УДК 541.138.3

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОЕ СОПРЯЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Сокирко А. В., Харкац Ю. И.

Решена электродиффузионная задача о процессах параллельного восстановления катионов металла и анионов с участием ионов водорода для произвольных зарядностей ионов. Результирующее поведение предельного диффузионно-миграционного тока обусловливается как снижением миграционного тока при добавлении к раствору кислоты, так и повышением миграционного тока за счет эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока. Рассчитаны зависимости «полностью» предельного тока от стехиометрических коэффициентов, состава раствора и коэффициентов диффузии ионных компонентов.

Совместное протекание нескольких параллельных электродных реакций в отсутствие в системе фонового электролита приводит к эффектам их взаимного влияния. Примерами такого влияния служит эффект экзальтации миграционного тока, наблюдающийся при одновременном восстановлении катионов и нейтрального вещества [1–3] и эффект корреляционной экзальтации миграционных токов, проявляющийся при параллельном протекании однотипных процессов восстановления катионов разных сортов [2, 4].

В настоящей работе развивается общий подход к решению задачи о взаимном влиянии процессов электроосаждения металлов и восстановления анионов, позволяющий провести исследование для систем с произвольными зарядностями ионов.

Рассмотрим параллельное восстановление катионов металла

$$A_1^{z_1+}+z_1e\rightarrow A_1^0 \qquad (1)$$

и восстановление анионов $A_3^{z_3-}$ с участием катионов $A_2^{z_2+}$:

$$n_3A_3^{z_3-}+n_2A_2^{z_2+}+(n_2z_2-n_3z_3)e\rightarrow\Sigma B_i, \qquad (2)$$

где n_2, n_3 — соответствующие стехиометрические коэффициенты; z_1, z_2, z_3 — зарядности ионов; ΣB_i обозначает совокупность нейтральных продуктов реакции (2). Ограничимся здесь анализом процессов типа (2), в которых продукты электронейтральны, и раствор содержит два типа катионов и один тип анионов. Некоторые примеры таких реакций, протекающих в подкисленных нитратных растворах при электроосаждении меди, приведены в [5].

Система электродиффузионных уравнений, описывающих восстановление катионов металла (1) и параллельное восстановление анионов с участием катионов по схеме (2), имеет вид

$$\frac{dc_1}{dx}+z_1c_1\frac{F}{RT}\frac{d\Phi}{dx}=\frac{i_1L}{z_1FD_1c_1^0}=j_1, \qquad (3)$$

$$\frac{dc_2}{dx}+z_2c_2\frac{F}{RT}\frac{d\Phi}{dx}=\frac{n_2}{n_2z_2-n_3z_3}\frac{i_2L}{FD_2c_1^0}\equiv\nu j_2, \qquad (4)$$

$$\frac{dc_3}{dx}-z_3c_3\frac{F}{RT}\frac{d\Phi}{dx}=\frac{n_3}{n_2z_2-n_3z_3}\frac{i_2L}{FD_3c_1^0}\equiv j_2, \qquad (5)$$

$$z_3c_3=z_1c_1+z_2c_2. \qquad (6)$$

Здесь c_1, c_2 и c_3 — концентрации катионов A^{z_1+}, A^{z_2+} и анионов A^{z_3-} соответственно, обезразмеренные на c_1^0 — концентрацию катионов A^{z_1+} в растворе; D_i — соответствующие коэффициенты диффузии; Φ — электрический потенциал; F — число Фарадея; R — газовая постоянная, T — абсолютная температура; x — безразмерная координата ($0<x<1$); L — толщина диффузионного слоя Нернста; i_1 и i_2 — плотности токов реакций (1) и (2) соответственно; $\nu=n_2D_3/n_3D_2$. Отметим, что поскольку потоки всех трех сортов ионов направлены к электроду, величины j_1, j_2, νj_2 положительны. Уравнение (6) выражает условие локальной электронейтральности. На границе диффузионного слоя $x=1$ заданы значения концентраций компонентов и потенциала

$$c_1(1)=1,\ c_2(1)=k,\ c_3(1)=Z_1+kZ_2,\ \Phi(1)=0, \tag{7}$$

где $k=c_2^0/c_1^0$ — безразмерная концентрация ионов $A_2^{z_2+}$ в объеме раствора и для удобства записи введены относительные зарядности ионов $Z_1=z_1/z_3$, $Z_2=z_2/z_3$.

