

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VOIA"

T I M I S O A R A

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Ing. NEMES MARIA

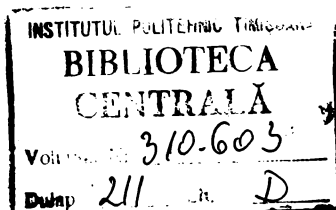
**INFLUENTA STRUCTURII DOBLULUI STRAT ASUPRA CINETICII
ELECTROCHIMICE. REDUCEREA IONULUI PERBROMAT PE ELEC-
TROD PICATOR DE MERCUR**

Teză pentru obținerea titlului de doctor inginer

**BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA**

CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC :

Prof. Dr. GHEORGHE FACSKO





P R E F A T A

Marile transformări structurale din ultimii ani petrecute în țară noastră ca și perspectivele ce se deschid în conformitate cu obiectivele propuse reclamă ancorarea întregii activități productive cu cercetarea științifică. Ca urmare activitatea științifică din țara noastră, după cum se subliniază în documentele Congresului al XI-lea al Partidului Comunist român, trebuie să constituie o bază reală și trainică pentru activitatea productivă. S-a subliniat, totodată, necesitatea ca, odată cu preocuparea pentru realizarea în cele mai bune condiții a cercetării legate de planul de dezvoltare economico-socială a țării, să se acorde mai multă atenție cercetării de perspectivă, imbinării în mod armonios a cercetării aplicative cu cercetarea fundamentală.

Printre ramurile care se bucură de un avânt maxim în industria noastră se numără și industria chimică și în mod deosebit industria electrochimică a cărei ritm de dezvoltare a atins cifre nebănuite. Interesul crescând pe care-l suscită procedeele electrochimice se datorește mai ales aspectelor economice ale aplicării lor, dar nu pot fi trecute cu vederea nici alte avantaje cum ar fi selectivitatea reacțiilor, puritatea substanțelor obținute, posibilitatea unui control mai riguros al mersului reacțiilor etc.

Interes deosebit a cîștigat electrochimia odată cu lămurirea definitivă a mecanismelor de coroziune a metalelor și cu perfecționarea metodelor electrochimice de protecție.

Trebuie luată în considerare și marea amploare pe care au luat-o metodele analitice și de cercetare bazate pe fenomene studiate în electrochimie.

Aportul electrochimiei nu poate fi ignorat nici în conexiune cu încercările de rezolvare a unor probleme stringente apărute în viața cotidiană; penuria de combustibil, creșterea alarmantă a poluării mediului, necesitatea prelucrării unor materii prime

din ce în ce mai sărace, etc.

Din aceste motive învățământul superior acordă studiului electrochimiei și aplicațiilor sale un interes mereu crescând. Studiul bazelor teoretice ale proceselor electrochimice industriale presupune în primul rând detalierea proceselor de electrod.

Înnoșterea teoriei proceselor de electrod este indispensabilă pentru înțelegerea fenomenelor care se produc în electrolize tehnice, în funcționarea surselor de curent chimice, în electrodepunerea metalelor precum și în coroziunea și protecția metalelor.

Dar înțelegerea mecanismului proceselor de electrod este imposibilă fără un studiu profund al interfeței metal/soluție la care ele se produc, cinetica oricărui proces electrochimic fiind puternic influențată de structura dublului strat.

Electrodepunerea anionilor ilustrează în modul cel mai sugestiv această dependență, curbele lor de polarizare fiind puternic influențate de natura și concentrația ionilor prezenți în dublul strat.

În lucrarea de față am studiat reducerea polarografică a anionului BrO_4^- , sintetizat doar de câțiva ani în urmă, a cărui undă polarografică acoperind un domeniu de potențial de 1,7V, permite astfel obținerea unor date cinetice pentru un larg domeniu de potențial.

Studiul a fost realizat pe electrod picător de mercur pentru a se putea efectua comparația între valorile sarcinii adsorbite specific, calculate pe baza unei noi metode elaborate în lucrare, cu valori corespunzătoare date în literatură, existente în cea mai mare parte doar pentru electrodul picător de mercur.

Buna concordanță între valorile calculate pe baza măsurătorilor cinetice efectuate cu valorile date în literatură, obținute pe baza unor măsurători termodinamice ar îndreptăți extinderea metodei și pentru electrozi solizi. Folosind un sistem de referință și admițând câteva ipoteze (constanța vitezei de reacție absolute, menținerea aceluiaș mecanism) a căror validitate la trecerea de la un metal la altul trebuie încă dovedită, metoda ar permite un calcul simplu al potențialului în planul Helmholtz exterior (Φ_{PHE}).

Or, importanța pe care o prezintă această mărime în cinetica reacțiilor electrochimice este binecunoscută. Adăosul unor substanțe superficial active exercită o puternică influență asupra valorii lui ϕ_{PHE} și în consecință asupra cineticii reacțiilor electrochimice. Așadar posibilitatea calculării și a controlului acestei mărimi printr-o metodă simplă nu poate fi lipsită de importanță.

C U P R I N S

I..INTRODUCERE	1
1. Structura dublului strat și influența sa asupra cineticii reacțiilor electrochimice	1
a. Specia reactantă nu este adsorbită specific.	6
b. Specia reactantă este adsorbită specific	14
2. Reducerea anionilor și importanța sa în verificarea structurii dublului strat	16
a) Influența căderii de tensiune în soluție	19
b) Electroreducerea anionilor de tipul XO_3^- (prezentînd o formă normală a curbei de polarizare).	20
c) Curbe curent-tensiune care prezintă un minim	21
potențialul la care începe scăderea curentului	
Concentrația electrolitului suport	
Sarcina anionului reactant	
Influența cationului	
Influența anionului electrolitului de bază	
Molecule neutre superficial-active	
Influența temperaturii	
d) Mecanismul reducerii anionilor	29
e) Determinarea factorului $1-\alpha$ din dependența constantei de viteză a electroreducerii de potențial și concentrația soluției de bază	37
Metoda grafică a lui Gierst	
Metoda curbelor Tafel corectate	
3. Considerații privind stabilirea corelației între cinetica electrochimică și structura dublului strat în cazul electrodului picător de mercur și în cazul electrozilor solizi	41
4. Proprietățile anionului BrO_4^- și justificarea alegerii sale în studiul de față	45
II. TEHNICA EXPERIMENTALA ȘI DE CALCUL.	51
1. Aparatura folosită.	51
2. Reactivii folosiți.	58
3. Modul de efectuare al probelor.	59
4. Modul de evaluare al rezultatelor experimentale	62

a) Calcularea constantei de viteză din programa de curent continuu	62
b) Calcularea constantei de viteză din polarograma de curent alternativ.	64
c) Modul de trasare a curbelor Tafel corectate . .	73
III. Rezultate experimentale și calculate	75
1. Date preliminare	75
a) Controlul procesului.	75
b) Stoichiometria procesului	76
c) Reversibilitatea procesului	83
2. Calcularea constantelor de viteză pentru reducerea ionului BrO_4^- din soluții ale halogenurilor la concentrațiile $0,1\text{M}$ și 10^{-2}M și trasarea curbelor Tafel corectate respective.	85
3. Calcularea sarcinii adsorbite specific pe baza unor date cinetice pentru soluții ale halogenuri- lor de $0,1$ și 10^{-2}M	93
4. Calcularea constantelor de viteză și a sarcinii adsorbite specific pentru soluții ale halogenu- rilor de 10^{-3}M	99
5. Calcularea constantelor de viteză și a sarcinii adsorbite specific pentru soluții ale fluorurilor (clorurilor) metalelor alcaline	105
IV. DISCUTAREA REZULTATELOR ȘI CONCLUZII	132
V. ANEXA : Programe	141
VI. BIBLIOGRAFIA	149

I. INTRODUCERE

1. Structura dublului strat și influența sa asupra cineticii reacțiilor electrochimice

Informații referitoare la structura dublului strat se pot obține principial pe două căi: din interpretarea curbelor electrocapilare și respectiv din interpretarea variației capacității diferențiale a interfeței metal/soluție cu potențialul aplicat. Diferențierea curbei electrocapilare ca și integrarea curbei capacității diferențiale trebuie să ducă în mod teoretic la același rezultat - înălțarea interfeței în conformitate cu binecunoscuta relație a lui Lippman

$$\left(\frac{d\gamma}{dE}\right)_{\text{compoz. const.}} = -Q_M \quad (1)$$

și

$$Q_M = Q_0 + \int C dE \quad (2)$$

unde γ este tensiunea superficială (interfacială) a metalului în contact cu soluția de electrolit.

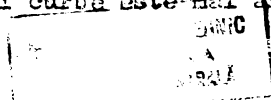
E - potențialul electrozului considerat în raport cu un electrod de referință

Q_M - sarcina pe metal

C - capacitatea diferențială a interfeței metal/electrolit

E_0 - constanta de integrare, care este egală cu zero în cazul în care integrarea se începe la potențialul sarcinii nule.

Prima cale, cea de obținere a informațiilor referitoare la structura dublului strat din date electrocapilare a fost urmată mai ales în lucrările de pionerat în acest domeniu (Helmholtz, Gouy, Chapman, Stern). Cum însă obținerea unor date electrocapilare de înaltă precizie este dificilă din punct de vedere experimental și întrucât diferențierea unei curbe este mai anevoioasă



de realizat decât integrarea unei curbe, prima cale a fost actualmente practic abandonată în favoarea celei de a doua, introdusă de către Grahame între anii 1940-50. Arătând distincția care trebuie făcută între capacitatea integrală și cea diferențială,¹, elaborând și perfecționând metode pentru determinarea experimentală a celui din urmă¹⁻⁴, ca și pentru determinarea experimentală a potențialului sarcinii nule⁵⁻⁶, publicând rezultate detaliate și de mare precizie pentru un mare număr de soluții de electrolit⁷⁻¹³, Grahame a elaborat următorul model al dublului strat, redat schematic în fig. 1.

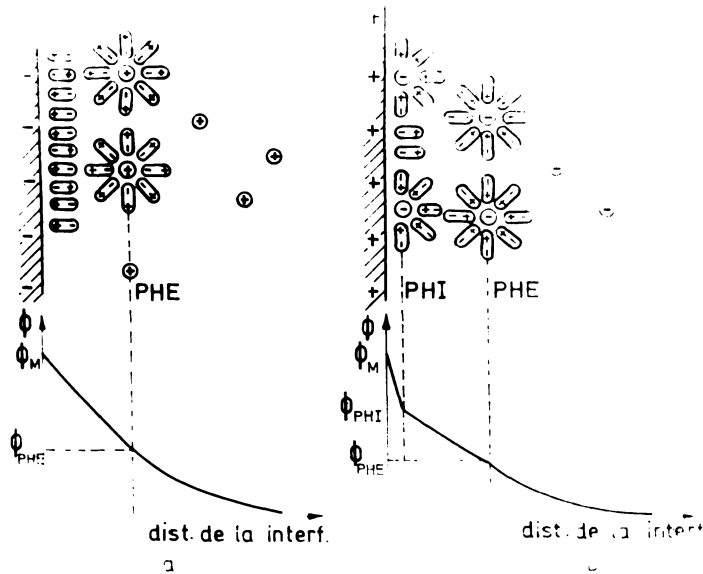


Fig. 1 Imagine schematică a structurii dublului strat și a variației potențialului în regiunea de interfață, după Grahame. a) fără adsorbție specifică b) cu adsorbție specifică.

Partea electrolitică a dublului strat, care se extinde în tot domeniul în care electroneutralitatea soluției este deranjată se compune dintr-un strat difuz și dintr-unul rigid. Planul

de separație între ele ("planul Helmholtz exterior", P.H.E.) este definit de centrul ionilor hidratați aflați în contact cu un electrod hidratat la distanța apropierei maxime (Fig. 1a). În cazul în care condițiile energetice o permit, anumiți ioni debarasându-se parțial de învelișul lor de hidratare pot ajunge în contact nemijlocit cu suprafața metalului, realizând așa numita "adsorbție specifică".^{x)} Centrul sarcinii ionilor adsorbiți specific definesc, "planul interior al apropierei maxime" sau "planul Helmholtz interior" (P.H.I.) Căderea de potențial este liniară în stratul rigid (cu două pante diferite în cazul adsorbției specifice) și exponențială în stratul difuz (fig. 1)^{xx)}. Grahame a admis a priori că numai anionii și cationii organici mari se pot adsorbi specific. Pe baza ac stei ipoteze el a dedus o metodă de calcul al sarcinii anionilor adsorbiți specific^{xx)}, 15 .

Natura interacțiunii între metal și ionul adsorbit specific este încă controversată. Grahame presupune existența unei legături covalente între anionii adsorbiți specific și mercur, bazându-se pe proporționalitatea între capacitatea diferențială pentru diverși anioni la limita potențialelor pozitive la care realizarea măsurătorilor mai este posibilă și solubilitatea sărurilor mercuruoase respective⁸. Din contră Bockris, Devanathan și Müller¹⁶ consideră ca factor determinant în producerea ad-

x) Termenul de "adsorbție specifică" a fost introdus de Grahame pentru a descrie adsorbția de ioni în contact direct cu electrodul în soluție datorată acțiunii unor forțe neelectrostatice. Bockris¹⁴ a sugerat înlocuirea acestui termen cu "adsorbție de contact" motivând că aceasta ar descrie mai precis situația fizică, având în vedere că fenomenul depinde de natura electrodului, a solventului și a ionului în cauză. Propunerea a găsit însă puțini adepți, majoritatea cercetătorilor continuând să utilizeze termenul inițial de "adsorbție specifică" care va fi adoptat și în lucrarea de față.

xx) Asupra relațiilor care permit calcularea căderilor de potențial și a distribuției sarcinilor în dublul strat se va reveni.

adsorbției specifice tendința și gradul de hidratare al ionului, arătând că cu cât numărul primar de hidratare este mai ridicat cu atât tendința ionului de a se adsorbi specific e mai scăzută. Această problemă este discutată mai în amănunt de T.N. Andersen și J.O.M. Borekta¹⁷.

Acest model a lui Grahame a reușit să redea o imagine satisfăcătoare între structura dublului strat și concentrația electrolitului în cazul absenței adsorbției specifice a cationilor. Frumkin¹⁸ consideră această concordanță dintre teorie și experiment oarecum surprinzătoare, întrucât faptul că partea electrolitică a dublului strat este constituită din ioni individuali nu a fost luată în considerare în dezvoltarea teoriei. Abia în 1958 Grahame¹⁹ a încercat elaborarea unei teorii referitoare la natura discretă a sarcinilor în dublul strat. Câteva lucrări a lui Parsons²⁰⁻²³ tratează de asemenea această problemă, accentul fiind însă pus mai degrabă pe obținerea cât mai directă din datele experimentale a sarcinilor adsorbite și găsirea tipului de izotermă care să exprime dependența acestora de concentrație și încărcarea interfeței. Dar după părerea lui Frumkin o teorie cantitativă satisfăcătoare referitoare la natura discretă a sarcinilor dublului strat nu este încă accesibilă, în ciuda tuturor eforturilor depuse în acest sens.

Supoziția lui Grahame că adsorbția specifică a cationilor s-ar limita doar la cationii organici mari și că anionul F^- nu s-ar adsorbi specific a fost infirmată de rezultate experimentale obținute de Devanathan, care folosind o metodă originală de calculare a sarcinii adsorbite specific din evaluarea unei singure curbe C-E, a arătat că atât F^- cât și metalele alcaline sînt adsorbite specific. Mai apoi Frumkin și colaboratorii su demonstrat existența unei adsorbții specifice și în cazul ionilor Tl^+ ,

Pb^{2+} și Cd^{2+} pe electrodul picător de mercur ^X. Acest fenomen este mult mai pronunțat în cazul adsorbției specifice a cationilor pe un electrod solid de platină. În conformitate cu părerea lui Frumkin demonstrarea existenței adsorbției specifice a cationilor este de mare importanță în legătură cu rolul care îi revine "ad-atomului" în electrodegenerarea metalelor.

În primele investigații referitoare la cinetica electrochimică, existența dublului strat a fost complet ignorată, lucru perfect explicabil întrucât la aceea vreme viteza proceselor electrochimice a fost considerată ca fiind determinată de etape pur chimice sau de difuziune. Numai după ce a fost admisă ideea vitezei finite a etapei transferului de sarcină și a dependenței sale de diferența de potențial la interfață (Audubert, Butler, Erdey-Grusz, Volmer) a devenit posibilă combinarea teoriei dublului strat cu principiile cineticii electrochimice.

După Breiter, Kleinermann și Delahay ²⁶ structura dublului strat este importantă în cinetica electrochimică din cel puțin două motive:

- Ea influențează diferența de potențial efectivă care favorizează sau frânează reacția electrochimică

- Concentrația efectivă a speciei reactante în locul de reacție, în special când este vorba de ioni, este diferită de concentrația din interiorul soluției, tocmai ca urmare a structurii dublului strat, iar viteza reacției de electrod este afectată în mod corespunzător.

Studiul acestor două efecte a fost dezvoltat în mod pro-

^XÎn lucrarea de față se va demonstra extinderea adsorbției specifice pe electrod picător de mercur și pentru celelalte metale alcaline.

gresiv de Frumkin și școala sa mai ales pentru reducerea ionilor de hidrogen ²⁷ și reducerea anionilor ²⁸⁻³².

În momentul în care se produce reacția de transfer, particola se poate afla în mod teoretic în orice punct al dublului strat. După toate probabilitățile ea se află undeva în apropierea planului Helmholtz interior sau exterior (P.H.I. respectiv P.H.E.).

În consecință la analizarea influenței structurii dublului strat asupra cineticii reacțiilor electrochimice trebuie făcută deosebirea între cazul când specia care reacționează este sau nu adsorbită specific, după cum trebuie avut în vedere dacă reacția electrochimică este precedată sau urmată de reacții chimice.

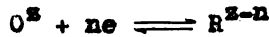
În cele ce urmează se va prezenta o succintă discuție a celor două cazuri când particola reactantă este sau nu adsorbită specific, asumind că etapa determinantă a procesului global este transferul de sarcină, iar reacția electrochimică nu este precedată sau urmată de reacții chimice.

a. Specia reactantă nu este adsorbită specific

Relația curent-potențial în acest caz trebuie să curindă concentrația particolei reactante în P.H.E. (locul în care se află particola reactantă în momentul producerii reacției de transfer) iar din diferența de potențial metal/electrolit trebuie scăzută căderea de potențial prin dublul strat difuz. Primul care a dedus relația cantitativă pentru acest caz a fost Frumkin ²⁷ care a presupus o distribuție Boltzmann a particolelor reactante în stratul difuz pentru a stabili o relație între concentrația lor din interiorul soluției și cea corespunzătoare locului de reacție.

Concluziile deduse inițial pentru descărcarea ionului de hidrogen au fost apoi generalizate, luând pentru cazul unei

reacții de forma



adică pentru cazul când o particulă de sarcină "z" (z putând fi pozitiv, negativ sau zero) participă în reacția de transfer a "n" electroni, următoarea expresie deductibilă ușor din fig. 2.

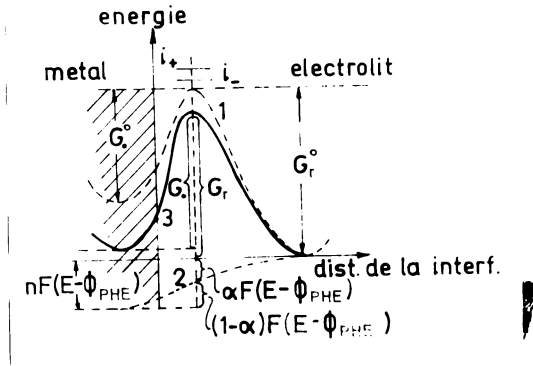


Fig. 2. Variație în funcție de distanța de la interfață a energiilor chimice (curba 1), electrice (curba 2) și electrochimice la producerea unei reacții de transfer cu n electroni

$$G_+ = G_+^0 - \alpha nF(E - \phi_{PHE}) \quad (3a)$$

$$G_- = G_-^0 + (1 - \alpha)nF(E - \phi_{PHE}) \quad (3b)$$

$$i_+ = k_+^0 \cdot c_R \cdot \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} (E - \phi_{PHE})\right] \quad (4a)$$

$$i_- = -k_-^0 \cdot c_O \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} (E - \phi_{PHE})\right] \quad (4b)$$

unde i_+ , i_- - reprezintă curenții parțiali

E - diferența de potențial metal-soluție

ϕ_{PHE} - diferența de potențial P.M.E. - soluție

G_+^0 , G_-^0 - energiile de activare chimice

G_+ , G_- - energiile de activare electrochimice

α - factorul de transfer

R, R, T - mărimile obișnuite, iar

c_R și c_O - concentrațiile formei reduse, respectiv oxidate

în PHE, care pe baza unei distribuții Boltzmann în stratul difuz (adică a admiterii egalității potențialelor electrochimice în acest domeniu) pot fi exprimate în funcție de concentrația din planul de delimitare al dublului strat în conformitate cu

$$c_0 = c_0^0 \cdot \exp\left(-\frac{nF}{RT} \phi_{PHE}\right) \quad (5a)$$

$$c_R = c_R^0 \cdot \exp\left(-\frac{(s-n)F}{RT} \phi_{PHE}\right) \quad (5b)$$

după care relațiile care exprimă curenții parțiali devin:

$$\begin{aligned} i_+ &= k_+^0 \cdot c_R^0 \cdot \exp\left[-\frac{(s-n)F}{RT} \phi_{PHE}\right] \cdot \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(E - \phi_{PHE})\right] \\ &= k_+^0 \cdot c_R^0 \cdot \exp\left[-\frac{(s-n+\alpha n)F}{RT} \phi_{PHE}\right] \cdot \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} E\right] \quad (6a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - k_-^0 \cdot c_0^0 \cdot \exp\left(-\frac{nF}{RT} \phi_{PHE}\right) \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - \phi_{PHE})\right] \\ &= -k_-^0 \cdot c_0^0 \cdot \exp\left[\frac{E - (1-\alpha)n}{RT} F \phi_{PHE}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right] \\ &= -k_-^0 \cdot c_0^0 \cdot \exp\left[-\frac{(s-n+\alpha n)F}{RT} \phi_{PHE}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right] \quad (6b) \end{aligned}$$

unde c_R^0 și c_0^0 reprezintă concentrațiile componentelor respectivi în planul de delimitare al dublului strat, care pot fi aduse în legătură cu concentrația în interiorul soluției pe baza legilor simple a supratensiunii de difuziune.^x

Din relația (6b) reiese efectul contradictoriu pe care îl exercită variația lui ϕ_{PHE} asupra reducerii cationilor, anionilor sau substanțelor neutre. În cazul reducerii cationilor, adică atunci când $s > 1$, iar $n \leq s$ și cum $1 - \alpha$ este subunitar, coeficientul dinaintea lui ϕ_{PHE} este negativ. De asemenea în cazul formă-

^x În mod riguros, în diagrama energetică reprezentată în fig. 2 nu-
întrucât transferul de electroni în reacțiile de oxido-reducere
în care participă mai mulți electroni se produce în mod succesiv.
Cum însă termenul electric din energiile de activare nu este afec-
tat de modalitatea de transfer al electronilor (paralel sau suc-
cesiv) relațiile curent-potențial deduse pe baza diagramei ener-
getice care cuprinde numărul global de electroni schimbați în re-
acția de oxido-reducere își păstrează valabilitatea.

rii cationilor prin dizolvarea unui metal, α -n este zero, coeficientul dinaintea lui ϕ_{PHE} devine negativ, după cum se poate ușor observa din relația (6a). Așadar orice efect care deplasează potențialul ϕ_{PHE} spre valori mai pozitive (adsorbția unui alt cation - coulombic sau specific-) va frâna reacția de reducere sau formare a cationilor.

Din contră, în cazul reducerii anionilor sau substanțelor neutre, adică atunci când $\alpha < 0$, coeficientul dinaintea lui ϕ_{PHE} devine pozitiv, ceea ce înseamnă că o deplasare a lui ϕ_{PHE} spre valori mai pozitive va accelera procesul.

După cum a arătat Frumkin ³³ relația (6b) constituie o expresie cantitativă corectă pentru încetinirea descărcării ionilor de hidrogen din soluție diluate de HCl cauzată de adăugarea de KCl. Dar reducerea descărcării (atomiilor este accentuată îndeosebi în prezența cationilor organici mari, cum ar fi ionii de tetraalchilamoniu, care caracterizându-se printr-o adsorbție specifică puternică influențează valoarea lui ϕ_{PHE} mult mai eficient decât cationii anorganici, mai slab adsorbți specific, a căror influență asupra lui ϕ_{PHE} se bazează mai ales pe concentrația lor (adsorbție coulombică).

Scăderea vitezei de dizolvare a metalelor ca urmare a adăugării unor cationi superficial activi este de mare importanță în înțelegerea comportării inhibitorilor de coroziune. Această scădere poate fi până la patru ordine de mărime. Caracteristică în acest sens este coroziunea fierului în soluții acide. După cum a arătat Jofa și colab. ³⁴ cationi organici de tipul $N(C_4H_9)_4^+$ determină doar o scădere mică a procesului anodic în soluții de H_2SO_4 la potențialul staționar în absența unei polarizări externe, fiind în aceste condiții după toate aparențele doar slab adsorbți pe metal. Dar în prezența unor ioni ca Br^-

I^- sau SH^- acțiunea inhibitoare a cationilor organici devine foarte pronunțată. Această accentuare a adsorbției cationilor organici se datorește după toate probabilitățile chemisorbției anionilor pe suprafața electrodului.

Efectul mult mai complex al influenței lui ϕ_{PHE} asupra electroreducerii va fi discutat mai pe larg în paragraful următor.

Trebuie însă specificat aici, că în conformitate cu cele arătate de Frumkin^{30, 18}, în timp ce la reducerea cationilor se poate considera o valoare medie pentru ϕ_{PHE} , în cazul reducerii anionilor trebuie ținut cont de interacțiunea dintre cationii dublului strat și anionii care se reduc pe electrod, interacțiunea ce duce la o valoare locală pentru ϕ_{PHE} care poate diferi în mod considerabil de valoarea medie. Și asupra acestei probleme, a importanței valorii locale ϕ_{PHE} în cazul reducerii anionilor se va reveni în paragraful următor.

În mod cu totul analog poate fi explicată și influența adsorbției anionilor indiferenți (care nu iau parte în reacția electrochimică propriu-zisă) asupra cineticii proceselor electrochimice. Explicația cea mai simplă a influenței lor se bazează de asemenea pe modificarea structurii dublului strat, în sensul că adsorbția lor (coulombiană sau și specifică) determină o deplasare a potențialului ϕ_{PHE} spre valori mai negative, ceea ce în conformitate cu relația (6b) duce la o accelerare a reducerii cationilor și la o frinare a reducerii anionilor. Astfel s-a putut observa la potențiale nu prea negative o scădere a supratensiunii hidrogenului pe Hg din soluții acide în urma adăugării de Cl^- , Br^- , I^- ^X.

^X Acțiunea de frinare, în special cea a ionilor mai slab adsorbiți specifici (Cl^- , Br^-), nu poate fi observată în soluții suficient de alcaline, când procesul devine controlat de difuziune.

Acțiunea de frinare a adsorbției anionilor, explicabilă tot printr-o modificare a structurii dublului strat apare și în cazul reducerii moleculelor neutre, după cum se poate ușor observa din relația (6b) cu $z=0$. În acest caz însă acțiunea de frinare este determinată exclusiv de modificarea căderii de potențial $E - \phi_{PHE}$ și nu și de modificarea concentrației particulelor reactante în PHE, ca în cazul reducerii ionilor, când acest efect în multe condiții (depinzând de potențial, concentrație și valoarea factorului de transfer α) devine primordial. Astfel s-a putut observa acțiunea de frinare a ionilor Cl^- , Br^- , I^- și CN^- asupra reducerii O_2 pe electrod de Hg.³⁵

În conformitate cu cele arătate de Frumkin²⁹ influența anionilor adsorbți asupra proceselor electrochimice nu poate fi întotdeauna redusă la asemenea efecte electrostatice simple. În multe situații s-a putut observa o interacțiune chimică mai intimă între anionul adsorbit și suprafața metalului³⁴, rezultatul final al unei asemenea interacțiuni putând fi dehidratarea completă a anionului și pătrunderea sa în rețeaua cristalină a metalului, realizând ceea ce se numește o chemisorbție^x. Consecința esențială a unei chemisorbții este deplasarea potențialului sarcinii nule spre valori mai pozitive³⁴, ceea ce determină o modificare substanțială a proprietății de adsorbție a suprafeței metalice.

Interesantă este acțiunea contrară pe care o exercită adsorbția anionilor (Cl^- , Br^- , I^-) asupra descărcării ionilor de H^+ pe electrod de mercur și respectiv pe electrod de platină.

^x Sarcina pe care o poartă un anion chemisorbit se consideră ca fiind parte din partea metalică a încărcării dublului strat.

În timp ce pe mercur adsorbția specifică a acestor ioni, provocând o deplasare a potențialului ϕ_{PHE} spre valori mai negative, determină o scădere a supratensiunii de descărcare a ionilor de hidrogen, din contră pe platină chemisorbția acestor ioni mărește supratensiunea hidrogenului ca urmare a scăderii energiei de legătură a atomilor de hidrogen de suprafața platinei. În schimb tot ca o consecință a adsorbției anionilor viteza de ionizare a H_2 molecular crește în prezența ionilor Cl^- , Br^- , I^- .

În unele cazuri adsorbția anionilor, cum ar fi cea a ionilor Br^- și I^- la potențiale suficient de pozitive, devine ireversibilă. La o polarizare catodică puternică anionii pot fi desorbiți cu excepția unui rest care probabil a pătruns mai adânc în rețeaua metalică.

De mare importanță în influențarea proceselor electrochimice este și adsorbția unor particole (atomi sau molecule) neutre. După cum se cunoaște de mult adsorbția atomilor de oxigen (sau a grupelor OH), determină o pasivare a metalului chiar și în cazul în care cantitatea de oxigen este mai mică decât ar fi necesar pentru formarea unui strat monoatomic.

În ce privește influența substanțelor organice asupra cineticii proceselor electrochimice aceasta se manifestă doar într-un domeniu de potențial relativ limitat, situat în jurul potențialului sarcinii nule, întrucât spre deosebire de ioni, moleculele neutre prezintă adsorbție maximă la valori mici ale încărcării metalului, desorbindu-se la sarcini mai mari ^X. Influențarea procesului electrochimic ca urmare a unor molecule

^X Excepție fac substanțele organice conținând inele aromatice care rămân adsorbite și la sarcini puternic pozitive.

neutre adsorbite se poate manifesta printr-o incetinire a reacției fără însă ca mecanismul reacției să se schimbe^x. Dar ca urmare a adsorbției moleculelor organice poate apărea o nouă etapă determinantă a vitezei procesului, constând în transferul particolei reactante din interiorul soluției pe suprafața metalului blocată în parte de moleculele străine adsorbite, acest caz recunoscându-se ușor pe baza unei variații neînsemnate a curentului cu polarizarea.

În scopul folosirii cantitative a relațiilor (6a) și (6b) evaluarea lui ϕ_{PHE} este indispensabilă. Aceasta se face³⁷ admitând valabilitatea teoriei lui Gouy-Chapman în dublul strat difuz, care pe baza asumării unui echilibru între orice punct al dublului strat difuz și interiorul soluției stabilește următoarea legătură între sarcina conținută în dublul strat difuz și ϕ_{PHE} :

$$Q_D = - \left\{ \frac{RT}{2\pi} \sum c_i^z \left[\exp\left(\frac{-z_i F}{RT} \phi_{PHE}\right) - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

care pentru soluția apoasă a unui electrolit z-z-valent la 25°C ia forma:

$$Q_D = -11,74 (c^z)^{\frac{1}{2}} \sinh (19,46 |z| \phi_{PHE}) \quad (8)$$

unde Q_D este sarcina conținută în dublul strat difuz, exprimată în microcoulombi pe cm^2

ϕ_{PHE} - potențialul în planul Helmholtz exterior, în volți

c^z = concentrația electrolitului în moli la litru

z - valența electrolitului (în cazul unui electrolit z-z-valent)

z_1 - valențele ionilor constituenți ai electrolitului

^x În anumite cazuri moleculele neutre adsorbite pot să și accelereze reacția funcționând de exemplu ca și transmițători de protoni, catalizând în consecință descărcarea hidrogenului.

(în cazul unui electrolit nesimetric)

ϵ - constanta dielectrică a solventului

iar h , T și F - au înțelesul lor obișnuit.

În cazul absenței ^{adsorbției}specifice din condiția de electroneutralitate a interfeței avem

$$Q_M = -Q_D \quad (9)$$

unde Q_M reprezintă sarcina pe metal.

În cazul cînd avem adsorbție specifică condiția de electroneutralitate se scrie:

$$Q_M = -Q_1 - Q_D \quad (10)$$

unde Q_1 reprezintă sarcina ionilor adsorbiți specific.

Sarcina totală în dublul strat difuz Q_D poate fi împărțită și calculată separat referitor la contribuția cationilor și anionilor în conformitate cu relațiile ³⁷

$$Q_D^+ = A \left[\exp \left(- \frac{z_+ f}{2} \phi_{PHE} \right) - 1 \right] \quad (11a)$$

și

$$Q_D^- = -A \left[\exp \left(- \frac{z_- f}{2} \phi_{PHE} \right) - 1 \right] \quad (11b)$$

unde

$$A = \left(\frac{RT \epsilon c^s}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{și} \quad f = \frac{F}{RT}$$

Această posibilitate este de mare utilitate în calcularea sarcinii adsorbite specific, plecînd de la excesul de suprafață determinat experimental (din curbe electrocapilare sau a capacității diferențiale) cu condiția ca ionul de semn contrar să nu fie adsorbit specific, în conformitate cu metoda instituită de Grahame 15, 10 .

b. Particula reactantă este adsorbită specific

Și în acest caz ca și în cel precedent, în ecuația vitezei de reacție trebuie introduse corecțiile necesare pentru concen-

trația particolei reactante în locul de reacție ca și pentru diferența de potențial efectivă. Dar după cum arată Breiter, Kleinermann și Delahay ²⁶ două dificultăți se ivesc în acest caz:

- planul în care se află particola reactantă trebuie selectat în mod corect

- iar diferența de potențial între acest plan și soluția nu poate fi calculată direct din teoria Gouy-Chapman.

În cazul în care particola reactantă este un anion care este adsorbit în mare măsură în acelaș fel ca și anionii electrolitului indiferent, planul în care se află particole reactantă înainte de reacție poate fi echivalent cu planul Helmholtz interior (Φ_{PHI}), iar diferența între potențialul în acest plan și cel din interiorul soluției este Φ_{PHI} .

O metodă pentru evaluarea lui Φ_{PHI} a fost raportată mai întâi de Grahame ⁹, pentru cazul ionilor I^- , bazându-se pe natura discretă a ionilor adsorbiți, distribuiți într-o rețea hexagonală.

