

УДК 541.138.3

## РАСЧЕТ ДИФфуЗИОННО-МИГРАЦИОННЫХ ТОКОВ В ЗАДАЧЕ О ПАРАЛЛЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ И ВОССТАНОВЛЕНИИ АНИОНОВ В СИСТЕМАХ С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ЗАРЯДНОСТЯМИ ИОНОВ

*Сокирко А. В., Харкац Ю. П.*

Получено аналитическое решение электродиффузионной задачи о протекании параллельных процессов восстановления катионов и восстановления анионов с участием ионов водорода и с образованием анионов другого сорта для систем с произвольными зарядностями ионов. Проанализированы возможные условия перехода к режиму предельного тока для первого и второго процессов и определены области допустимых значений токов при параллельном протекании первого и второго процессов в стационарном режиме.

При протекании параллельных электродных процессов в отсутствие фонового электролита имеет место влияние одного из процессов на другой на стадии диффузионно-миграционного транспорта реагентов в диффузионном слое. Такого рода влияние может быть как односторонним, например в случае проявления эффекта экзальтации миграционного тока [1, 2], так и взаимным, например наблюдаемое при реализации эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока [3]. В общем случае указанное влияние процессов может приводить как к возрастанию (экзальтации) предельного тока первой реакции за счет протекания параллельного второго процесса, так и его снижению (депрессии).

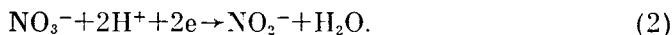
В [4] были проанализированы электродиффузионные задачи, описывающие параллельно протекающие процессы электроосаждения металлов и восстановления анионов из подкисленных растворов. Рассмотрены схемы, когда продуктом реакции восстановления анионов с участием ионов водорода является нейтральное вещество. Обобщение указанной задачи для случая нейтральных продуктов процесса восстановления анионов и систем с произвольными зарядностями ионов было выполнено в [5].

В настоящей работе дано аналитическое решение задачи о параллельно протекающих процессах восстановления анионов с участием ионов водорода и образованием анионов другого сорта и восстановления катионов металлов для систем с произвольными зарядностями ионов.

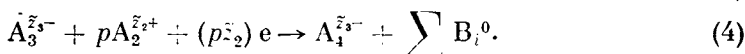
Примером указанных процессов может служить восстановление меди из питратных растворов на твердых электродах



в предположении, что восстановление  $\text{NO}_3^-$ -ионов идет по схеме



Общая схема процессов указанного типа, в которых восстановление и восстанавливающиеся анионы имеют одинаковые заряды, может быть представлена в виде



Здесь индексы 1—4 соответствуют ионам осаждающегося металла, участвующего во второй реакции катиона, восстанавливающегося и получающегося анионов;  $\text{A}_i^{\tilde{z}_i}$  — символ соответствующего компонента,  $\text{B}_i^0$  — нейтральные продукты реакции (4),  $p$  — стехиометрический коэффициент и  $\tilde{z}_i$  — заряд соответствующего иона (причем  $\tilde{z}_3 = -\tilde{z}_4$ ).

Система электродиффузионных уравнений, описывающая схему (3) —

(4), имеет вид:

$$\frac{dc_1}{dx} + \tilde{z}_1 c_1 \frac{d\bar{\psi}}{dx} = \frac{1}{\tilde{z}_1} \frac{i_1 L}{FD_1 c^0} = j_1, \quad (5)$$

$$\frac{dc_2}{dx} + \tilde{z}_2 c_2 \frac{d\bar{\psi}}{dx} = \frac{1}{\tilde{z}_2} \frac{i_2 L}{FD_2 c^0}, \quad (6)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - \tilde{z}_3 c_3 \frac{d\bar{\psi}}{dx} = \frac{1}{p\tilde{z}_2} \frac{i_2 L}{FD_3 c^0} = j_2, \quad (7)$$

$$\frac{dc_4}{dx} - \tilde{z}_3 c_4 \frac{d\bar{\psi}}{dx} = \frac{-1}{p\tilde{z}_2} \frac{i_2 L}{FD_4 c^0}, \quad (8)$$