В рассматриваемой электрохимической системе возможна реализация «парциального» предельного тока по ионам металла, соответствующего условию $c_1(0)=0$, или «парциального» предельного тока по катионам, участвующим в параллельной реакции (2), соответствующего выполнению условия $c_2(0)=0$. Существование предельного тока по разряжающимся анионам возможно, как следует из (6), только тогда, когда все три концентрации на электроде стремятся к нулю: $c_1(0)=c_2(0)=c_3(0)=0$. Такому состоянию «полностью» предельного тока должны соответствовать некоторые определенные значения величин потоков ионов j_1 и j_2.

Целью настоящего исследования является нахождение распределений концентраций, потенциала и величин потоков ионов в режиме «полностью» предельного тока.

Складывая уравнения (3)—(6) и интегрируя с учетом граничных условий (7), получаем

$$c_1(x)+c_2(x)+c_3(x)=[j_1+j_2(\nu+1)]\,(x-1)+1+k+Z_1+Z_2k. \tag{8}$$

При $x=0$ из выражений (8) и (6) следует

$$j_2=\frac{(1+Z_1)\,(1-f_1)+(1+Z_2)\,(k-f_2)}{1+J+\nu}, \tag{9}$$

где $J=j_1/j_2$ — отношение потоков, $f_1=c_1(0)$ и $f_2=c_2(0)$ — обозначения для концентраций катионов вблизи электрода. Для того чтобы рассчитать значение потока j_2 в условиях предельного тока по катионам металла, нужно положить в (9) $f_1=0$ и найти зависимость f_2 от параметра J. Состоянию полностью предельного тока соответствуют условия $f_1=f_2=0$ и некоторое определенное значение J.

Умножив уравнение (3) на z_1, (4) на z_2 и (5) на $-z_3$ и сложив, с учетом (6) получаем выражение для безразмерной напряженности электрического поля $-E=d\Psi/dx$:

$$\frac{d\Psi}{dx}=\frac{j_2\beta}{c_1+\alpha c_2}, \tag{10}$$

где $\Psi=z_3F\Phi/RT$ — безразмерный потенциал и введены обозначения для комбинаций параметров:

$$\alpha=\frac{Z_2}{Z_1}\frac{Z_2+1}{Z_1+1}>0, \tag{11}$$

$$\beta=\frac{J}{Z_1+1}+\frac{Z_2\nu-1}{Z_1(Z_1+1)}. \tag{12}$$

Как следует из (10), (12), при $Z_2\nu<1$ величина β, а следовательно, и величина $d\Psi/dx$ могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Перейдем в уравнениях (3), (5) к новой независимой переменной Ψ и подставим $dx/d\Psi$ из (10)

$$\frac{dc_1}{d\Psi}+Z_1c_1=\frac{J}{\beta}(c_1+\alpha c_2), \tag{13}$$

$$\frac{dc_2}{d\Psi}+Z_2c_2=\frac{\nu}{\beta}(c_1+\alpha c_2). \tag{14}$$

Включать в эту систему уравнение для c_3 не нужно, поскольку оно является следствием (13), (14) и (6), (10). Будем искать решение уравнений (13), (14) в виде $\exp(\lambda\Psi)$, которому соответствует характеристическое уравнение для собственных значений λ:

$$\beta\lambda^2+\lambda[(Z_1+Z_2)\beta-J-\nu\alpha]-(1+J+\nu)Z_2/(Z_1+1)=0. \tag{15}$$