Pe baza studiului reducerii nitrometanului din soluții de iodură Breiter, Kleinermann și Delahay ²⁶ sugerează (subliniind că pentru o generalizare este nevoie de studii mai extensive) că relații curent-tensiune de aceeași formă cu (6a) și (6b) sînt valabile și în cazul proceselor cu adsorbție specifică cu specificația că în ambele cazuri diferența de potențial efectivă care accelerează sau frînează reacția de electrod se obține scăzînd din potențialul de electrod diferența de potențial între planul apropiierii maxime și soluție. În cazul absenței adsorbției specifice acest plan al apropiierii maxime este PHE, în timp ce în cazul producerii adsorbției specifice el este PHI.

2. Reducerea anionilor și importanța sa în verificarea structurii dublului strat

O dependență deosebit de accentuată a cineticii reacțiilor electrochimice de sensul încărcării metalului și de structura dublului strat electrochimic se constată în cazul reducerii anionilor, în special a celor polivalenți, după cum este de așteptat pe baza considerațiilor ce decurg din relația curent-potențial valabilă în acest sens (6b), care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$i_- = k_-^0 c_0^0 \exp \frac{(1-\alpha)F}{RT} \left[-nE, \frac{(1-\alpha)n-z}{1-\alpha} \phi_{PHE} \right] \quad (6b')^x$$

De aici se observă că în timp ce pentru reducerea cationilor, caracterizați printr-un coeficient de transfer $1-\alpha \approx 0,5$, factorul dinaintea lui ϕ_{PHE} are valoarea -1 (pentru $n=1$ și $z=+1$), în cazul reducerii anionilor caracterizați printr-un coeficient de transfer scăzut $1-\alpha \leq 0,1$ acest factor atinge valoarea de +11 (pentru $n=1$ și $z=-1$) și respectiv +21 pentru ($n=1$ și $z=-2$) atestând deci influența deosebit de accentuată pe care o are structura dublului strat (prin intermediul valorii lui ϕ_{PHE}) asupra cineticii de reducere (i_-) a anionilor. Această influență este deosebit de accentuată în jurul potențialului sarcinii nule (PSN) unde variația lui ϕ_{PHE} în raport cu E este maximă, atenționându-se pe măsură îndepărtării de la acest punct.

Electroreducerea anionilor a atras atenția electrochimicștilor încă de la începutul secolului când Haber³⁹ a arătat că în băile de argintare pe bază de cianură concentrația ionilor Ag^+

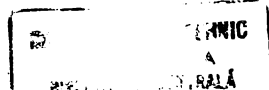
^x Valabilitatea relației (6b') presupune ca etapă lentă etapa de transfer, precum și absența adsorbției specifice a particolei reactante cît și a celei rezultante, condiție satisfăcută în general de electroreducerea anionilor voluminoși în special la potențiale la care metalul e încărcat negativ³⁸.

este așa de mică încât participarea directă a ionilor $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ în procesul de electrod trebuie luată în considerare. Concluzia lui Haber a fost principial corectă și ulterior s-a putut dovedi ⁴⁰ că în soluții de cianuri conținând complecși cu un număr diferit de grupe CN în echilibru, sarcina negativă a particolei ^{reactante} este mai mică decât cea a complexului preponderent.

Particularitățile ale electroreducerii anionilor au fost apoi observate și studiate de Heyrovski ⁴¹ și colaboratorii ^{42, 43} care au constatat dependența vitezei de reducere polarografică a ionilor NO_3^- și BrO_3^- de natura și concentrația cationului electrolitului de bază. Astfel s-a putut constata că cu creșterea sarcinii cationului, de exemplu în seria K^+ , Ba^{2+} , La^{3+} potențialul de reducere se deplasează spre valori mai pozitive, ceea ce a fost explicat prin formarea de "perechi ionice", cum ar fi de exemplu $\text{La}(\text{NO}_3)_2^{2+}$, facilitând ca urmare a sarcinii globale pozitive apropierea anionului de suprafața catodului. Acest concept de pereche ionică a fost apoi utilizat frecvent pentru a interpreta comportarea anionilor de tipul XO_3^- , de multe ori asociat cu presupunerea unei reactivități mărite ca rezultat al deformării anionului de către câmpul electric al cationului ⁴⁴.

Mai târziu Krjukova ⁴⁵ a observat o formă anormală a curbei curent-tensiune în cazul reducerii ionului $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, în sensul că la un potențial situat în jurul potențialului sarcinii nule apare un minimum (fig. 3), pe care ea l-a explicat pe baza repulsiei dintre anion și metalul electrodic încărcat negativ^x.

^x Forme anormale ale curbelor de polarizare pentru anioni au fost semnalate și mai devreme, deformarea lor fiind însă explicată pe baza unor maxime polarografice.



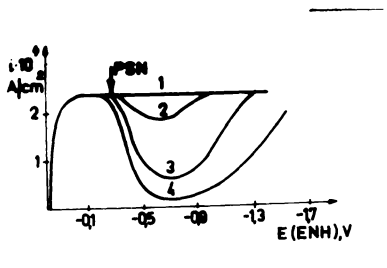


Fig.3. Dependența densității de curent de potențial la reducerea ionului $S_2O_8^{2-}$ dintr-o soluție $K_2S_2O_8 \cdot 10^{-3}$, cu adăos diferit de Na_2SO_4 (1:n; 2:0,1n; 3:0,008n; 4:0) pe un electrod relativ amalgamat.

fenomene asemănătoare au fost apoi observate și în cazul reducerii altor ioni cum ar fi $PtCl_6^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $Pt(NO_2)_4^{2-}$, $RhCl_6^{3-}$, $S_2O_8^{2-}$, ClO_2^- , CdF_4^{2-} , $CuP_2O_7^{2-}$ ș.a. pe Hg ^{46, 47}, Pb, Cd, Cu ⁴⁸, amalgam de Tl ⁴⁹ și Pt ⁵⁰.

Că atare a devenit evident că studiul electroreducerii anionilor poate fi folositor pentru înțelegerea relațiilor între cinetica electrochimică și fenomenele de adsorbție (structura dublului strat).

Lupă cum arată Frumkin ³² procesul de reducere al anionilor este caracterizat prin anumite particularități specifice, și anume:

- Căderea de tensiune în interiorul soluției împiedică apropierea anionului reductibil de suprafața electrodului.

- Dacă reducerea are loc la potențiale mai negative decât PSN, o a doua frinare, și mai accentuată, apare ca urmare a cimpului electric din dublul strat, care împiedică pătrunderea particulei reactante în dublul strat.

- Reducerea anionilor, în special a celor multiatomici se caracterizează printr-o valoare scăzută a coeficientului $1-\alpha$, ceea ce în conformitate cu relația (6b') indică o influență

accentuată a lui ϕ_{PHE} (determinat de structura dublului strat) asupra vitezei de reacție, în domeniul de potențial în care reacția de semn contrar devine neglijabilă, adică $i \approx i_0$.

- La potențiale mai negative decât PSM dublul strat este populat mai ales de cationi, care nu pot să nu interacționeze cu anionul reactant, putând duce la formarea așa numitelor perechi ionice, care ca o consecință a sarcinii lor mai puțin negative pot pătrunde mai ușor în dublul strat, facilitând deci descărcarea anionului.

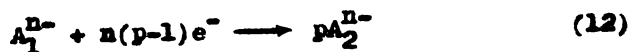
- Tot ca o consecință a interacțiunii dintre cationii dublului strat și anionul reactant, un tratament riguros al cineticii de reducere a anionilor ar necesita folosirea valorii locale pentru ϕ_{PHE} care ca o consecință a acestei interacțiuni poate fi foarte diferită de valoarea medie.

- Un proces prezentând o valoare mică pentru $1-\alpha$ poate prezenta o dovadă mai elocventă pentru o variație a factorului de transfer cu potențialul, problemă încă controversată în literatura de specialitate.

În cele ce urmează se vor prezenta câteva considerații în legătură cu problemele enumerate.

a) Influența căderii de tensiune în soluție

Ca o consecință a căderii de tensiune în soluție, curențul limită al electroreducerii anionilor în absența unui electrolit străin este mai mic decât în cazul prezenței unui exces de electrolit indiferent după cum a fost arătat de către Heyrovski⁵¹. Evaluarea cantitativă a acestui efect pentru cazul general prezintă anumite dificultăți. Pentru cazul particular fiind anionul reactant și cel rezultat au aceeași sarcină, adică pentru o reacție de formă:



Florianovich și Frumkin ⁵² au putut deduce următoarea expresie pentru raportul între curenții limitați ai anionului A_1^{n-} în absența (1') și respectiv în prezența unui exces de electrolit suport (1''):

$$\frac{i'}{i''} = \frac{(n+1) \left[p \left(\frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} \right)^{1/n+1} - 1 \right]}{p \frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} - 1} \quad (13)$$

unde D_{A_1} și D_{A_2} reprezintă coeficienții de difuziune pentru A_1 și A_2 . În cazul reducerii ionului $S_2O_8^{2-}$ cu $n = p = 2$ și $D_{A_1}/D_{A_2} = 1,08$ din ecuația (13) rezultă $i'/i'' = 0,76$. Așadar în condiții obișnuite cîmpul electric din interiorul soluției produce o scădere observabilă dar nu exagerată a vitezei de reacție.

b) Electroreducerea anionilor de tipul NO_3^- (prezentînd o formă normală a curbei de polarizare

După cum s-a menționat deja, deplasarea potențialului reducerii polarografice a acestor ioni spre potențiale mai pozitive ca funcție a concentrației și sarcinii cationului electrolitului de bază a fost explicată de către Heyrovski pe baza formării perechilor ionice.

Mai tîrziu Frumkin ²⁸ a încercat tratarea acestor fenomene ținînd cont de influența structurii dublului strat asupra cineticii reacțiilor de electrod ireversibile. Din acest punct de vedere accelerarea reducerii anionilor NO_3^- în prezența cationilor multivalenți este explicată pe baza deplasării potențialului spre valori mai pozitive (în conformitate cu relația 8), ceea ce determină o creștere a concentrației anionului în planul de reacție (PHE) (în conformitate cu rel. 5a)

ca și o mărime a diferenței de potențial efective în dublul strat rigid, ambele efecte ducând în concordanță cu relațiile (4b) și (6b) la accelerarea reacției. Totodată s-a subliniat că efectele sînt prea accentuate pentru a putea fi explicate luînd în considerare doar valori medii ale lui ϕ_{PHE} și ale valorii ale lui ϕ_{PHE} din imediata apropiere a cationilor multivalentenți ar trebui luate în considerare.

Mai apoi s-a dovedit că nici proprietățile de echilibru ale dublului strat, cel puțin în cazul producerii adsorbției specifice a unor anioni, nu pot fi înțelese dacă a avea în vedere deosebita natură discretă a sarcinilor în dublul strat 53, 54, 55, 19.

c) Curbe curent-tensiune care prezintă un minim

După cum s-a menționat deja, în cazul reducerii unor anioni anorganici voluminoși, în curba curent-tensiune se semnalează apariția unui minim, cauzat de respingerea între anion și metalul încărcat negativ (fig. 3). În continuare se vor examina factorii mai importanți care influențează extinderea minimalului.

Potențialul la care începe scăderea curentului nu este un potențial perfect definit întrucît depinde de mărimile relative ale vitezei de reacție și a vitezei de difuziune, fapt pentru care se modifică oarecum cu variația factorilor care determină procesul de difuziune (timp de pătrundere în cazul electrodului picător de mercur, respectiv viteza unghiulară a unui electrod relativ). În cazul ionului S_2^{2-} , potențialul la care se observă scăderea curentului, la concentrații scăzute ale electrolitului suport, se află în apropierea potențialului sarcinii sale, deplasîndu-se cu schimbarea metalului electrolic în concordanță cu deplasarea ISN 28 (fig. 4).

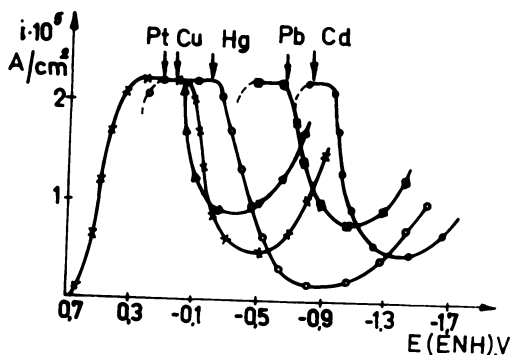


Fig. 4. Dependența densității de curent de potențial într-o soluție $K_2S_2O_8$ $10^{-3}n$ + Na_2SO_4 $10^{-3}n$ pe catodi din metale diferite . xx Pt; >> Cu; oo Hg; = = Pb; .. Cd. Săgețile verticale indică PSN centru metalul respectiv.

Concentrația electrolitului suport are o influență foarte pronunțată asupra adâncimii minimumului, după cum se poate ușor observa din fig. 3. Prin mărirea concentrației electrolitului suport minimumul devine mai puțin pronunțat pentru că la o concentrație suficient de ridicată să dispară complet. Acest efect este ușor explicabil pe baza faptului că cu creșterea concentrației electrolitului suport potențialul ϕ_{PHE} devine mai puțin negativ (minimumul se află în domeniul de potențial în care metalul este încărcat negativ) în concordanță cu relația (8). Or, o valoare mai puțin negativă a lui ϕ_{PHE} înseamnă o scădere a respingerii anionului de către metalul încărcat negativ și în consecință o creștere a vitezei de reacție.

În cazul reducerii anumitor anioni mărirea concentrației electrolitului suport nu determină o dispariție totală a minima-

lui ci numai o limitare a domeniului de potențial în care curba de polarizare prezintă o formă anormală. Aceasta se întâmplă de exemplu în cazul reducerii ionului $PtCl_4^{2-}$ 47. (fig. 5)

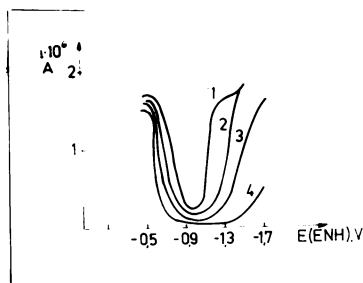


Fig. 5. Dependenta intensității curentului de potențial într-o soluție de K_2PtCl_4 cu adaos diferit de KCl (1:n; 2:0,1n; 3:0,01n; 4:0) pe electrod pi-cător de Hg.

Pentru a exemplifica faptul că în acest caz scăderea curentului apare la potențiale mult mai negative decât PSN, Frumkin 29 presupune că, anionul $PtCl_4^{2-}$ (ca și ionul $PtCl_6^{2-}$) este adsorbit specific și ca atare concentrația sa în planul de reacție se modifică apreciabil cu variația potențialului chiar și în prezența unei concentrații ridicate a electrolitului suport.

Sarcina anionului reactant. Inițial s-a considerat că aceste minime în curbele de polarizare sînt caracteristice ionilor polivalenți. Mai apoi s-a demonstrat că în condiții definite ele apar și în polarogramele ionilor monovalenți ca NO_3^- , ClO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- ca și în cazul ionului BrO_4^- , studiul cărui constituie obiectul lucrării de față. Minime în curbele curent-tensiune apar și în cazul reducerii unor molecule neutre, cum ar fi $Pt(NH_3)_2Cl_2$ și $Pt(NH_3)_2(OH)_2Cl_2$ 56 ca și în cazul reducerii anumitor cationi, cum ar fi $Co(NH_4)_4Cl_2 +$ 57. Cu toate că în aceste cazuri nu poate fi vorba de o repulsie între metalul încărcat negativ și particola reactantă în ansamblu, se pare că apare totuși o respingere față de grupările încărcate negativ din particulă.

Influența cationului asupra adîncimii minimumului este deosebit de accentuată. Acest lucru este de așteptat întrucît în dome-

niul de potențial în care apare minimul dublului strat electrochimic este populat mai ales de către cationi. Mărirea concentrației cationilor determină de obicei dispariția minimului (ca în cazul ionului $S_2O_8^{2-}$, fig. 3) sau cel puțin limitează domeniul de potențial în care apare (cazul ionului $PtCl_4^{2-}$, fig. 5). Eficiența cationului crește cu sarcina sa ^{46, 52}, iar la sarcină constantă cu creșterea razei ($H_3O^+ < Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ respectiv $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$) ²⁹ (fig. 6 și 7).

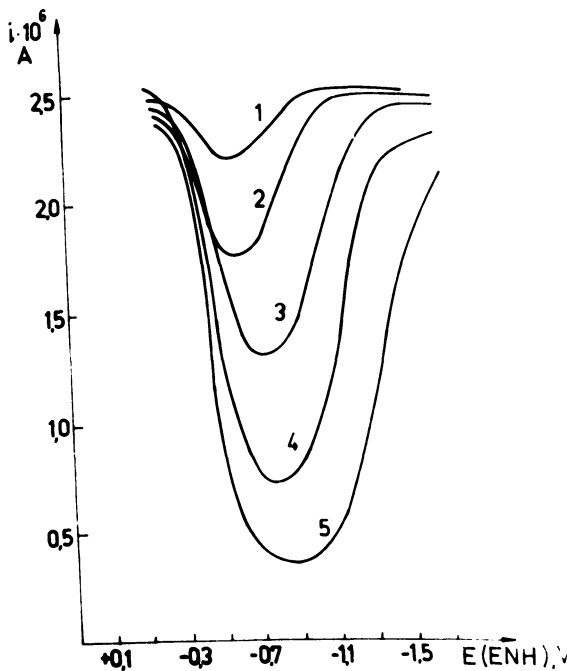


Fig. 6. Dependența intensității curentului de potențial într-o soluție de $K_2S_2O_8 \cdot 10^{-3}n$ în prezența clorurilor alcaline $10^{-2}n$ (1:CsCl; 2:RbCl; 3:KCl; 4:NaCl; 5: LiCl) pe electrod ridicător de mercur.

Din compararea curbelor din fig. 3 și 7 se observă că în timp ce cationii La^{3+} la o concentrație de numai $5 \cdot 10^{-5}M$ determină dispariția completă a minimumului din curba de reducere a ionului $S_2O_8^{2-}$, același efect este atins de ioni de Na^+ abia la o concentrație de $1M$. Efectul mărit al cationilor polivalenți poate fi de asemenea explicat pe baza pozitivării lui ϕ_{PHE} în conformitate cu relația (8).

Diminuarea minimumului cu creșterea razei cationului la aceeași concentrație și sarcină, după cum reiese din fig. 6, poate fi ex-

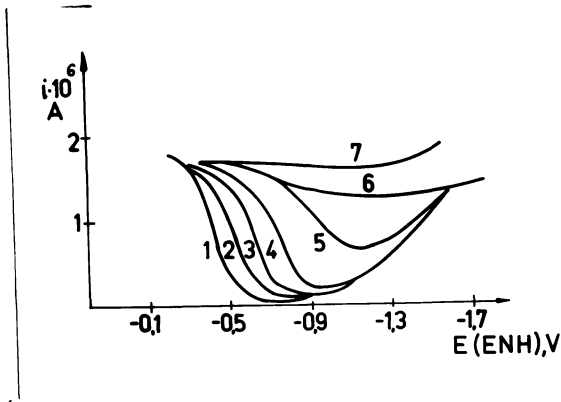


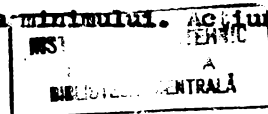
Fig.7. Dependența curentului de potențial într-o soluție de $K_2S_2O_8 \cdot 10^{-3}n$ în prezența ionilor La^{3+} (1:0; 2: $3 \cdot 10^{-6}m$; 3: $6 \cdot 10^{-6}m$; 4: $9 \cdot 10^{-6}m$; 5: $1,5 \cdot 10^{-5}m$; 6: $2 \cdot 10^{-5}m$; 7: $5 \cdot 10^{-5}m$) pe electrod picitor de mercur.

cationilor fiind o pozitivare a valorii lui ϕ_{PHE} și implicit o mărire a vitezei de reacție.

Unul din scopurile lucrării de față este tocmai dovedirea producerii adsorbției specifice pe mercur, într-o cantitate apreciabilă și pentru ionii K^+ și Na^+ , adsorbția specifică a ionului Cs^+ fiind demonstrată mai demult 58, 59 .

Sensibilitatea procesului de reducere față de cationul electrolitului de bază, depinde foarte mult de anionul implicat. Astfel de exemplu în cazul reducerii ionului $Fe(CN)_6^{3-}$ minimul dispare complet în prezența ionului K^+ la o concentrație de $5 \cdot 10^{-3}N$, în timp ce în cazul reducerii ionului $PtCl_4^{2-}$ minimul se păstrează și în cazul prezenței ionului Cs^+ la o concentrație de $1M$ 30 .

Cationii organici superficial-activi de tipul $N(C_4H_9)_4^+$ sau $N(C_5H_{11})_4^+$ sînt deosebit de eficienți în accelerarea vitezei de reducere a anionilor, prezența lor chiar în concentrație foarte scăzută ducînd la dispariția completă a minimului. Acțiunea



plicată și pe baza asumării adsorbției specifice a cationilor, care în cazul cationilor metalelor alcaline trebuie să se mărească de la Li^+ la Cs^+ în conformitate cu scăderea gradului de hidratare a acestor ioni, consecința adsorbției specifice a

lor dispare însă la potențialul lor de desorbție^x după cum se poate ușor observa din fig. 8, reprezentând curba curent-potențial în cazul reducerii anionului $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ în prezența unor concentrații diferite a cationului $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ ⁶⁰.

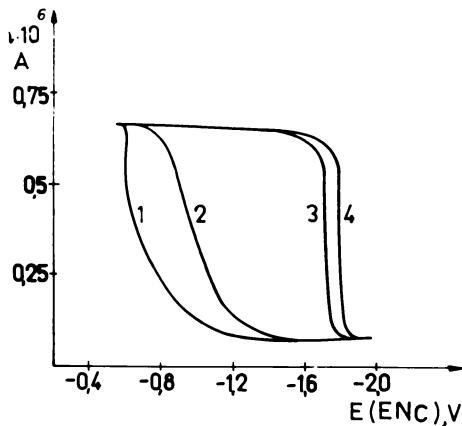


Fig. 8. Curbe curent-potențial obținute din soluții de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ cu adaos diferit de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}_2\text{SO}_4$ (1:0; 2: 10^{-5} n ; 3: $5 \cdot 10^{-5} \text{ n}$; 4: 10^{-4} n).

Pe măsura creșterii concentrației cationului organic, sarcina pozitivă adsorbției specifice se mărește, ceea ce face ca ϕ_{PHE} să fie mai puțin negativ, accelerând prin aceasta viteza reacției de reducere, ceea ce se manifestă printr-un minim mai puțin pronunțat. Dar chiar și la o concentrație suficient de ridicată

printru a determina dispariția completă a minimului, acțiunea cationului organic dispare complet la potențialul de desorbție.

Un efect cu totul contrar al acestor cationi este observat în cazul reducerii anionilor NO_3^- , BrO_3^- și IO_3^- în prezența unor cationi polivalenți⁶¹. În aceste cazuri adaosul cationilor organici inhibă puternic procesul de reducere ca urmare a faptului că la potențialele la care sînt adsorbiți pe mercur, suprimă complet acțiunea de accelerare pe care o manifestă cationii Ba^{2+}

^x După cum s-a specificat deja la sarcini puternic negative a metalului electrodic cationii organici mai sînt înlocuiți în dublul strat de către cationi anorganici.

și La^{3+} . Ca atare o creștere instantanee a curentului este observată la potențialul de desorbție al cationilor organici (fig.9).

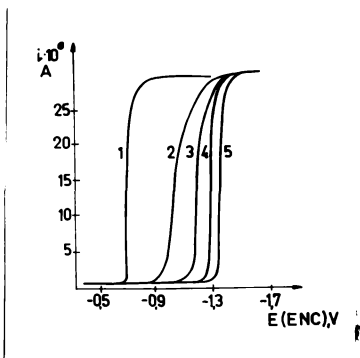


Fig. 9. Curbe curent-potențial obținute din soluții de KBrO_3 , $1,2 \cdot 10^{-3} n$ + LaCl_3 , $0,01 n$ și adaos diferit de $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$. (1:0; 2: $4 \cdot 10^{-4} n$; 3: $8 \cdot 10^{-4} n$; 4: $1,56 \cdot 10^{-3} n$; 5: $3,43 \cdot 10^{-3} n$).

Comportarea ionului

PtCl_4^{2-} este din acest punct de vedere intermediară celor două cazuri de mai sus în sensul că la potențiale nu prea negative cationul $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ frinează reducerea (inhibarea fiind mai accentuată când electrolitul suport este o sare de Cs decât atunci când este o sare de Na), în timp ce la potențiale mai negative, reducerea anionului

puternic accelerată de prezența cationului organic ⁶² (fig.10)

Aceste efect oarecum contradictoriu poate fi explicat

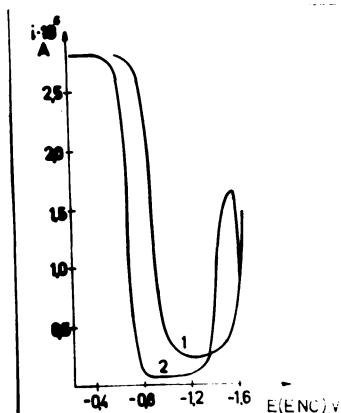


Fig.10. Curbe curent potențial obținute din soluții de K_2PtCl_4 , $10^{-3} n$ + Na_2SO_4 , $0,1 n$ și adaos de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \text{SO}_4^{2-}$ (1:0; 2: $10^{-3} n$) și (ϕ, PHI) .

prin prezumția că ionul PtCl_4^{2-} este adsorbit specific. În această situație, planul de tranziție fiind situat foarte aproape de suprafața electrodului, cel puțin la potențiale care nu sînt prea negative, sarcina pozitivă a ionului $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ are doar o influență mică asupra valorii potențialului determinant al vitezei (ϕ, PHI). La potențiale

foarte negative apropierea (și respectiv adsorbția specifică subsecventă) a anionului reactant de suprafața metalului este stăvilită, ceea ce duce la manifestarea efectului favorabil (de pozitivare a lui ϕ_{PHE}) al adsorbției specifice a cationului organic. Acest efect dispare însă la potențialul de desorbție.

Influența anionului electrolitului de bază asupra reducerii anionilor se poate observa numai în domeniul de potențial în care metalul este încărcat pozitiv, cu condiția ca în acest domeniu curba de polarizare să nu fie deformată de un maxim (cum se întâmplă în cazul reducerii anionului $S_2O_8^{2-}$ pe electrod picător de mercur), anionul electrolitului suport exercită o acțiune inhibitoare care crește în ordinea $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^-$, adică în paralel cu gradul de adsorbție specifică a anionului ⁶³.

Scăderea vitezei de reducere a anionului BrO_4^- pe electrod picător de mercur cu creșterea adsorbției specifice a anionului electrolitului de bază în cazul folosirii halogenurilor de sodiu la diferite concentrații a fost studiată în lucrarea de față, după cum se va arăta în capitolul III.

Acțiunea anionului electrolitului de bază poate fi ușor explicată pe baza deplasării potențialului ϕ_{PHE} spre valori mai puțin pozitive, ca o consecință a producerii adsorbției specifice a anionilor, ceea ce în concordanță cu relația (68') are un efect de reducere a vitezei reacției electrochimice.

Acțiunea de inhibare a anionilor superficial-activi asupra reducerii ionului $S_2O_8^{2-}$ este puternic accentuată în prezența cationilor organici mari ⁶⁴, în conformitate cu cele stabilite de Franklin ³⁰, în sensul că dacă într-o soluție avem atât cationi cât și anioni superficial-activi, efectul ionului care predomină este încă accentuat.

Moleculle neutre superficial-active, frânează de asemenea reducerea ionilor, la fel ca și a altor procese de electrod. Repulsia anionilor de către suprafața metalică încărcată negativ se manifestă și în prezența unui strat adsorbit de moleculle neutre.

Influența temperaturii asupra reducerii anionilor este considerată de Frumkin³² va fiind dependentă de natura cationului electrolitului suport, arătând că la o creștere a temperaturii de la 5 la 45° viteza de reducere a ionului $S_2O_3^{2-}$ se dublează în prezența ionilor de Na^+ , rămâne aproximativ neschimbată în prezența ionilor de K^+ și descrește de 5 ori în prezența ionilor de Cs^+ .

S-ar putea însă presupune, în analogie cu cele găsite de Schiffrin⁶⁵ referitoare la adsorbția specifică a ionului F^- , adsorbit cam în aceeași măsură ca și ionul Cs^+ , o scădere a adsorbției specifice a ionului Cs^+ cu creșterea temperaturii, ceea ce determinând o diminuare a acțiunii favorizante a ionilor Cs^+ ar contracara creșterea constantei de viteză absolute.

d. Mecanismul reducerii anionilor

Considerând relația (6b) pentru domenii de potențial pentru care reacția de semn contrar devine neglijabilă, adică atunci când $i \approx i_1$ și exprimând concentrația c_0^0 a particolei reactante din planul de delimitare al dublului strat prin concentrația ca în interiorul soluției C_0^0 , pe baza relațiilor simple

$$i = K(c_0^0 + C_0^0)$$

și

$$i_2 = -KC_0^0 \quad x$$

^x În cazul electrodului picător de mercur corecția pentru concentrația particolei reactante trebuie aplicată mai exact, după cum se va indica la calcularea constantei de viteză pe reducerea anionului BrO_4^- .

obținem următoarea relație curent-potențial pentru reducerea unei particole cu condiția ca transferul de sarcină să fie etapa de terminantă:

$$\frac{i}{1 - \frac{i}{i_1}} = k_-^0 \cdot C_0^0 \cdot \exp \left\{ - \frac{[z - (1 - \alpha)n]F}{RT} \phi_{\text{PHE}} \right\} \cdot \exp \left[- \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} E \right]$$

$$= k_-^0 \cdot C_0^0 \exp \left\{ \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \left[- E + \frac{(1 - \alpha)n - z}{(1 - \alpha)n} \phi_{\text{PHE}} \right] \right\} \quad (14)$$

$$k_- = k_-^0 \cdot \exp \left(- \frac{nF}{RT} \phi_{\text{PHE}} \right) \cdot \exp \left[- \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} (E - \phi_{\text{PHE}}) \right] \quad (15)$$

unde i_1 reprezintă curentul limită de difuziune a particolei reactante

k_- - constanta de viteză relativă, dependentă de potențial

k_-^0 - constanta de viteză standard, independentă de structura dublului strat.

Aplicând relația (14) în cazul reducerii pe electrod picător de mercur a anionului $S_2O_3^{2-}$ la concentrația de $10^{-3}M$ în prezența HCl ca electrolit suport la concentrațiile de 10^{-3} , 10^{-2} și $0,1M$, considerând $z = -2$, $n = 2$ și $1 - \alpha = 0,28$ și respectiv calculând valorile lui ϕ_{PHE} din teoria Gouy-Chapman (relația 8), Frumkin și Florianovici ⁴⁶ au putut reconstitui în măsură satisfăcătoare curbele experimentale curent-potențial la încărcări negative ale suprafeței mercurului.

Dar după cum subliniază chiar Frumkin ^{29, 32} această teorie elementară, exprimată de relația (14) mai necesită încă importante îmbunătățiri, în sensul că așa cum s-a precizat deja, trebuie ținut cont de interacțiunea dintre anionul reactant ($S_2O_3^{2-}$) și cationul din imediata sa apropiere care ar duce la formarea unui fel de punți cationice ușurând prin aceasta apropierea anionului de suprafața metalică (fig. 11).

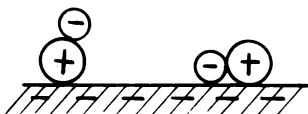
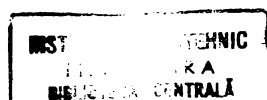


Fig. 11. Reprezentare schematică a formării punților cationice.

Delahay și Mattax⁶⁶ au ajuns la o concluzie similară pe baza studiului reducerii ionului IO_3^- . Or, a ține cont de formarea unor asemenea punți este în anumită măsură echivalent cu folosirea unor valori locale pentru ϕ_{PHE} în locul unor valori medii.

Introducerea conceptului de punți cationice diminuează divergența dintre teoria lui Frumkin și Florianovici și teoria originală a lui Heyrovski, sugerând formarea perechilor ionice cu o sarcină mai puțin negativă, ceea ce ar favoriza apropierea anionului de electrod. Frumkin³² subliniază însă că interacțiunea în limitele dublului strat este de importanță mult mai mare decât interacțiunea în interiorul soluției, folosind ca dovadă analiza acțiunii inhibitoare a ionilor SO_4^{2-} în cazul reducerii anionului NO_3^- în prezența de La^{3+} . În prezența de SO_4^{2-} o parte din ionii NO_3^- din perechile ionice ce se formează între La^{3+} și NO_3^- în interiorul soluției sînt desigur înlocuite de SO_4^{2-} . Numai că, scăderea vitezei de reducere a ionilor NO_3^- este mult mai accentuată decât ar corespunde variației compoziției perechilor ionice, judecînd după concentrația totală a ionilor SO_4^{2-} . De aci se impune concluzia unei înlocuiri mult mai accentuate a ionilor NO_3^- de către ionii SO_4^{2-} în limitele dublului strat.

Scăderea curentului în jurul P.S.N. în cazul reducerii anionilor a căror curbă de polarizare se extinde peste acest domeniu de potențial este determinată de termenul $\frac{(1-\alpha)n-E}{(1-\alpha)n} \phi_{\text{PHE}}$ din relația (14) întrucît în jurul PSN ϕ_{PHE} variază puternic cu



variația lui E, după cum se poate ușor observa din figura care reprezintă $\phi_{PHE} = f(E)$ pentru soluții de NaF de diferite concentrații calculate pe baza teoriei Gouy-Chapman admitând absența adsorbției specifice a ionilor Na^+ și F^- .

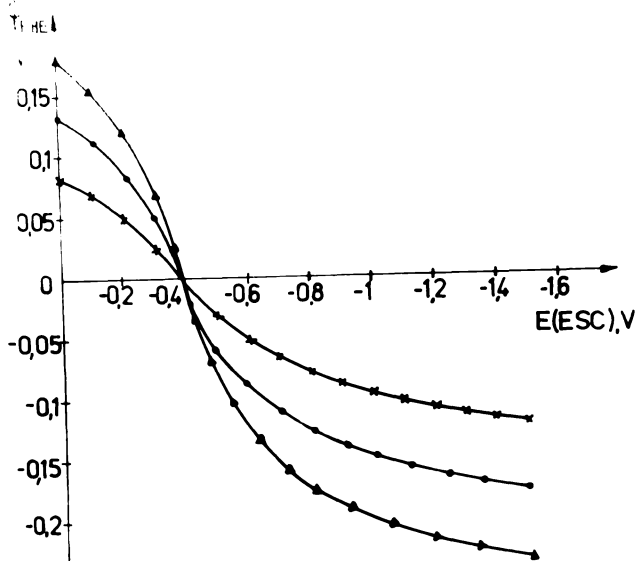


Fig. 12. Curbe ϕ_{PHE} -E pentru soluții NaF (x 0,1m; . 0,01m; 0,001m) calculate pe baza teoriei Gouy-Chapman admitând absența adsorbției specifice a ionilor Na^+ și F^-

Or, intrucît $1-\alpha$ are valori mici pentru reducerea anionilor ($0,28$ pentru $S_2O_8^{2-}$ și respectiv sub $0,1$ pentru BrO_4^- , după cum se va arăta mai târziu) influența termenului cu ϕ_{PHE} predomină pe cel a lui E, la potențiale situate în jurul lui PSN. La potențiale mult mai negative decît PSN variația lui ϕ_{PHE} cu E se micșorează și mersul normal al curbei de polarizare este reinstalat.

