметра  $\beta$ .

Система (12)–(16) в общем случае не имеет аналитического решения. Ниже будут изложены результаты исследования ряда предельных случаев, для которых можно получить приближенные решения задачи (см. таблицу), а также результаты численного решения на ЭВМ.

**1. Случай малых скоростей реакции ( $\beta \ll 1$ ).** Будем считать, что поток  $\kappa$  достаточно велик ( $\kappa \gg 1$ ), так что  $\kappa\beta \sim 1$ . При этом функция  $X$  имеет характерный масштаб  $X \sim \kappa$ , а функция  $Y \sim 1$ . Это позволяет искать решение задачи в виде разложения по параметру  $1/\kappa$ , первые члены которого имеют вид  $X = \kappa X_0 + X_1$ ,  $Y = Y_1$ , где  $X_0$ ,  $X_1$ ,  $Y_1$  — функции с масштабом порядка единицы.

Из (12)–(13) с использованием граничных условий (14)–(15) можно получить линейную связь  $X$  и  $Y$ :

$$X = Y + (\kappa + \dot{Y}(0)) (1-t) - 1. \quad (17)$$

**Приближенные аналитические формулы для зависимости потока вещества  $B \cdot \dot{Y}(0)$  от  $\kappa$**

| Параметр $\kappa$ | Параметр $\beta$                                 |          |   |
|-------------------|--|----------|---|
|                   | $\ll 1$  | $\sim 1$ | $\gg 1$   |
| $\ll 1$           | (21)   | (27)     | (28)  |
| $\sim 1$          | (21) Численные решения на ЭВМ                    |          | $\kappa \leq 1$ (29), (32)<br>$\kappa \geq 1$ (36)    |
| $\gg 1$           | (20) $\rightarrow$ (24) $\kappa^2 \gg \beta > 1$ |          | (36) $\kappa \leq \beta$<br>(24) $\kappa^2 \ll \beta$ |

*Примечание.* Стрелка показывает, что соответствующая формула может быть получена как частный предельный случай более общей формулы.

Подставляя  $X$  и  $Y$ , выраженные через  $X_0, X_1, Y_1$  и рассматривая члены порядка  $\kappa$ , получим  $X_0 = 1 - t$ . Используя (20) – (22), уравнение (7) можно привести к виду

$$\frac{d^2 Y_1}{dt^2} = \beta \kappa (1-t) Y_1. \quad (18)$$

Решением этого уравнения служит линейная комбинация функций Эйри

$$Y_1 = S_1 \text{Ai}[q(1-t)] + S_2 \text{Bi}[q(1-t)], \quad (19)$$

где  $q = \sqrt[3]{\beta \kappa}$ ;  $S_1$  и  $S_2$  – константы. Определив  $S_1$  и  $S_2$  из граничных условий (15) – (16) и дифференцируя (19), получим искомое выражение для предельного потока вещества  $B$ :

$$\dot{Y}(0) = -\frac{q}{\text{Ai}(0)} \frac{\text{Bi}(q) \text{Ai}'(q) - \text{Ai}(q) \text{Bi}'(q)}{\text{Bi}(q) - \text{Ai}(q) \sqrt[3]{3}}. \quad (20)$$

В случае достаточно малых  $\beta$ , когда  $q \ll 1$ , можно воспользоваться ведущими членами асимптотических разложений функций Эйри [8]. В результате (20) приводится к виду

$$\dot{Y}(0) = 1 - \beta \kappa / 12. \quad (21)$$

Формулу (21) можно получить и непосредственно из исходной системы (12) – (15), представляя решение в виде разложения по малому параметру  $\beta$ :  $X = X_0 + \beta X_1, Y = Y_0 + \beta Y_1$ , где  $X_0, X_1, Y_0, Y_1$  – функции порядка 1 и считается, что  $\beta \kappa \ll 1$ . Поведение  $X(t), Y(t)$ , определяемых (19) и (17), показано на рис. 1. Таким образом, выражение (20) применимо при  $\beta \ll 1$  и любых  $\kappa$ .