Поскольку свободный член уравнения (15) всегда отрицателен, при $\beta>0$ оно имеет два корня разных знаков. Для того чтобы исследовать случай $\beta<0$, перепишем с учетом (12) характеристическое уравнение (15) в виде

$$\lambda^2(1-b)+\lambda(b-a+Z_1+Z_2)+(Z_1Z_2+a)=0, \tag{16}$$

где

$$b=Jz_1+\nu Z_2,\quad a=(J+\nu)Z_1Z_2. \tag{17}$$

Как легко видеть из (12), условие $\beta<0$ эквивалентно условию

$$0<b<1, \tag{18}$$

а из (17) и (18) можно получить ограничение на a:

$$0<a<b\cdot\max(Z_1,\ Z_2). \tag{19}$$

Рассматривая J и ν, Z_1 и Z_2 как формальные положительные параметры, можно отметить, что они входят в (16), (17) симметрично относительно одновременной замены переменным $Z_1\rightleftarrows Z_2$, $\nu\rightleftarrows J$. Поэтому для доказательства положительности дискриминанта достаточно рассмотреть случай $Z_1>Z_2$. Дискриминант уравнения (16) записывается в виде:

$$\begin{aligned}D=(b-a+Z_1+Z_2)^2-4(Z_1Z_2+a)(1-b)=(a+b-Z_1+Z_2)^2+\\+4(Z_2+1)(bZ_1-a).\end{aligned} \tag{20}$$

В силу условия (19) последняя скобка в (20) неотрицательна, и поэтому весь дискриминант неотрицателен. Легко показать, что дискриминант обращается в нуль только при условии $J=\sigma=0$, где

$$\sigma=Z_2\nu(Z_1+1)+Z_2-Z_1. \tag{21}$$

Из (18), (19) также следует, что $a<Z_1+Z_2$. Поэтому все коэффициенты уравнения (16) положительны. Таким образом, у характеристического уравнения (16) при $\beta<0$ всегда существуют два отрицательных корня

$$\lambda_1=\frac{-(b-a+Z_1+Z_2)+\sqrt{D}}{2(1-b)},\quad \lambda_2=\frac{-(b-a+Z_1+Z_2)-\sqrt{D}}{2(1-b)}. \tag{22}$$

При $\beta>0$ величины λ_1, λ_2 удовлетворяют неравенствам $\lambda_2>0>\lambda_1$. Случай $\beta=0$ соответствует $d\Psi/dx\equiv0$, что означает отсутствие в системе миграционного переноса.

Запишем концентрации в виде, удовлетворяющем граничным условиям (7) при $x=1$:

$$c_1=g_1e^{\lambda_1\Psi}+(1-g_1)e^{\lambda_2\Psi}, \tag{23}$$

$$c_2=g_2e^{\lambda_1\Psi}+(k-g_2)e^{\lambda_2\Psi}. \tag{24}$$

Подставляя (23), (24) в (13) или (14) и приравнивая коэффициенты при соответствующих экспонентах в правой и левой частях получившегося уравнения, получим линейную систему для g_1, g_2, решением которой служат

$$g_1=\frac{\lambda_2\beta+Z_1\beta-J-k\alpha J}{\beta(\lambda_2-\lambda_1)},\quad g_2=\frac{\lambda_2\beta k+Z_2\beta k-\nu-k\alpha\nu}{\beta(\lambda_2-\lambda_1)}. \tag{25}$$

Таким образом выражения (23), (24) с подстановкой (17), (22) (25) дают распределение концентраций c_1, c_2 (а из условия электронейтральности и c_3) в зависимости от Ψ. Подставляя (23), (24) в (10) и интегрируя, можно получить выражение для $x(\Psi)$, которое вместе с (23), (24) задает в параметрическом виде зависимости концентраций c_1 и c_2 от координаты.