În relația (14) ca și în relația (6) ϕ_{PHE} reprezintă po-

tențialul în planul Helmholtz exterior, cu condiția ca anionul re-actant să se afle în acest plan în momentul reacției. Pe baza acestei imagini accelerarea procesului de reducere a $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ ș.a. în prezența cationilor organici mari care determină o pozitivare a lui ϕ_{PHE} este perfect explicabilă. Din contră, frinarea pe care o exercită acești ioni asupra reducerii altor anioni ca NO_3^- , BrO_3^- și IO_3^- în prezența unor cationi anorganici ca La^{3+} pare la prima vedere să contrazică corelația dintre viteza de reacție și ϕ_{PHE} . Această aparentă contradicție poate fi însă înlăturată ³² dacă se are în vedere că în urma înlocuirii ionilor La^{3+} de către $N(C_4H_9)_4^+$ cu o rază mai mare se mărește distanța între suprafața electrodului și planul Helmholtz exterior. Or aceasta ar provoca o deplasare a potențialului ϕ în planul de reacție al particolei (situat acum în interiorul stratului rigid) înspre valori mai negative, ceea ce ar duce în conformitate cu relația (14) la o scădere a vitezei de reacție.

Din exemplul de mai sus, ca și din altele de fapt, reiese importanța ce se cuvine localizării particolei în dublul strat în momentul producerii reacției, așa după cum a fost subliniat de către Breiter, Kleinerman și Delahay ²⁶, fapt pentru care relația (14) cu valori a lui ϕ_{PHE} calculate din teoria lui Gouy-Chapman nu poate da rezultate satisfăcătoare decât în cazul în care particola reactantă în momentul producerii reacției de transfer se află în apropierea PHE și când interacțiunea între anionul reactant și cationii electrolitului suport, poate fi neglijată, permițînd folosirea unor valori medii pentru ϕ_{PHE} în locul celor locale.

După cum se va arăta în capitolele III și IV aceste condiții par a se aplica pentru cazul studiat aici, reducerea anionului BrO_4^- .

În deducerea relației (14) s-a presupus o stare de echilibru prin partea difuză a dublului strat, ceea ce a permis exprimarea concentrației particolei reactante în planul de reacție ca funcție a concentrației particolei la limita dublului strat pe baza egalității potențialelor electrochimice în orice punct al acestui spațiu, în conformitate cu relațiile (5a) și (5b). În acest sens Levici ⁶⁸ a enunțat un punct de vedere complet diferit, presupunând că nu există un echilibru între particola în planul de reacție și în interiorul soluției și că etapa determinantă a vitezei întregului proces este pătrunderea anionului în câmpul electric al dublului strat. O evaluare cantitativă a frinării transportului anionului datorată repulsiei electrostatice a metalului încărcat negativ s-a dovedit a fi nu numai suficientă pentru explicarea scăderii curentului la potențiale mai negative decât PSN în cazul reducerii ionului $S_2O_8^{2-}$, ci ar trebui să determine o scădere chiar mai accentuată a vitezei de reacție. Aceasta l-a determinat pe Levici să admită că particola reactantă este transportată spre electrod sub forma unor perechi ionice cu o sarcină negativă mai mică decât ionul $S_2O_8^{2-}$, cum ar fi de exemplu $KS_2O_8^-$. Teoria lui Levici devine mai probabilă cu scăderea tării ionice și respectiv cu creșterea sarcinii ionului. Un suport, deși mai mult calitativ, în sprijinul acestei teorii a fost adus recent de Bieman și Fawcett ⁶⁹ prin studiul reducerii anionului $Fe(CN)_6^{3-}$ pe electrod picător de mercur din soluții apoase respectiv amidice ale percloraților alcalini. În acest sens autorii invocă și cele postulate de Frumkin ³⁸ că în cazul în care avem de-a-face cu o distribuție de echilibru în dublul strat, curbele Tafel corectate trebuie să fie independente de natura electrodului atunci când sînt raportate la un electrod de

referință constant acest lucru fiind confirmat de reducerea anionilor persulfat și tetracionat pe electrozi rotativi de bismut, staniu, plumb și cadmiu ⁷⁰. Din contră, în cazul unei situații de neechilibru în dublul strat difuz, curbele Tafel corectate nu vor coincide pentru electrozi din diferite metale ceea ce s-a și constatat în cazul reducerii ionului $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ pe electrod de mercur și respectiv pe electrod de amalgam de indiu ⁷¹.

Teoria lui Levici explică scăderea curentului la potențiale mai negative decât P.S.N. dar nu și creșterea subsecventă a acestuia. Pentru a explica această creștere s-ar putea presupune că la potențiale foarte negative transferul electronilor de la electrod la anion are loc printr-un mecanism de tunelare, care ar transporta electronii peste distanțe mai mari decât ar corespunde dublului strat. Realizarea unui asemenea proces ar înlătura necesitatea învingerii repulsiei electrostatice de către anion. Numai că, dependența pronunțată a vitezei de reacție de raza cationului constituie un argument serios împotriva tunelării electronilor la distanțe care sînt apreciabil mai mari decât dimensiunile cationilor anorganici.

Pentru a contracara această discrepanță Levici ⁷² a dedus o relație curent-potențial ținînd cont atât de viteza limitată a pătrunderii anionului în dublul strat cît și de viteza limitată a transferului de electroni, care ar forma

$$i = \frac{KC_0 \exp\{[n+(1-\alpha)]\phi_{\text{PHE}} - (1-\alpha)E\}}{1 + \frac{2\lambda K}{(2n-1)D_0 nF} \exp\{[(1-\alpha) - \frac{1}{2}]\phi_{\text{PHE}} - (1-\alpha)E\}} \quad (16)$$

unde D_0 este coeficientul de difuziune al anionului iar

λ - grosimea stratului difuz.

Relația (16) descrie partea ascendentă a minimumului în curbele de polarizare a reducerii anionilor, dar ea prevede o nouă scădere subsecventă a curentului. Or, curbe i-E cu o asemenea alură nu au fost semnalate pînă acum în practică.

Nici formarea unor perechi ionice nu poate fi etapa determinantă a vitezei reducerii anionilor, după cum arată Frumkin și Nicolaeva-Fedorovici ³² pe baza unor considerații simple, dar elocvente: Dacă perechea ionică este formată în interiorul soluției, adică dacă grosimea stratului de reacție depășește apreciabil pe cea a dublului strat, viteza procesului ar trebui să fie independentă de potențial, ca și de variația lui ϕ_{PHG} cauzată de fenomene de adsorbție. Dar sensibilitatea pronunțată a vitezei de reducere a anionilor față de fenomenul de adsorbție arată că în aceste cazuri etapa determinantă nu poate fi o reacție chimică în interiorul soluției.

Posibilitatea ca formarea unor perechi ionice în limitele dublului strat să constituie etapa determinantă a vitezei procesului a fost sugerată de observația că în cazul reducerii anionului $Fe(CN)_6^{3-}$ la potențiale suficient de negative, curentul este puțin dependent de potențial (fig. 8), dar depinde de concentrația, sarcina și raza cationului. În acest domeniu de potențial curentul, corectat pentru supratensiunea de difuziune, este proporțional cu puterea a 3-a a concentrației ionilor K^+ și Cs^+ , ceea ce ar fi compatibil cu propunerea că etapa determinantă a vitezei ar fi formarea unui complex neutru dintr-un anion și din 3 cationi în limitele dublului strat. Mai apoi s-a dovedit însă ⁷³ că și în cazul reducerii anionului $Fe(CN)_6^{3-}$ apare o a doua creștere a curentului, la fel ca și în cazul altor anioni, întârzierea apariției sale fiind după toate probabilitățile cauzată de o

respingere mai accentuată între electrod și acest anion cu o sarcină negativă mai ridicată.

e) determinarea factorului $1-\infty$ din dependența constantei de viteză a electroreducerii de potențial și concentrația soluției de bază

Considerații teoretice referitoare la reacțiile implicând transfer de electroni prevăd o dependență lineară a coeficientului de transfer $1-\infty$ de potențialul de electrod ⁷⁴. Numai din cercările de a verifica experimental această presupunere au fost pînă acum neconcludente ^{75, 76}. De altă parte nici constanța coeficientului de transfer de potențial nu a putut fi dovedită univoc ⁶⁶, datorită faptului că în cele mai multe cazuri determinarea din date experimentale a lui ∞ (sau a lui $1-\infty$) este posibilă doar pentru un domeniu de potențial relativ limitat. Platt și Lewis ⁷⁷ arată că o distincție între cazul cînd ∞ este independent sau variază cu potențialul poate fi făcută din analizarea părții ascendente a undelor polarografice, demonstrînd că în cazul unui factor de transfer dependent de potențial curentul i se apropie mult mai încet de valoarea sa limită ceea ce face ca potențialul de semipalier în acest caz să fie mai negativ decît potențialul de semipalier al curbei cu $\infty = \text{constant}$. Această diferență se poate ridica pînă la 180 mV în cazul unei reacții cu o constantă de viteză de $5 \cdot 10^{-8}$ cm/sec. Totodată în cazul unei curbe de polarizare cu un factor dependent de potențial punctul de inflexiune al curbei $i-E$ se află la potențiale mai pozitive decît potențialul de semipalier, diferența ajungînd la 38 mV în cazul unei reacții cu o constantă de viteză de $5 \cdot 10^{-8}$ cm/sec. Aceste deosebiri descrease însă pe măsura creșterii constantei de viteză pentru ca la valori ale acesteia de peste 10^{-6} cm/sec să devină indistinctibile experimental.

În cazul reducerii anionului BrO_4^- constantele de viteză găsite sînt cu 2 pînă la 4 ordine de mărime mai ridicate decît valoarea maximă a constantei de viteză care după Klatt și Lewis mai permite o distincție între cazuri cu α dependent respectiv independent de potențial, astfel încît analizarea părții ascendente a curbei de polarizare nu permite nici o concluzie referitoare la dependența factorului de transfer de potențial.

În mod curent se folosesc două metode pentru determinarea factorului de transfer din date experimentale, metoda grafică a lui Gierst și metoda dreptelor Tafel corectate. În cele ce urmează se va da pe baza unor exemple o succintă descriere a lor.

Metoda grafică a lui Gierst ⁷⁸ este ilustrată în figura 13 ²⁸ pentru cazul reducerii anionului $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

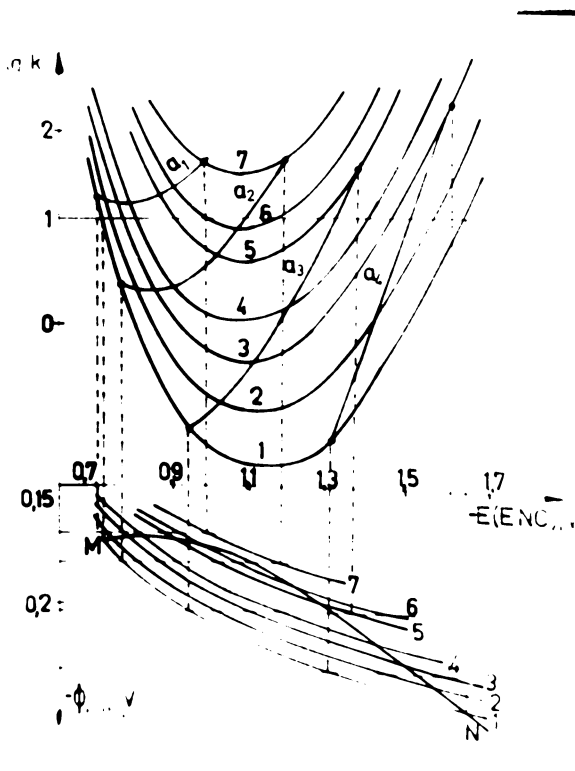


Fig.13. Analiza grafică a curbelor de reducere a soluțiilor de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 10^{-3}n$ în prezența unor concentrații diferite de NaF: 1: $3 \cdot 10^{-3}n$; 2: $5 \cdot 10^{-3}n$; 3: $7 \cdot 10^{-3}n$; 4: $10^{-2}n$; 5: $1,5 \cdot 10^{-2}n$; 6: $2 \cdot 10^{-2}n$; 7: $3 \cdot 10^{-2}n$.

Partea superioară a figurii reprezintă variația constantei de viteză (pe o scară logaritmică) a reducerii anionului $S_2O_8^{2-}$ în funcție de potențialul de electrod la diferite concentrații ale electrolitului suport NaF. Partea inferioară a curbei reprezintă variația lui ϕ_{PHE} în funcție de potențial pentru aceste concentrații ale electrolitului suport, valorile fiind calculate cu ajutorul teoriei stratului difuz (relația 8) presupunând absența adsorbției specifice a ionilor din soluție.

Considerând relația (15) care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$k_- = k_-^0 \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha)nF}{RT} E \right] \cdot \exp \left\{ - \frac{[z-(1-\alpha)n]F}{RT} \phi_{PHE} \right\}$$

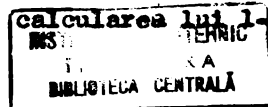
respectiv

$$\ln k = \text{const.} - \frac{(1-\alpha)nF}{RT} E - \frac{[z-(1-\alpha)n]F}{RT} \phi_{PHE} \quad (17)$$

se observă că curbele reprezentând variația lui $\lg k$ în funcție de E , la valori constante a lui ϕ_{PHE} trebuie să aibe panta $-\frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT}$ din care, presupunând cunoașterea numărului de electroni implicați în reacție, n , se poate calcula valoarea lui $1-\alpha$. Curbele a_1, a_2, a_3 și a_4 unesc punctele $\lg k$ pentru diferite valori constante a lui ϕ_{PHE} . După cum se observă curbele a_1 și a_2 prezintă o pantă negativă în secțiunea inițială și abia curba a_4 (pentru valori foarte negative a lui ϕ_{PHE}) duce la o valoare constantă a factorului de transfer: $1-\alpha = 0,30$.

Curba MN în partea de jos a figurii 13 reprezintă variația lui ϕ_{PHE} la $\lg k = \text{const.}$ La valori suficient de negative a potențialului apare o secțiune lineară a curbei a cărei pantă fiind $\frac{(1-\alpha)n}{-z+(1-\alpha)n}$ cu $n = 2$ și $z = -2$ duce de asemenea la $1-\alpha = 0,30$.

Tot așa și grafice reprezentând $\ln k$ în funcție de ϕ_{PHE} la $E = \text{constant}$ (relația 17) respectiv $\ln k$ în funcție de ϕ_{PHE} la $E - \phi_{PHE} = \text{const.}$ (relația 15) permit



pantele respective cu condiția cunoașterii sarcinii particolei reactante și respectiv a numărului de electroni implicați în reacție.

Neajunsul acestei metode de determinare a factorului de transfer se manifestă mai ales la potențiale mai pozitive ducând la valori imposibile (negative) ale factorului de transfer, iar la potențiale care nu sînt suficient de negative la valori diferite pentru factorul de transfer în funcție de valoarea aleasă pentru $\phi_{PHE} = \text{const.}$ Abia la potențiale suficient de negative se obține o valoare constantă pentru $1-\alpha$, fiind însă riscant a o extrapola și pentru potențiale mai puțin negative.

În afara acestui neajuns, metoda este și laborioasă necesitînd determinarea variației constantei de viteză cu potențialul pentru mai multe concentrații ale electrolitului suport.

Metoda curbelor Tafel corectate necesită doar o singură curbă $\lg k - E$ pentru determinarea factorului de transfer. Această metodă introdusă de Asada, Delahay și Sundaram ⁷⁹ se bazează tot pe ecuația (15) care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\lg k_{-} + \frac{zF}{2,3RT} \phi_{PHE} = \text{const} - \frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT} (E - \phi_{PHE}) \quad (18)$$

de unde se observă că un grafic reprezentînd $(\lg k_{-} + \frac{zF}{2,3RT} \phi_{PHE})$ în funcție de $(E - \phi_{PHE})$ trebuie să aibe panta $-\frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT}$. Pentru diferite concentrații ale electrolitului suport curbele Tafel corectate trebuie să coincidă dar numai în cazul în care valența ionului care se descarcă este aceeași cu valența ionului de același semn al electrolitului suport ⁷⁹. În cazul în care factorul de transfer este independent de potențial curbele Tafel corectate ar trebui să fie drepte. Pentru domenii restrînse de potențial (3-400 mV) așa se și întîmplă. Dar în cazul în care datele experimentale permit construirea curbelor Tafel corectate pentru un

domeniu de potențial extins (1,6 V pentru cazul reducerii anionului BrO_4^- , după cum se va arăta în continuare) se constată că acestea pot prezenta pante diferite în diversele domenii de potențial ceea ce în cazul corectitudinii ecuației (18), implicând valabilitatea unei distribuții Boltzmann în dublul strat difuz și respectiv situarea particolei în PHE în momentul reacției, ar însemna variația factorului de transfer cu potențialul. După cum se va arăta în capitolul III aceasta este constatarea care se impune în cazul studiat aici, reducerea anionului BrO_4^- .

3. Considerații privind stabilirea corelației între cinetica electrochimică și structura dublului strat în cazul electrodului picător de mercur și în cazul electrozilor solizi

Cele mai multe studii privind dependența cineticii reacțiilor electrochimice de structura dublului strat s-au făcut pentru cazul electrodului picător de mercur, întrucât pentru acest electrod sînt accesibile majoritatea informațiilor referitoare la structura dublului strat.

Cu toate că principal aceleași legături între cinetica electrochimică și structura dublului strat trebuie să existe în cazul electrozilor solizi ca și în cazul electrodului picător, studiul său în cazul electrozilor solizi este complicat mai ales de dificultățile experimentale ale determinării parametrilor dublului strat în acest caz^{18, 80}. Cu toate că în locul măsurătorilor electrocapilare, care nu pot fi efectuate în cazul electrozilor solizi, apar numeroase alte posibilități de studiere a efectului dublului strat asupra unor proprietăți ca duritate, fricțiune, potențial electrocinetic etc., interpretarea rezultatelor obținute din asemenea măsurători nu este întotdeauna așa de univocă ca și interpretarea curbelor electrocapilare. Foarte multe speranțe s-au pus în măsurătorile de capacitate în cazul elec-

trozilor solizi, implicând determinarea PSN prin localizarea minimului capacității în soluții de electrolit diluate. Numai că rezultatele obținute au justificat doar în parte aceste așteptări întrucât curbe C-E comparabile cu cele pentru mercur sînt foarte greu de obținut în cazul electrozilor solizi. Constatarea că capacitatea unui electrod de zinc monocristalin practic nu depinde de frecvență, spre deosebire de cele observate în cazul unui electrod policristalin l-a determinat pe Frumkin¹⁸ să presupună că dispersia capacității, care deranjează măsurătorile de capacitate pe metale solide, este în parte determinată de neuniformitatea suprafeței și de prezența unor fisuri microscopice.

Mai există și un al doilea factor de care trebuie ținut cont neapărat în interpretarea curbelor C-E în cazul electrozilor solizi. Posibilitatea existenței unei anumite cantități de hidrogen sau oxigen adsorbit pe suprafața electrodului face ca împreună cu capacitatea dublului strat să se măsoare și o pseudocapacitate (de natură faradaică), a cărei valoare depinde de curentul de schimb între stratul adsorbit și soluție. În aceste cazuri și minimul curbei C-E este afectat de această pseudocapacitate neputînd astfel servi la localizarea PSN. După toate probabilitățile aceasta este situația în cazul electrozilor activi de platină, ceea ce ar explica legătura între localizarea minimului pe curbele C-E pentru Pt și pH-ul soluției⁸¹. Din contră făcînd măsurători în soluții diluate la frecvențe ridicate (cînd pseudocapacitatea devine neglijabilă) nu s-a putut determina nici un minim în curba C-E, ceea ce după Frumkin se poate atribui unei eterogenități accentuate a electrodului de platină activat.

După cum subliniază Frumkin¹⁸ în cazul unei suprafețe foarte eterogene PSN măsurat reprezintă o anumită valoare medie la care se produce tranziția de la adsorbția preferențială a

anionilor la adsorbția preferențială a cationilor.

După cum arată Delahay și Kleinerman ⁸² chiar și în absența oricărui efect specific o modificare a maturii materialului anodic afectează cinetica reacției de electrod din cauza modificării structurii dublului strat. Influența naturii electrodului, poate fi foarte pronunțată pentru metale cu PSN foarte îndepărtat, în special în vecinătatea acestora.

La compararea relațiilor cinetice (curent-potențial) obținute pe electrozi din diverse metale trebuie elucidată problema suprapunerii (raportării) scării de potențial folosite. În ecuațiile i - E de genul celor redată de relațiile (6b), (6b'), (14), (15), etc:

$$i_- = -k_-^0 c_0^0 \exp\left(-\frac{nF}{RT} \phi_{PHE}\right) \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - \phi_{PHE})\right]$$

valabile cu condiția absenței adsorbției specifice a particolei reactante, respectiv a produsului de reacție, condiție satisfăcută îndeobște de reducerea anionilor mai ales pe metale încărcate negativ, E poate fi potențialul electrodului respectiv raportat la un electrod de referință oarecare, sau poate fi potențialul raportat la PSN al electrodului respectiv (potențial rațional - după Grahame ¹⁵). După cum arată Frumkin ³⁸ la compararea relațiilor i - E ale aceluiași proces pe diferite metale este mai avantajos a exprima E în raport cu un același electrod de referință. În acest caz E exprimând potențialul ("Galvani") al metalului conductor (la care este legat metalul electrodic) față de un același electrod de referință, înseamnă că își păstrează o valoare constantă la schimbarea naturii metalului. În aceste condiții k_-^0 (constanța de viteză absolută) își păstrează aceeași valoare la trecerea de la un metal la altul.

Dacă din contră, în locul potențialului raportat la un elec-

trod de referință constant, se introduce potențialul raportat la PSM în relația i-E, atunci trebuie luate în considerare diferențele în nivelele energetice a electronilor în diferite metale, necesitând introducerea unui factor corespunzător în expresia vitezei de reacție.

În conformitate cu cele anunțate, în cazul exprimării lui E în funcție de potențialul unui electrod de referință constant, dreptele Tafel corectate (rel. 18) ar trebui să fie independente de metalul electrodic, după cum a fost enunțat pentru prima dată de către K. Asada, P. Delahay și A. Sundaram ⁷⁹. Astfel s-a putut arăta ⁷⁰ în cazul reducerii ionilor $S_2O_8^{2-}$ și $S_4O_6^{2-}$ de electrozi rotativi din Bi, Pb, Zn și Cd, folosind valori pentru ϕ_{PHE} calculate pe baza teoriei dublului strat difuz din curbe capacitate-potențial date în literatură, dreptele Tafel corectate (raportând E la un același electrod, de referință) se suprapun perfect, ceea ce denotă că cu toate că funcția de lucru este diferită pentru diferite metale, energia de activare pentru transferul electronului în soluție este același (la același potențial). De aici se impune concluzia că funcția de lucru nu afectează relația i-E, și k^0 are valoare constantă, independentă de natura metalului.

Având în vedere numărul redus de informații ca și incertitudinea lor referitoare la structura dublului strat în cazul electrozilor solizi, studiul reducerii anionului BrO_4^- , care constituie tema lucrării de față, având ca prim scop verificarea legăturii între cinetica electrochimică și structura dublului strat, a fost efectuat pe electrod picător de mercur și nu pe electrod solid, tocmai pentru a putea folosi în acest sens datele existente, foarte numeroase și de înaltă precizie, referitoare la structura dublului strat pe electrod picător de mercur.

4. Proprietățile anionului BrO_4^- și justificarea alegerii sale în studiul de față.

Încercările de preparare a perbromajilor (săruri ale bromului heptavalent) au fost foarte mult timp lipsite de succes, ceea ce a determinat pe unii autori, printre care și Pauling⁸³ să dicteze cauzele inexistenței acestor compuși. Abia în 1968 Appelmann⁸⁴ a raportat reușita sintezei perbromatului și izolarea sării de rubidiu. Metodele inițiale de preparare a perbromatului din bromat prin oxidare electrolitică respectiv prin oxidare cu XeF_2 au fost abandonate, prima din cauza randamentului scăzut, a doua din cauza dificultății de obținere a oxidantului, fiind înlocuite cu o metodă mult mai convenabilă constând în oxidarea bromatului în soluție alcalină cu fluor molecular⁸⁵. După găsirea acestei metode care permite prepararea perbromatului în cantități ceva mai mari s-au efectuat numeroase studii în vederea stabilirii proprietăților acestui compus, dintre care cele mai importante ar fi⁸⁶⁻⁹¹:

- Acidul perbromic poate fi concentrat pînă la o concentrație de cca 6M (55% HBrO_4) fără a se constata vre-o descompunere, soluția de 6M este stabilă indiferent la temperatura camerei. La o încălzire de o oră pe baia de apă, alia 1% din acid se descompune.

- La temperatura camerei acidul perbromic este un oxidant slab, fiind din acest punct de vedere intermediar între ClO_4^- și IO_4^- . În soluții diluate oxidează I^- și Br^- foarte încet iar Cl^- deloc. La o concentrație de 12M oxidează și Cl^- foarte repede. Cu creșterea temperaturii puterea de oxidare se mărește, astfel la 100°C o soluție 6M de HBrO_4 oxidează repede Mn^{2+} la MnO_2 , Cr^{3+} la dicromat, Ce^{3+} la Ce^{4+} .

Similaritatea spectrului haman pentru perbromajii solizi ca și pentru soluții indică prezența aceleiași specii în solid ca și în lichid: anionul tetraedric BrO_4^- .

Perbromatul de potasiu solid este stabil pînă la 275°C , după care se descompune la bromat de potasiu. Produsul impur se poate descompune parțial și la temperaturi mai scăzute.

Primul studiu polarografic al anionului BrO_4^- a fost efectuat de Jaselskis și Huston⁹² în scopul elaborării unei metode de determinare analitică a ionului BrO_4^- în prezență de BrO_3^- . Ei au observat că reducerea perbromatului la $\text{pH} > 3$ se produce în două etape corespunzînd reducerii ionului BrO_4^- la BrO_3^- și apoi a acestuia la Br^- . În soluții puternic acide, $\text{pH} < 2$, BrO_4^- este redus direct la Br^- . Autorii menționează că în anumite condiții referitoare la raportul între concentrația ionului BrO_4^- și a electrolitului de bază pe unda polarografică apare o scădere a curentului, cuș însă scopul lucrării era pur analitic autorii stabilesc condițiile necesare pentru evitarea apariției minimumului.

Studiul minimumului în curba de reducere polarografică a ionului BrO_4^- a fost semnalat într-o notă preliminară de Coski, Feres-ti și Guidelli⁹³. Figura 14 prezintă polarograma unei soluții de

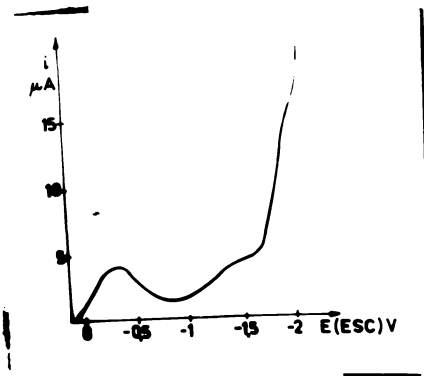
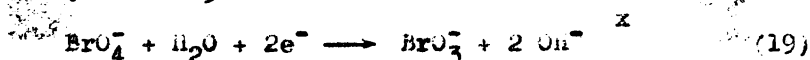


Fig.14. Polarograma unei soluții de 2.10^{-4}M KBrO_4 în apă.

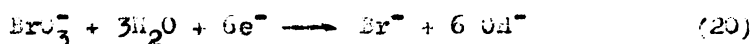
2.10^{-4}M KBrO_4 în apă la 25°C .

După cum se poate observa și reducerea anionului BrO_4^- este efectuată într-o asemenea măsură de structura dublului strat încît polarograma sa prezintă o scădere a curentului, începînd de la potențiale mai negative decît PSN. La potențiale suficient de negative curentul crește din nou

atingând valoarea limită corespunzător reacției globale de reducere a BrO_4^- la BrO_3^-



La potențiale și mai negative se observă o a doua treaptă polarografică, cu un potențial de semipălier de cca. -1,85 (ESC) datorat reducerii ionului BrO_3^- la Br^- , în conformitate cu ecuația:



autorii semnaleză că în domeniul de potențial între +0,1 și -0,5V (ESC), corespunzător poziției cocoșei în polarograma din Figura 14, se observă uneori apariția unui maxim, dar că o concentrație de $10^{-2}M$ a unui electrolit suport 1-1-valent este suficientă pentru a-l elimina.^{XX}

Pentru a examina efectul potențialului ϕ_{PHE} asupra vitezei de reducere a ionului BrO_4^- autorii au înregistrat polarogramele (de curent continuu) corespunzătoare soluțiilor $2 \cdot 10^{-4}M \text{BrO}_4^- + 10^{-2}M \text{NaOH}$ în prezența unor concentrații de NaF^{XX}, con-

^X Stoechiometria acestei reacții a fost verificată în lucrarea de față printr-un experiment de microcoulometrie, care a indicat că numărul de electroni implicați în reacție este $n=2$, ca și prin analizarea polarogramelor obținute în soluții tampon. Detaliile se vor da în capitolul III.

^{XX} Trebuie specificat aici că în toate polarogramele noastre (exceptând unele cîteva în care un raport defavorabil între concentrația ionului reactant față de concentrația electrolitului suport a dus la apariția unui maxim) noi am obținut întotdeauna un curent de difuziune bine definit în domeniul de potențial între +0,1 și -0,4 V (ESC).

^{XXX} După cum precizează autorii adaosul de NaOH a avut ca scop doar menținerea unui pH constant în jurul picăturii de mercur, dar că polarogramele în prezența a $10^{-2}M \text{NaOH} + xM \text{NaF}$ erau practic identice cu cele obținute în prezența a $(10^{-2}+x)M \text{NaF}$ exceptînd deplasarea potențialului de oxidare a mercurului spre valori mai negative, indicînd prin aceasta că viteza de reducere a ionului BrO_4^- nu este afectată de concentrația ionilor de hidrogen, la $\text{pH} < 12$.

stafind o marcată dependență a minimumului de concentrația electrolitului

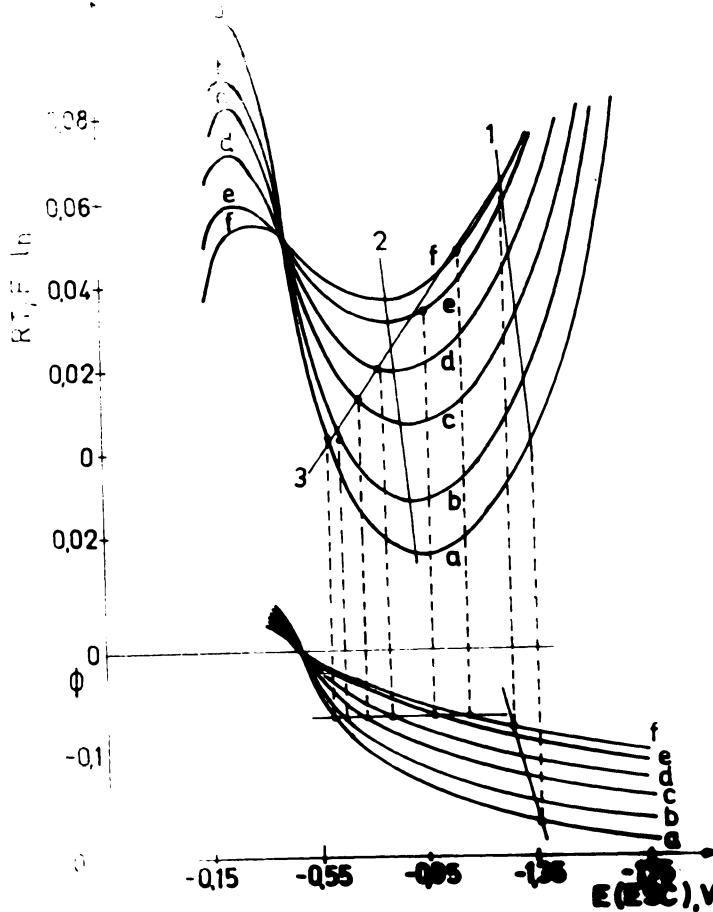


Fig. 15. Metoda grafică a lui Gierst pentru determinarea sarcinii z a particolei reactante și a factorului de transfer aplicată în cazul electroreducerii unei soluții de $2 \cdot 10^{-4} M KBrO_4$ în prezența a $10^{-2} M NaOH$ și concentrații diferite de NaF (a: $10^{-2} M$; b: $2 \cdot 10^{-2} M$; c: $5 \cdot 10^{-2} M$; d: $10^{-1} M$; e: $2 \cdot 10^{-1} M$; f: $3 \cdot 10^{-1} M$).

tului suport, în concordanță cu influența acestuia asupra lui ϕ_{ME} .
Din aceste polarograme folosind metoda Koutecky s-au determinat

constantele de viteză și respectiv dependența lor de potențial (fig. 15).

Folosind metoda grafică a lui Gierst s-a determinat apoi valoarea factorului de transfer. Pentru domeniul restrins de potențial (între -0,65 și -1,1V) pentru care s-a aplicat metoda, $1-\alpha$ pare să aibe o valoare constantă α (dreapta 3).

Dreptele 1 și 2 din figura 15 reprezintă valori ale constantei de viteză la $E = \phi_{PHE} = \text{const.}$, din a căror pantă se poate calcula α , sarcina particolei reactante în interiorul soluției, în conformitate cu relația (18). Valorile găsite de -0,75 și respectiv -0,80 sînt prea departe de valoarea teoretică -1, care ar trebui să rezulte, indiferent de orice împerechere ionică între BrO_4^- și Na^+ ³¹, pentru ca diferența să poată fi atribuită unei erori experimentale, după cum pe de altă parte este prea mică pentru a justifica căutarea unei explicații mai complexe.

După cum au precizat deja Delahay și Battax ⁶⁶ mare grijă trebuie acordată selectării unui proces de electrod care să servească studiului interacțiunii între structura dublului strat și cinetica electrochimică, fiind indicată îndeplinirea următoarelor condiții:

- Substanțele implicate în procesul de electrod să nu formeze complecși stabili cu electrolitul.

- Cinetica procesului de electrod să nu fie afectată de concentrația ionilor de hidrogen, întrucît variația concentrației electrolitului de bază schimbă în cele mai multe cazuri im-

³¹Valoarea pentru $1-\alpha$ raportată în text este 0,09, numai că autorii au scăpat introducerea numărului de electroni (2) implicați în reacție, în relația lui Frumkin. Or, ținînd cont de aceasta ar rezulta $1-\alpha = 0,045$, valoare apropiată de cea găsită de noi (0,05) pentru acest domeniu de potențial.

placit și pH-ul soluției.