**2. Случай больших потоков вещества  $A^*$  ( $\kappa \gg 1$ ).** В отличие от случая малых скоростей реакций  $\beta \ll 1, \beta \kappa \sim 1$ , при которых функции  $X(t), Y(t)$  изменялись плавно во всем интервале  $0 \leq t \leq 1$ , в случае  $\beta \geq 1$  и  $\beta \kappa \gg 1$  при значениях  $t \approx 1$  функция  $Y(t)$  изменяется весьма резко, а на всем остальном интервале изменяется плавно, принимая значения, близкие к нулю. Другими словами, у границы диффузионного слоя  $t=1$  формируется пограничный слой.

Поскольку в рассматриваемом случае  $\dot{Y}(0) = \varepsilon \ll 1$ , связь  $X$  с  $Y$  (17) может быть записана в виде

$$X = Y + \kappa(1-t) - 1 = Y + \kappa(t^* - t), \quad (22)$$

где  $t^* = 1 - 1/\kappa$ . Вне узкой области вблизи  $t=1$ , где  $1-t \gg \frac{1}{\kappa}$ , можно пренебречь в (22) первым слагаемым. При этом (13) переходит в уравнение

$$\frac{d^2 Y}{dt^2} = \beta \kappa (t^* - t) Y. \quad (23)$$

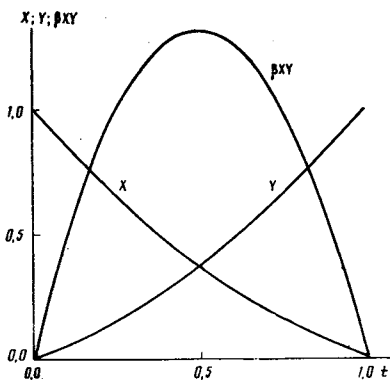


Рис. 1. Зависимость  $X(t)$ ,  $Y(t)$  и  $\beta X(t)Y(t)$  при  $X(0)=1$ ,  $\beta=10$

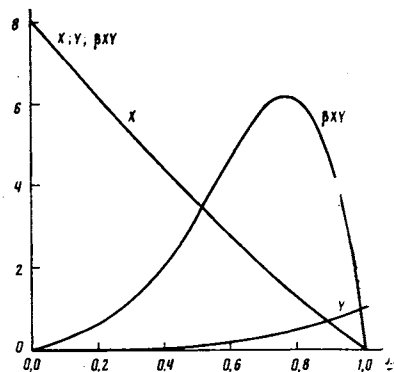


Рис. 2. Зависимость  $X(t)$ ,  $Y(t)$  и  $\beta X(t)Y(t)$  при  $X(0)=8$ ,  $\beta=10$

Решением этого уравнения служит линейная комбинация функций Эйри:

$$Y = S_1 Ai(q(t^* - t)) + S_2 Bi(q(t^* - t)),$$

где  $q = \sqrt[3]{\beta \kappa}$ .

Определяя из граничных условий (15) коэффициенты  $S_1$  и  $S_2$ , учитывая, что  $(1-t^*)q = \sqrt[3]{\beta/\kappa^2} \ll 1$  и  $qt^* \approx \sqrt[3]{\beta \kappa} \gg 1$  и используя ведущие члены асимптотических разложений для функций Эйри при больших и малых значениях аргументов [8], получаем выражение для предельного потока вещества  $B$ :

$$\dot{Y}(0) = -\frac{\sqrt[3]{\beta \kappa}}{Ai(0)} Ai'(\sqrt[3]{\beta \kappa}) = \frac{\sqrt[3]{\beta \kappa}}{\pi Ai(0) Bi(\sqrt[3]{\beta \kappa})}. \quad (24)$$

Отметим, что формула (24) является частным случаем (20) при  $q \gg 1$ . При выводе (24) использовалось только условие  $\kappa^2 \gg \beta > 1$ , поэтому (24) выполняется и при  $\kappa \gg 1$ ,  $\beta \gg 1$ ,  $\kappa^2 \gg \beta$ . Таким образом, можно сделать вывод, что формула (20) применима не только при  $\beta \ll 1$  и любых  $\kappa$ , но и при  $\kappa \gg 1$  и не малых  $\beta$ , удовлетворяющих условию  $\beta \ll \kappa^2$ .