Перейдем к обсуждению возможных режимов предельного тока в рассматриваемой системе. Приэлектродные концентрации $c_1(0)$ и $c_2(0)$ даются соотношениями:

$$f_1=g_1e^{\lambda_1\Psi_0}+(1-g_1)e^{\lambda_2\Psi_0}, \tag{26}$$

$$f_2=g_2e^{\lambda_1\Psi_0}+(k-g_2)e^{\lambda_2\Psi_0}, \tag{27}$$

где Ψ_0 — падение безразмерного потенциала в диффузионном слое.

В режиме предельного тока по катионам первого сорта $f_1=0$ и из (26), (27) получаем

$$f_2=\left(\frac{g_1}{g_1-1}\right)^{\lambda_1/(\lambda_2-\lambda_1)}\left[g_2-(g_2-k)\frac{g_1}{g_1-1}\right]. \tag{28}$$

Подставляя $f_1=0$ и (28) в выражение (9), получаем явную зависимость $j_2=j_2^1(J)$, которая вместе с $j_1=Jj_2$ определяет в параметрическом виде функцию $j_2=j_2^1(j_1^1)$ при $f_1=0$.

Аналогично при достижении предельного тока по катионам второго сорта $f_2=0$ и f_1 дается выражением

$$f_1=\left(\frac{g_2}{g_2-1}\right)^{\lambda_1/(\lambda_2-\lambda_1)}\left[g_1-(g_1-1)\frac{g_2}{g_2-k}\right]. \tag{29}$$

При этом из (9) получаем параметрическую связь токов $j_2^2=j_2^2(j_1^2)$. Верхние индексы у j_1^i, j_2^i означают, что ток пределен по i-му компоненту.

Вышеуказанные зависимости вместе с осями координат ограничивают на плоскости ($j_1>0$, $j_2>0$) замкнутую область, внутри которой каждой точке (j_1, j_2) соответствует определенное состояние электрохимической системы. Рассмотрим более подробно точки пересечения кривых $j_2^1(j_1^1)$ и $j_2^2(j_1^2)$ с осями координат $j_1=0$ и $j_2=0$, т. е. предельные токи при отсутствии одной из электродных реакций.

Пусть $j_1=0$ или $J=0$. Тогда корни характеристического уравнения системы (13), (14) легко находятся, и решения для профилей концентраций, удовлетворяющие граничным условиям (7) при $x=1$, можно записать в виде

$$c_1=\exp(-Z_1\Psi), \tag{30}$$

$$c_2=g_0\exp(-Z_1\psi)+(k-g_0)\exp\left[-\frac{Z_2(\nu+1)\psi}{1-Z_2\nu}\right]. \tag{31}$$

Константа g_0 находится при подстановке (30), (31) в (14):

$$g_0=-\nu(Z_1^2+Z_1)/\sigma. \tag{32}$$

Из выражения (30) очевидно, что при любых конечных Ψ выполняется строгое неравенство $c_1>0$, т. е. возможно существование парциального предельного тока только по ионам второго сорта: $c_2(x=0)=0$. Находя из этого условия с помощью (31) падение потенциала Ψ_0 и подставляя его в (30), получаем значение f_1, что позволяет с помощью (9) непосредственно вычислить $j_2^2(0)$.

Определим условия, при которых все концентрации обращаются в нуль на электроде при $\Psi\to\infty$. Необходимым условием для этого является условие положительности коэффициента в (31) при определяющей экспоненте (экспоненте с меньшим по модулю показателем). При $\sigma>0$ первая экспонента (31) убывает медленнее второй, а значит коэффициент при ней должен быть положительным, что противоречит (32). При $\sigma<0$, наоборот, вторая экспонента убывает медленнее и поэтому должно выполняться условие $g_0<k$.