- Este preferabil ca în domeniul de potențial studiat procesul de electrod să fie total ireversibil, în care caz reacția de sens contrar poate fi neglijată, interpretarea rezultatelor experimentale devenind mai simplă.

- Cinetica reacției de electrod să fie controlată în esență de o singură etapă parțială.

- Folosirea electrodului pivot de mercur este preferabilă din cauza unei reproductibilități mai bune a rezultatelor.

Condițiile de mai sus sînt îndeplinite în întregime de reducerea polarografică a anionului BrO_4^- în sensul că nici acesta și nici ionul BrO_3^- care rezultă nu formează complecși cu electroliții folosiți, procesul de reducere nu este afectat de pH ^{92, 93}, în domeniul de potențial studiat reacția de sens contrar poate fi total neglijată (după cum se va arăta în capitolul III), în domeniul minimumului etapa determinantă a procesului pare a fi transferul de sarcină propriu-zis. La aceasta se adaugă și avantajul sarcinii monovalente ceea ce face improbabilă formarea unor perechi ionice, precum și existența unei unde polarografice bine dezvoltate care începe la potențiale puțin mai negative decît oxidarea mercurului și se extinde pînă la cca. $-1,6\text{V}$ (ESC) nedeformată de maxime în condițiile obișnuite de experiment.

II. TEHNICA EXPERIMENTALA SI IN CALCUL

1. Aparatura folosita

Instrumental principal a fost un polarograf de curent continuu și alternativ asamblat din unele părți construite în laborator și altele achiziționate din comerț. Secțiunile asamblate în laborator a fost:

- Sumatorul tensiunii continue și alternative și generatorul de tensiune linear crescătoare.

- Potențiostat, amplificatorul de curent, regulatorul timpului de picurare

- Post-amplificatorul.

Împreună cu un amplificator sensibil la fază Ithaco, model 353, constituind din amplificator, Demodulator și Modul de expunere, au format partea principală a aparatului. Figura 16 prezintă circuitul electric într-un mod foarte schematic.

Înainte de a da o succintă descriere a funcțiilor fiecăreia din aceste secțiuni, se vor prezenta mai întâi câteva considerații referitoare la amplificatoarele operaționale pe care se bazează circuitul în cea mai mare parte.

Amplificatoarele operaționale sînt amplificatoare diferențiale tranzistorizate sau cu tuburi (cele folosite de noi au fost exclusiv tranzistorizate) cu factor de amplificare ridicat care pot efectua operații matematice (adunare, înmulțire, integrare, etc.) asupra tensiunilor de intrare. Prezintă o impedanță de intrare foarte ridicată și impedanță de ieșire scăzută, introducînd un defasaj de 180° între tensiunea de intrare și cea de ieșire ⁹⁴.

În continuare vom prezenta foarte pe scurt modul lor de funcționare în diversele situații:



Înmulțire (amplificare) (fig. 7a)

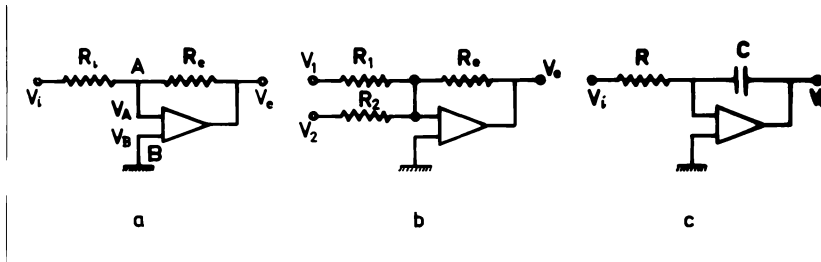


Fig. 17. Efectuarea operațiilor matematice cu amplificatoare operaționale: a) înmulțire b) adunare c) integrare.

$$V_e = a(V_B - V_A) = -aV_A$$

unde V_e reprezintă tensiunea de ieșire, a este factorul de amplificare, V_A este tensiunea în punctul A, iar V_B este legat la pământ.

Ca o consecință a impedanței de intrare ridicate curentul care intră în amplificator este neglijabil și ca atare

$$\frac{V_1 - V_A}{R_1} = \frac{V_A - V_e}{R_e}$$

$$\frac{V_1}{R_1} = \frac{V_e}{R_e} + \frac{V_A}{R_1} + \frac{V_A}{R_e} = -V_e \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{aR_1} + \frac{1}{aR_e} \right) \approx -\frac{V_e}{R_e}$$

întrucât $a \gg 1$

$$\frac{V_1}{R_1} \approx -\frac{V_e}{R_e} \Rightarrow V_e \approx -V_1 \frac{R_e}{R_1} \quad (21)$$

Așadar amplificarea depinde de raportul rezistențelor R_1 și R_e , fiind deci stabilă și ușor de modificat (ex. amplif. op. nr. 7 și 9 din fig. 16).

Din cauza valorii ridicate a lui a , V_A este practic egal cu V_B . În cazul legării la pământ a lui B (în reprezentările schematice această legătură se omite de obicei), și A va avea

potențialul practic egal cu zero. Această constatare simplifică mult calculele.

Din relația (21) se observă că în cazul în care $R_e = R_1$, amplificatorul determină doar schimbarea semnului tensiunii, păstrându-i constantă valoarea (ex. amplif. op. nr. 10 și 15 din fig. 16).

Insumare (fig. 17 b)

$$\frac{V_1}{R_1} + \frac{V_2}{R_2} = -\frac{V_e}{R_e} \quad V_e = -R_e \left(\frac{V_1}{R_1} + \frac{V_2}{R_2} \right) \quad (22)$$

Se observă că pentru $R_e = R_1 = R_2$, tensiunea de ieșire este suma cu semn schimbat a tensiunilor de intrare (ex. amp. op. 3, 14 și 15 din fig. 16).

integrare (fig. 17c)

$$V_e = \frac{q}{C} = \frac{1}{C} \int_0^t i dt = -\frac{1}{RC} \int_0^t V_1 dt \quad (23)$$

În cazul în care V_1^0 este o tensiune continuă (constantă) tensiunea de ieșire V_e va avea o valoare uniform crescătoare în timp (ex. amp. op. 2 din fig. 16).

Sumatorul tensiunii continue și alternative și generatorul de tensiune linear crescătoare

- Asigură posibilitatea alegerii potențialului inițial cerut cu ajutorul unei rezistențe de 75 k Ω și a unui potențiomtru elicoidal cu 10 spire de 5 k Ω conectat la tensiunea de +15 sau -15 V asigurată de sursa de putere.

- Asigură posibilitatea alegerii amplitudinii dorite pentru tensiunea alternativă cu ajutorul unui divizor de tensiune de 11 Ω -560 Ω , conectat la ieșirea unui oscilator și o combinație de șase rezistențe diferite între 1 k Ω și 1 M Ω .

- Generează ^{tensiunea} linear crescătoare ~~zgomot~~ necesară unei polarizării continue prin integrarea unei tensiuni constante, arbitrar

alese, de către un amplificator operațional (nr.2 în fig. 16). Tensiunea de integrat provine de la sursa de tensiune de $\pm 15V$ prin intermediul unui alt potențiomtru elicoidal cu 10 spire de $5 k\Omega$ și a unei rezistențe de $10.000 M\Omega$. Mărimea acestei tensiuni determină viteza de polarizare iar semnul său - sensul de polarizare.

- Iaste aceste trei semnale sînt însumate de un amplificator operațional (nr. 3 în fig. 16) ieșirea sa fiind conectată la secțiunea următoare pentru a fi aplicată electrozilor celulei. Totodată ea constituie și semnalul x al înregistratorului x-y folosit.

Potențostat, amplificatorul de curent și regulatorul timpului de picurare

- Asigură polarizarea dorită prin aplicarea semnalului de ieșire al secțiunii anterioare electrodului auxiliar prin amplificatorul 4 (fig. 16) și concomitent și electrodului de referință prin intermediul amplificatorului 5 (fig. 16).

- Conține ansamblul rezistențelor de măsură variind între 100Ω și $200 k\Omega$.

- Asigură compensarea căderii de tensiune I_k prin soluție cu ajutorul unei reacții pozitive printr-un divizor de tensiune și un potențiomtru elicoidal cu 10 spire.

- Conține circuitul de acționare al ciocanului care determină desprinderea automată a picăturii.

- Această secțiune conține și combinația în serie a unei rezistențe de 100Ω și a unei capacități de $0,5 \mu F$ care, la nevoie, modelează celula propriu zisă.

Postamplificatorul

- Filtrează și amplifică de 50 de ori semnalul de ieșire

al rezistenței de măsură.

↳ Ieșirea sa este conectată la borna y a înregistratorului când se înregistrează polarograme de curent continuu sau la intrarea la amplificatorul sensibil la fază în cazul înregistrării polarogramelor de curent alternativ.

Amplificator sensibil la fază

Detectează valoarea medie a unui semnal la frecvențe și unghiul de fază al unui semnal de referință extern la care este sincronizat. Pentru aceasta semnalul de intrare este mai întâi amplificat sau atenuat (amplificatorul B_1) apoi demodulat (demodulatorul C_1). Semnalul obținut apoi printr-un filtru trece jos este proporțional cu valoarea medie a semnalului de intrare. El constituie semnalul pentru axa Y în cazul înregistrării polarogramelor de curent alternativ.

Demodularea este efectuată de doi tranzistori Mosfet acționând de un semnal de referință, fiecare din ele conducând pentru o jumătate de perioadă a semnalului de referință. Drept semnal de referință noi am folosit aceeași tensiune alternativă ca cea aplicată celulei, astfel încât demodularea a fost efectuată la frecvența semnalului alternativ folosit. Întrucât unghiul de fază al semnalului de referință era ajustabil în mod continuu între 0° și 180° și respectiv în patru trepte de 90° între 0° și 270° a fost posibilă o separare clară între componenta în fază (rezistivă) și cea defazată (capacitivă).

Componenta alternativă a curentului polarografic demodulată la un unghi de defazare de 90° a semnalului de referință față de semnalul de determinat duce la o valoare medie (curent continuu) egală cu zero pentru domeniul curenților de încărcare sau limită de difuziune (fig. 18a).

Din contră, la demodularea acesteia la un unghi de defazare zero, curentul continuu rezultat are o valoare proporțională cu valoarea capacității dublului strat (în condițiile absenței desfășurării unui proces electrochimic, fig. 18 b).

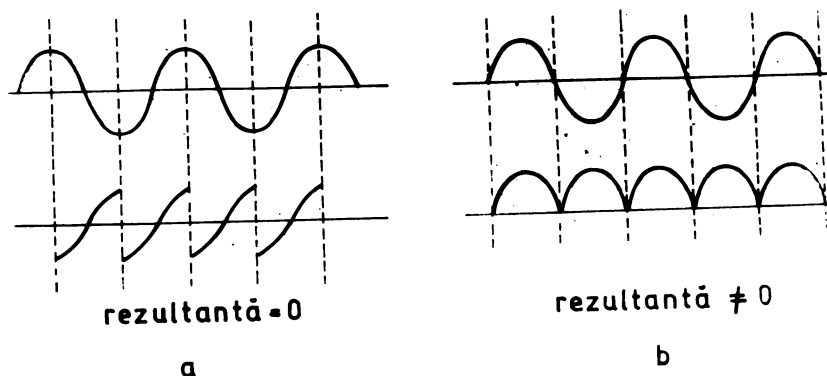


Fig. 18. Demodularea componentei alternative a polarogramei cu un semnal de referință defazat cu 90° (a) și în fază (b) cu semnalul urmărit.

Un înregistrator X-Y, Moseley 7005 B, Hewlett-Packard a fost folosit pentru înregistrarea tuturor polarogramelor, acul său înregistrator marcând un punct pentru fiecare picătură de mercur, cu foarte puțin înainte de detașarea acestuia. În locul mecanismului manual de coborâre și ridicare a acului său înregistrator aflat în instrument a fost folosit, în vederea coborârii și ridicării instantanee un impuls derivat de la mecanismul de reglare a timpului de picurare.

Dimensiunea de 25x38 cm a cadranelui înregistratorului au permis înregistrarea polarogramelor în cele mai mici detalii.

Un osciloscop tip 1200 B, Hewlett-Packard cu două canale a fost folosit pentru a urmări semnalul în două puncte esențiale ale circuitului.

rinal, și cel mai important, a fost semnalul de ieșire de la amplificatorul de curent a cărui urmărire servea alegerii corecte a compensării căderii de tensiune în. O cif de mică cupracompensare ducea la apariția oscilațiilor în circuit, care puteau fi ușor recunoscute pe ecranul osciloscopului.

Al doilea semnal urmărit era ieșirea din demodulator. (măsurarea sa era mai puțin esențială. Ea oferea doar o imagine caracteristică în desenele de potențial în care nu se produce nici o reacție de transfer sau a atins valoarea sa limită (Fig. 13).

Un oscilator Krohn-ite, model 4200, a fost folosit pentru a genera tensiunea alternativă cerută. Frecvența semnalului putea fi ajustată continuu până la 10^4 Hz și amplitudinea sa până la 10 V. În toate experimentările au folosit o frecvență de 1500 Hz și o amplitudine a ieșirii oscilatorului de 3,9 v. Amplitudinea a fost urmărită cu un voltmetru de tensiune alternativă și găsită perfect constantă în timp.

Un termostat Brinckmann a fost folosit pentru menținerea constantă a temperaturii de lucru cu o precizie de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Foarte probele, cu excepția celorva, la care acest lucru se va menționa în mod explicit, au fost polarografiate la 25°C . În cazul în care temperatura de lucru a fost diferită de 25° și azotul folosit pentru menținerea unei atmosfere inerte a fost prealabil răcit, respectiv încălzit, la temperatura de lucru.

2. Reactivii folosiți

Toți reactivii folosiți pentru prepararea soluțiilor de bază (KOH , NaOH , NaBr , NaI , LiF , CaI , CsCl) au fost de calitate Merck-Suprapur, cu excepția probelor efectuate în tampon Britma, când reactivii au fost de puritate "reactiv de analiză".

$KBrO_4$ a fost primit de la prof. E. Appelman sub formă cristalină. Din aceasta s-a preparat prin cîntărire exactă și dizolvare la balon cotat o soluție stoc de $10^{-2}M$ care a fost folosită pe tot parcursul celor 8 luni de efectuare a experimentelor fără a se constata cea mai mică schimbare a concentrației sale.

Pentru deaerarea probelor și menținerea unei atmosfere inerte în cursul experimentelor s-a folosit azot imbuteliat "Robertson" cu un conținut minim de 99,9%, care pentru a fi purificat de ultimele resturi de oxigen a fost trecut în prealabil peste sîrmă de cupru încălzită la $300^{\circ}C$. Înainte de a fi introdus în celulă gazul a fost apoi răcit și saturat cu vapori de apă prin barmotare prin aceeași soluție de bază ca și cea de analizat.

3. Modul de efectuare al probelor

Intrucît am constatat că în timp ce în soluții apoase și nedeaerate ionului BrO_4^- este perfect stabil, dar se descompune rapid în prezența combinată a mercurului și oxigenului (bănuind o acțiune calitativă a ionilor Hg_2^{2+}) un procedeu ceva mai puțin obișnuit a fost adoptat în sensul că soluțiile sînt deaerate (timp de oca. 20 minute) cu capilara scoasă din soluție, introducerea sa în soluție efectuîndu-se apoi cu precauțiunea prevenirii contactului între mercur și aer. În mod practic această s-a realizat prin acoperirea orificiului de introducere a capilarei cu o hîrtie inertă pe care se sprijinea capilara, împiedcînd astfel picurarea mercurului. După scurgerea timpului de deaerare capilara a fost apoi introdusă în soluție prin această hîrtie.

Tot așa constatînd că balansarea (separarea corectă în componentă resistivă și capacitivă) în cazul înregistrării polarogramelor de curent alternativ este dificil de realizat în ca-

zul cînd soluția conține deja ionul BrO_4^- , s-a efectuat mai întîi polarografierea soluției de bază respective (după alegerea potrivită a compensării IR și respectiv a unghiului de defazare a semnalului de referință în polarografia de curent alternativ) după care s-a adăugat un volum potrivit (f. mic) din soluția stoc de BrO_4^- pentru realizarea concentrației derivate în ionul reactant, s-a deasrat pentru scurtă vreme (2 minute) după care s-a înregistrat polarograma, de data aceasta caracteristică ionului BrO_4^- . În tot cursul înregistrării s-a menținut atmosfera de azot deasupra soluțiilor.

Volumul soluției de bază folosit a fost întotdeauna 20 ml iar volumul adăugat din soluția stoc de BrO_4^- a fost de 0,2 respectiv 0,4 ml. Avînd în vedere că înregistrarea unei polarograme cu o viteză de polarizare potrivită pentru ea să permită distingerea tuturor amănuntelor consuma mai puțin de 0,3% din cantitatea totală de BrO_4^- prezentă în soluție, a fost posibilă înregistrarea întregului set de polarograme (de curent continuu, respectiv curent alternativ-componentă rezistivă și capacitivă) pe una și aceeași soluție.

Alegerea potrivită a compensării IR s-a efectuat urmîrind pe ecranul osciloscopului semnalul de ieșire al rezistenței de măsură. Circuitul fiind o reacție pozitivă intra în oscilații la cea mai mică supracompensare, ceea ce putea fi ușor observat pe ecranul osciloscopului.

Balansarea propice, adică separarea corectă în componentă rezistivă și capacitivă a polarogramei de curent alternativ s-a efectuat prin alegerea potrivită a unghiului de defazare a semnalului de demodulare. În cazul alegerii corecte a acestei mărimi, componenta rezistivă a polarogramei de curent alternativ a soluției de bază trebuia să fie zero în tot domeniul de potențial în

care nu avem curent faradaic. Schimbarea unghiului semnalului de referință cu 90° permitea apoi înregistrarea componentei capacitive. Unitățile sub care se înregistra polarograma de curent alternativ erau unități de admitanță (Ω^{-1}), determinate ușor prin înlocuirea celulei cu o rezistență etalon. Din componenta capacitivă s-a putut calcula însăși capacitatea dublului strat (exprimată în $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) prin raportare la curbe date în literatură exprimate în unități de capacitate.

Timpu de picurare a fost menținut constant (5,4 sec) prin desprinderea forțată a picăturii de către un ciocan. Drept contraelectrod s-a folosit un electrod de platină de suprafață mare sub formă de sită, iar ca și electrod de referință un electrod saturat de calomel introdus într-un vas conținând aceeași soluție de bază ca cea de analizat fiind separată de celula polarografică printr-un sifon (cu sticlă fritată) umplut cu soluție de bază deșerată înainte de efectuarea probelor. Aceste precauții au fost necesare pentru a împiedeca contaminarea soluției de analizat (în special cele cu electrolit de bază NaF) cu ioni de Cl^- , proveniți din electrodul de calomel, întrucât după cum au arătat A. Seaco și F. Anson⁹⁵, tendința de a se adsorbi specific a ionilor de Cl^- este atât de mare în comparație cu cea a ionilor F^- încât din soluții amestec de NaF și NaCl se adsorb specific în cantitate aproximativ egală cu sarcina pe metal chiar când sînt în concentrație de 100 ori mai mică decît concentrația ionilor de F^- .

Probele au fost menținute prin termostatare la temperatură constantă. Probele pentru care nu există altă specificație s-au efectuat la 25°C . Majoritatea a polarogramelor s-au înregistrat la această temperatură, aceasta fiind temperatura pentru care

sunt accesibile majoritatea valorilor numerice referitoare la adsorbția specifică a ionilor.

Cu respectarea condițiilor de mai sus probele s-au dovedit perfect stabile ^X, iar polarogramele obținute pe mai multe probe au dovedit o foarte bună reproductibilitate. Nu s-a trecut la evaluarea matematică decât după obținerea a cel puțin 3 seriuri de curbe în perfectă concordanță.

4. Modul de evaluare al rezultatelor experimentale

a) Calcularea constantei de viteză din polarograma de curent continuu

Constanta de viteză poate fi calculată din datele polarogramei de curent continuu pe baza teoriei difuziunii plane în acord cu ecuația lui Ilkovič ⁹⁶ corectată ulterior pentru efectul expansiunii picăturii de Weisman ⁹⁷, Kontecky ⁹⁸ și Matsuda și Ayabe ⁹⁹, pe baza relației

$$\frac{i}{i_1} = F(X) \quad (24)$$

unde i și i_1 reprezintă valorile instantanee ale curenților constat și respectiv reversibil (egal cu curentul de difuziune în domeniul minimumului din curba de reducere polarografică a anionilor). Argumentul funcției $F(X)$ este dat de expresia

$$X = \left(\frac{12}{7} t \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{k_+}{(D_R)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_-}{(D_O)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (25)$$

unde t reprezintă vârsta picăturii, în momentul măsurării lui i .

^X O mică excepție în acest sens o constituie polarogramele în soluții de NaI 0,1M când s-a constatat o oxidare a I^- de către ionul BrO_3^- , concretizată printr-o scădere a curentului limită de difuziune în timp. După această scădere nu a depășit 5% în cel oca. 5,5 minute cât a durat înregistrarea setului complet de polarograme am considerat încă posibilă evaluarea lor sub rezerva unei exactități ceva mai scăzute.

Pentru domenii de potențial pentru care reacția de sens contrar (de oxidare) poate fi neglijată, avem:

$$\chi = \left(\frac{12 t}{7 D_0} \right)^{\frac{1}{2}} k_- \quad (26)$$

de unde

$$k_- = \left(\frac{7 D_0}{12 t} \right)^{\frac{1}{2}} \chi \quad (27)$$

Pentru funcția $F(\chi)$ există valori ale sale tabelate în funcție de valoarea argumentului χ ^{98, 100}, ca putând fi calculată pe baza mai multor formule analitice, din care noi am folosit-o pe cea dată de Smith, McCord și Hung¹⁰¹:

$$\frac{i}{i_1} = F(\chi) \approx \frac{(1,03\chi)^{1,091}}{1+(1,03\chi)^{1,091}} \quad (28)$$

Din relațiile (27) și (28) rezultă următoarea relație care permite calcularea constantei de viteză din datele polarogramei de curent continuu:

$$k_- = \left(\frac{7 D_0}{12 t} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{1,03} \exp \left[\frac{1}{1,091} \ln \frac{i}{i_1 - i} \right] \quad (29)$$

unde i reprezintă curentul instantaneu în momentul desprinderii picăturii, i_1 - curentul instantaneu reversibil (egal cu curentul limită de difuziune pentru domeniul minimumului din curba polarografică și respectiv pentru orice domeniu de potențial pentru care adsorbția specifică a anionilor electrolitului de bază au determinat scăderea curentului), iar D_0 - coeficientul de difuziune al particolei reactante (pentru cazul nostru ionul BrO_4^-), determinat de noi din expresia lui Ilkovič¹⁰² pentru curentul limită de difuziune (25°C):

$$|i_1| = 706 n D_0^{\frac{1}{2}} C_0^{\frac{2}{3}} t^{1/6} \quad (30)$$

unde i_L - reprezintă curentul limită de difuziune (instantaneu) exprimat în μA ,

n - numărul de electroni implicați în reacția de reducere,

C_O^0 - concentrația din interiorul soluției a particolei reactante în mmoli/l.

t - timpul de picurare, în sec.,

m - viteza de curgere a mercurului, în mg/sec, determinată prin cântărirea cantității de mercur scurse, într-un interval de timp măsurat, iar,

D_O - coeficientul de difuziune în $cm^2 sec^{-1}$.

Calcularea constantei de viteză k pe baza procedurii indicate precum și reprezentarea grafică a acestuia s-a făcut cu o combinație

Calculator-plotter Hewlett-Packard modul 9100 B, programul fiind dat în anexă (program nr.1)

b) Calcularea constantei de viteză din polarograma de curent alternativ

Spre deosebire de metoda anterioară care permite calcularea constantei de viteză doar pentru domeniile de potențial pentru care curentul constant este mai mic decât cel reversibil (limită de difuziune), datele polarogramei de curent-alternativ permit extinderea acestui calcul și pentru domeniul curentului de difuziune, respectiv permite obținerea unor date certe și pentru domeniile de potențial pentru care curentul măsurat fiind foarte apropiat de cel de difuziune, metoda bazată pe datele polarogramei de curent continuu duce la valori incerte pentru constanta de viteză.

Înainte de-a trece la descrierea metodei de calcul a constantei de viteză din datele polarogramei de curent alternativ,

se vor da cîteva noțiuni succinte referitoare la teoria polarografiei cu curent alternativ și informațiile care se pot obține cu ajutorul ei referitoare la cinetica reacțiilor chimice.

Polarografia în curent alternativ se realizează prin suprapunerea peste tensiunea de polarizare continuă a unei tensiuni alternative, de obicei o sinusoidă, de frecvență joasă (1-250 Hz) și constantă și amplitudine mică (1-50 mV) și constantă ¹⁰³. Curentul care trece ca o consecință a acestei tensiuni alternative, separat de cel continuu și apoi rectificat prezintă un maxim la potențialul de semipalier, dat de relația ¹⁰⁴.

$$i_p = K n_m^{2/3} \tau^{2/3} D_0^{1/2} C_0^0 \omega^{1/2} V \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{4} \right) \quad (31)$$

unde K - reprezintă o constantă numerică.

τ - viața picăturii

V - amplitudinea tensiunii alternative

ω - viteza unghiulară, legată de frecvența, f, a tensiunii alternative prin $\omega = 2\pi f$

n, m, D₀, C₀⁰ avînd semnificația obișnuită.

Din relația (31) se observă că valoarea curentului maxim este proporțională cu concentrația substanței reductibile, cu amplitudinea și respectiv cu rădăcina pătrată a frecvenței tensiunii alternative aplicate. Ca o consecință i_p ar putea servi la determinări cantitative. În primă aproximație s-ar părea că o amplitudine cît mai mare este avantajoasă. Numai că la o valoare de peste 30 mV scade rezolvabilitatea. Tot așa mărirea frecvenței duce la creșterea lui i_p cu rădăcina patrată a frecvenței dar

^x Relația se referă la valoarea curentului în momentul desprinderii picăturii

și curentul respectiv crește cu frecvența, și anume în mod direct proporțional, de unde reiese că la frecvențe mai ridicate raportul între curentul faradaic și cel capacitiv devine mai nefavorabil și astfel sensibilitatea efectivă scade.

Din relația (31) se mai observă că curentul este defazat înaintea tensiunii cu $\pi/4$.

Expresia curentului dată de relația (31) a fost dedusă neglijând influența curentului capacitiv și a căderii ohmice. Corecția pentru aceste două efecte se poate face prin calcul¹⁰⁴ sau instrumental¹⁰⁵. Noi am ales cea de-a doua cale realizând printr-o reacție pozitivă compensarea căderii de tensiune iR^x prin electrolit și respectiv prin folosirea unui amplificator sensibil la fază - separarea curentului alternativ în componenta rezistivă și respectiv capacitivă.

În această situație cele două componente ale curentului alternativ (după rectificare) vor prezenta câte un maxim situat în jurul potențialului de semipalier, după cum este redat schematic în fig. 19.

Poziția relativă a celor două maxime este unul din criteriile cele mai sensibile pentru aprecierea reversibilității unui proces¹⁰⁶. În cazul unei reacții reversibile cele două picuri trebuie să coincidă ca înălțime și ca poziție, situându-se la potențialul de semipalier din polarograma de curent continuu. Cu scăderea reversibilității reacției (scăderea constantei de viteză) picul scade în înălțime și se deplasează spre valori mai nega-

^X Compensarea căderii de tensiune prin electrolit s-a făcut și în cazul polarogramei de curent continuu, fiind însă mult mai puțin critică în această situație. În cazul polarogramei de curent alternativ când tensiunea aplicată este doar de câțiva mV, compensarea căderii iR este indispensabilă și cu atât mai critică cu cât soluția este mai diluată (R mai mare).

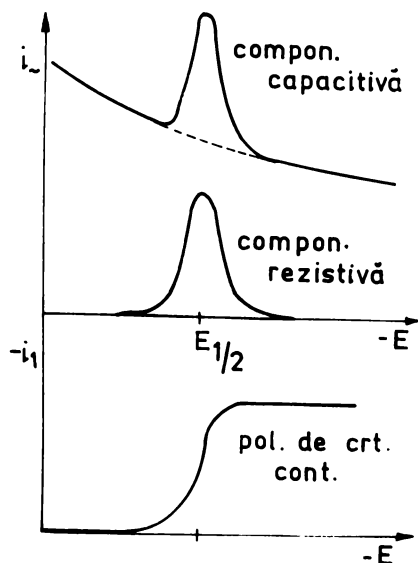


Fig. 19. Polarograma de curent continuu și componentele polarogramei de curent alternativ.

tive de potențial, scăderea și deplasarea fiind mai rapidă pentru picul capacitiv. Matsuda ¹⁰⁶ deduce expresiile pentru curentul instantaneu (maxim) rezistiv și capacitiv, expresiile lor simplificându-se pentru cele două cazuri extreme: cel al reacțiilor reversibile și cel al reacțiilor ireversibile. Pentru primul caz se arată că cele două valori sînt egale, în timp ce pentru al doilea caz componenta rezistivă este întotdeauna mai mare.

Curentul alternativ pe care îl măsurăm se compune dintr-o componentă faradaică (i_F) și una de încărcare (i_C)

$$I = i_F + i_C$$

INSTITUTUL TEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ (32)

Matsuda ¹⁰⁶ deduce expresia pentru i_C arătînd că în cazul unei rectificări dependente de fază, i_C în componenta rezistivă devine zero, iar în componenta capacitivă are ordinul de mărime al

$0,12 \mu A$, fiind deci neglijabil în comparație cu curentul faradaic pentru reacțiile reversibile, dar având același ordin de mărime în cazul reacțiilor ireversibile.

Așadar în timp ce pentru componenta rezistivă curentul măsurat reprezintă tocmai curentul faradaic, curentul faradaic în componenta capacitivă se obține scizind din curentul măsurat curentul corespunzător soluției de bază.

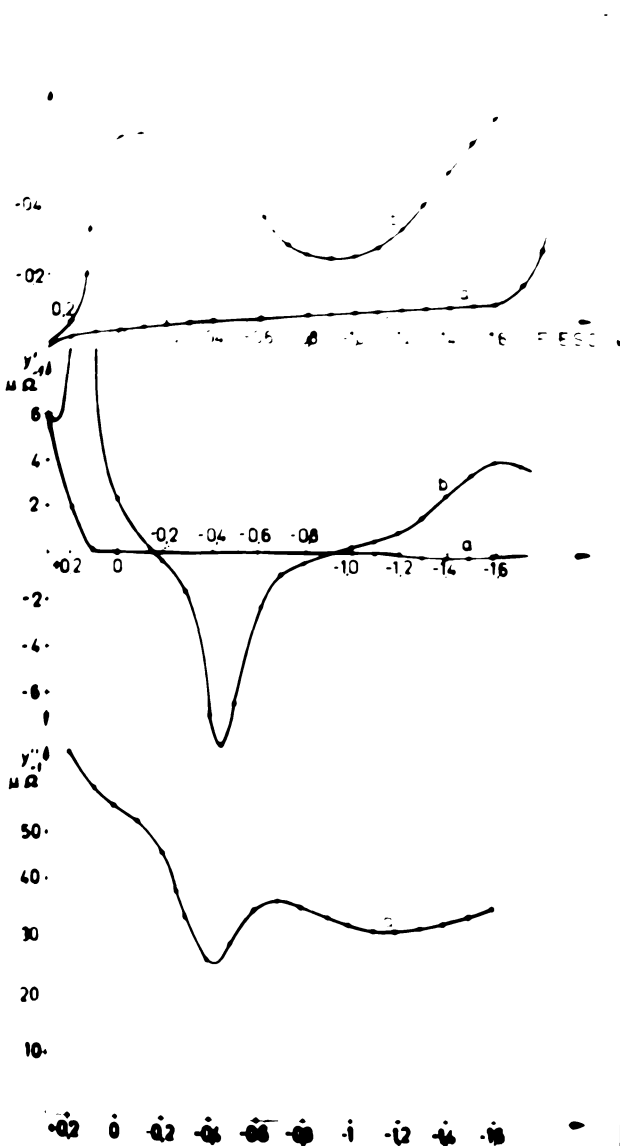


Fig. 20. Polarograma de curent continuu și componentele polarogramei de curent alternativ pt. reducerea a) a unei soluții de $10^{-2} M NaF$, b) la care s-a adăugat $KBrO_4 \cdot 10^{-4} M$.

Caracteristicile semnalului de curent alternativ folosit de noi au fost: $15,9 \text{ Hz}^x$ pentru toate probele și amplitudine de 4 mV pentru probele în soluțiile de bază de 0,1 și 10^{-2} M și respectiv 16 mV pentru soluțiile de bază de 10^{-3} M .

Polarograma de curent continuu împreună cu componentele polarogramei de curent alternativ corespunzătoare pentru reducerea unei soluții de 10^{-4} M KBrO_4 în 10^{-2} M NaF prezintă următoarea formă, redată în fig. 20.

Reprezentând componentele polarogramei de curent alternativ în unități de admitanță (Ω^{-1}) se observă o regiune prezentând o admitanță negativă în regiunea minimului din polarograma de curent continuu. În această regiune componenta capacitivă fiind având în prezență KBrO_4 diferă atât de puțin de cazul când este prezentă doar soluția de bază (coincizând cu minimul PSH), încât s-a și omis în reprezentarea figurii, fiind inutilă oricărei evaluări. Picul din componenta rezistivă, corespunzător părții ascendente a polarogramei de curent continuu se ridică la valori de peste $200 \Omega^{-1}$, neputând fi deci reprezentat la scara adoptată. Asupra sa se va mai reveni.

Din datele componentei rezistive a polarogramei de curent alternativ s-a determinat constanta de viteză, respectiv dependența acesteia de potențial, folosind metoda instituită de Levie și Husovsky¹⁰⁷, bazată pe corelația cantitativă stabilită de ei între admitanța faradaică și curentul polarografic. Presupunând absența adsorbției specifice a reactantului sau a produsului de reacție, ei au dedus următoarele relații între curentul reversibil din polarograma de curent continuu (egal cu

^x Nu s-a mers la frecvențe mai joase pentru a nu intra în dificultăți de sincronizare cu timpul de picurare.

curentul limită de difuziune) și admitanța faradaică resistivă (Y_F^r) și capacitivă (Y_F^c)^x.

$$Y_F^r = \frac{i_1(\xi + 1)}{[\xi + (7/24 \cot)^{\frac{1}{2}}][2\xi^2 + 2\xi + 1]} \frac{\partial \xi}{\partial E} \quad (33)$$

$$Y_F^c = \frac{i_1 \xi}{[\xi + (7/24 \cot)^{\frac{1}{2}}][2\xi^2 + 2\xi + 1]} \frac{\partial \xi}{\partial E} \quad (34)$$

în care ξ este corelat cu parametrul χ prin relația

$$\xi = \chi \left(\frac{7}{24 \cot} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

și respectiv cu constanta de viteză k_+ prin relația (27):

$$k_+ = (2 D_0 \omega)^{\frac{1}{2}} \xi \quad (36)$$

Fiind mai comod noi am operat mai întâi cu parametrul ξ trecînd abia în final la constanta de viteză cu ajutorul relației (36).