$$\tilde{z}_1 c_1 + \tilde{z}_2 c_2 = \tilde{z}_3 (c_3 + c_4). \quad (9)$$

Здесь  $c_i$  — соответствующие концентрации, обезразмеренные на  $c_0$  — концентрацию ионов металла в объеме раствора,  $D_i$  — соответствующие коэффициенты диффузии,  $\bar{\psi} = FE/RT$  — безразмерный потенциал;  $x$  — безразмерная координата ( $0 \leq x \leq L$ ),  $L$  — толщина диффузионного слоя Нернста;  $j_1 > 0$  и  $j_2 > 0$  — безразмерные токи. На границе диффузионного слоя заданы значения концентраций компонентов и потенциала:

$$c_1(1) = 1, c_2(1) = k, c_3(1) = (\tilde{z}_1 + k\tilde{z}_2)/\tilde{z}_3, c_4(1) = 0, \bar{\psi}(1) = 0. \quad (10)$$

Учтем, что коэффициенты диффузии исходного и получающегося анионов достаточно близки,  $D_3 \approx D_4$ . Кроме того, для упрощения записи введем относительные зарядности  $z_1, z_2$  и потенциал  $\Psi$ , определяемые соотношениями

$$z_1 = \tilde{z}_1/\tilde{z}_3, z_2 = \tilde{z}_2/\tilde{z}_3, \Psi = \tilde{z}_3 \bar{\psi}. \quad (11)$$

Величины  $z_1, z_2$  и  $\Psi$  совпадают с общепринятыми в случае  $\tilde{z}_3 = 1$ , который, в частности, соответствует схеме (1) — (2).

Используя (11), уравнения (5) — (9) можно переписать в виде:

$$\frac{dc_1}{dx} + z_1 c_1 \frac{d\Psi}{dx} = j_1, \quad (12)$$

$$\frac{dc_2}{dx} + z_2 c_2 \frac{d\Psi}{dx} = j_2 v, \quad (13)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\Psi}{dx} = j_2, \quad (14)$$

$$\frac{dc_4}{dx} - c_4 \frac{d\Psi}{dx} = -j_2, \quad (15)$$

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = c_3 + c_4, \quad (16)$$

где параметр  $v = pD_3/D_2$ . Складывая (14) и (15) и вводя обозначение

$$c_5 = c_3 + c_4, \quad (17)$$

получаем уравнение

$$\frac{dc_5}{dx} - c_5 \frac{d\Psi}{dx} = 0. \quad (18)$$

Система уравнений (12), (13), (16), (18) с граничными условиями (10) описывает эффект корреляционной экзальтации миграционного тока. Она подробно проанализирована в [3]. Опираясь на схему получения решения, описанную в [3], ниже будет получено решение для  $c_1, c_2, c_3$  и  $\Psi$ , а затем, используя уравнения (14) и (16), найдены концентрации  $c_3$  и  $c_4$ .

Из линейной комбинации уравнений (12) — (16) можно выразить величину  $dx/d\Psi$  через концентрации компонентов:

$$\frac{dx}{d\Psi} = \frac{z_1(z_1 - z_2)c_1 + (1 + z_2)c_5}{j_1 z_1 + j_2 z_2} \quad (19)$$

Подставляя (19) в уравнения (12), (18) и переходя в них к новой независимой переменной  $\Psi$ , получаем систему двух линейных уравнений первого порядка относительно  $c_1, c_5$ . Решение этой системы будем искать в виде  $c \sim \exp(\lambda\Psi)$ . При этом уравнение для характеристических значений  $\lambda$  имеет простые решения: одно из них равно 1, а второе

$$\lambda = -\frac{z_1 z_2 (1+J)}{z_1 + z_2 J}, \quad (20)$$

где  $J = v_{j_2}/j_1$  — отношение потоков катионов второго и первого сортов. Профили концентраций  $c_1, c_5$  могут быть найдены в виде линейной комбинации полученных экспонент. С учетом граничных условий (10) они могут быть представлены в виде

$$c_5 = (z_1 + kz_2) e^{\Psi}, \quad (21)$$

$$c_1 = \frac{(1+z_2)(z_1 + kz_2) e^{\Psi} + z_2 [J(z_1 + 1) - k(z_2 + 1)] e^{\lambda\Psi}}{z_1(z_2 + 1) - z_2 J(1 + z_1)}. \quad (22)$$