Таким образом, в этом специфическом ($j_1^{12}=0$) случае «полностью» предельного тока получаем из (9) выражение для j_2^{12}:

$$j_2^{12}=(1+Z_1+k+kZ_2)/(1+\nu),\ j_1^{12}=0. \tag{33}$$

Перейдем теперь к анализу предельных токов при $j_2=0$. В этом случае имеет место только реакция электроосаждения ионов металла. Из уравнений (4), (5) с учетом граничных условий (6) можно непосредственно найти распределения неэлектроактивных ионов: $c_2=k\exp(-Z_2\Psi)$, $c_3=(Z_1+Z_2k)\exp\Psi$. Затем с помощью условия электронейтральности (6) можно получить $c_1(\Psi)$. Проведя выкладки, аналогичные вышеприведенным, можно найти $j_1^1(j_2=0)$ при условии предельного тока по катионам $c_1(0)=0$. Зависимость $j_1^1(k)$ соответствует обобщению формулы Эйкена на случай ионов произвольной зарядности [6, 7]. Поскольку в вышеприведенных выражениях экспоненты имеют показатели разных знаков, состояние «полностью» предельного тока при $j_2=0$ не реализуется.

Перейдем к нахождению значений потоков j_1^{12}, j_2^{12} в режиме «полностью» предельного тока $f_1\to0$, $f_2\to0$. Полагая в формуле (29) $f_1=0$, получаем, что выражения в первой или второй скобках в правой части должны быть равными нулю. Пусть $\beta<0$ и в нуль обращается первая скобка. Тогда, поскольку $\lambda_2<\lambda_1<0$, показатель степени $\lambda_1/\lambda_2-\lambda_1$ — положительное число и, следовательно, $g_2=0$. Однако f_2, даваемое формулой (28), также обращается в нуль, откуда заключаем, что $g_1=0$. Таким образом, фактически всегда вторая скобка в (28), (29) равна нулю. Как легко увидеть из (23), (24), это означает, что c_1 и c_2 пропорциональны друг другу, а поскольку из условия электронейтральности c_3 является линейной комбинацией c_1, c_2, концентрация c_3 также пропорциональна c_1. Поэтому из выражения (8) получаем линейные профили концентраций, которые в режиме полностью предельного тока можно записать в виде:

$$c_1=x,\ c_2=kx,\ c_3=(Z_1+kZ_2)x. \tag{34}$$

В случае $\beta>0$ собственные значения λ_1 и λ_2 имеют разные знаки и поэтому в режиме полностью предельного тока в решении (23), (24) следует оставить только экспоненту с отрицательным показателем. Это также приводит к пропорциональности c_1 и c_2, откуда следует (34). Наконец, при $\beta=0$ вид решений (34) следует непосредственно из (3)–(5).

Подставляя (34) в (10), имеем

$$\frac{d\Psi}{dx}=\frac{j_2\beta}{x(1+\alpha k)}. \tag{35}$$

После подстановки (34), (35) в (3) и (5), получаем систему двух линейных уравнений относительно j_1 и j_2, решение которых дает значения потоков в режиме полностью предельного тока:

$$j_1^{12}=\frac{Z_2\nu(Z_1+1)+Z_2-Z_1+\nu Z_1(Z_1+1)/k}{Z_2(1+\nu)+\nu Z_1/k}, \tag{36}$$

$$j_2^{12}=\frac{(Z_2+1)+(Z_1+Z_2k)}{Z_2(1+\nu)+\nu Z_1/k}. \tag{37}$$

Условием существования решения (36), (37) является положительность числителя (36), что эквивалентно $g_0>k$ (g_0 — комбинация констант Z_1, Z_2, ν, даваемая формулами (32), (21)).

Таким образом, в зависимости от соотношения между параметрами g_0 и k значения j_1^{12} и j_2^{12} даются либо выражениями (33), либо (36), (37). Профили концентраций в режиме полностью предельного тока могут быть как линейными функциями (34) при $g_0>k$, так и нелинейными (при $g_0<k$). При этом в последнем случае $x\ll1$ выполняется неравенство $c_1\ll c_2$, c_3.