Pe baza relației (33) parametrul ξ poate fi calculat printr-un procedeu de integrare în conformitate cu relațiile:

$$\xi_2 = \xi_1 + \int_1^2 d\xi = \xi_1 + \int_{E_1}^{E_2} \frac{\partial \xi}{\partial E} dE = \xi_1 + \frac{1}{i_1} \int_{E_1}^{E_2} b Y_F^r dE \quad (36)$$

unde

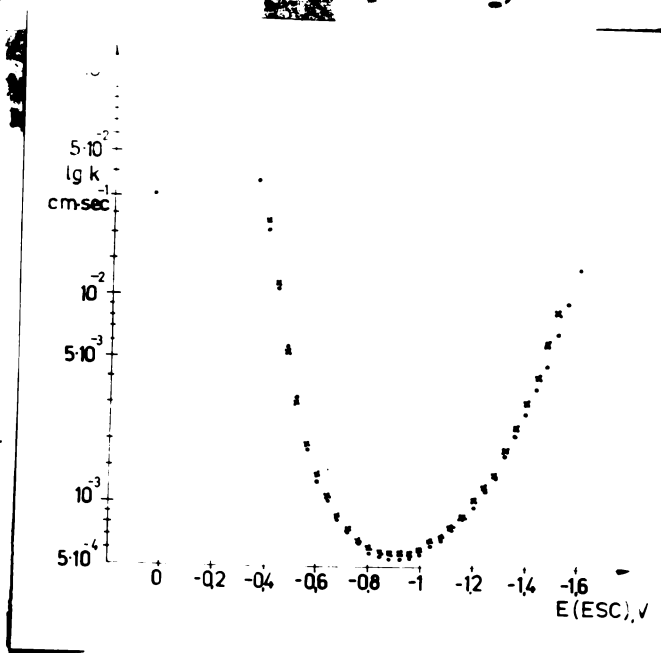
$$b = \frac{[\xi + (7/24 \cot)^{\frac{1}{2}}][2\xi^2 + 2\xi + 1]}{\xi + 1} \quad (37)$$

Folosind calea indicată, de Levie și Hersovsky¹⁰⁷ am putut calcula constanta de viteză din datele polarogramei de curent alternativ, constantînd o bună concordanță cu valorile respective calculate din datele polarogramei de curent continuu.

^x Este iarăși vorba de valori corectate pentru efectul de încărcare aceasta realizîndu-se prin scăderea din valorile măsurate a valorilor constante cînd avem numai soluția de bază.

Drept constantă de integrare (ξ_1) ei s-a folosit o valoare calculată din datele polarogramei de curent continuu, iar ca interval de integrare (d_E) 10 mV. În lucrarea de față s-a folosit aceeași procedură, cu deosebirea că intervalul de integrare s-a micșorat la 0,1 mV. Acest lucru a fost necesar din următoarele considerații referitoare la calcularea parametrului b pe baza relației (37): Folosind valoarea lui ξ_1 se calculează o primă valoare pentru b cu ajutorul căruia se obține ξ_2 . Cu valoarea acestuia se calculează o nouă valoare pentru b , cu ajutorul căruia se obține o valoare îmbunătățită pentru ξ_2 , etc. Acest ciclu de iterație se repetă pînă ce două valori succesive a lui ξ_2 diferă cu mai puțin decît o anumită limită impusă, de exemplu $5 \cdot 10^{-5}$. Calculînd constanta de viteză după cele două metode (pornind de la datele polarogramei de curent continuu și respectiv alternativ) și obținînd o foarte bună concordanță, după cum se vede din fig. 21, noi am extins calculul constantei de viteză bazat pe această metodă de integrare și pentru domeniul curentului de difuziune. Or, în acest domeniu (k_1 respectiv k_2) variînd

Fig. 21. Dependența constantei de viteză (k_1) de potențial pentru reducerea unei soluții de $\text{KBrO}_4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ în $\text{NaF} \cdot 10^{-2} \text{ M}$ și k_2 calculat din polarograma de curent continuu și k_2 calculat din polarograma de curent alternativ



foarte mult cu potențialul, pentru o apreciere justă a factorului b a fost necesară folosirea unor intervale de integrare cât mai mici. Un interval de $0,1$ mV a fost suficient după cum reiese din fig. 22

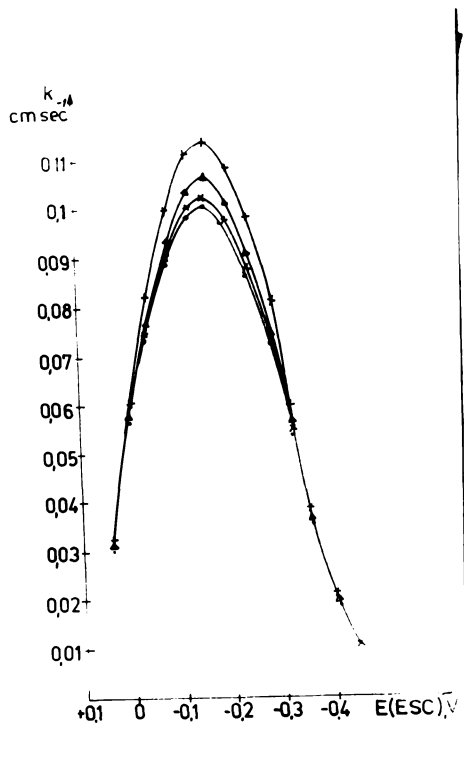


Fig. 22. Dependența k_0 - E pentru reducerea unei soluții de MnO_4^- în NaF $10^{-2}M$. k_0 calculat prin metoda de integrare folosind increment de 2mV(+), 1mV(Δ), 0,5mV(X) și 0,1mV(·)

Valorile admitanței Y_p au fost citite din 10 în 10 mV, intervalul fiind apoi împărțit prin interpolare liniară în 100. Calculele precum și reprezentarea grafică $k_0 - E$ s-au făcut tot cu combinația calculator-poiter Hewlett-Packard 9100 B, diagrama logică fiind redată în figura 23, iar programul în anexă (program 2).

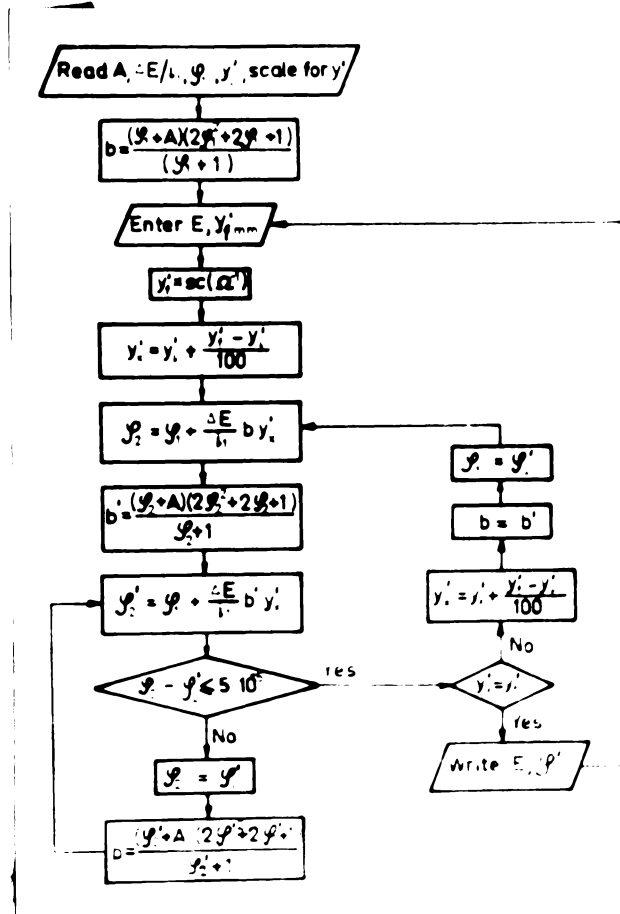


Fig. 23. Diagrama logică pentru calcularea constantei de viteză $k_$ (resp. a fact ζ) din datele polarogramelor de curent alternativ.

c) Modul de trasare al curbelor Tafel corectate

Pentru a putea trasa aceste drepte trebuie să se cunoască încărcarea metalului, Q_M la diverse potențiale. Aceasta s-a putut calcula prin integrarea grafică a curbelor reprezentând componenta capacitivă a polarogramelor de curent alternativ, pentru electrolitul suport în cauză:

$$Q_M = Q_M^0 + \int_{-1}^{E_2} C dE \quad (38)$$

Constantele de integrare (Q_M^0) necesare s-au obținut în felul următor: Pentru soluțiile de NaF de 10^{-3} și respectiv $10^{-2}M$, minimum din curba capacitivă a fost considerat corespunzând potențialului sarcinii nule ($Q_M^0 = 0$). În soluții de NaF $0,1M$ sarcina pe metal s-a obținut prin compararea datelor (curbei de capacitate) obținute cu cele ale lui Grahame ¹¹. Pentru celelalte soluții de halogenuri constantele de integrare au fost luate de la soluțiile corespunzătoare de fluoruri la potențiale suficient de negative unde curbele de capacitate coincid.

Folosind apoi datele existente în literatură referitoare la sarcina adsorbită specific (Q_1) a ionilor halogenați la concentrațiile $0,1$ și respectiv $10^{-2}M$, exprimate în funcție de înălțimea metalului (Q_M) sau potențial (E) s-a putut calcula sarcina în dublul strat difuz (Q_D), pe baza relației (10):

$$Q_D = -Q_M - Q_1$$

și respectiv potențialul ϕ_{PHE} cu ajutorul ecuației (8):

$$\phi_{PHE} = \frac{1}{19,46} \operatorname{arc} \sinh \left(\frac{-Q_D}{11,74 \sqrt{c^3}} \right) \quad (39)$$

Cu valorile respective pentru ϕ_{PHE} s-au reprezentat apoi dreptele tabel corectate $\lg \left[k_{cor} \exp \left(-\frac{\phi_{PHE}}{0,0256} \right) \right]$ funcție de $(E - \phi_{PHE})$ (relațiile 15 și 18 cu $z = -1$). Calcularea lui ϕ_{PHE} și respectiv a lui $k_{cor} \left[k_{cor} \exp \left(-\frac{\phi_{PHE}}{0,0256} \right) \right]$ ca și reprezentarea lor grafică în funcție de E , respectiv $(E - \phi_{PHE})$ s-a făcut de asemenea cu combinația calculator-plotter, programele respective fiind date în anexă (program 3 și 4).

III. REZULTATE EXPERIMENTALE SI CALCULATE

1. Date preliminare

Intrucit informațiile referitoare la reducerea ionului BrO_4^- sînt incomplete ^{92, 93} s-au efectuat cîteva determinări preliminare în vederea stabilirii factorului care controlează procesul, a stoechiometriei reacției și a reversibilității sale.

a) Controlul procesului

În soluții de NaF reducerea polarografică a ionului BrO_4^- începe la potențiale care sînt doar cu cîteva zeci de mV mai negative decît oxidarea mercurului (fig. 20).

Unda polarografică prezintă un domeniu bine definit al curentului limită de difuziune extinzîndu-se peste cca 400 mV înainte de apariția minimului. Curentul limită de difuziune este direct proporțional cu concentrația perbromatului în domeniul cercetat, de $0,025 - 0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (fig. 24). Un maxim (probabil de ordinul II) apare doar la concentrații ale perbromatului mai

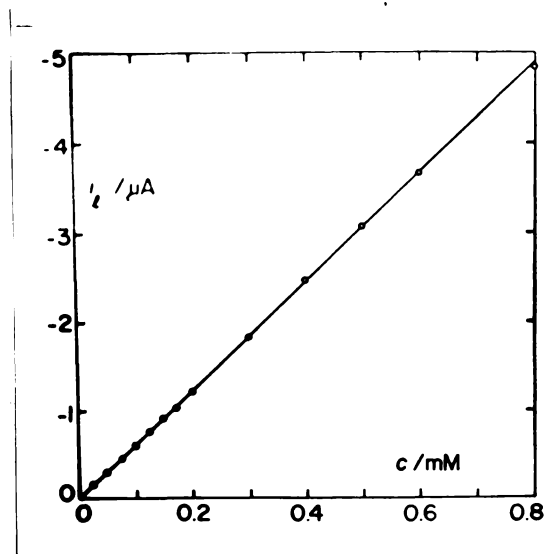


Fig. 24. Dependența curentului limită de difuziune (i_l) de concentrație (c).

mari decât $0,2 \cdot 10^{-3} M$ în $10^{-2} M$ NaF sau la concentrații mai mari de $0,4 \cdot 10^{-3} M$ în NaF $0,1 M$. Curentul limită este direct proporțional cu înălțimea coloanei de mercur la puterea $2/3$ ($h^{2/3}$), în conformitate cu ecuația lui Ilkovič (relația 30) pentru un proces controlat de difuziune în condițiile unui timp de picurare constant (fig. 25).

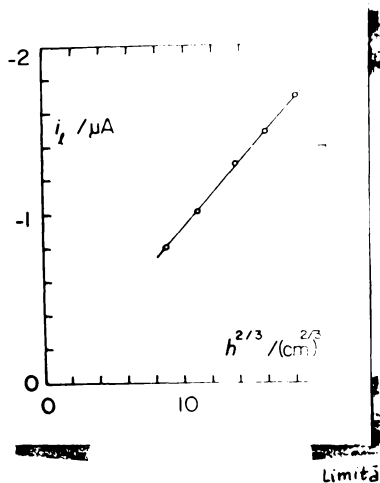


Fig. 25. Dependența curentului de difuziune de înălțimea coloanei de mercur.

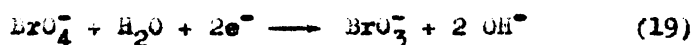
b) Stoichiometria procesului

Determinând viteza de scurgere (prin cîntărirea cantității de mercur scurse într-un interval de timp mai lung) s-a putut calcula pe baza ecuației lui Ilkovič

$$|i_l| = 706 n D_0^{2/3} C_0^{2/3} t^{1/6}$$

valoarea produsului $nD_0^{2/3}$ găsindu-se $nD_0^{2/3} = 0,009029$, cu $|i_l| = 0,66 \mu A$, $m = 0,6875 \text{ mg/sec}$, $C^0 = 0,1 \text{ mM/l}$ și $t = 5,4 \text{ sec}$. Considerînd $n = 1$ rezultă $D = 8,152 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, iar pentru $n = 2$ $D = 2,038 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, cea de a doua valoare fiind mai probabilă, dat fiind că valoarea coeficientului de difuziune pentru ionul BrO_3^- este de $1,44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ [108].

Așadar din analizarea valorii instantanee a curentului de difuziune, rezultă pentru numărul de electroni implicați în reacția de reducere a ionului BrO_4^- valoarea 2, în conformitate cu ecuația (19) dată de Cossi, Foraste și Guidelli ⁹³ :



În conformitate cu reacția scrisă sub această formă, relația lui Nernst exprimă următoarea legătură între potențialul electrodului și activitățile componentelor din imediata apropiere a electrodului, (în planul de delimitare al dublului strat) în domeniul de potențial corespunzător părții ascendente a undei polarografice:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{BrO}_4^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{BrO}_3^-} \cdot a_{\text{OH}^-}^2} \quad (40)$$

Considerând $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ înlocuind activitățile cu produsul între concentrație și factorul de activitate, rezultă:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{BrO}_4^-}}{f_{\text{BrO}_3^-} \cdot f_{\text{OH}^-}^2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{BrO}_4^-}^0}{c_{\text{BrO}_3^-}^0 \cdot c_{\text{OH}^-}^0} \quad (41)$$

Intrucât curentul corespunzător părții ascendente a undei polarografice este proporțional cu diferența între concentrația particulei reactante în interiorul soluției ($c_{\text{BrO}_4^-}^0$) și cea de lângă electrod ($c_{\text{BrO}_4^-}^s$)

$$|i| = k(c_{\text{BrO}_4^-}^0 - c_{\text{BrO}_4^-}^s) \quad (42)$$

curentul limită exprimându-se prin $|i_l| = k c_{\text{BrO}_4^-}^0$ și considerând ca neglijabile concentrațiile inițiale ale ionilor BrO_3^- și OH^- în comparație cu cele care rezultă în urma reacției de electrod, obținem următoarele relații exprimând concentrația reactanților de lângă electrod în funcție de $|i|$ și $|i_l|$:

$$- 78 -$$

$$c_{\text{BrO}_4^-}^0 = \frac{i_2 - 1}{K}$$

$$c_{\text{BrO}_3^-}^0 = \frac{1}{K^2}$$

$$c_{\text{OH}^-}^0 = \frac{1}{K^3} \quad \text{X}$$

Inlocuind aceste expresii în relația (41) rezultă următoarea dependență între potențialul electrodului și valoarea curentului instantaneu, respectiv limită:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_2 - 1}{i^3}$$

$$= \text{const} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{i_2 - 1}{i^3} \quad (43)$$

Graficul reprezentând $\lg \frac{i_2 - 1}{i^3}$ în funcție de potențial pentru o soluție conținând 10^{-4}M KBrO_4 în $\text{NaF } 10^{-2} \text{M}$, redat în figura 26,

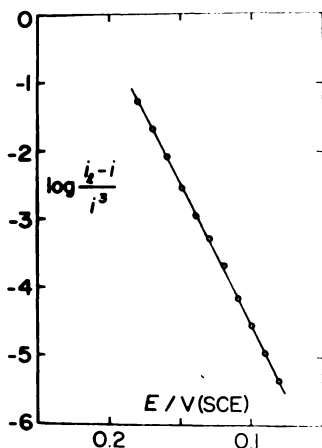


Fig.26. Analizarea părții ascendente a unei polarografice pt. reducerea unei soluții conținând 10^{-4}M KBrO_4 în 10^{-2}M NaF .

X În aceste relații, ca și în următoarele considerăm valorile absolute ale lui i și i_2 .

prezintă o pantă de $0,025 \text{ V}^{-1}$, de unde pentru numărul de electroni implicați în reacție rezultă $n = 2,3$.

Cu creșterea concentrației ionului BrO_4^- potențialul de semipalier trebuie să se deplaseze spre valori mai negative în conformitate cu relația:

$$E_{1/2} = \text{const} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{4}{\frac{1}{2}} \\ = \text{const} - \frac{2 \cdot 0,0592}{n} \lg C \quad (14)$$

Figura 26 reprezintă dependența potențialului de semipalier de logaritmul concentrației ionului BrO_4^- , prezentând o pantă de $0,032 \text{ V}^{-1}$, în loc de $0,0592$, cît ar rezulta pentru $n = 2$.

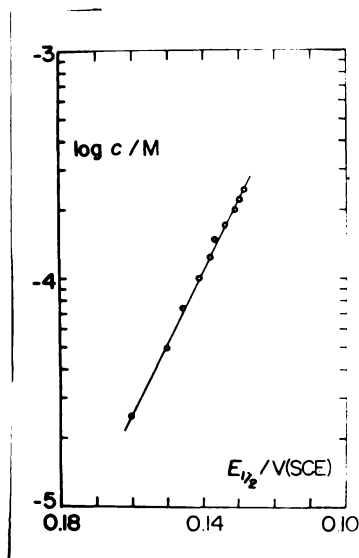


Fig.27. Dependența potențialului de semipalier de concentrația ionului BrO_4^- în NaF $0,1\text{M}$.

În conformitate cu ecuația (19), procesul de reducere al ionului BrO_4^- ar trebui să fie favorizat într-ună mediu tampon. Pentru evitarea adsorbției specifice a anionilor (fiind vorba

de domenii de potențial în care mercurul este încărcat pozitiv) nu s-a putut folosi nici una din soluțiile tampon normale. În schimb s-a folosit un mediu de $10^{-2}M$ Trihydroxymethyl-aminometan (Trizma)-bază + HF. Din compararea curbelor de capacitate obținute din acest mediu cu cea obținută din NaF (fig. 28a) ca și micșorarea minimului în polarograma de curent continuu (fig. 28 b) arată că adsorbția specifică a cationului organic se pro-

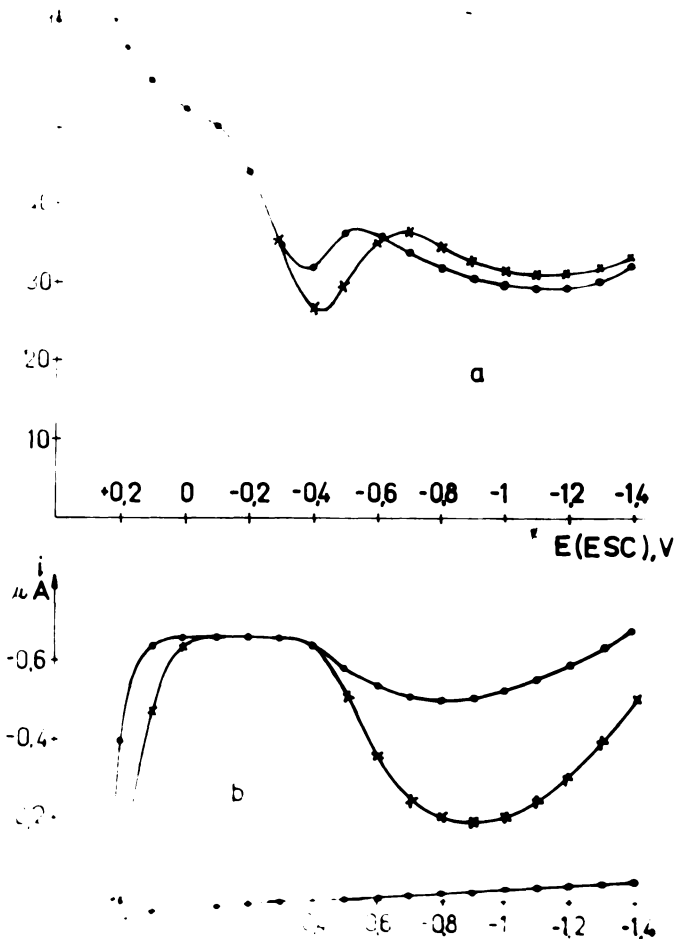


Fig. 28. a) Componenta capacitivă a polarogramei de curent alternativ în soluție de $10^{-2}M$ TRIZMA (.) față de NaF (x). b) Polarograma de curent continuu pt. reducerea a $10^{-4}M$ $KBrO_4^-$ în TRIZMA 10^{-2} (.) față de NaF (x).

duce în jurul E^0 și la valori mai negative decât acesta, fiind însă neglijabilă la potențiale mai pozitive, corespunzătoare părții ascendente a treptei polarografice.

Se observă că în acest mediu tampon reducerea ionului BrO_4^- începe la potențiale mai pozitive și anume cu atât mai pozitive cu cât pH-ul este mai acid, treapta apărând în continuare oxidării mercurului. Ea apare acum mult mai abruptă, după cum era și de așteptat: OH^- rezultat din reacție, nemai alcalinizând spațiul din imediata vecinătate a electrodului picător, favorizându-se desfășurarea reacției de reducere (19). În această situație dependența între potențial și concentrația reactanților, respectiv curentul corespunzător părții ascendente a unei polarografice se reduce la:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{BrO}_4^-}}{a_{\text{BrO}_3^-}}$$

respectiv

$$E = \text{const} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{i_2 - i}{i} \quad (45)$$

Figura 29 redă un grafic $\lg i_2 - i/i$ în funcție de E pentru treapta de reducere a 10^{-4}M KBrO_4 în soluție tampon Trizma 10^{-2}M (pH = 7,4), care prezintă o pantă de $0,023 \text{ V}^{-1}$, de unde pentru numărul de electroni implicați în reacția de reducere rezultă $n=2$.

Pentru stabilirea univocă a numărului de electroni, n , participanți în procesul de reducere s-a efectuat o determinare de microcoulombmetrie, analogă celei descrise în lucrarea noastră ¹⁰⁹. Și anume s-a electrolizat un volum mic (0,2 ml) al unei soluții conținând $1,25 \cdot 10^{-4}\text{M}$ KBrO_4 în $0,1\text{M}$ NaF la un potențial constant aflat în domeniul curentului limită de difuziune. Cantitatea de electricitate consumată în cazul procesului de electroliză s-a determinat din integrarea grafică a curbelor $i-t$ înregistrate. Cantitatea de substanță redusă s-a calculat

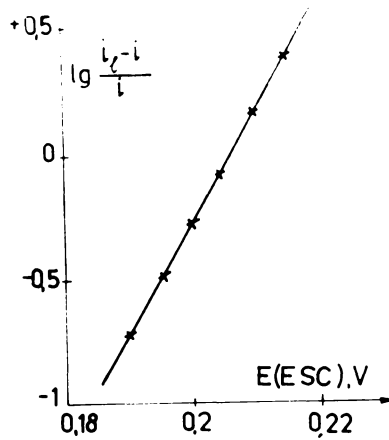


Fig. 29. Analizarea părții ascendente a unei polarografice de reducere a $\text{KBrO}_4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ în tampon TRIZMA 10^{-2}M .

din concentrația inițială și finală a ionului BrO_4^- , aceasta din urmă fiind citită din curba $i_1 - C^0$ (fig. 24). Microcelula folosită în acest scop este redată în figura 30.

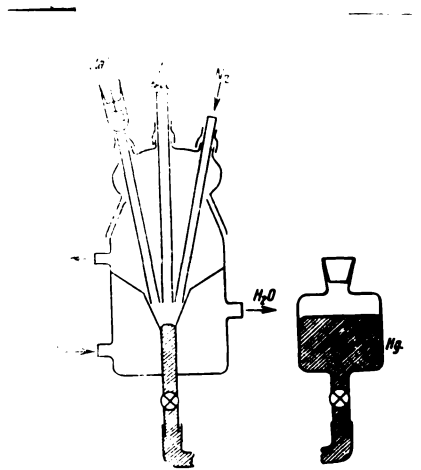


Fig. 30. Microcelula folosită pentru determinarea numărului de electroni participanți în procesul de reducere a ionului KBrO_4^-

Cu ajutorul legii lui Faraday s-au determinat pentru cazul cînd 20%, 30%, 40% respectiv 50% din cantitatea inițială de BrO_4^- s-a redus, următoarele valori pentru n: 1,60 ; 1,81 ; 1,88 și 1,90. Media fiind deci 1,82.

3) Reversibilitatea procesului

În literatură sînt menționate următoarele criterii mai importante pentru aprecierea reversibilității unui proces:

- Compararea potențialului de semipalier pentru procesul de reducere cu cel corespunzător procesului de oxidare, coincidența lor (și egală cu potențialul standard al sistemului), indicînd un proces reversibil ¹⁰².

- Valoarea constantei de viteză la potențialul standard (k_s): După Matsuda și Ayabe ⁹⁹ o reacție se consideră reversibilă dacă k_s este mai mare decît $0,2 \text{ cm sec}^{-1}$, se consideră ireversibilă dacă $k_s < 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ și se consideră quasireversibilă dacă k_s este cuprins între cele două valori indicate.

- Graficele reprezentînd $\lg i_{\text{cat}} - 1/4^3$ respectiv $\lg i_{\text{an}} - 1/4$ în funcție de E (drepte Tomes ¹¹⁰) trebuie să aibă panta de $0,0592/n \text{ V}^{-1}$ pentru curbe reversibile și respectiv $0,0592/(1-n)$ pentru curbe ireversibile.

- Picurile din componentele polarogramei de curent alternativ trebuie să coincidă ca poziție și înălțime și respectiv trebuie să coincidă cu potențialul de semipalier (fig. 19) ¹⁰⁶.

În $\text{NaF } 10^{-2} \text{ M}$ oxidarea ionului BrO_3^- nu poate fi distinsă de cea a mercurului (figura 31), neputîndu-se deci determina potențialul de semipalier pentru procesul de oxidare. Totodată se observă că reducerea BrO_3^- are loc la potențiale mai negative decît -1,5. Aceste fapte justifică neglijaarea reacției de sens contrar în evaluarea parametrilor cinetici ai reducerii ionului BrO_4^- .

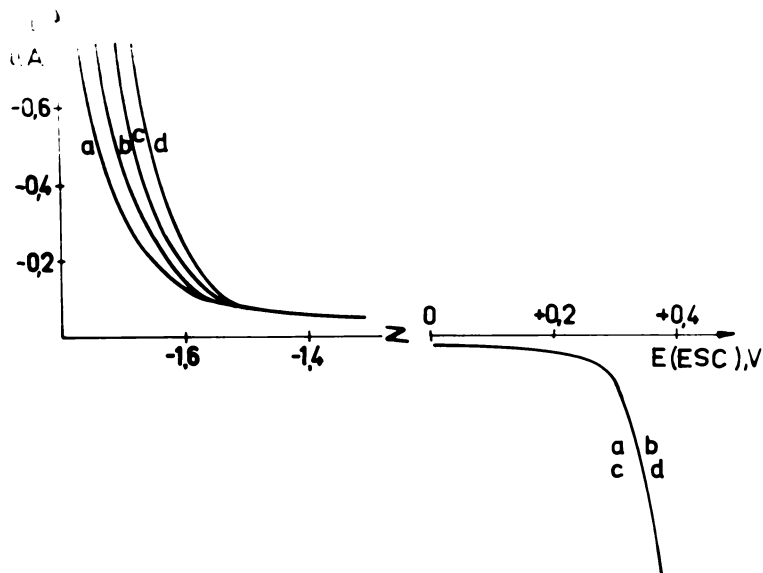


Fig. 31. Curba de polarizare pentru o soluție de NaF 10^{-2} M. a) la care s-au adăugat diverse cantități de KBrO_3 : b) 10^{-4} ; c) $2 \cdot 10^{-4}$; d) 10^{-3} M.

Cel de-al doilea criteriu al stabilirii reversibilității este iarăși neconcludent pentru cazul de față, dat fiind că nu s-a putut stabili potențialul standard al sistemului, întrucât în soluții alcoolice dizolvarea mercurului producându-se la potențiale mai pozitive, treapta de reducere a ionului BrO_4^- se situează în continuarea acesteia.

Cel de-al treilea criteriu, cel al dreptelor Tomes, indică în mod univoc un proces reversibil, întrucât pentru reacții ireversibile panta fiind $0,0592/(1-\alpha)n$, iar coeficientul de transfer având valori mici ($< 0,1$) aceasta ar duce la valori inadmisibil de mari pentru n ($n > 10$).

Cel de-al patrulea criteriu, considerat de Matsuda drept cel mai sensibil, confirmă constatările de mai sus; picurile pentru cele două componente ale polarogramului de curent alternativ

coincizând ca înălțime și poziție, după cum se vede din figura 32.

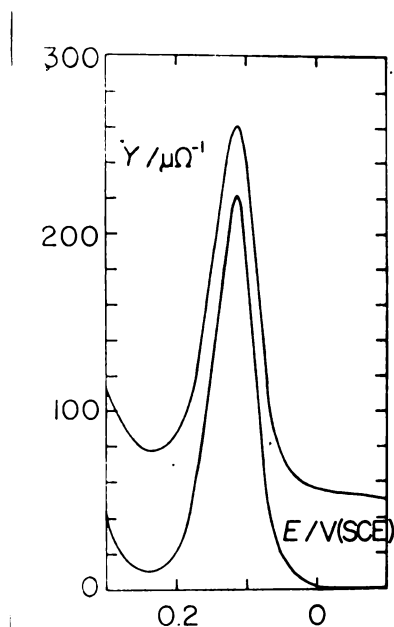


Fig.32. Componentele polarogramei de curent alternativ (rezistivă - jos; capacitivă - sus) în regiunea treptei polarografice pentru o soluție conținând $2 \cdot 10^{-4}$ M $KBrO_4$ în NaF 0,1M.

Din experiențele efectuate putem așadar concluziona că unda de reducere a ionului BrO_4^- este reversibilă, că valoarea curentului limită este controlată de difuziune, că numărul de electroni participanți în reacția de reducere este 2, stoichiometria reacției de reducere fiind redată de ecuația (19).

2. Calcularea constantelor de viteză pentru reducerea ionului BrO_4^- din soluții ale halogenurilor la concentrațiile 0,1M și 10^{-2} M și trasarea curbelor Tafel corectate respectiv

polarogramele de curent continuu respectiv componentele polarogramei de curent alternativ pentru soluții de bază de

pentru soluții de bază de 0,1M NaF, NaCl, NaBr, și NaI sînt redacte în figurile 33, 34 și 35.

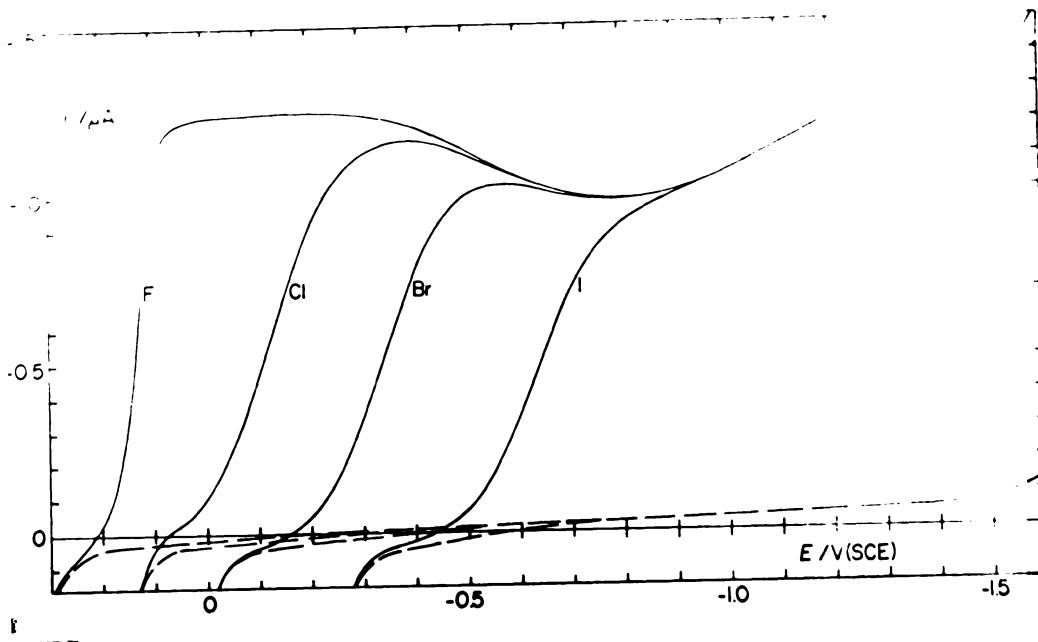


Fig. 33. Polarogramele de curent continuu pentru reducerea unei soluții de $2 \cdot 10^{-4}$ M KBrO_4 în NaX 0,1M (X = F, Cl, Br, I) — Curenții corespunzători soluțiilor de bază.