Концентрация  $c_2$  может быть теперь найдена из (21), (22) и условия электронейтральности (16). Таким образом, определены зависимости  $c_1, c_2$  и  $c_5$  от потенциала  $\Psi$ . Для того чтобы найти зависимость этих концентраций от координаты  $x$ , необходимо выразить последнюю через потенциал  $\Psi$ . Подставляя (21), (22) в (19), получаем

$$\frac{dx}{d\Psi} = \frac{1}{j_1} (A e^{\Psi} + B \lambda e^{\lambda\Psi}), \quad (23)$$

где  $A$  и  $B$  — константы, не зависящие от  $\Psi$  и  $x$ :

$$A = \frac{(z_1 + kz_2)(1+z_1)(1+z_2)}{z_1(z_2 + 1) - z_2 J(1+z_1)}, \quad (24)$$

$$B = \frac{(z_1 - z_2)[k(z_2 + 1) - J(z_1 + 1)]}{(1+J)[z_1(1+z_2) - Jz_2(1+z_1)]}. \quad (25)$$

Интегрируя (23) с учетом граничного условия (10), можно определить неявную зависимость потенциала от координаты:

$$x-1 = \frac{1}{j_1} [A(e^{\Psi} - 1) + B(e^{\lambda\Psi} - 1)]. \quad (26)$$

Для того чтобы найти распределение каждой из концентраций  $c_3$  и  $c_4$  (а не только их суммы  $c_5$ ), перейдем в (14) к независимой переменной  $\Psi$ . Подставив (23) в (14) и интегрируя с учетом (10), получим

$$c_3 = e^{\Psi} \left\{ (z_1 + kz_2) + A\Psi - B \frac{\lambda}{\lambda-1} [1 - e^{(\lambda-1)\Psi}] \right\}. \quad (27)$$

Выражение для  $c_4$  получается из (17), (27) и (21). Таким образом, найдены в параметрическом виде через параметр  $\Psi$  зависимости концентраций  $c_1, c_2, c_3, c_4$  от координаты  $x$  для произвольных значений токов  $j_1, j_2$ .

Перейдем теперь к анализу ограничений на токи  $j_1, j_2$  возникающих из-за возможности обращения в нуль на электроде концентраций отдельных компонентов раствора. Полагая в (26)  $x=0$ , найдем уравнение, определяющее значение потенциала на электроде  $\Psi_0$ :

$$j_1 = A(1 - e^{\Psi_0}) + B(1 - e^{\lambda\Psi_0}). \quad (28)$$

В случае выполнения условия  $c_1(x=0)=0$ , соответствующего парциальному предельному току по ионам металла, исключая из (22) и (28)

$\Psi_0$ , находим соотношение, связывающее величины  $j_1^{(1)}$  и  $J$ :

$$j_1^{(1)} = \frac{1}{1+J} \left\{ (z_1+1) + k(z_2+1) - (z_1+kz_2) \left( \frac{1+z_2}{z_2} \right) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{k(z_2+1) - J(z_1+1)}{(z_2+1)(z_1+kz_2)} \right] \left[ \frac{z_1+z_2J}{z_1+z_2J+z_1z_2(1+J)} \right] \right\}. \quad (29)$$

Здесь и ниже верхний индекс у  $j_1^{(i)}$  и  $j_2^{(i)}$  означает, что ток определен при выполнении условия  $c_i(0)=0$ . Аналогично можно получить взаимосвязь токов, соответствующих реализации на электроде условия  $c_2(0)=0$ :

$$j_1^{(2)} = \frac{1}{1+J} \left\{ (z_1+1) + k(z_2+1) - (z_1+kz_2) \left( \frac{1+z_1}{z_1} \right) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{z_1(J(z_1+1) - k(z_2+1))}{J(z_1+1)(z_1+kz_2)} \right] \left[ \frac{z_1+z_2J}{z_1+z_2J+z_1z_2(1+J)} \right] \right\}. \quad (30)$$

Условие  $c_3(0)=0$ , как следует из (27), приводит к следующей взаимосвязи между  $J$  и  $\Psi_0$ :

$$(z_1+kz_2)v/J + A\Psi_0 - B \frac{\lambda}{\lambda-1} [e^{(\lambda-1)\Psi_0} - 1] = 0, \quad (31)$$

которая в общем случае не позволяет выразить  $\Psi_0$  через  $J$  аналитически. Найдя из него  $\Psi_0$  при заданном параметре  $J$  из численного решения уравнения (31), можно рассчитать из (28) ток  $j_1^{(3)}$ .