Подчеркнем, что возможна ситуация, когда при сравнительно интенсивном протекании реакции (2) протекание реакции (1) невозможно из-за диффузионно-миграционных и стехиометрических ограничений. Согласно полученным формулам (36), (37), с увеличением концентрации катионов второго сорта $A_2^{z_2+}$ при неизменной концентрации катионов первого сорта $A_1^{z_1+}$ наблюдается депрессия тока j_1. Например, в отсутствие в системе ионов второго сорта $k=0$ и из (36) имеем

$$j_1^{12}|_{k=0}=1+Z_1 \qquad (38)$$

— известный результат для бинарного раствора. При избытке катионов второго сорта $k\to\infty$ и ток стремится к значению:

$$j_1^{12}|_{k\to\infty}=1+Z_1-Z_1(1+1/Z_2)/(1+\nu), \qquad (39)$$

которое меньше, чем значение, определяемое формулой (38).

Применим полученные результаты к одной из возможных реакций восстановления NO_3^- при электроосаждении меди из нитратных растворов [5]:

$$Cu^{2+}+2e\to Cu^0, \qquad (40)$$

$$NO_3^-+3H^+\to HNO_2+H_2O. \qquad (41)$$

Для этих реакций $z_1=2$, $z_2=z_3=1$, $n_2=3$, $n_3=1$, $D_{NO_3^-}=1{,}92\cdot10^{-5}$ см^2/с, $D_{H^+}=9{,}34\cdot10^{-5}$ см^2/с, откуда $\nu=0{,}617$. В режиме «полностью» предельного тока профили концентраций являются линейными функциями вида (34), а безразмерные потоки даются формулами:

$$j_1^{12}=(0{,}85k+3{,}7)/(1{,}617k+1{,}23),\ j_2^{12}=2k(k+2)/(1{,}617k+1{,}23). \qquad (42)$$

С увеличением k величина j_1^{12} уменьшается вплоть до значения $j_1^{12}\approx0{,}5$: что означает существование в системе неполной депрессии предельного тока по первому сорту катионов.

Отметим, что в случае, когда все ионы в системе имеют одинаковые зарядности $z_1=z_2=1$, существует более простой с математической точки зрения метод решения системы (3)—(7). В этом случае (8) переходит в выражения для концентрации $c_3(x)$:

$$c_3(x)=(1+k)+(x-1)(j_1+j_2(1+\nu))/2, \qquad (43)$$

откуда с помощью (5) легко найти выражение для:

$$d\Psi/dx=(j_1-j_2+\nu j_2)/(2c_3(x)). \qquad (44)$$

Интегрирование (44) с учетом граничного условия $\Psi(1)=0$ дает

$$\Psi(x)=\tau\ln[1+(x-1)(j_1+j_2(1+\nu))/(2+2k)], \qquad (45)$$

где $\tau=(j_1-j_2+\nu j_2)/(j_1+j_2+\nu j_2)$. Подставляя $\Psi(x)$ в уравнение (3), можно найти распределение концентраций катионов $c_1(x)$:

$$c_1(x)=\left[1+\frac{(x-1)(j_1+j_2(1+\nu))}{2(1+k)}\right]^{-\tau}\times$$

$$\times\left(\int_1^x dx j_1\left\{1+\frac{(x-1)[j_1+j_2(1+\nu)]}{2(1+k)}\right\}^{\tau}+1\right). \qquad (46)$$

Заметим, что параметр τ может принимать в общем случае как положительные, так и отрицательные значения. В режиме предельного тока по катионам $c_1(x=0)\to0$. В случае $\tau<0$, $c_1(0)$ может стремиться к нулю как за счет первого множителя в (46), чему соответствует, как следует из (5), и $c_3\to0$, так и за счет второго сомножителя. Если же $\tau>0$, то $c_1(0)\to0$ при условии

$$1-[1-(j_1+j_2+\nu j_2)/(2k+2)]^{\tau+1}=[1+(\nu+1)j_2/j_1](\tau+1)/(2k+2). \qquad (47)$$

Условию (47) соответствует в общем случае стремление к нулю величины $c_1(0)$, тогда как концентрации $c_2(0)=c_3(0)>0$.