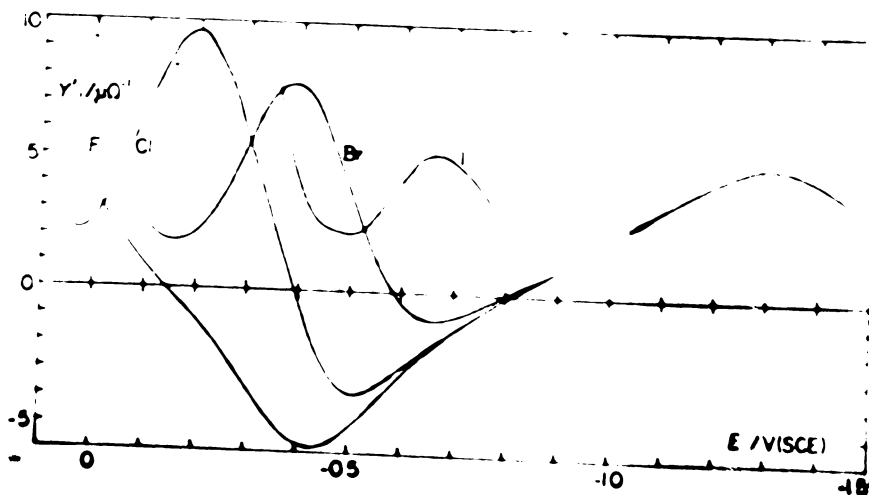


Fig. 34. Componenta rezistivă a polarogramelor de curent alternativ pentru reducerea unei soluții conținând $2 \cdot 10^{-4}$ M KBrO_4 în 0,1M NaX (X = F, Cl, Br, I).

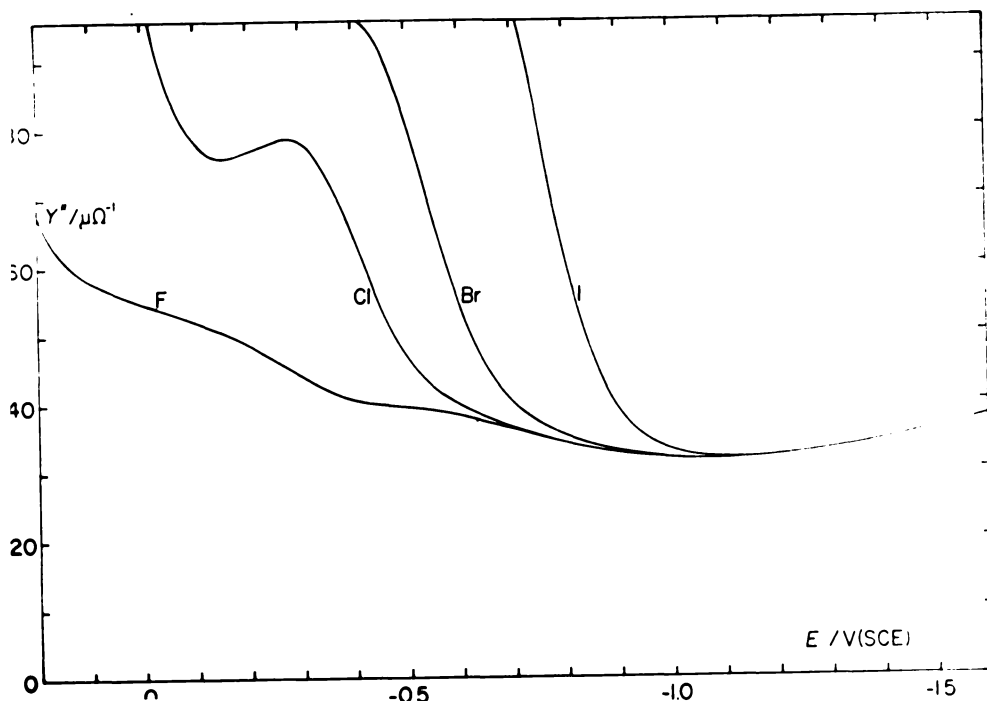


Fig. 35. Componenta capacitivă a polarogramelor de curent alterna-
tional pentru o soluție de 0,1M NaX (X = F, Cl, Br, I).

Cu ajutorul acestora s-au calculat constantele de viteză, după metodele descrise și s-a reprezentat dependența lor de potențial, redată în fig. 36.

Un set analog de date pentru soluții de bază ale halogenurilor la concentrația $10^{-2}M$ este redat în figurile 37, 38, 39, și 40.

Cu ajutorul constantelor de viteză astfel obținute s-a trecut apoi la trasarea curbelor Tafel corectate redată în figura 42, pe baza căii indicate în secțiunea II.4.c, folosind date existente în literatură pentru adsorbția specifică a anionilor la concentrațiile respective:

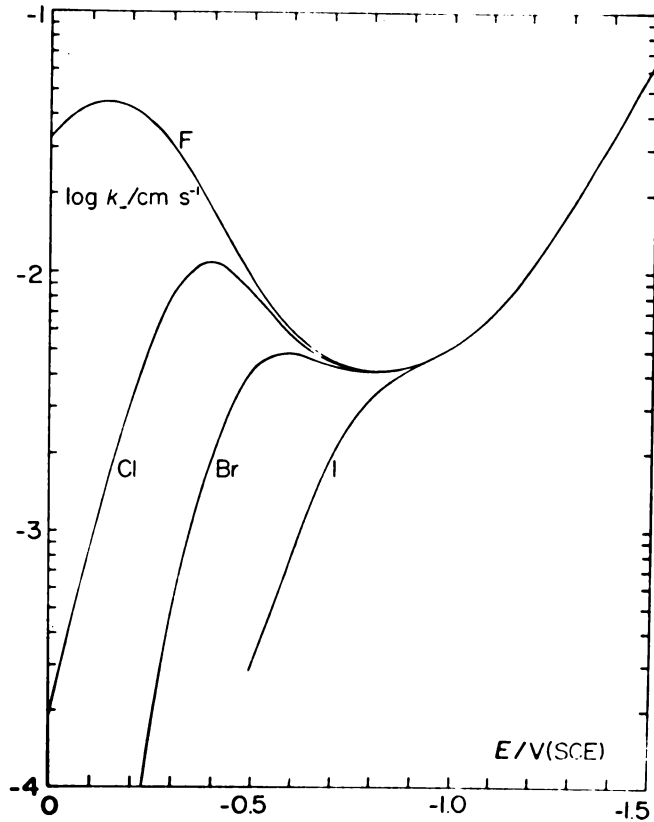


Fig. 36. Constanta de viteză ($k_$) în funcție de potențialul aplicat (E) pentru reducerea unei soluții conținând $2 \cdot 10^{-4} \text{M KBrO}_4$ în $0,1 \text{M NaI}$.

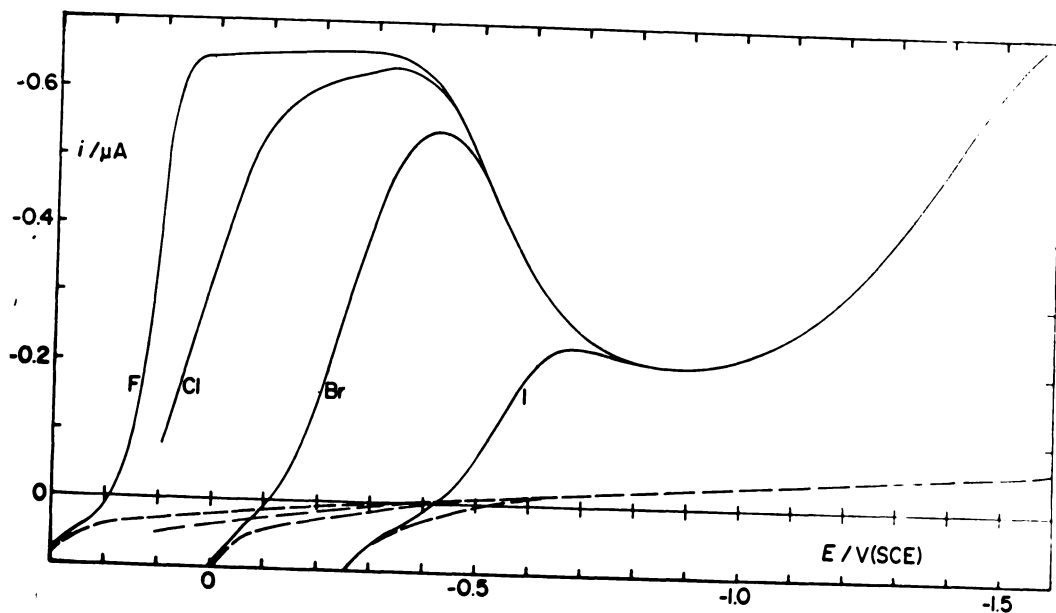


Fig.37. Polarogramele de curent continuu pentru reducerea unei soluții de $10^{-4}M$ $KBrO_4$ în NaX $10^{-2}M$ ($X = F, Cl, Br, I$)
-- Curenții corespunzători soluțiilor de bază.

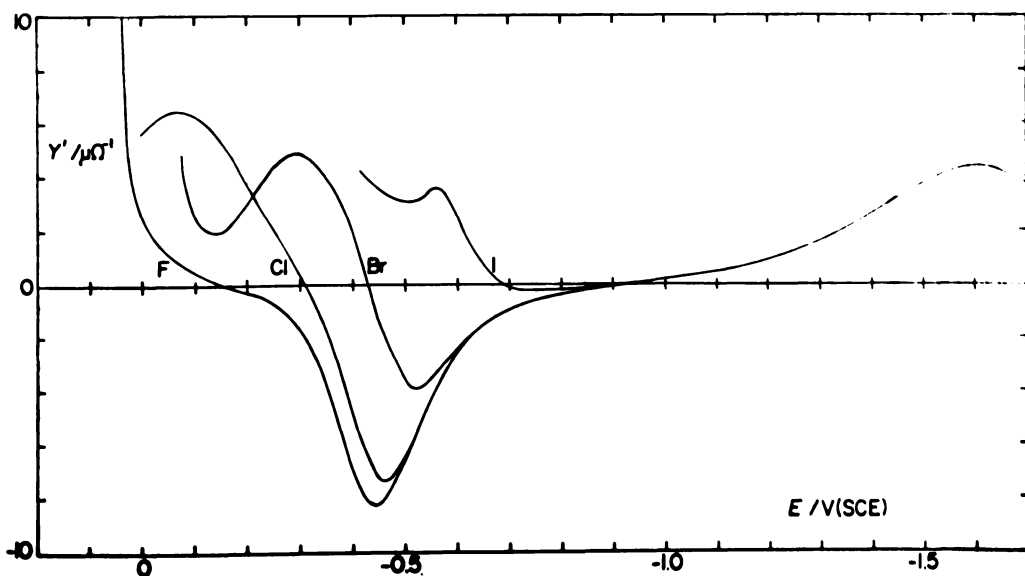


Fig.38. Componenta rezistivă a polarogramelor de curent alternativ pt. reducerea unei soluții conținând $10^{-4}M$ $KBrO_4$ în $10^{-2}M$ NaX ($X = F, Cl, Br, I$).

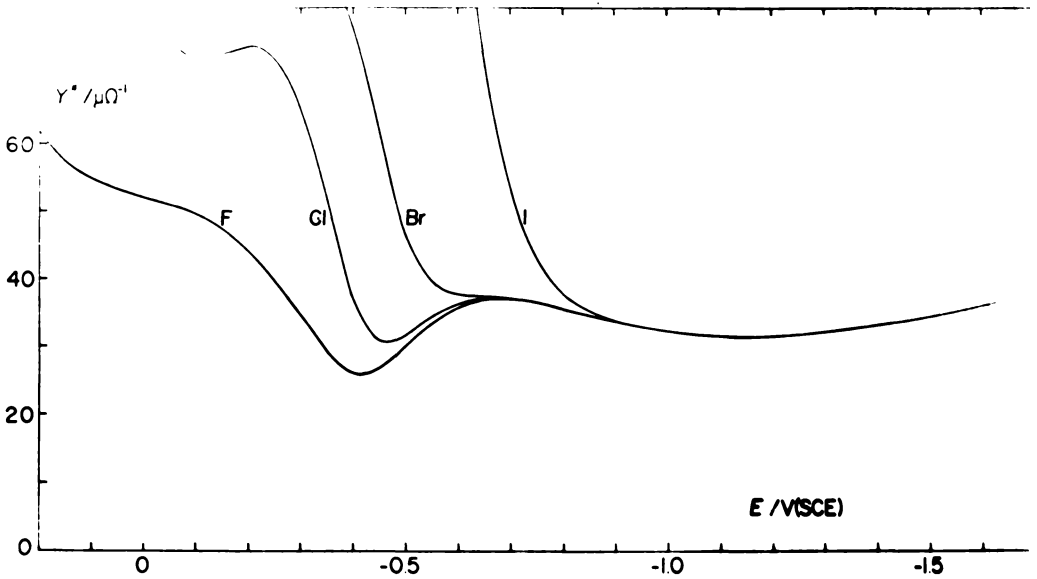


Fig.39. Componenta capacitivă a polarogramelor de curent alternativ pentru o soluție de $10^{-2}M NaX$ ($X = F, Cl, Br, I$).

F^- 0,1M 65 ; Cl^- 0,1M 13, 111, 115 ; Br^- 10^{-2} și 0,1M 112, 113
 I^- 10^{-2} și 0,1M 114, 115 .

În legătură cu aceasta trebuie făcute următoarele precizări. Am presupus că sarcina adsorbită specific datorită ionului F^- la $25^{\circ}C$ este egală cu cea indicată de Schiffrin la $15^{\circ}C$, dat fiind că diferența între rezultatele sale la $0^{\circ}C$ și $15^{\circ}C$ este neglijabilă pentru 0,1M NaF. Pentru o siguranță deplină, dat fiind că noi am ales soluția de NaF 0,1M, drept sistem de referință în noua metodă de calcul a sarcinii adsorbite specific, după cum se va arăta în secțiunea următoare, am făcut și o analiză cinetică independentă a reducerii ionului BrO_4^- în NaF 0,1M la $15^{\circ}C$, care a dus la rezultate cu totul analoge celor obținute la $25^{\circ}C$.

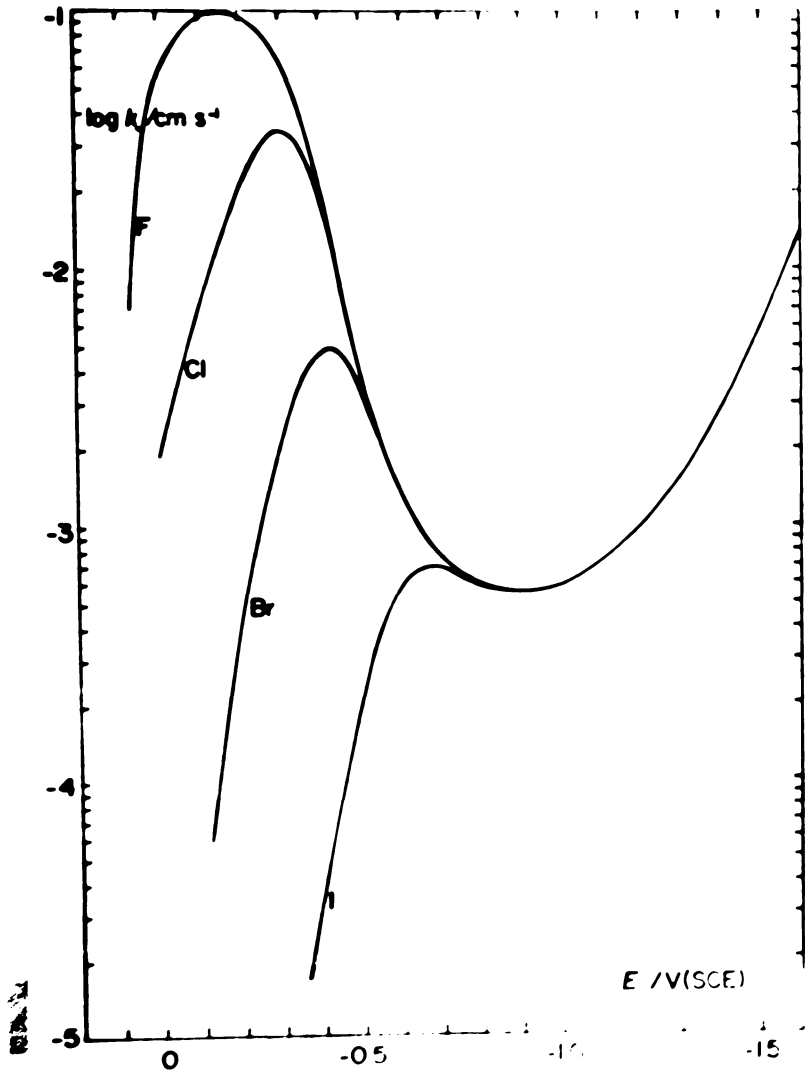


Fig.40. Constanta de viteză (k_+) în funcție de potențialul aplicat (E) pentru reducerea unei soluții conținând 10^{-4} M BrO_4^- în 10^{-2} M NaCl.

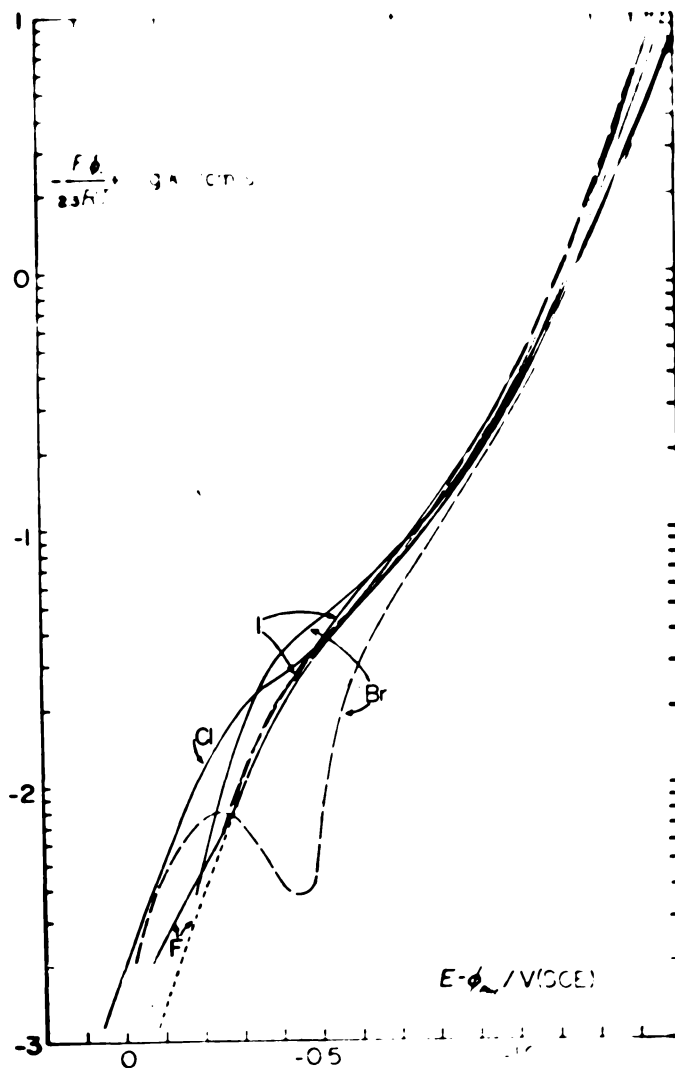


Fig.41. Curbe Tafel corectate pentru reducerea ionului BrO_3^- în soluții de bază $0,1M$ (-) respectiv $10^{-2}M$ (---) NaI ($X = F, Cl, Br, I$). (-.-) $0,1M NaF$ presupunând absența absorbției specifice a F^+ .

După cum reiese din figura 41, curbele Tafel corectate coincid în măsură satisfăcătoare pentru diversele soluții de bază (cu excepția celei de $NaBr 10^{-2}M$ pentru care presupunem

că datele din literatură sînt mai puțin exacte) avînd în vedere inexactitatea inerentă în determinarea sarcinilor adsorbite specific și incertitudinea corespunzătoare pentru valoarea lui ϕ_{PHE} : De exemplu, o eroare de $1 \mu C/cm^2$ la potențiale situate în jurul PSM, determină pentru o soluție de $10^{-2}M$ o eroare de 40 mV pentru valoarea lui ϕ_{PHE} , mărind de 5 ori valoarea lui $\exp\left[F\phi_{PHE}/RT\right]$. O eroare a lui ϕ_{PHE} de acelaș ordin de mărime este determinată doar de $0,1 \mu C/cm^2$ în soluții de $10^{-3}M$.

Rezultatele de mai sus indică clar că curebele Tafel corectate nu sînt lineare pentru tot domeniul de potențial studiat. Se poate constata existența a trei porțiuni lineare, schimbările de pantă producîndu-se în jurul PSM și respectiv în jurul potențialului de $-1,2 V$ (ESC), ducînd la următoarele valori pentru coeficientul de transfer, $1-\alpha$: 0,087 ; 0,052 și 0,110. Considerații referitoare la situarea particolei reactante în momentul producerii reacției în interiorul planului Helmholtz, respectiv în exteriorul său la distanță rezonabilă și folosirea valorilor corespunzătoare pentru ϕ nu au dus la dispariția schimbărilor de pantă.

Au am mai căutat alte explicații posibile pentru aceste schimbări de pantă, cu atît mai mult cu cît însiși problema constanței factorului de transfer cu potențialul este încă departe de a fi lămurită, ci am preferat elaborarea unei noi metode de calcul a sarcinii adsorbite specific bazată pe aceste date cinetice.

3. Calcularea sarcinii adsorbite specific pe baza unor date cinetice pentru soluții ale electroliților de $0,1$ și $10^{-2}M$

Metoda instituită ¹²¹, se bazează pe următoarele presu-

- Constanta de viteză absolută k_-^0 nu se modifică la trecerea de la o soluție de bază la alte.

- Teoria Gouy-Chapman-Stern este satisfăcătoare pentru calcularea sarcinii adsorbite specific pe baza relației:

$$Q_D = -11,74(C^3)^{\frac{1}{2}} \sinh(19,46 \phi_{PHE}) \quad (8)$$

$$Q_s = -Q_M - Q_D \quad (10)$$

- Adsorbția specifică sodiului poate fi neglijată în domeniul producerii adsorbției specifice a anionilor.

- Metoda necesită un sistem de referință, pentru care să se cunoască variația constantei de viteză în funcție de potențial, în conformitate cu relația:

$$k_- = k_-^0 \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \phi_{PHE}\right) \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - \phi_{PHE})\right] \quad (15)$$

După cum am specificat deja noi am ales drept sistem de referință soluția de NaF 0,1M pentru care ϕ_{PHE} a fost calculat în acord cu datele lui Schiffrin referitoare la adsorbția specifică a F^- . Scriind relația (15) pentru sistemul de referință cît și pentru soluția halogenurii pentru care urmează să calculăm sarcina adsorbită specific și făcînd raportul lor rezultă:

$$\phi_x = \phi_F + \frac{1}{1+2(1-\alpha)} \frac{RT}{F} \ln \frac{k_x}{k_F} \quad (46)$$

unde cu ϕ_x și ϕ_F s-au notat valorile potențialului în planul Helmholtz exterior pentru soluția de cercetat și respectiv pentru cea de referință (F^-), iar cu k_x și k_F constantele de viteză respective, raportate la același potențial, E.

Pentru fiecare valoare a lui E s-a folosit valoarea corespunzătoare pentru $1-\alpha$ a soluției de referință. Calcularea lui ϕ_x pe baza relației (46) depinde doar în mică măsură de valoarea factorului de transfer, întrucît $(1-\alpha)$ varînd doar între

0,05 și 0,09, $2(1-\alpha)$ devine neglijabil față de 1.
Valorile lui ϕ_x astfel calculate pentru soluțiile halogenurilor 0,1M sînt reprezentate în figura 42.

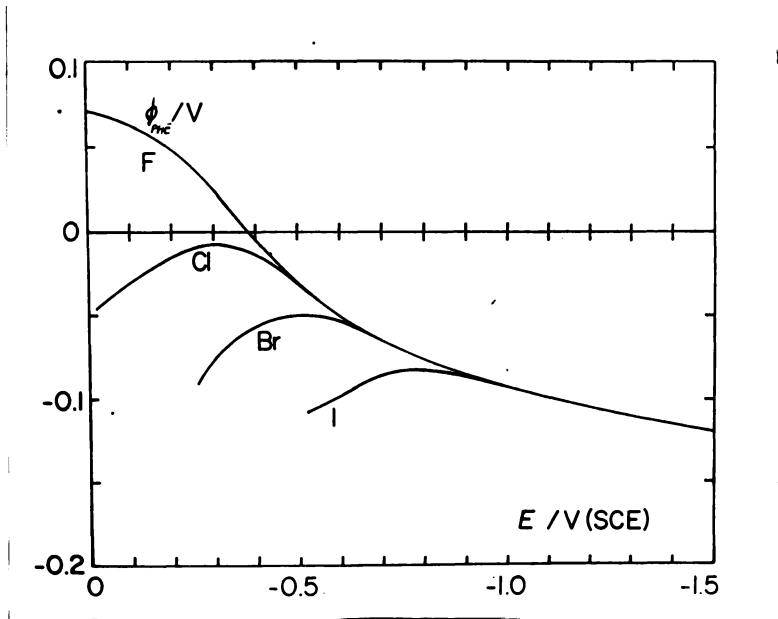


Fig.42. Potențialele în DME în soluții ale halogenurilor 0,1M ($X = F, Cl, Br, I$). Valorile pt. NaF au fost calculate pe baza datelor lui Schiffrin⁶⁵ referitoare la adsorbția specifică a fluorului; valorile pt. NaCl, NaBr și NaI au fost calculate pe baza datelor din figura (36) folosind ecuația (46).

Cu ajutorul lor și a încălzirii metalului determinată din integrarea curbelor de capacitate respective s-au calculat pe baza relației (10) valorile sarcinii adsorbite specific dependența lor în funcție de încălzirea metalului respectiv în funcție de potențial fiind redată în figura 43 a și 43 b.

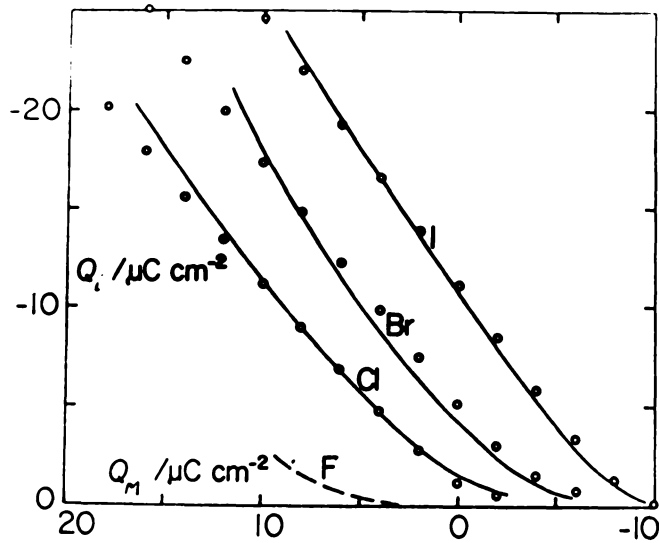


Fig.43a. Sarcina adsorbită specifică (Q) în funcție de încărcarea metalului (Q_M) în soluții 0,1M NaX ($X = F, Cl, Br, I$). Valorile pentru NaF au fost luate din lucrarea lui Schiffrin 66.

Relațiile fiind calculate din relația :

$Q_1 = -Q_M - Q_D$, Q_D fiind sarcina în dublu strat difuz, calculată din valorile lui ϕ_x redată în figura 42. Date din literatură referitoare la adsorbția specifică a Cl^{-} 63,

Br^{-} 62 și I^{-} 64 sînt redată prin cercele spre comparație.

Atît valorile lui ϕ_{PHE} cît și a lui Q_1 , precum și reprezentarea lor grafică în funcție de potențial, s-a făcut tot cu combinația calculator-plotter, programele respective fiind redată în anexă (program 5 și 6).

Folosind apoi acelaș sistem de referință (NaF 0,1M) s-au calculat în acelaș fel și reprezentat grafic valorile lui ϕ_x

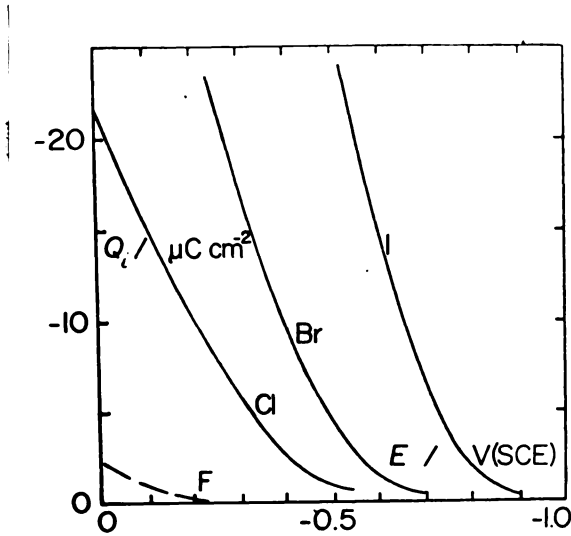


Fig.43b. aceeași sarcină adsorbită specifică în funcție de potențialul aplicat.

și Q_i pentru soluțiile halogenurilor $10^{-2}M$ (fig. 45).

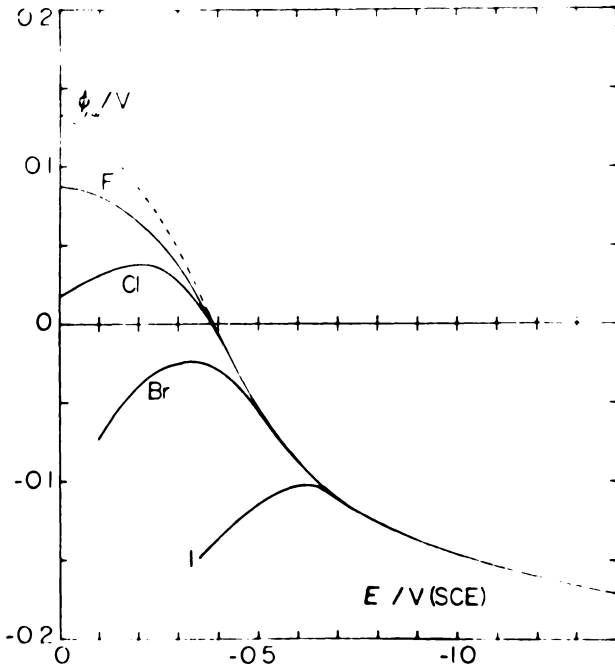
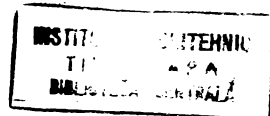


Fig. 44

potențialele în PHE în soluții ale halogenurilor $10^{-2}M$ calculate pe baza datelor din fig. 40, folosind ecuația (46). -- valori calculate presupunând absența adsorbției specifice a ionilor F^-



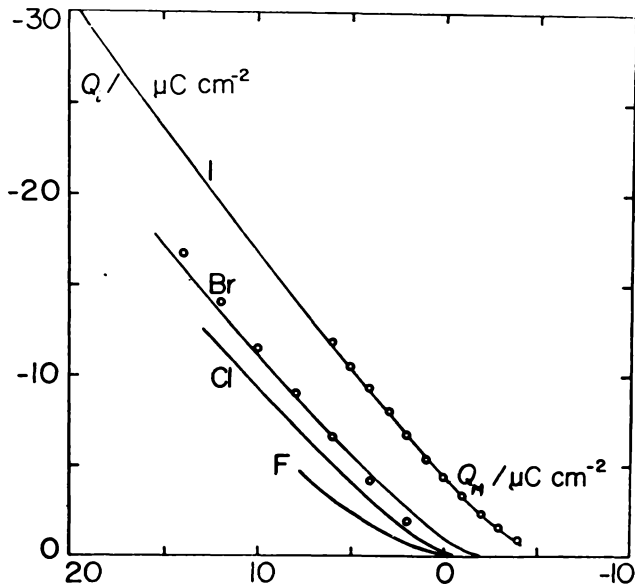


Fig.45a. Sărbina adsorbită specifică (Q_1) în funcție de încărcarea metalului (Q_M) în soluții $10^{-2}M$ NaCl. Date din literatură pentru adsorbția specifică a Br^- 112 și I^- 114 sînt redată prin cercuri spre comparație.

Figurile 43a și 45a conțin spre comparație și valori date în literatură referitoare la adsorbția specifică a ionilor Cl^- , Br^- și I^- . După cum se observă, concordanța este perfect satisfăcătoare.

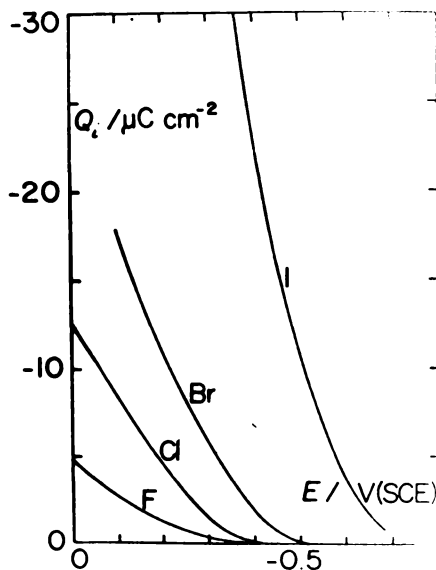


Fig.45b. Aceeași sarcină adsorbită specific
în funcție de potențialul aplicat.

4. Calcularea constantelor de viteză și a sarcinii adsorbite specific pentru soluții ale halogenurilor de $10^{-3}M$

Buna concordanță între valorile sarcinii adsorbite specific calculate pe baza noii metode cu cele din literatură a justificat extinderea metodei și pentru concentrații mai joase ($10^{-3}M$) pentru care nu există date în literatură, referitoare la sarcinile adsorbite specific.

Figurile 46, 47 și 48 rețau polarogramele de curent continuu, respectiv alternativ, pentru soluții ale halogenurilor la concentrația $10^{-3}M$.