Наконец, рассмотрим, к каким ограничениям на токи приводит условие  $c_4(x=0)=0$ . В этом случае концентрация  $c_4$  около электрода должна быть возрастающей функцией, т. е. иметь положительную производную ( $dc_4/dx|_{x=0} > 0$ ). В силу положительности  $j_2$  в правой части (15) стоит отрицательная величина. Это выполнимо только тогда, когда миграционный член в (15) остается всегда существенно отрицательной величиной, что возможно при  $c_4 \rightarrow 0$  только при  $d\Psi/dx \rightarrow +\infty$ . Легко видеть, что последнее условие выполнимо лишь при условии, что кроме  $c_4 \rightarrow 0$  все остальные концентрации  $c_1, c_2, c_3$  одновременно обращаются на электроде в нуль и  $\Psi \rightarrow -\infty$ . Таким образом, условие  $c_4(0) \geq 0$  не накладывает дополнительных по сравнению с уже обсужденными выше ограничений на предельные токи в системе.

Отметим, что формулы (23)–(26) в несколько ином виде были получены в [3], а формулы (29), (30) приведены в [3]<sup>1</sup> в форме неявной связи между  $j_1$  и  $j_2$ , требующей для построения зависимостей  $j_1^{(1,2)}$  ( $j_2^{(1,2)}$ ) численного решения уравнений для  $j_1^{(1,2)}$  при ряде фиксированных  $j_2^{(1,2)}$ . В настоящей работе используется параметрическое задание этих функций через независимый параметр  $J$ :  $j_1^{(1,2)} = j_1^{(1,2)}(J)$ ;  $j_2^{(1,2)} = J/v \cdot j_1^{(1,2)}(J)$ , что позволяет построить эти кривые непосредственно.

Кривые  $j_1^{(i)}$  ( $j_2^{(i)}$ ), соответствующие условиям  $c_i(0)=0$ ,  $i=1, 2, 3$ , показаны на рис. 1 для ряда значений безразмерных параметров задачи.

Кривая  $j_1^{(1)}$  ( $j_2^{(1)}$ ) начинается при  $j_2^{(1)}=0$  из точки  $N$ , соответствующей обобщенной формуле Эйкена для произвольных зарядностей [6], и приходит в точку  $Q$  с координатами  $j_1=z_1+1$ ,  $j_2=(z_2+1)k/v$ , где смыкается с аналогичной кривой  $j_1^{(2)}$  ( $j_2^{(2)}$ ), выходящей из точки  $M$ . При этом кривые  $j_1^{(1)}$  ( $j_2^{(1)}$ ) могут либо возрастать (рис. 1, а), либо иметь минимум, причем точка  $Q$  может располагаться как выше точки  $N$  (рис. 1, б), так и ниже ее (рис. 1, в). Как показывает исследование, точка  $Q$  располагается ниже точки  $N$  при выполнении условий

$$k > \frac{z_1}{z_2} (z_2^{1/z_2} - 1)^{-1}, \quad z_2 > 1. \quad (32)$$

<sup>1</sup> Отметим, что в формулах [3], соответствующих формулам (24)–(26) и (29) настоящей работы, имеются опечатки в обозначениях индексов зарядностей, устраненные в настоящей статье.

Отметим, что в [3] была описана только возможность монотонного возрастания  $j_1^{(1)}(j_2^{(1)})$ .