«Полному» предельному току i^{12} соответствует одновременное выполнение условий (47) и $c_3(0)=0$. При этом из (43) и (47) можно получить:

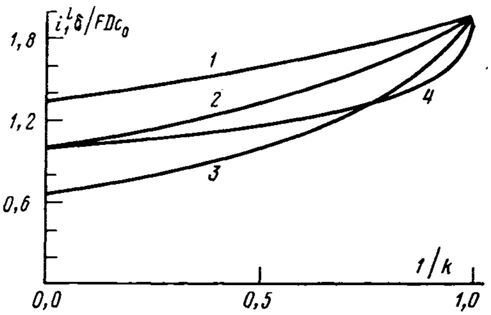
$$j_1^{12}=2\nu(1+k)/(k+\nu+k\nu), \tag{48}$$

$$j_2^{12}=2k(1+k)/(k+\nu+k\nu), \tag{49}$$

$$i^{12}=\frac{2Fc_1^0}{L}\frac{1+k}{k+\nu+k\nu}(\nu D_1+kD_2). \tag{50}$$

Как следует из формулы (50) при $k=0$, т. е. в отсутствие в растворе ионов водорода, i^{12} совпадает с предельным током в бинарном растворе $2FD_1c_1{}^0L$. При увеличении k вклад, соответствующий второму слагаемому в скобках в (50), возрастает, а соответствующий первому и описывающий ток восстановления катионов, убывает. Физический смысл полученного результата заключается в следующем. Росту k соответствует реализация двух конкурирующих эффектов. Во-первых, добавление к раствору кислоты уменьшает величину предельного тока до значения, даваемого формулой Эйкена:

$$i^{12}=FD_1c_1{}^0/L2(1+k)\cdot(1-\sqrt{1-1/(1+k)}). \tag{51}$$



Зависимости предельного тока осаждения катионов j_1^{12} от состава раствора, определяемые формулой (48) при $z_1=z_2=z_3=1$ и значении параметра ν: *1* – $\nu>1$, *2* – $\nu=1$, *3* – $\nu<1$. Кривая *4* соответствует формуле (51)

Это значение i_1^{12} следует также из формулы (47) при $j_2=0$. Во-вторых, вследствие протекания реакции восстановления анионов происходит изменение предельного тока i_1^{12}, аналогичное описываемому теорией эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока [2, 4]. Зависимости $j_1^{12}(k)$, определяемые для ряда значений параметра ν формулами (48) и (51), показаны на рисунке. Как видно из рисунка, j_1^{12} принимает значения, превышающие при $\nu>1$ значения, даваемые формулой (51). При $\nu<1$ j_1^{12}, даваемое формулой (48), превышает значения, определяемые (51) в области достаточно малых k. Таким образом, здесь существенно сказывается как стехиометрия процесса, так и соотношение коэффициентов диффузии компонентов, входящих в ν.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1840.
2. *Kharkats Yu. I.* // J. Electroanalyt. Chem. 1979. V. 105. P. 97.
3. *Тополев В. В., Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 515.
4. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1716.
5. *Гуревич Ю. Я., Донченко М. И., Мотронюк Т. И. и др.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 784.
6. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
7. *Hsueh L., Newman J.* // Ind. Eng. Chem. Fund. 1971. V. 10. P. 615.

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

Поступила в редакцию
15.IV.1988
После переработки поступила
21.IV.1989