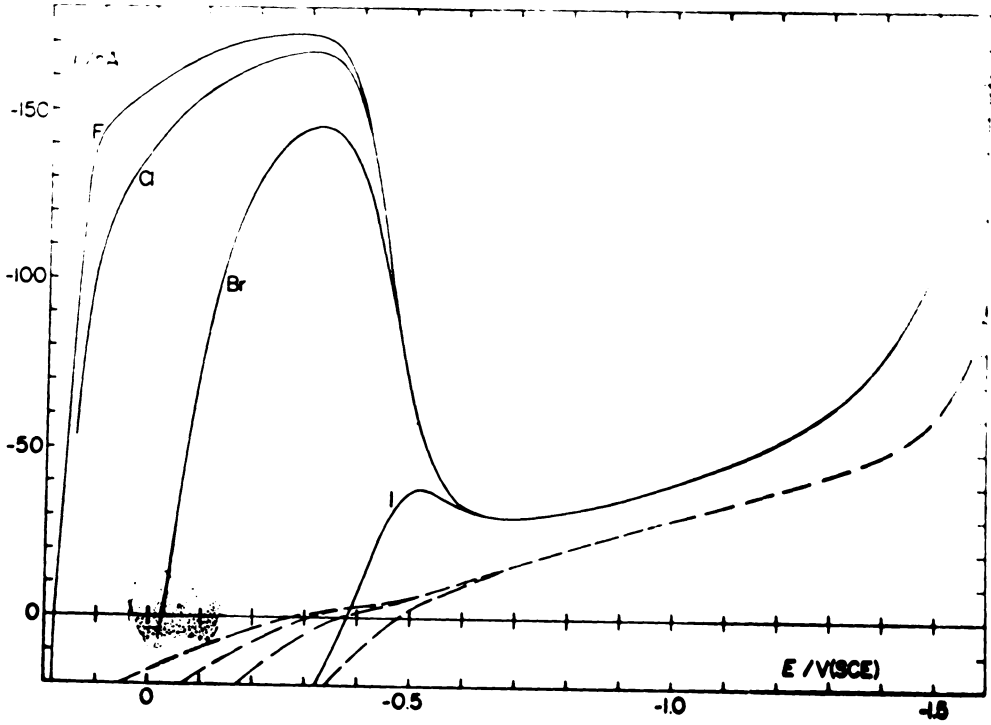


Fig.46. Polarogramele de curent continuu pentru reducerea unei soluții de $2 \cdot 10^{-5} \text{ M KBrO}_4$ în $\text{NaX } 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$)
--- curenții corespunzători soluțiilor de bază

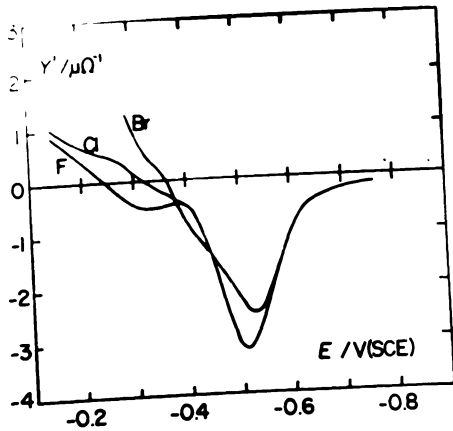


Fig.47. Componenta rezistivă a polarogramelor de curent alternativ pentru reducerea unei soluții de $2 \cdot 10^{-5} \text{ M KBrO}_4$ în 10^{-3} M NaX ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$).

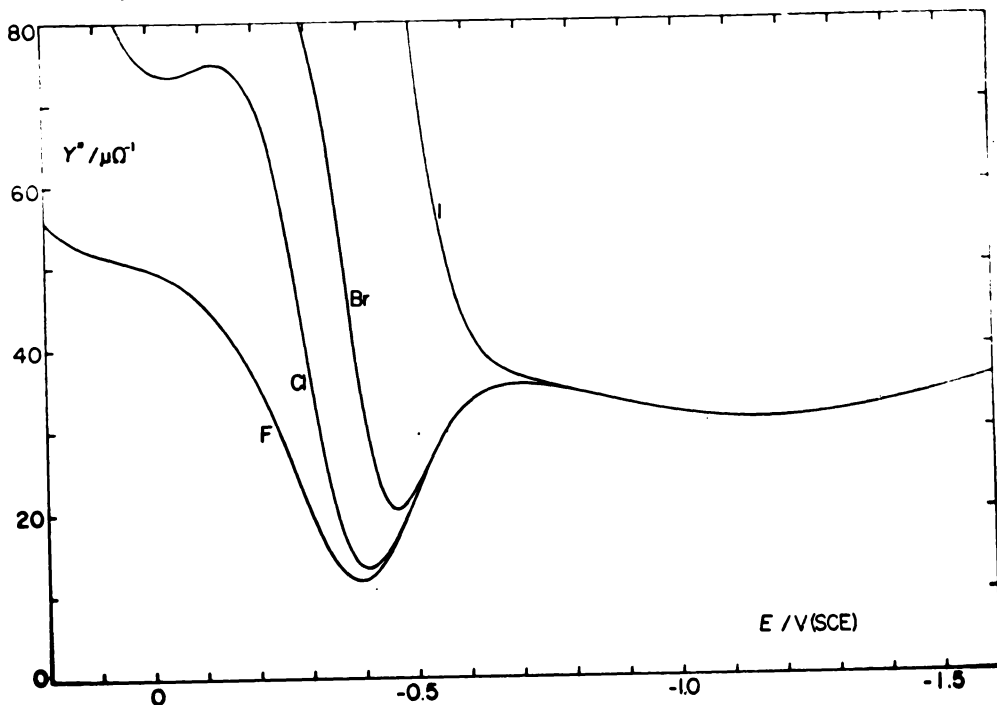


Fig.48. Componenta capacitivă a polarogramelor de curent alternativ pentru o soluție de 10^{-3} M NaX (X= F, Cl, Br, I.).

Cu ajutorul lor s-au calculat constantele de viteză, pe baza căii indicate, dependența lor în funcție de potențial fiind redată în figura 49.

Folosind apoi drept sistem de referință soluția de NaF 0,1M s-a calculat în același fel valcarea potențialului în planul Helmholtz exterior ca și sarcina adsorbită specifică pentru anionii halogenați la această concentrație, dependența lor în funcție de potențial fiind redată în figurile 50 și 51.

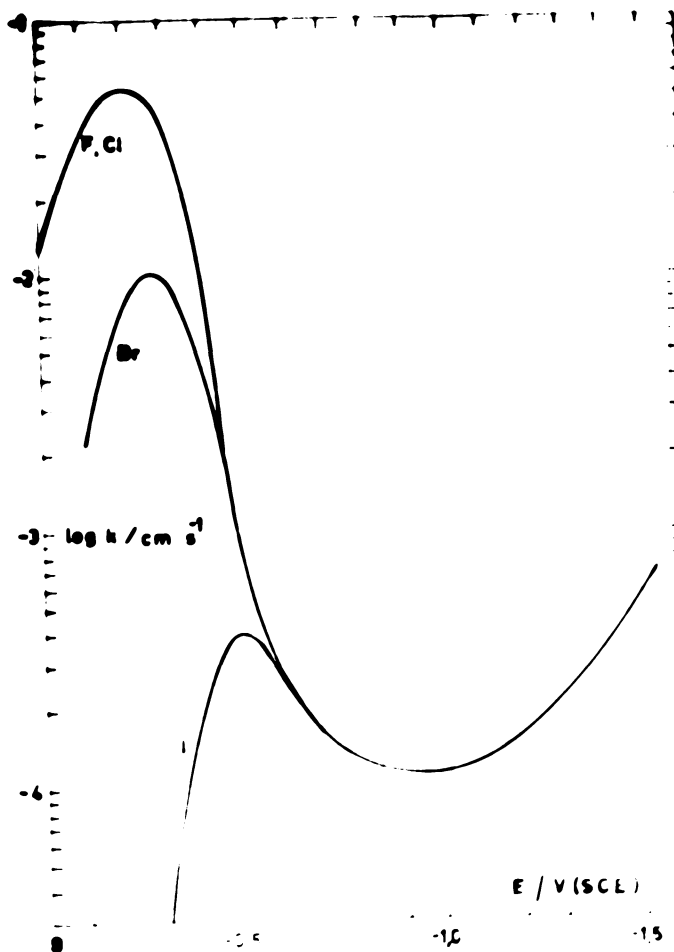


Fig.49. Cănstanta de viteză ($k_$) în funcție de potențialul aplicat (E) pentru reducerea unei soluții conținând $2 \cdot 10^{-5} \text{M KBrO}_4$ în 10^{-3}NaCl . Datele pentru F și Cl se suprapun în limitele erorilor experimentale.

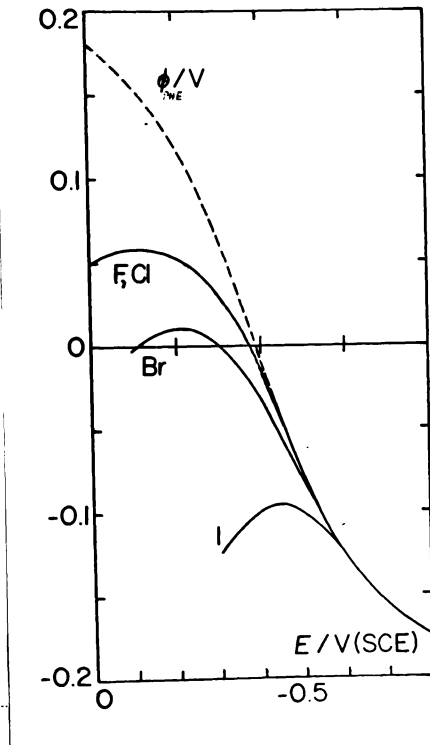


Fig.50. Potențiale în PHE în soluții ale halogenurilor $10^{-3}M$ calculate pe baza datelor din figura 49, folosind ecuația (46) -- valori calculate presupunând absența adsorbției specifice a ionilor F^- .

Singurele date găsite în literatură referitoare al adsorbția halogenurilor la concentrația de $10^{-3}M$ sînt cele pentru I^- ¹¹⁴, redată prin cercuri, în figura 51, și care concordă foarte bine cu valorile găsite de noi. Este interesant de subliniat că în soluții de $10^{-3}M$, sarcinile adsorbite specific datorită ionilor F^- și Cl^- practic coincid fiind foarte apropiate de încărcarea metalului.

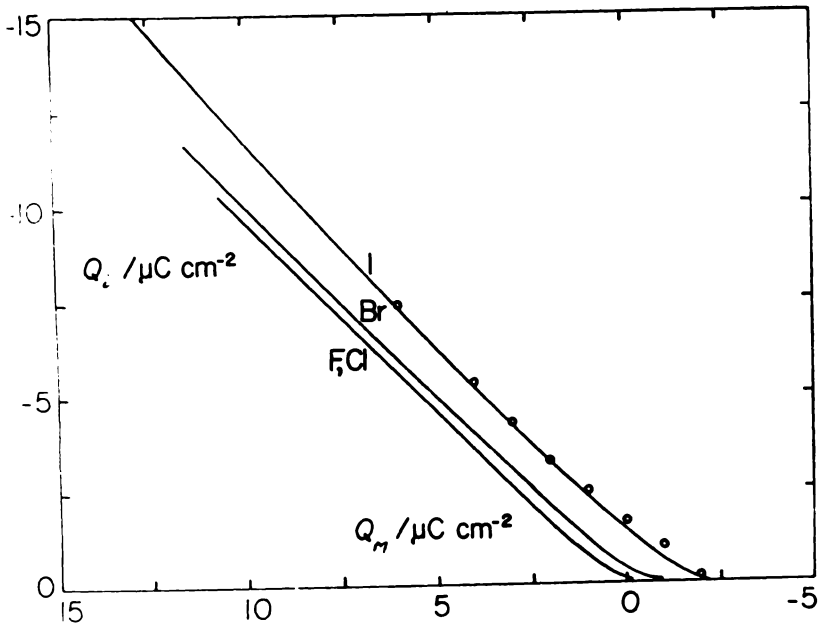


Fig.51a. Sarcina adsorbită specific (Q_s) în funcție de încărcarea metalului (Q_M) în soluție $10^{-3} M NaI$ ($X = F, Cl, Br, I$). Date din literatură pentru adsorbția specifică a I^{-114} sînt redată prin ceruțele spre comparație.

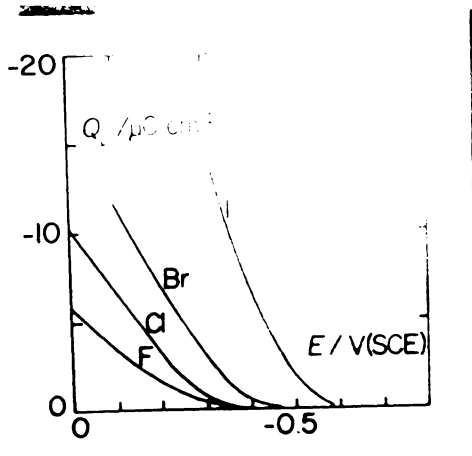


Fig.51b. Aceeași sarcină adsorbită specific în funcție de potențialul aplicat.

5. Calcularea constantelor de viteză și a sarcinii adsorbite specifice pentru soluții ale fluorurilor (clorurilor) metalelor alcaline

Minimul polarografic al ionului BrO_4^- este puternic afectat de natura cationului metalului alcalin folosit, după cum se vede în figura 52, care redă polarogramele de curent continuu obținute pentru reducerea unei soluții conținând 10^{-4}M KBrO_4 în soluții de bază ale fluorurilor (clorurilor) alcaline la concentrația de 10^{-2}M .

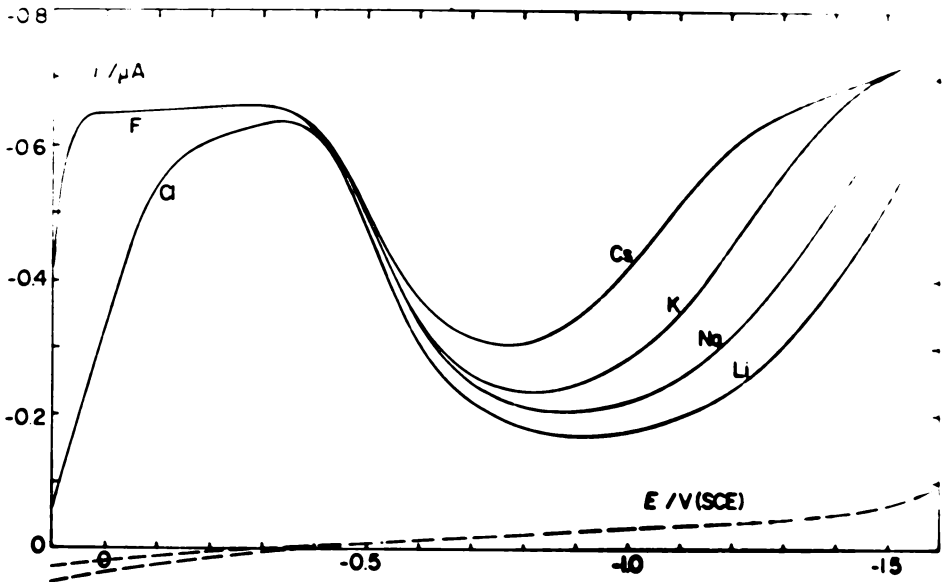


Fig.52. Polarogramele de curent continuu pentru reducerea unei soluții de 10^{-4}M KBrO_4 în 10^{-2}M LiF , NaF , KF și CaCl_2 .
--- Curenții corespunzători soluțiilor de bază.

Componentele polarogramei de curent alternativ pentru aceste soluții sînt redată în figurile 53 și 54.

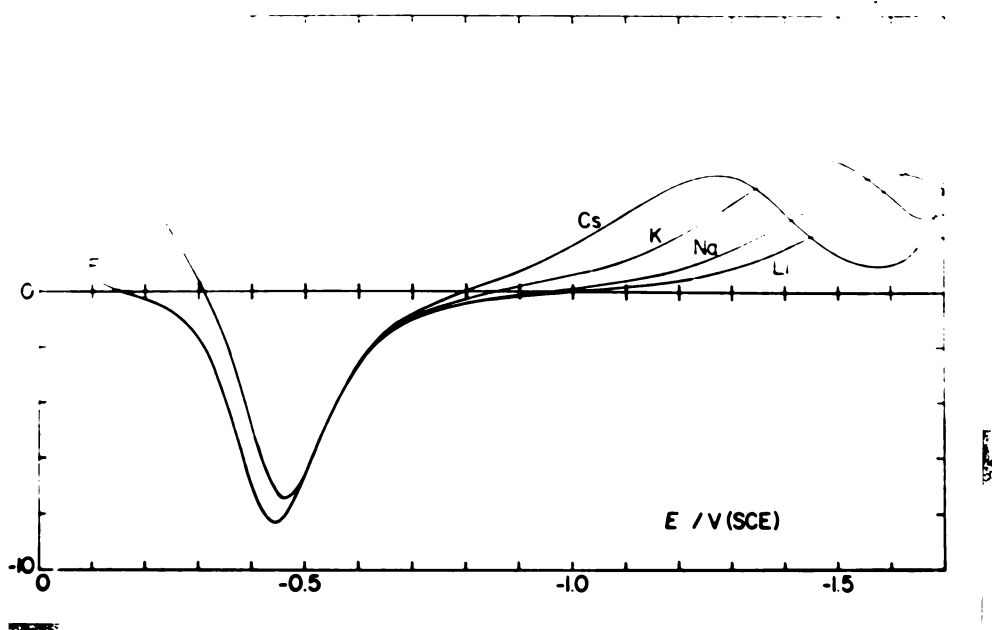


Fig. 53. Componenta rezistivă a polarogramelor de curent alternativ pentru o soluție conținând $10^{-4}M$ $KBrO_4$ în $10^{-2}M$ LiF , NaF , KCl , $CsCl$.

Urmind calea descrisă anterior, s-au calculat constantele de viteză, dependența lor în funcție de potențial fiind redată în figura 55.

Interpretind influența cationilor asupra formei polarogramelor prin adsorbția lor specifică și presupunind că Li^+ nu este adsorbit specific, ¹¹⁶ s-a calculat potențialul în planul Helmholtz exterior pentru cazul când soluția de bază este LiF $10^{-2}M$ pe baza acestei presupunerii (ϕ_{Li}), din teoria dublului strat difuz:

$$Q_{Li} = \frac{1}{19,46} \arcsin h\left(\frac{-Q_M}{11,74\sqrt{C^0}}\right) \quad (47)$$

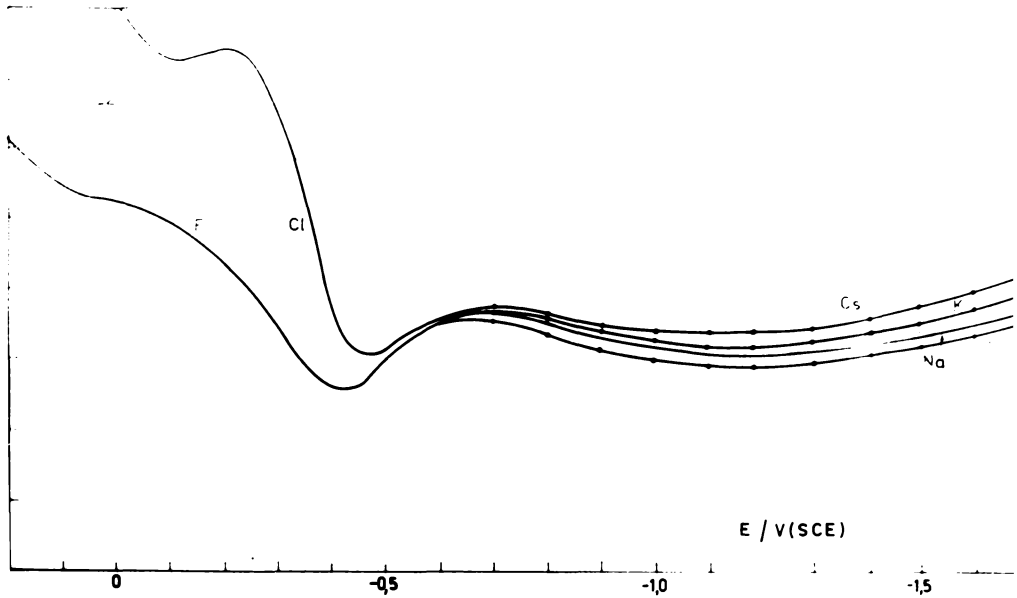


Fig.54. Componenta capacitivă a polarogramelor de curent alternativ pentru o soluție de $10^{-2}M$ LiF, NaF, KCl și CsCl

și apoi potențialul ϕ_{PHE} pentru celelalte soluții ale metalelor alcaline (ϕ_M) pe baza unei relații analoge cu cea folosită în cazul halogenurilor:

$$\phi_M = \phi_{Li} + \frac{1}{1+2(1-\alpha)} \frac{RT}{F} \ln \frac{k_M}{k_F} \quad (48)$$

dependența lor în funcție de potențial fiind redată în figura 56.

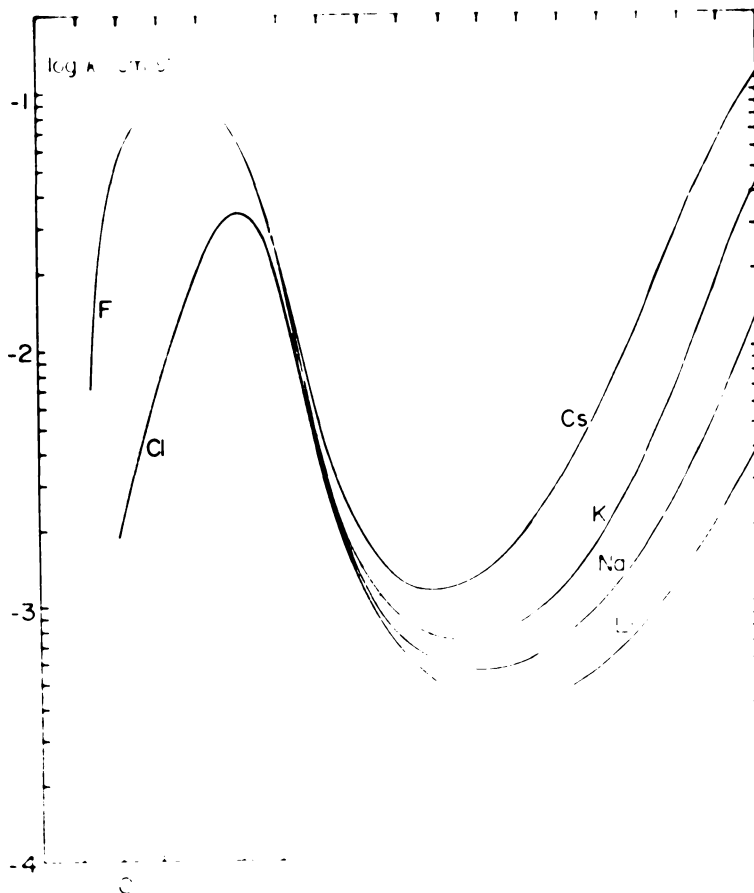


Fig.55. Constanta de viteză (k_0) în funcție de potențialul aplicat (E) pentru reducerea unei soluții conținând 10^{-4} KBrO_4 în 10^{-2} M LiF , NaF , KCl și CsCl .

Pe baza căii indicate în secțiunea III.3 s-a calculat în continuare sarcina adsorbită specific datorată cationilor alcalini, dependența lor în funcție de sarcina metalului și respectiv potențialul aplicat fiind redată în figura 57.

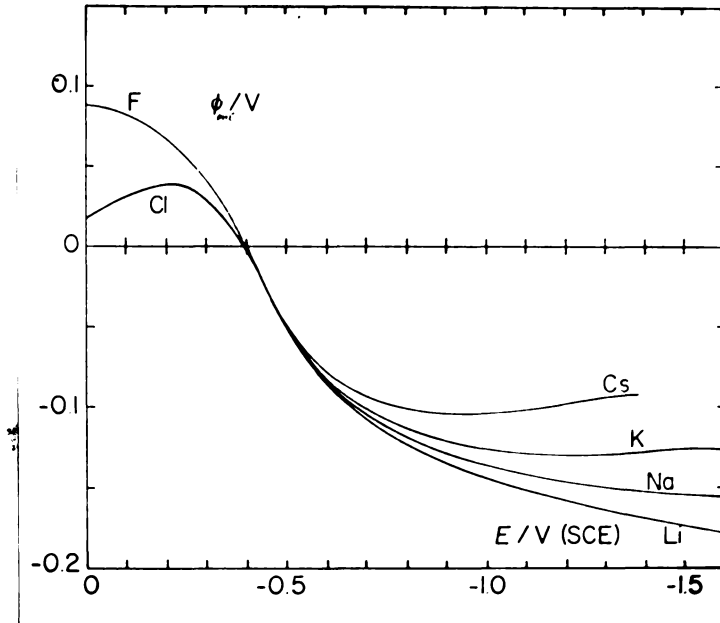


Fig.56. Potențialele în PHE în soluții ale fluorurilor (clorurilor) alcaline. ϕ_{Li} s-a calculat din teoria dublului strat difuz presupunând absența adsorbției specifice a ionului Li. ϕ_{Na} , ϕ_K și ϕ_{Cs} s-au calculat pe baza datelor din figura 55 folosind relația (48).

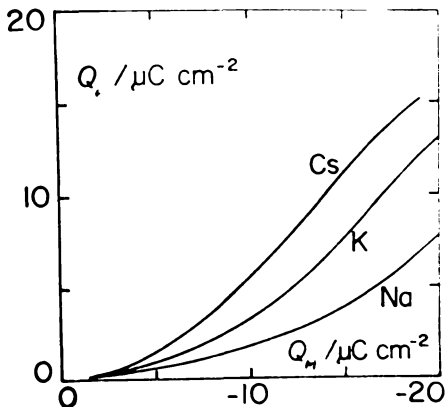


Fig.57a. Sarcina adsorbită specific (Q_1) în funcție de încărcarea metalului (Q_M) în soluții $10^{-2}M$ ale fluorurilor (clorurilor) alcaline.

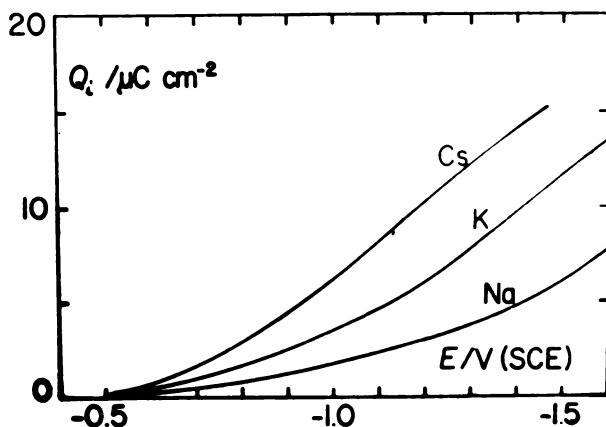


Fig.57b. aceeaș sarcină adsorbită specific în funcție de potențialul aplicat, E.

Dacă și Li^+ este adsorbit specific într-o anumită măsură (ca și F^-) atunci valorile lui Q_s din figura 57 reprezintă limite inferioare.

În literatură există puține date concludente referitoare la adsorbția specifică a cationilor alcalini pe mercur, cu toate că adsorbția specifică a ionului Cs^+ a fost dovedită în mod univoc încă de Frumkin în 1959 ~~pe mercur~~, iar creșterea capacității diferențiale în ordinea LiCl , NaCl , KCl , CsCl găsite de A. Frumkin, B. Damaskin și N. Nikolaeva-Fedorovich a dus la ipoteza că într-o anumită măsură și cationii alcalini sînt adsorbiți specific. Gierst și colaboratorii ¹¹⁶ indică valori referitoare la sarcina adsorbită specifică a cationilor alcalini (medii ale unui număr mare de determinări în diferite sisteme la concentrațiile de 1M și $0,1\text{M}$) care sînt comparabile cu cele găsite de noi în soluțiile de 10^{-2}M .

Pe baza unor determinări în soluții de tărle ionică constantă, Ivanova ¹¹⁷ a măsurat adsorbția Cs^+ față de cea a La^+ , trăgând concluzia ^{117, 118} că sarcina adsorbită datorită ionului Cs^+ la orice sarcină a metalului este independentă de concentrația soluției. Valorile indicate pentru adsorbția specifică a ionului Cs^+ pentru sarcini ale metalului $Q_M = -14$ respectiv -18 c/cm^2 în soluții de $0,1$ și $10^{-2}M$ CsCl reprezintă oca jumătate din valorile găsite de noi. Cauza acestei discrepanțe nu a putut fi clarificată.

Valorile numerice ale determinărilor descrise mai sus sînt sistematizate în tabelele I - IV.

TABELUL I. Potențialul în PHE, ϕ PHE, încărcarea
Ca funcție a potențialului aplicat, E,
Datele pentru NaF sînt cele indicate

E V (NHC)	0,1M NaF			0,1M NaCl		
	ϕ V	Q_M $\mu C \text{ cm}^{-2}$	Q_1 $\mu C \text{ cm}^{-2}$	ϕ V	Q_M $\mu C \text{ cm}^{-2}$	Q_1 $\mu C \text{ cm}^{-2}$
0,00	0,0707	9,40	-2,52			
-0,01	0,0704	9,12	-2,30			
-0,02	0,0701	8,86	-2,07	-0,0446	16,65	-20,29
-0,03	0,0695	8,58	-1,89	-0,0425	15,10	-19,54
-0,04	0,0690	8,33	-1,71	-0,0405	15,69	-18,93
-0,05	0,0683	8,06	-1,55	-0,0387	15,25	-18,35
-0,06	0,0675	7,80	-1,40	-0,0368	14,80	-17,69
-0,07	0,0666	7,54	-1,27	-0,0350	14,41	-17,11
-0,08	0,0656	7,27	-1,14	-0,0332	13,96	-16,52
-0,09	0,0645	7,00	-1,02	-0,0314	13,55	-15,95
-0,10	0,0634	6,75	-0,92	-0,0296	13,15	-15,40
-0,11	0,0622	6,49	-0,82	-0,0280	12,75	-14,88
-0,12	0,0609	6,23	-0,73	-0,0262	12,36	-14,34
-0,13	0,0595	5,97	-0,65	-0,0245	12,02	-13,89
-0,14	0,0582	5,72	-0,56	-0,0229	11,58	-13,29
-0,15	0,0566	5,46	-0,48	-0,0214	11,23	-12,78
-0,16	0,0552	5,21	-0,41	-0,0128	10,82	-12,28
-0,17	0,0536	4,96	-0,35	-0,0185	10,41	-11,80
-0,18	0,0519	4,71	-0,29	-0,0169	10,07	-11,30
-0,19	0,0504	4,47	-0,23	-0,0155	9,62	-10,80
-0,20	0,0484	4,22	-0,18	-0,0142	9,30	-10,33
-0,21	0,0465	4,03	-0,15	-0,0131	8,92	-9,88
-0,22	0,0444	3,73	-0,11	-0,0120	8,53	-9,40
-0,23	0,0423	3,50	-0,08	-0,0110	8,15	-8,95
-0,24	0,0402	3,26	-0,05	-0,0101	7,76	-8,49
-0,25	0,0377	3,95	-0,04	-0,0095	7,39	-8,10

metalului, Q_M , sarcina adsorbită specific, Q_1
pentru soluții ale halogenurilor 0,1M.
de Schiffrin ⁶⁵

0,1M NaBr			0,1M NaI		
$\frac{\phi}{V}$	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{\phi}{V}$	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$

-0,1032 12,97 -26,55
-0,0951 12,35 -24,30

TABELUL I (continuare)

-0,26	0,0353	2,79	-0,03	-0,0089	6,97	-7,62
-0,27	0,0331	2,56		-0,0084	6,57	-7,19
-0,28	0,0305	2,33		-0,0079	6,18	-6,79
-0,29	0,0278	2,10		-0,0073	5,80	-5,36
-0,30	0,0251	1,87		-0,0077	5,39	-5,95
-0,31	0,0224	1,64		-0,0078	5,01	-5,53
-0,32	0,0194	1,43		-0,0080	4,60	-5,18
-0,33	0,0167	1,22		-0,0082	4,20	-4,80
-0,34	0,0139	1,02		-0,0085	3,80	-4,41
-0,35	0,0110	0,80		-0,0090	3,42	-4,09
-0,36	0,0082	0,60		-0,0096	3,05	-3,75
-0,37	0,0053	0,40		-0,0104	2,68	-3,43
-0,38	0,0025	0,18		-0,0113	2,30	-3,12
-0,39	-0,0003	-0,03		-0,0124	1,95	-3,85
-0,40	-0,0033	-0,24		-0,0135	1,59	-2,57
-0,41	-0,0060	-0,44		-0,0148	1,35	-2,34
-0,42	-0,0089	-0,65		-0,0162	0,92	-2,11
-0,43	-0,0117	-0,85		-0,0188	0,79	-1,90
-0,44	-0,0144	-1,05		-0,0193	0,26	-1,69
-0,45	-0,0170	-1,25		-0,0210	-0,02	-1,54
-0,46	-0,0197	-1,46		-0,0228	-0,31	-1,39
-0,47	-0,0223	-1,66		-0,0247	-0,59	-1,26
-0,48	-0,0248	-1,86		-0,0267	-0,87	-1,14
-0,49	-0,0273	-2,06		-0,0286	-1,13	-1,03
-0,50	-0,2297	-2,27		-0,0305	-1,40	-0,94
-0,51	-0,0320	-2,47		-0,0326	-1,64	-0,86
-0,52	-0,0344	-2,67		-0,0347	-1,89	-0,81
-0,53	-0,0365	-2,86		-0,0366	-2,14	-0,73
-0,54	-0,0386	-3,06		-0,0385	-2,38	-0,67
-0,55	-0,0407	-3,26				
-0,56	-0,0428	-3,46				
-0,57	-0,0447	-3,66				
-0,58	-0,0466	-3,85				
-0,59	-0,0484	-4,05				

-0,0893	11,85	-22,08			
-0,0850	11,31	-20,70			
-0,0809	10,78	-19,36			
-0,0780	10,28	-18,32			
-0,0749	9,76	-17,31			
-0,0725	9,26	-16,41			
-0,0702	8,77	-15,58			
-0,0680	8,26	-14,75			
-0,0658	7,79	-13,95			
-0,0641	7,24	-13,21			
-0,0621	6,83	-12,49			
-0,0605	6,39	-11,80			
-0,0588	5,87	-11,10			
-0,0573	5,45	-10,45			
-0,0560	4,90	- 9,80			
-0,0548	4,44	- 9,20			
-0,0537	3,95	- 8,58			
-0,0528	3,47	- 8,00			
-0,0519	3,01	- 7,43			
-0,0512	2,53	-6,86			
-0,0505	2,07	-6,33			
-0,0505	1,60	-5,95			
-0,0505	1,16	-5,42			
-0,0503	0,71	-4,93			
-0,0500	0,28	-4,48			
-0,0502	-0,14	-4,06			
-0,0504	-0,55	-3,70	-0,0076	8,95	-24,79
-0,0505	-0,95	-3,30	-0,1063	8,12	-22,65
-0,0507	-1,33	-2,95	-0,1051	7,40	-21,51
-0,0511	-1,70	-2,53	-0,1039	6,68	-20,45
-0,0516	-2,05	-2,34	-0,1028	5,92	-19,39
-0,0522	-2,40	-2,06	-0,1014	5,11	-18,33
-0,0529	-2,71	-1,82	-0,1001	4,51	-17,27
-0,0538	-3,03	-1,61	-0,0987	3,83	-16,23

TABELUL I (continuare)