Поведение функций  $X(t)$ ,  $Y(t)$  при значениях параметров  $\kappa \gg 1$  и  $\beta \sim 1$  показано на рис. 2.

3. Случай малых потоков вещества  $A^*$  ( $\kappa \ll 1$ ). При  $\kappa \ll 1$  и  $\beta$  достаточно малых, так что  $\beta \kappa \ll 1$  поток вещества  $B$  дается формулой (21). Ниже мы рассмотрим случай  $\beta \sim 1$ ,  $\beta \gg 1$ . Поскольку характерный масштаб изменения функции  $X(t) \sim \kappa \ll 1$ , будем искать  $X$ ,  $Y$  в виде разложений по параметру  $\kappa$ , первые члены которых имеют вид

$$X = \kappa X_1, \quad Y = Y_0 + \kappa Y_1, \quad (25)$$

где  $X_1$ ,  $Y_0$ ,  $Y_1$  — функции с масштабом изменения порядка 1. Подставляя (25) в (13), получим с учетом граничных условий  $Y_0 = t$ . При этом уравнение (12) принимает вид  $d^2 X_1 / dt^2 = \beta t X_1$ . Его решением, удовлетворяющим (15), служит линейная комбинация функций Эйри

$$X = -\beta^{-1/3} \frac{Bi(\sqrt[3]{\beta}) Ai(\sqrt[3]{\beta} t) - Ai(\sqrt[3]{\beta}) Bi(\sqrt[3]{\beta} t)}{Bi(\sqrt[3]{\beta}) Ai'(0) - Ai(\sqrt[3]{\beta}) Bi'(0)}. \quad (26)$$

Используя теперь линейную связь  $X$  и  $Y$  (17), находим поток  $B$ :

$$\begin{aligned} \dot{Y}(0) &= 1 - \kappa + X(0) = 1 - \kappa(1 - X_1(0)) = \\ &= 1 - \kappa \left[ 1 + \beta^{-1/3} \frac{Ai(0)}{Ai'(0)} \frac{Bi(\sqrt[3]{\beta}) - \sqrt[3]{\beta} Ai(\sqrt[3]{\beta})}{Bi(\sqrt[3]{\beta}) + \sqrt[3]{\beta} Ai(\sqrt[3]{\beta})} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Используя ведущие члены асимптотических разложений функций Эйри, можно убедиться, что при  $\beta \ll 1$  (27) переходит в (21).

При больших скоростях реакции  $\beta \gg 1$  решению задачи соответствует существование пограничного слоя вблизи  $t=0$ . При этом  $X(1) \ll 1$  и решение задачи находится по схеме, аналогичной описанной выше для случая погранслоя при  $t=1$ . Получающийся результат совпадает с выражением для потока вещества  $B$ , следующим из (27) при  $\beta \gg 1$ .

$$\dot{Y}(0) = 1 - \kappa(1 + \beta^{-1/2} \text{Ai}(0)/\text{Ai}'(0)). \quad (28)$$

Таким образом, формула (27) справедлива при  $\kappa \ll 1$  в любых значениях  $\beta$ .

**4. Большие скорости реакции ( $\beta \gg 1$ ).** При рассмотрении этого случая будем различать две ситуации  $\kappa < 1$  и  $\kappa > 1$ . Пусть  $\kappa < 1$ . При больших скоростях реакции  $\beta \gg 1$  практически все вещество  $A^*$  успевает прореагировать с веществом  $B$  вблизи электрода. У поверхности электрода формируется пограничный слой, в котором  $Y(t)$  имеет резкий максимум, так как  $Y(0) = 0$ , а за максимумом  $Y(t)$  экспоненциально убывает, в силу того, что все вещество  $A^*$  прореагировало около электрода. Именно такой предельный случай и соответствует рассмотрению скрытых предельных токов, проведенному в [1], где считалось, что в пределе  $\beta = \infty$  поток вещества  $B$  на электрод равен  $1 - \kappa$ .