Весьма нетривиальным оказывается поведение зависимости  $j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$ . График этой зависимости подразделяется на две ветви, разделенные точкой излома  $W$ . Точка  $W$  может лежать в общем случае как выше линии  $j_1^{(1)}(j_2^{(1)})$  (рис. 1, а, в), так и ниже ее (рис. 1, б). При этом либо имеются две точки пересечения кривых  $j_1^{(1)}(j_2^{(1)})$  и  $j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$ , либо они отсутствуют. Точка  $R$  пересечения кривой  $j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$  с горизонтальной осью  $j_2$  может располагаться как левее точки  $M$  пересечения кривой  $j_1^{(2)}(j_2^{(2)})$  с осью  $j_2$  (рис. 1, б, в), так и правее точки  $M$  (рис. 1, а), так что кривые

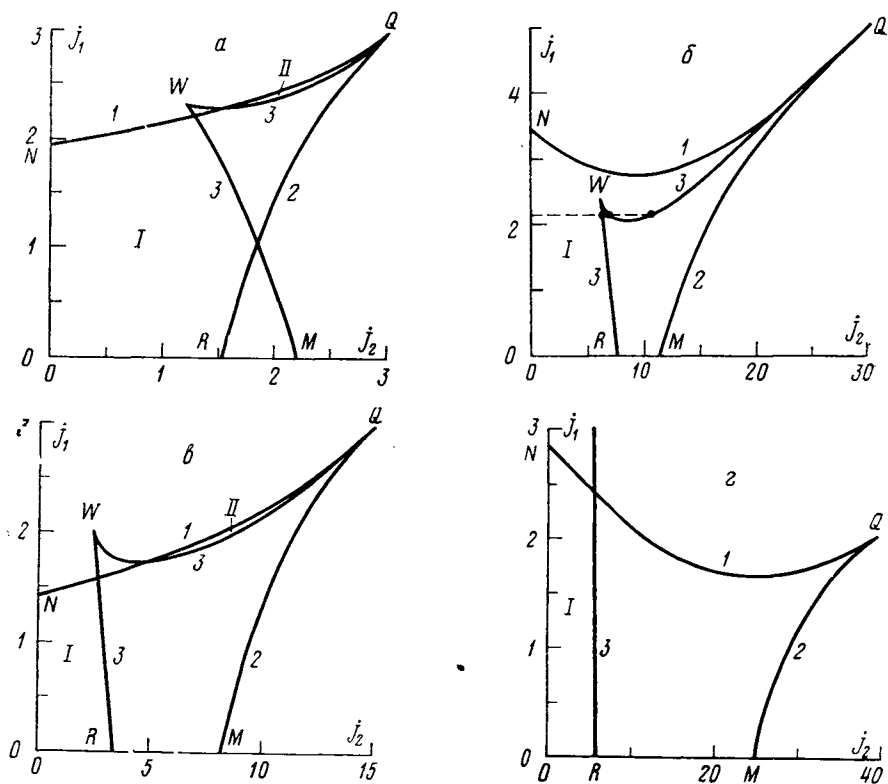


Рис. 1. Расположение кривых  $j_1^{(i)}(j_2^{(i)})$  на плоскости  $(j_2, j_1)$  при  $\nu=0,2$ : 1 —  $j_1^{(1)}(j_2^{(1)})$ , 2 —  $j_1^{(2)}(j_2^{(2)})$ , 3 —  $j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$ . а —  $z_1=2, z_2=1, k=0,3$ ; б —  $z_1=4, z_2=2, k=2$ ; в —  $z_1=2, z_2=1, k=2$ ; г —  $z_1=1, z_2=2, k=2,5$

$j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$  и  $j_1^{(2)}(j_2^{(2)})$  либо пересекаются в одной точке, либо не пересекаются. Наконец, при  $\Psi_0 \rightarrow -\infty$  все три кривые  $j_1^{(i)}(j_2^{(i)})$  сходятся в точке  $Q$ , причем можно показать, что кривая  $j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$  находится ниже кривой  $j_1^{(1)}(j_2^{(1)})$ , но выше прямой  $J=k(z_2+1)/(z_1+1)$ .

Значениям токов  $j_1$  и  $j_2$  удовлетворяющим условиям  $c_i(0) \geq 0$ , соответствует область I на рис. 1, а, в, включающая начало координат, и дополнительно область II. Если точка  $W$  лежит ниже кривой  $j_1^{(1)}(j_2^{(1)})$  (рис. 1, б), то получающаяся область физически реализуемых токов односвязна. Дополнительная область II, возникающая при нахождении  $W$  над кривой  $j_1^{(1)}(j_2^{(1)})$ , в принципе является физически реализуемой, однако в нее невозможно попасть при постепенном увеличении токов  $j_1$  и  $j_2$  от нуля. В эту область можно попасть лишь из нестационарного состояния.