Будем считать, что при  $\beta \gg 1$  поток вещества  $B$  на электрод отличается от  $1 - \kappa$  на малую величину  $\varepsilon$ :

$$\dot{Y}(0) = 1 + \varepsilon - \kappa. \quad (29)$$

Тогда с учетом (15) связь  $X$  и  $Y$  дается выражением

$$Y = X + (1 + \varepsilon)(t - t_*), \quad (30)$$

где  $t_* = \varepsilon/(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon$ . В пределе  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon = 0$ ,  $Y(t) = t$ ,  $X(t) = 0$ .

Будем искать решение в виде

$$\begin{aligned} X &= X_-, \quad Y = Y_- \quad \text{при } 0 < t \leq t_*, \\ X &= X_+, \quad Y = Y_+ \quad \text{при } t_* \leq t < 1. \end{aligned}$$

При  $t \gg t_*$  в (30) можно пренебречь  $X$  и получить уравнение для  $X_+$

$$\frac{d^2 X_+}{dt^2} = \beta(t - t_*) X_+,$$

решение которого, удовлетворяющее (15), дается выражением

$$X_+ = S_1 \left[ \text{Ai}(\sqrt[3]{\beta}(t - t_*)) - \text{Bi}(\sqrt[3]{\beta}(t - t_*)) \frac{\text{Ai}(\sqrt[3]{\beta})}{\text{Bi}(\sqrt[3]{\beta})} \right].$$

Отметим, что при  $t \approx t_*$  второе слагаемое в выражении для  $X_+$  экспоненциально мало по сравнению с первым и им можно пренебречь. Соответствующая  $X_+$  функция  $Y_+$  находится из (30) и равна:

$$Y_+ = (1 + \varepsilon)(t - t_*) + S_1 \text{Ai}(\sqrt[3]{\beta}(t - t_*)).$$

В области  $t \leq t_*$ ,  $Y \sim t$ , а  $X \sim \varepsilon \approx t_*$ . Поэтому, пренебрегая в (3)  $Y$  по сравнению со вторым слагаемым, приходим к следующему уравнению для  $Y_-$ :

$$\frac{d^2 Y_-}{dt^2} = \beta(t - t) Y_-.$$

Решением этого уравнения служит линейная комбинация функций Эйри

$$Y_- = S_3 \text{Ai}(\sqrt[3]{\beta}(t - t)) + S_4 \text{Bi}(\sqrt[3]{\beta}(t - t)). \quad (31)$$

Связь  $S_3$  и  $S_4$  находится с помощью граничных условий (15) и условий

сшивки решений. Условия сшивки для  $Y_-$  и  $Y_+$  имеют вид

$$Y_-|_{t=t_0} = Y_+|_{t=t_0}, \quad \left. \frac{dY_-}{dt} \right|_{t=t_0} = \left. \frac{dY_+}{dt} \right|_{t=t_0}.$$

Определив коэффициенты  $S_1, S_3, S_4$  из (29) и (31), получаем уравнение для  $\varepsilon$ :

$$\frac{1}{2\pi \text{Ai}'(0) \text{Bi}(\sqrt[3]{\beta\varepsilon})} = 1 + \varepsilon - \kappa. \quad (32)$$

Определяемое уравнением (32) значение  $\varepsilon$  имеет при значениях  $\kappa$ , не близких к единице, порядок  $\beta^{-1/3}$ . В частном случае  $\kappa \ll 1$  из (32), (29) можно получить формулу (28). Легко убедиться, что при  $1 - \kappa \ll 1$ ,  $\sqrt[3]{\beta\varepsilon} \gg 1$   $\dot{Y}(0) = -1 - \kappa \ll -1$ . Таким образом, (29) дает правильное решение при малых потоках вещества  $A^*$   $\kappa \ll 1$  и при всех значениях  $\kappa < 1$  и  $\beta \gg 1$ .

Обратимся теперь к ситуации  $\beta \gg 1$ ,  $\kappa \gg 1$ . В отличие от рассмотренного выше случая  $\kappa \gg 1$  пограничный слой возникает не на правой границе области  $t=1$ , а в некоторой промежуточной точке  $t_0$  внутри области  $0 < t < 1$ .

Будем искать решение задачи в виде первых членов разложения по малому параметру  $\beta^{-1}$ :

$$X = X_0 + \beta^{-1}X_1, \quad Y = Y_0 + \beta^{-1}Y_1, \quad (33)$$

где  $X_0, X_1, Y_0, Y_1 \sim 1$ . В нулевом приближении имеем  $X_0 Y_0 = 0$ , везде, кроме окрестности точки  $t_0 = 1 - 1/\kappa$ , этому уравнению и граничным условиям удовлетворяют функции:

$$\begin{aligned} X_0 &= \kappa(t_0 - t); \quad Y_0 = 0 \quad \text{при } t \leq t_0, \\ X_0 &= 0; \quad Y_0 = \kappa(t - t_0) \quad \text{при } t \geq t_0. \end{aligned} \quad (34)$$

В окрестности  $t=t_0$  сосредоточена реакционная зона, где вещество  $B$  вступает в реакцию с веществом  $A^*$ . Лишь небольшая часть вещества  $B$  доходит до электрода:  $\dot{Y}(0) = \varepsilon \ll 1$ . Для нахождения  $\varepsilon$  будем искать решение в виде, следующем из (33) и (34):

$$\begin{aligned} Y &= Y_-; \quad X = X_- = Y_- + \kappa(t_0 - t) \quad \text{при } t \leq t_0; \\ X &= X_+; \quad Y = Y_+ = X_+ + \kappa(t - t_0) \quad \text{при } t \geq t_0, \end{aligned} \quad (35)$$

где  $Y_-, X_+ \sim \beta^{-1} \ll 1$ . Схема нахождения решения полностью аналогична описанной выше. Достаточно далеко от точки  $t=t_0$  можно пренебречь в (30)  $Y_-$  или  $X_+$ , получить в каждой из двух областей уравнение Эйри и найти коэффициенты в линейной комбинации функций Эйри из граничных условий и условий сшивки функций  $Y_-$  и  $Y_+$  и их производных при  $t=t_0$ . В результате получим

$$\dot{Y}(0) = \varepsilon = \frac{\kappa}{\text{Ai}'(0)} \text{Ai}'(\sqrt[3]{\beta\kappa}(1 - 1/\kappa)). \quad (36)$$

При получении (36) считалось, что  $(\kappa - 1)\beta \gg 1$ ,  $\kappa \ll \beta$ , т. е. точка  $t_0$  расположена не слишком близко к концам интервала  $t_0 \gg \varepsilon$ ,  $1 - t_0 \gg \varepsilon$ . Если же считать, что  $1 - t_0 \ll \varepsilon$ , то можно убедиться, что  $\dot{Y}(0)$  дается формулой (24). В случае  $t_0 \ll 1$ ,  $\dot{Y}(0) \approx 0$ .

Профили концентраций  $X(t), Y(t)$ , для случая  $\beta \gg 1$ ,  $\kappa \sim 1$  показаны на рис. 3.

**5. Численное решение задачи.** Для получения полной картины поведения предельного потока вещества  $B$  при произвольных значениях параметров  $\beta$  и  $\kappa$  система (12) - (15) решалась численно.

Схема решения строилась следующим образом. Из соотношения (17) при  $t=0$  следует

$$X(0) = \dot{Y}(0) + \kappa - 1. \quad (37)$$

Подставляя (37) в (17), имеем

$$Y = X + X(0)(t-1) + t. \quad (38)$$

Используя (38), преобразуем (12) к виду

$$d^2 X/dt^2 = \beta X(X + X(0)(t-1) + t). \quad (39)$$

Уравнение (39) с граничными условиями  $X(1)=0$ ,  $X(0)=\gamma$  решалась численно методом линеаризации и прогонки [9]–[10]. Из решения находилось значение  $\dot{X}(0)=-\kappa$  и  $\dot{Y}(0)$  – предельный поток вещества  $B$ , которые являлись функцией  $\gamma$ , и, таким образом, в параметрическом виде искомая зависимость  $\dot{Y}(0)$  ( $\kappa$ ,  $\beta$ ). Рассчитанные зависимости полного потока  $\Sigma I = -\kappa + \dot{Y}(0)$  на электрод веществ  $A$  и  $B$  для ряда значений параметра  $\beta$  представлены на рис. 4. Семейство кривых  $\Sigma I$  показывает степень влияния ве-