В случае  $z_1 < z_2$  взаимное расположение кривых  $j_1^{(i)}(j_2^{(i)})$  имеет вид, показанный на рис. 1, г. Кривая  $j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$  имеет при этом единственную ветвь, выходящую за точки  $R$ , и асимптотически приближается к оси  $j_1$ . Отметим, что при  $z_1 < z_2$  также возможны случаи, когда точка  $R$  располо-

жена правее или левее точки  $M$ , и точка  $Q$  может находиться как выше, так и ниже точки  $N$ .

Обсудим в заключение основные результаты проведенного исследования. В случае протекания на электроде единственного процесса восстановления катионов, когда  $j_2=0$ , условие  $c_1(0) \geq 0$  определяет физически реализуемую область токов разряда  $j_1 \leq j_1^{(1)}$  ( $j_2=0$ ), т. е. ток должен быть меньше или равен предельному диффузионно-миграционному току. В случае протекания на электроде единственного процесса восстановления анионов по схеме (4), когда  $j_1=0$ , физически реализуемые значения токов определяются условиями  $c_2(0) \geq 0$  и  $c_3(0) \geq 0$  (условие  $c_1(0) \geq 0$ , как показало исследование, не дает дополнительных ограничений). В зависимости от значений параметров задачи  $v$ ,  $k$ ,  $\bar{z}_1$ ,  $\bar{z}_2$  и  $\bar{z}_3$  лимитирование тока процесса (4) в отсутствие процесса (3) возможно либо в силу условия  $c_2(0)=0$ , либо в силу условия  $c_3(0)=0$ . В первом случае по мере увеличения тока происходит снижение концентрации  $c_2(0)$  и при  $c_2(0)=0$ ,  $c_3(0) > 0$  и  $j_2 = -j_2^{(2)}$ . Во втором случае при увеличении тока  $j_2$  происходит опережающее снижение концентрации  $c_3(0)$  и при  $c_3(0)=0$ ,  $c_2(0) > 0$  и  $j_2 = j_2^{(3)}$ .

Картина допустимых значений токов существенно усложняется при одновременном протекании процессов (3) и (4) в силу их взаимного влияния за счет эффектов электромиграции компонентов. В общем случае можно сказать, что область допустимых токов на плоскости  $j_2, j_1$  ограничена совокупностью условий  $c_i(0, j_1, j_2) \geq 0$ . Как показало проведенное исследование, эта область может быть как односвязной, так и многосвязной, т. е. состоящей из двух (или более) не пересекающихся областей.

Кривые  $j_1^{(i)}(j_2^{(i)})$ , соответствующие связям токов процессов (3) и (4) при выполнении условий  $c_i(0)=0$  и служащие границами области физически реализуемых токов, могут иметь участки убывания и возрастания. Эти участки можно интерпретировать как проявление эффектов локальной «депрессии» и локальной «экзальтации» миграционного тока, если увеличение одного тока приводит к тому, что предельное значение другого тока уменьшается или соответственно увеличивается.

Отметим, что из-за сложного характера поведения кривой  $j_1^{(3)}(j_2^{(3)})$  в системе могут существовать три значения предельных токов процесса (4) в определенной области допредельных токов  $j_1$  процесса (3) (пунктир на рис. 1, б). Это связано с тем, что концентрация  $c_3(0)$ , рассматриваемая как функция тока  $j_2$  при фиксированном значении тока  $j_1$ , ведет себя немонотонно. При этом одно из возможных значений предельного тока  $j_2^{(3)}$  (среднее) может достигаться лишь при уменьшении тока, что является весьма неожиданным.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в зависимости от параметров задачи в параллельно протекающих процессах (3) и (4) возможно проявление эффектов экзальтации и депрессии миграционного тока.

Обсудим в заключение частный случай  $z_1=z_2$ , при котором  $B=0$ . Уравнение (31) относительно  $\Psi_0$  имеет один корень  $\Psi_0 = -AJ/v(z_1+kz_2)$ , подставляя который в (28), можно найти явное параметрическое выражение для  $j_1^{(3)}$ .