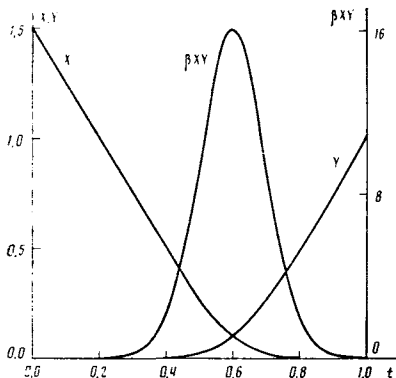


Рис. 3

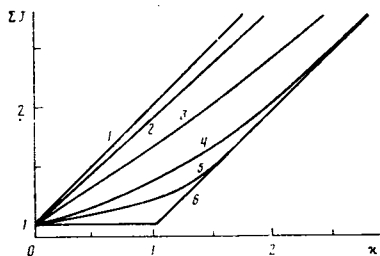


Рис. 4

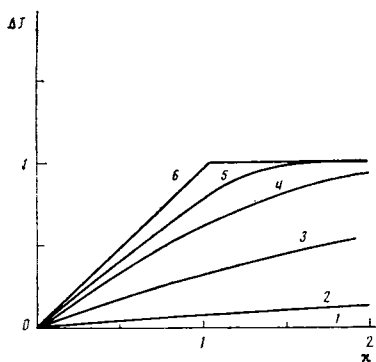


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость  $X(t)$ ,  $Y(t)$  и  $\beta X(t)Y(t)$  при  $X(0)=1,5$ ,  $\beta=1000$

Рис. 4. Зависимость  $\Sigma I$  от  $\kappa$  для значений параметра  $\beta$ : 1 – 0; 2 – 1; 3 – 10; 4 – 100; 5 – 1000; 6 –  $\infty$

Рис. 5. Зависимость скрытого предельного тока от  $\kappa$  для значений параметра  $\beta$ : 1 – 0; 2 – 1; 3 – 10; 4 – 100; 5 – 1000; 6 –  $\infty$

личины скорости реакции  $\beta$  на результирующую кинетику процесса. Рассмотренному в [1–3] пределу  $\beta=\infty$  соответствует  $\Sigma I=1$  при  $\kappa < 1$  и  $\kappa$  при  $\kappa > 1$ . Скрытый предельный ток вещества  $B$ , равный разности токов при  $\beta=0$  и  $\beta \neq 0$ , дается соотношением  $\Delta I = 1 - \dot{Y}(0)$  и показан как функция  $\kappa$  на рис. 5.

**6. Заключение.** Проведенные расчеты зависимости величин скрытых предельных токов от параметра  $\kappa$  для широкого набора значений  $\beta$  дают возможность оценивать по соответствующим экспериментальным зависимостям значение константы скорости гомогенной реакции  $K$ . Для ее нахождения нужно сопоставить экспериментальную кривую зависимости суммарного тока от состава раствора с рассчитанными кривыми и выбрать то значение  $\beta$ , которое соответствует теоретической кривой, наиболее точно описывающей экспериментальные данные.

Авторы благодарят Л. Г. Феокистова за полезное обсуждение работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kemula W., Grabowski Z. R.* // *Roszn. Chem.* 1951. V. 25. P. 350.
2. *Феофтистов Л. Г., Жданов С. И.* // *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук.* 1963. С. 45.
3. *Галюс Э.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
4. *Харкац Ю. И.* // *Электрохимия.* 1978. Т. 14. С. 1716.
5. *Харкац Ю. И.* // *Электрохимия.* 1978. Т. 14. С. 1840.
6. *Kharkats Yu. I.* // *J. Electroanalyt. Chem.* 1979. V. 105. № 4. P. 97.
7. *Тополев В. В., Харкац Ю. И.* // *Электрохимия.* 1983. Т. 19. С. 515.
8. Справочник по специальным функциям/Ред. Абрамовиц М., Стиган И. М.: Наука, 1979, 832 с.
9. *Самарский А. А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
10. *Дулан Э., Миллер Дж., Шилдерс У.* Равномерные численные методы решения задач с пограничным слоем. М.: Мир, 1983. 198 с.

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

Поступила в редакцию  
28.IV.1987