Кроме того, в случае, когда все ионы имеют равные зарядности, можно найти распределение всех концентраций непосредственно из (12)–(16). Складывая (12)–(15) и интегрируя с учетом (16), получаем для  $c_3+c_4$

$$c_3+c_4=(1+k)y, \quad (33)$$

где  $y=1+(j_1+v j_2)(x-1)/(2+2k) \geq 0$  – линейная функция  $x$ . Отсюда с помощью (18) находим  $d\Psi/dx$ :

$$d\Psi/dx=\ln y. \quad (34)$$

Подставив (34) в уравнения (12)–(15), можно проинтегрировать линейные уравнения (12)–(15) и получить в явном виде распределение концентраций  $c_i(x)$ ,  $i=1-4$ :

$$c_1(x)=[j_1(x-1)(1+y)/2+1]/y, \quad (35)$$

$$c_2(x) = [v j_2 (x-1) (1+y)/2+k]/y, \quad (36)$$

$$c_3(x) = [2(1+k) \ln y / (v+j_1/j_2) + 1+k] y, \quad (37)$$

$$c_4(x) = -2y(1+k) \ln y / (v+j_1/j_2). \quad (38)$$

Полагая в (35)–(37) при  $x=0$   $c_i=0$ , получаем выражения для соответствующих парциальных токов:

$$j_1^{(1)} = 2(1+k) + v j_2^{(1)} / 2 + [(2+2k + v j_2^{(1)})^2 - 4(1+k)]^{1/2}, \quad (39)$$

$$v j_2^{(2)} = 2(1+k) - j_1^{(2)} / 2 - [(2+2k - j_1^{(2)})^2 - 4k(1+k)]^{1/2}, \quad (40)$$

$$2 \ln [1 - (j_1^{(3)} + v j_2^{(3)}) / (2+2k)] = -j_1^{(3)} / v j_2^{(3)} - v. \quad (41)$$

Определяемая формулой (41) зависимость  $j_1^{(3)}(v j_2^{(3)})$  показана на рис. 2. При  $j_2=0$  кривая  $j_1^{(3)}(v j_2^{(3)})$  выходит из точки  $j_1=2(1+k)$ , касаясь прямой

$$j_1 + v j_2 = 2(1+k). \quad (42)$$

При  $j_1=0$  кривая  $j_1^{(3)}(v j_2^{(3)})$  попадает в точку  $v j_2 = 2(1+k) [1 - \exp(-v/2)]$ . Эта точка может располагаться как левее, так и правее точки  $v j_2 = 2(1+k) - 2\sqrt{1+k}$ , из которой выходит кривая (40). В первом случае, реализуемом при

$$1+k > \exp v, \quad (43)$$

кривые (40) и (41) не пересекаются, и процесс совместного восстановления катионов металла и анионов может лимитироваться только условиями (39) и (41). Во втором случае, когда выполняется условие, обратное (43), кривые (40) и (41) пересекаются и возможны три варианта лимитирования результирующего процесса, соответствующие условиям (39)–(41). При этом максимальный ток восстановления ионов металла

во всех случаях соответствует одновременному выполнению условий (40), (41).

Отметим, что левая часть неравенства (43) зависит через параметр  $k$  лишь от состава раствора, в то время как правая часть зависит через параметр  $v$  от стехиометрии реакции восстановления (4) и соотношения коэффициентов диффузии анионов и катионов.

Таким образом, максимальный парциальный ток электроосаждения катионов металла находится в пределах между минимальным значением  $j_1 = 2(1+k) - 2\sqrt{(1+k)k}$  и максимальным значением  $j_1 = 2$ . Указанный результат является следствием совместного действия эффекта снижения предельного тока восстановления катионов металла при добавлении в раствор катионов второго сорта и эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока [2, 4], приводящего к увеличению предельного тока восстановления катионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965.
2. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1840.
3. Kharkats Yu. I. // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 105. P. 97.
4. Гуревич Ю. Я., Донченко М. И., Мотронюк Т. И., Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 784.
5. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1299.
6. 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  
13.VII.1988

После переработки поступила  
21.IV.1989