-0,60	-0,0503	-4,24
-0,61	-0,0521	-4,43
-0,62	-0,0537	-4,62
-0,63	-0,0553	-4,81
-0,64	-0,0569	-5,00
-0,65	-0,0585	-5,18
-0,66	-0,0599	-5,37
-0,67	-0,0613	-5,55
-0,68	-0,0627	-5,74
-0,69	-0,0641	-5,92
-0,70	-0,0654	-6,11
-0,71	-0,0667	-6,29
-0,72	-0,0680	-6,47
-0,73	-0,0692	-6,65
-0,74	-0,0703	-6,82
-0,75	-0,0715	-7,00
-0,76	-0,0726	-7,17
-0,77	-0,0737	-7,34
-0,78	-0,0748	-7,52
-0,79	-0,0758	-7,69
-0,80	-0,0768	-7,86
-0,81	-0,0778	-8,08
-0,82	-0,0788	-8,20
-0,83	-0,0797	-8,37
-0,84	-0,0806	-8,53
-0,85	-0,0815	-8,70
-0,86	-0,0824	-8,86
-0,87	-0,0833	-9,03
-0,88	-0,0842	-9,19
-0,89	-0,0849	-9,36
-0,90	-0,0859	-9,52

-0,0547	-3,32	-1,42	-0,0974	3,16	-15,23
-0,0556	-3,61	-1,25	-0,0960	2,50	-14,25
-0,0566	-3,87	-1,10	-0,0946	1,86	-13,27
-0,0577	-4,13	-0,97	-0,0932	1,23	-12,13
-0,0589	-4,38	-0,86	-0,0919	0,61	-11,40
-0,0600	-4,63	-0,76	-0,0908	0,02	-10,10
-0,0611	-4,86	-0,67	-0,0898	-0,58	-9,76
-0,0622	-5,05	-0,60	-0,0885	-1,15	-8,85
-0,0634	-5,31	-0,53	-0,0872	-1,71	-8,07
-0,0646	-5,63	-0,48	-0,0863	-2,23	-7,36
-0,0658	-5,73	-0,44	-0,0854	-2,77	-6,65
			-0,0847	-3,26	-5,98
			-0,0840	-3,76	-5,39
			-0,0834	-4,20	-4,83
			-0,0829	-4,68	-4,28
			-0,0826	-5,10	-3,82
			-0,0824	-5,50	-3,34
			-0,0823	-5,85	-2,94
			-0,0822	-6,24	-2,57
			-0,0823	-6,56	-2,15
			-0,0824	-6,91	-1,94
			-0,0826	-7,20	-1,70
			-0,0829	-7,50	-1,44
			-0,0833	-7,76	-1,25
			-0,0836	-8,03	-1,05
			-0,0841	-8,24	-0,90
			-0,0846	-8,51	-0,75
			-0,0851	-8,73	-0,63
			-0,0856	-8,96	-0,52
			-0,0862	-9,17	-0,43
			-0,0868	-9,37	-0,34

TABELUL II. Aceleași date referitoare la structura

E V(ESC)	$10^{-2}M$ NaF			$10^{-2}M$ NaCl		
	ϕ	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	ϕ	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$
0,00	0,0369	7,89	-4,82	0,0166	12,90	-12,51
-0,01	0,0869	7,63	-4,56	0,0183	12,53	-12,09
-0,02	0,0869	7,37	-4,30	0,0201	12,14	-11,67
-0,03	0,0865	7,12	-4,07	0,0217	11,77	-11,26
-0,04	0,0862	6,87	-3,84	0,0232	11,40	-10,85
-0,05	0,0856	6,62	-3,62	0,0247	11,00	-10,45
-0,06	0,0850	6,37	-3,41	0,0261	10,67	-10,05
-0,07	0,0841	6,12	-3,21	0,0275	10,30	-9,64
-0,08	0,0833	5,87	-3,02	0,0288	9,94	-9,24
-0,09	0,0822	5,62	-3,84	0,0300	9,59	-8,85
-0,10	0,0811	5,38	-2,66	0,0312	9,21	-8,45
-0,11	0,0797	5,14	-2,49	0,0321	8,85	-8,06
-0,12	0,0784	4,90	-2,33	0,0331	8,48	-7,67
-0,13	0,0769	4,66	-2,17	0,0340	8,10	-7,28
-0,14	0,0754	4,43	-2,02	0,0348	7,74	-6,89
-0,15	0,0738	4,20	-1,88	0,0355	7,37	-6,50
-0,16	0,0721	3,98	-1,74	0,0361	7,00	-6,11
-0,17	0,0703	3,75	-1,60	0,0364	6,67	-5,73
-0,18	0,0682	3,53	-1,47	0,0367	6,26	-5,35
-0,19	0,0665	3,31	-1,34	0,0376	5,90	-4,96
-0,20	0,0647	3,10	-1,20	0,0375	5,52	-4,58
-0,21	0,0625	2,90	-1,08	0,0373	5,10	-4,22
-0,22	0,0603	2,69	-0,97	0,0372	4,79	-3,86
-0,23	0,0580	2,50	-0,87	0,0367	4,40	-3,52
-0,24	0,0555	2,30	-0,77	0,0362	4,01	-3,18
-0,25	0,0526	2,62	-0,68	0,0351	3,70	-2,87
-0,26	0,0499	1,93	-0,60	0,0340	3,39	-2,55
-0,27	0,0469	1,75	-0,52	0,0326	3,06	-2,27
-0,28	0,0438	1,58	-0,45	0,0311	2,74	-1,98
-0,29	0,0405	1,42	-0,39	0,0290	2,44	-0,74

dublului strat pentru soluții ale halogenurilor $10^{-2}M$

$10^{-2}M$ NaBr			$10^{-2}M$ NaI		
ϕ	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_I}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	ϕ	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_I}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$

-0,0732	15,37	-17,67
-0,0686	14,73	-16,77
-0,0641	14,08	-15,95
-0,0604	13,50	-15,20
-0,0566	12,91	-14,48
-0,0534	12,35	-13,80
-0,0503	11,83	-13,17
-0,0480	11,32	-12,50
-0,0449	10,81	-11,97
-0,0422	10,33	-11,40
-0,0395	9,84	-10,83
-0,0374	9,36	-10,30
-0,0354	8,89	- 9,76
-0,0336	8,43	-9,24
-0,0318	7,97	-8,74
-0,0305	7,51	-8,24
-0,0291	7,06	-7,76
-0,0280	6,61	-6,28
-0,0268	6,17	-6,81
-0,0261	5,62	-6,35

TABELUL II (continuare)

-0,30	0,0370	1,25	-0,33	0,0270	2,14	-1,49
-0,31	0,0332	1,09	-0,28	0,0244	1,87	-1,28
-0,32	0,0292	0,94	-0,24	0,0218	1,60	-1,08
-0,33	0,0252	0,80	-0,20	0,0190	1,38	-0,91
-0,34	0,0210	0,65	-0,16	0,0160	1,12	-0,74
-0,35	0,0165	0,52	-0,13	0,0125	0,91	-0,61
-0,36	0,0117	0,38	-0,11	0,0091	0,70	-0,49
-0,37	0,0080	0,24		0,0052	0,52	-0,40
-0,38	0,0049	0,11		0,0013	0,34	-0,31
-0,39	-0,0008	-0,02		-0,0030	0,18	-0,24
-0,40	-0,0066	-0,15		-0,0073	0,01	-0,17
-0,41	-0,0121	-0,28		-0,0120	-0,16	-0,12
-0,42	-0,0179	-0,42		-0,0165	-0,31	-0,08
-0,43	-0,0234	-0,56				
-0,44	-0,0287	-0,69				
-0,45	-0,0338	-0,83				
-0,46	-0,0389	-0,98				
-0,47	-0,0436	-1,13				
-0,48	-0,0484	-1,28				
-0,49	-0,0525	-1,43				
-0,50	-0,0570	-1,59				
-0,51	-0,0610	-1,75				
-0,52	-0,0651	-1,92				
-0,53	-0,0686	-2,09				
-0,54	-0,0724	-2,26				
-0,55	-0,0758	-2,43				
-0,56	-0,0791	-2,61				
-0,57	-0,0822	-2,79				
-0,58	-0,0852	-2,97				
-0,59	-0,0874	-2,15				
-0,60	-0,0907	-3,33				
-0,61	-0,0933	-3,52				
-0,62	-0,0959	-3,70				
-0,63	-0,0982	-3,89				
-0,64	-0,1005	-4,07				
-0,65	-0,1027	-4,25				
-0,66	-0,1049	-4,44				

-0,0255	5,28	-5,88			
-0,0252	4,84	-4,45			
-0,0250	4,40	-4,99			
-0,0249	3,97	-4,56			
-0,0248	3,54	-4,13			
-0,0251	3,13	-3,73			
-0,0255	2,72	-3,33	-0,1484	19,20	-29,71
-0,0264	2,34	-2,96	-0,1450	17,80	-27,48
-0,0273	1,94	-2,59	-0,1417	16,43	-25,64
-0,0287	1,57	-2,27	-0,1392	15,20	-23,90
-0,0300	1,21	-1,93	-0,1360	14,06	-22,30
-0,0310	0,88	-1,64	-0,1341	13,00	-20,90
-0,0339	0,54	-1,37	-0,1323	11,97	-19,63
-0,0363	0,24	-1,15	-0,1291	10,03	-18,08
-0,0388	-0,05	-0,93	-0,1261	10,10	-16,88
-0,0411	-0,31	-0,75	-0,1235	9,20	-15,60
-0,0444	-0,57	-0,57	-0,1210	8,40	-14,53
-0,0480	-0,81	-0,45	-0,1203	7,60	-13,60
-0,0515	-1,04	-0,34	-0,1197	6,84	-12,82
-0,0547	-1,26	-0,24	-0,1173	6,04	-11,70
-0,0580	-1,48	-0,15	-0,1147	5,38	-10,79
-0,0616	-1,68	-0,10	-0,1136	4,70	-9,91
-0,0653	-1,88	-0,05	-0,1126	4,02	-9,21
-0,0683	-2,07		-0,1110	3,35	-8,41
-0,0714	-2,27		-0,1096	2,74	-7,63
			-0,1080	2,13	-6,81
			-0,1065	1,53	-6,12
			-0,1056	0,95	-5,45
			-0,1047	0,42	-4,85
			-0,1043	-0,10	-4,30
			-0,1039	-0,60	-3,75
			-0,1035	-1,06	-3,25
			-0,1034	-1,52	-2,79
			-0,1037	-1,92	-2,33
			-0,1039	-2,35	-1,88
			-0,1046	-2,70	-1,70
			-0,1053	-3,08	-1,40

2,33
CENTRA

TABELUL III . Aceleași date referitoare la structura

E V(ESC)	10 ⁻³ M NaF			10 ⁻³ M NaCl		
	Φ V	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	Φ V	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$
0,00	0,0502	6,17	-5,75	0,0497	10,62	-10,20
-0,01	0,0516	5,97	-5,50	0,0509	10,27	-9,83
-0,02	0,0529	5,71	-5,29	0,0521	9,92	-9,48
-0,03	0,0539	5,48	-5,01	0,0529	9,57	-9,12
-0,04	0,0549	5,24	-4,77	0,0536	9,23	-8,77
-0,05	0,0557	5,02	-4,53	0,0540	8,88	-8,41
-0,06	0,0565	4,79	-4,29	0,0545	8,53	-8,06
-0,07	0,0571	4,57	-4,06	0,0547	8,18	-7,71
-0,08	0,0576	4,34	-3,83	0,0549	7,84	-7,36
-0,09	0,0579	4,52	-3,61	0,0550	7,48	-7,01
-0,10	0,0583	3,91	-3,33	0,0550	7,13	-6,66
-0,11	0,0583	3,70	-3,18	0,0550	6,78	-6,30
-0,12	0,0583	3,48	-2,96	0,0549	6,43	-5,95
-0,13	0,0581	3,28	-2,76	0,0549	6,07	-5,60
-0,14	0,0580	3,07	-2,56	0,0548	5,72	-5,25
-0,15	0,0585	2,88	-2,34	0,0548	5,37	-4,90
-0,16	0,0570	2,68	-2,18	0,0548	5,02	-4,54
-0,17	0,0560	2,50	-2,00	0,0545	4,67	-4,20
-0,18	0,0551	2,31	-1,83	0,0543	4,33	-3,86
-0,19	0,0539	2,14	-1,67	0,0536	4,00	-3,53
-0,20	0,0526	1,96	-1,51	0,0529	3,65	-3,20
-0,21	0,0508	1,80	-1,37	0,0520	3,33	-2,88
-0,22	0,0490	1,63	-1,22	0,0511	3,01	-2,57
-0,23	0,0470	1,48	-1,09	0,0489	2,70	-2,29
-0,24	0,0450	1,33	-0,96	0,0467	2,41	-2,02
-0,25	0,0426	1,20	-0,85	0,0445	2,14	-1,77
-0,26	0,0402	1,06	-0,74	0,0423	1,87	-1,53
-0,27	0,0378	0,94	-0,64	0,0399	1,63	-1,31
-0,28	0,0355	0,82	-0,54	0,0376	1,40	-1,10
-0,29	0,0329	0,72	-0,46	0,0342	1,20	-0,91

dublului strat pentru soluții ale halogenurilor $10^{-3}M$

$10^{-3}M NaBr$			$10^{-3}M NaI$		
ϕ	$\frac{Q_M}{\mu C cm^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C cm^{-2}}$	ϕ	$\frac{Q_M}{\mu C cm^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C cm^{-2}}$

-0,0020	11,53	-11,54
-0,0020	11,05	-11,06
0,0019	10,58	-10,57
0,0035	10,10	-10,08
0,0051	9,67	-9,63
0,0065	9,23	-9,16
0,0078	8,79	-8,73
0,0088	8,35	-8,28
0,0098	7,93	-7,86
0,0103	7,51	-7,42
0,0107	7,09	-7,01
0,0107	6,67	-6,59
0,0106	6,25	-6,18
0,0100	5,84	-5,77
0,0093	5,43	-5,36
0,0086	5,02	-4,96
0,0074	4,61	-4,56
0,0059	4,21	-4,17
0,0044	3,81	-3,78
0,0027	3,42	-3,40

TABELUL III (continuare)

-0,30	0,0304	0,62	-0,39	0,0318	1,00	-0,75
-0,31	0,0273	0,54	-0,33	0,0285	0,84	-0,61
-0,32	0,0242	0,45	-0,27	0,0253	0,69	-0,50
-0,33	0,0207	0,38	-0,22	0,0217	0,57	-0,41
-0,34	0,0171	0,30	-0,18	0,0181	0,45	-0,32
-0,35	0,0119	0,23	-0,15	0,0133	0,34	-0,26
-0,36	0,0068	0,17	-0,12	0,0087	0,26	-0,20
-0,37	0,0012	0,11		0,0029	0,18	-0,16
-0,38	-0,0044	0,06		-0,0030	0,11	-0,13
-0,39	-0,0108	0,00		-0,0095	0,05	-0,11
-0,40	-0,0172	-0,06		-0,0160	-0,02	-0,10
-0,41	-0,0200	-0,11				
-0,42	-0,0229	-0,17				
-0,43	-0,0308	-0,23				
-0,44	-0,0380	-0,30				
-0,45	-0,0452	-0,37				
-0,46	-0,0524	-0,45				
-0,47	-0,0588	-0,54				
-0,48	-0,0661	-0,62				
-0,49	-0,0726	-0,72				
-0,50	-0,0789	-0,82				
-0,51	-0,0849	-0,93				
-0,52	-0,0906	-1,05				
-0,53	-0,0961	-1,18				
-0,54	-0,1013	-1,31				
-0,55	-0,1063	-1,44				
-0,56	-0,1109	-1,58				
-0,57	-0,1153	-1,73				
-0,58	-0,1195	-1,88				
-0,59	-0,1214	-2,03				
-0,60	-0,1272	-2,19				

0,0010	3,04	-3,04	-0,1242	13,24	-15,30
-0,0014	2,67	-2,68	-0,1211	12,25	-14,20
-0,0038	2,32	-2,35	-0,1181	11,43	-13,26
-0,0064	1,98	-2,06	-0,1147	10,55	-12,30
-0,0091	1,67	-1,74	-0,1112	9,79	-11,38
-0,0122	1,38	-1,47	-0,1097	8,92	-10,54
-0,0157	1,11	-1,22	-0,1069	8,30	-9,76
-0,0193	1,87	-1,01	-0,1042	7,60	-8,98
-0,0232	0,65	-0,82	-0,1015	6,92	-8,23
-0,0272	0,46	-0,66	-0,1003	6,25	-7,53
-0,0315	0,29	-0,53	-0,0992	5,65	-6,90
-0,0360	0,14	-0,42	-0,0978	5,07	-6,25
-0,0416	0,01	-0,35	-0,0965	4,47	-5,65
-0,0466	-0,10	-0,28	-0,0956	3,90	-5,06
-0,0523	-0,21	-0,23	-0,0948	3,36	-4,51
-0,0583	-0,31	-0,19	-0,0949	2,85	-3,99
-0,0636	-0,41	-0,17	-0,0950	2,34	-3,49
-0,0690	-0,51	-0,15	-0,0968	1,87	-3,06
-0,0741	-0,61	-0,13	-0,0987	1,42	-2,66
-0,0790	-0,71	-0,11	-0,0998	1,01	-1,26
-0,0839	-0,82	-0,09	-0,1006	0,61	-1,90
			-0,1029	0,27	-1,66
			-0,1053	-0,07	-1,35
			-0,1072	-0,37	-1,11
			-0,1091	-0,66	-0,87
			-0,1114	-0,92	-0,68
			-0,1138	-1,17	-0,51
			-0,1161	-1,40	-0,35
			-0,1184	-1,63	-0,21
			-0,1206	-1,84	-0,12
			-0,1228	-2,05	-0,04

TABELUL IV. Aceleași date referitoare la structura
(clorurilor) alcaline $10^{-2}M$

Pentru LiF Q_1 se consideră zero pentru $Q_M < 0$

E V(ESC)	$10^{-2}M$ LiF			$10^{-2}M$ NaF		
	ϕ V	Q_M $\mu C\ cm^{-2}$	Q_1 $\mu C\ cm^{-2}$	ϕ V	Q_M $\mu C\ cm^{-2}$	Q_1 $\mu C\ cm^{-2}$
-0,50	-0,0510	-1,37		-0,0502	-1,51	0,17
-0,51	-0,0552	-1,52		-0,0545	-1,68	0,18
-0,52	-0,0593	-1,68		-0,0584	-1,84	0,19
-0,53	-0,0632	-1,84		-0,0626	-2,01	0,20
-0,54	-0,0670	-2,00		-0,0659	-2,17	0,22
-0,55	-0,0705	-2,17		-0,0695	-2,34	0,23
-0,56	-0,0740	-2,34		-0,0728	-2,52	0,25
-0,57	-0,0772	-2,51		-0,0759	-2,70	0,26
-0,58	-0,0804	-2,68		-0,0789	-2,88	0,28
-0,59	-0,0833	-2,86		-0,0819	-3,06	0,29
-0,60	-0,0863	-3,04		-0,0846	-3,24	0,31
-0,61	-0,0888	-3,21		-0,0873	-3,42	0,33
-0,62	-0,0916	-3,39		-0,0897	-3,61	0,35
-0,63	-0,0940	-3,54		-0,0921	-3,79	0,37
-0,64	-0,0965	-3,75		-0,0942	-3,98	0,40
-0,65	-0,0988	-3,93		-0,0964	-4,16	0,43
-0,66	-0,1010	-4,11		-0,0984	-4,35	0,46
-0,67	-0,1031	-4,29		-0,1004	-4,53	0,49
-0,68	-0,1051	-4,47		-0,1021	-4,72	0,52
-0,69	-0,1071	-4,64		-0,1040	-4,90	0,54
-0,70	-0,1090	-4,82		-0,1056	-5,09	0,58
-0,71	-0,1108	-5,00		-0,1073	-5,27	0,61
-0,72	-0,1125	-5,18		-0,1087	-5,45	0,65
-0,73	-0,1147	-5,35		-0,1102	-5,63	0,69
-0,74	-0,1158	-5,53		-0,1115	-5,81	0,74
-0,75	-0,1173	-5,70		-0,1129	-5,98	0,78
-0,76	-0,1188	-5,87		-0,1141	-6,17	0,82
-0,77	-0,1202	-6,04		-0,1154	-6,34	0,86
-0,78	-0,1217	-6,22		-0,1166	-6,52	0,90
-0,79	-0,1231	-6,39		-0,1178	-6,69	0,93

dublului strat pentru soluții ale fluorurilor

$10^{-2}M$ KCl			$10^{-2}M$ CsCl		
ϕ V	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	ϕ V	$\frac{Q_M}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{Q_1}{\mu C \text{ cm}^{-2}}$
-0,0509	-1,59	0,23	-0,0498	-1,48	0,16
-0,0543	-1,75	0,25	-0,0534	-1,65	0,19
-0,0586	-1,92	0,27	-0,0570	-1,82	0,23
-0,0622	-2,09	0,29	-0,0603	-2,00	0,27
-0,0657	-2,26	0,32	-0,0636	-2,17	0,32
-0,0688	-2,43	0,34	-0,0664	-2,35	0,38
-0,0719	-2,61	0,37	-0,0692	-2,54	0,44
-0,0747	-2,79	0,40	-0,0717	-2,72	0,50
-0,0775	-2,97	0,44	-0,0741	-2,91	0,57
-0,0800	-3,15	0,48	-0,0764	-3,16	0,64
-0,0826	-3,33	0,52	-0,0785	-3,30	0,72
-0,0849	-3,51	0,56	-0,0805	-3,43	0,80
-0,0871	-3,70	0,61	-0,0824	-3,68	0,88
-0,0892	-3,88	0,66	-0,0841	-3,88	1,97
-0,0912	-4,07	0,71	-0,0857	-4,07	1,07
-0,0931	-4,25	0,76	-0,0872	-4,27	1,17
-0,0950	-4,44	0,81	-0,0887	-4,46	1,27
-0,0966	-4,52	0,87	-0,0901	-4,66	1,37
-0,0982	-4,81	0,93	-0,0913	-4,85	1,48
-0,0998	-5,00	0,98	-0,0927	-5,05	1,58
-0,1014	-5,18	1,04	-0,0937	-5,24	1,70
-0,1028	-5,37	1,11	-0,0948	-5,44	1,82
-0,1041	-5,55	1,18	-0,0957	-5,63	1,95
-0,1055	-5,73	1,24	-0,0966	-5,82	2,12
-0,1068	-5,92	1,30	-0,0973	-6,01	2,20
-0,1078	-6,10	1,38	-0,0980	-6,20	2,34
-0,1088	-6,28	1,47	-0,0986	-6,39	2,48
-0,1099	-6,46	1,54	-0,0993	-6,58	2,61
-0,1110	-6,64	1,61	-0,0999	-6,77	2,75
-0,1121	-6,81	1,68	-0,1005	-6,95	2,89

TABELUL IV (continuare)

-0,80	-0,1244	-6,56	-0,1190	-6,86	0,97
-0,81	-0,1277	-6,72	-0,1201	-7,04	1,00
-0,82	-0,1269	-6,69	-0,1213	-7,21	1,04
-0,83	-0,1281	-7,06	-0,1224	-7,37	1,08
-0,84	-0,1293	-7,22	-0,1234	-7,54	1,11
-0,85	-0,1304	-7,39	-0,1244	-7,71	1,15
-0,86	-0,1315	-7,55	-0,1253	-7,88	1,20
-0,87	-0,1326	-7,71	-0,1263	-8,04	1,24
-0,88	-0,1337	-7,87	-0,1272	-8,21	1,28
-0,89	-0,1347	-8,03	-0,1281	-8,37	1,32
-0,90	-0,1357	-8,19	-0,1290	-8,54	1,36
-0,91	-0,1366	-8,35	-0,1298	-8,70	1,40
-0,92	-0,1376	-8,50	-0,1307	-8,86	1,44
-0,93	-0,1385	-8,66	-0,1315	-9,02	1,48
-0,94	-0,1394	-8,82	-0,1323	-9,18	1,52
-0,95	-0,1403	-8,97	-0,1330	-9,34	1,57
-0,96	-0,1412	-9,13	-0,1334	-9,50	1,63
-0,97	-0,1425	-9,34	-0,1349	-9,66	1,65
-0,98	-0,1439	-9,62	-0,1360	-9,82	1,68
-0,99	-0,1447	-9,77	-0,1365	-9,98	1,70
-1,00	-0,1455	-9,93	-0,1371	-10,14	1,72
-1,01	-0,1462	-10,08	-0,1376	-10,30	1,79
-1,02	-0,1470	-10,23	-0,1381	-10,46	1,87
-1,03	-0,1477	-10,38	-0,1386	-10,62	1,93
-1,04	-0,1485	-10,53	-0,1392	-10,77	2,00
-1,05	-0,1492	-10,68	-0,1397	-10,92	2,06
-1,06	-0,1500	-10,83	-0,1402	-11,08	2,13
-1,07	-0,1507	-10,98	-0,1407	-11,23	2,20
-1,08	-0,1514	-11,13	-0,1411	-11,39	2,28
-1,09	-0,1521	-11,28	-0,1415	-11,55	2,35
-1,10	-0,1527	-11,43	-0,1420	-11,70	2,43
-1,11	-0,1534	-11,58	-0,1425	-11,85	2,49
-1,12	-0,1540	-11,73	-0,1430	-12,01	2,56
-1,13	-0,1547	-11,88	-0,1435	-12,16	2,62
-1,14	-0,1553	-12,03	-0,1440	-12,32	2,68
-1,15	-0,1560	-12,18	-0,1445	-12,47	2,74
-1,16	-0,1566	-12,33	-0,1450	-12,64	2,81
-1,17	-0,1572	-12,42	-0,1455	-12,80	2,88

-0,1131	-6,99	1,75	-0,1011	-7,14	3,03
-0,1140	-7,17	1,83	-0,1016	-7,32	3,16
-0,1149	-7,34	1,91	-0,1021	-7,51	3,31
-0,1159	-7,51	1,98	-0,1026	-7,67	3,45
-0,1168	-7,69	2,05	-0,1030	-7,88	3,60
-0,1176	-7,86	2,13	-0,1033	-8,06	3,75
-0,1184	-8,03	2,21	-0,1037	-8,25	3,91
-0,1193	-8,20	2,28	-0,1040	-8,43	4,06
-0,1201	-8,37	2,35	-0,1044	-8,61	4,21
-0,1208	-8,54	2,44	-0,1045	-8,79	4,37
-0,1214	-8,70	2,53	-0,1047	-8,97	4,54
-0,1220	-8,87	2,62	-0,1048	-9,15	4,71
-0,1225	-9,04	2,72	-0,1048	-9,32	4,89
-0,1230	-9,20	2,82	-0,1048	-9,49	5,12
-0,1235	-9,37	2,93	-0,1047	-9,68	5,34
-0,1239	-9,53	3,04	-0,1046	-9,85	5,48
-0,1243	-9,69	3,15	-0,1045	-10,03	5,62
-0,1252	-9,85	3,19	-0,1048	-10,20	5,77
-0,1261	-10,02	3,24	-0,1051	-10,38	5,92
-0,1264	-10,18	3,36	-0,1048	-10,55	5,11
-0,1267	-10,34	3,48	-0,1046	-10,73	6,31
-0,1270	-10,50	3,60	-0,1042	-10,90	6,51
-0,1272	-10,66	3,73	-0,1038	-11,07	6,72
-0,1275	-10,82	3,84	-0,1037	-11,24	6,90
-0,1279	-10,98	3,96	-0,1036	-11,42	7,09
-0,1281	-11,14	4,09	-0,1032	-11,59	7,30
-0,1283	-11,30	4,22	-0,1027	-11,77	7,52
-0,1284	-11,46	4,36	-0,1023	-11,94	7,73
-0,1286	-11,62	4,50	-0,1018	-12,11	7,94
-0,1287	-11,78	4,64	-0,1013	-12,28	8,15
-0,1289	-11,94	4,78	-0,1008	-12,46	8,37
-0,1290	-12,10	4,92	-0,1004	-12,63	8,58
-0,1291	-12,26	5,07	-0,0999	-12,81	8,79
-0,1296	-12,42	5,16	-0,0901	-12,98	8,95
-0,1301	-12,58	5,25	-0,1003	-13,15	9,10
-0,1303	-12,74	5,38	-0,0999	-13,32	9,31
-0,1304	-12,89	5,51	-0,0995	-13,50	9,52
-0,1305	-13,05	5,66	-0,0990	-13,67	9,73

TABELUL IV (continuare)

-1,18	-0,1578	-12,63	-0,1459	-12,98	2,95
-1,19	-0,1584	-12,78	-0,1463	-13,10	3,02
-1,20	-0,1590	-12,93	-0,1467	-13,36	3,10
-1,21	-0,1596	-13,08	-0,1473	-13,42	3,13
-1,22	-0,1602	-13,23	-0,1480	-13,58	3,16
-1,23	-0,1608	-13,38	-0,1483	-13,73	3,25
-1,24	-0,1613	-13,53	-0,1486	-13,89	3,34
-1,25	-0,1619	-13,68	-0,1490	-14,05	3,42
-1,26	-0,1625	-13,83	-0,1494	-14,21	3,50
-1,27	-0,1631	-13,98	-0,1497	-14,36	3,59
-1,28	-0,1636	-14,14	-0,1500	-14,53	3,69
-1,29	-0,1642	-14,29	-0,1503	-14,69	3,77
-1,30	-0,1647	-14,44	-0,1507	-14,85	3,86
-1,31	-0,1653	-14,69	-0,1510	-15,01	3,95
-1,32	-0,1658	-14,75	-0,1513	-15,17	4,05
-1,33	-0,1663	-14,90	-0,1517	-15,33	4,12
-1,34	-0,1668	-15,06	-0,1521	-15,50	4,20
-1,35	-0,1672	-15,21	-0,1523	-15,66	4,30
-1,36	-0,1679	-15,37	-0,1526	-15,82	4,41
-1,37	-0,1684	-15,52	-0,1528	-15,99	4,53
-1,38	-0,1689	-15,68	-0,1530	-16,15	4,65
-1,39	-0,1693	-15,84	-0,1535	-16,31	4,70
-1,40	-0,1699	-16,00	-0,1540	-16,48	4,76
-1,41	-0,1704	-16,16	-0,1542	-16,64	4,87
-1,42	-0,1709	-16,32	-0,1544	-16,81	4,99
-1,43	-0,1714	-16,48	-0,1546	-16,98	5,12
-1,44	-0,1719	-16,64	-0,1548	-17,15	5,24
-1,45	-0,1724	-16,80	-0,1550	-17,31	5,37
-1,46	-0,1729	-16,96	-0,1551	-17,48	5,50
-1,47	-0,1734	-17,12	-0,1552	-17,65	5,75
-1,48	-0,1739	-17,29	-0,1553	-17,83	5,80
-1,49	-0,1744	-17,45	-0,1553	-18,00	5,97
-1,50	-0,1748	-17,61	-0,1553	-18,17	6,14
-1,51	-0,1753	-17,77	-0,1554	-18,34	6,30
-1,52	-0,1758	-17,94	-0,1555	-18,52	6,45
-1,53	-0,1763	-18,11	-0,1555	-18,69	6,62
-1,54	-0,1767	-18,28	-0,1555	-18,87	6,80

-0,1305	-13,21	5,82	-0,0985	-13,85	9,95
-0,1307	-13,37	5,95	-0,0980	-13,02	10,16
-0,1309	-13,54	6,09	-0,0974	-14,20	10,38
-0,1308	-13,70	6,25	-0,0973	-14,37	10,56
-0,1308	-13,86	6,42	-0,0973	-14,55	10,73
-0,1307	-14,02	6,66	-0,0967	-14,72	10,95
-0,1305	-14,18	6,79	-0,0962	-14,90	11,17
-0,1304	-14,34	6,97	-0,0957	-15,08	11,39
-0,1303	-14,51	7,15	-0,0952	-15,26	11,61
-0,1300	-14,67	7,35	-0,0946	-15,43	11,82
-0,1298	-14,83	7,54	-0,0941	-15,61	12,04
-0,1295	-15,00	7,74	-0,0936	-15,79	12,25
-0,1293	-15,16	7,94	-0,0931	-15,97	12,47
-0,1280	-15,32	8,14	-0,0927	-16,15	12,68
-0,1288	-15,49	8,34	-0,0923	-16,34	12,90
-0,1289	-15,66	8,49	-0,0927	-16,52	13,05
-0,1290	-15,83	8,65	-0,0931	-16,70	13,20
-0,1287	-16,00	8,86	-0,0928	-16,88	13,40
-0,1284	-16,16	9,07	-0,0926	-17,07	13,61
-0,1280	-16,33	9,28	-0,0924	-17,25	13,81
-0,1277	-16,50	9,50	-0,0922	-17,44	14,01
-0,1282	-16,67	9,63	-0,0933	-17,62	14,12
-0,1287	-16,84	9,76	-0,0943	-17,81	14,23
-0,1282	-17,01	9,97	-0,0944	-18,00	14,40
-0,1278	-17,19	10,18	-0,0945	-18,18	14,58
-0,1275	-17,36	10,40	-0,0947	-18,37	14,75
-0,1272	-17,54	10,61	-0,0950	-18,56	14,93
-0,1270	-17,71	10,82	-0,0954	-18,76	15,09
-0,1267	-17,89	11,03	-0,0958	-18,95	15,25
-0,1265	-18,06	11,23			
-0,1263	-18,24	11,43			
-0,1261	-18,42	11,64			
-0,1259	-18,50	11,85			
-0,1258	-18,78	12,04			
-0,1258	-18,97	12,23			
-0,1257	-19,15	12,41			
-0,1257	-19,33	12,60			

IV. DISCUTAREA REZULTATELOR SI CONCLUZII

După cum s-a arătat deja, reducerea anionilor a devenit o piatră de incercare pentru aplicabilitatea corecției Frumkin întrucât valoarea deosebit de scăzută a coeficientului de transfer pentru mulți anioni permite studiul influenței structurii dublului strat asupra cineticii procesului pentru un larg domeniu de potențial. Cu toate că caracterul calitativ al corecției Frumkin a fost demonstrat în mod univoc în stadiile extensive referitoare la reducerea anionului $S_2O_8^{2-}$, a existat întotdeauna o anumită bănuială referitoare la faptul că în realitate ar putea apărea o diferență semnificativă între potențialul real și locul în care se află particola în momentul producerii reacției de transfer și potențialul calculat din teoria dublului strat difuz. Rezultatele noastre (în care am echivalat potențialul în locul în care se află particola reactantă cu ϕ_{PHE} , calculat din teoria dublului strat difuz) arată că o asemenea diferență nu este prea însemnată, chiar în cazul unui sistem atât de dependent de structura dublului strat ca reducerea ionului BrO_4^- . Această concluzie, în măsura în care va fi confirmată și de studii pe alte sisteme va facilita în mare măsură folosirea corecției Frumkin în studiul cineticii electrochimice.

Valoarea scăzută a factorului de transfer pentru majoritatea proceselor de reducere implicând anioni permite studiul cineticii procesului pentru un domeniu de potențial foarte larg. Folosirea polarografiei de curent alternativ, pe lângă cea de curent continuu, a permis extinderea acestui domeniu și mai mult. Din acest punct de vedere constatarea noastră că $1-\alpha$ depinde de potențial nu pare surprinzătoare. O explicație posibilă s-ar putea baza pe modificarea orientării apei în domeniul de potențial

situat în jurul PSN (prima schimbare de pantă în curbele Tafel corectate) și pe electrostricțiunea primului strat de hidratare al electrodului la potențiale foarte negative. Nu sînt excluse nici alte explicații, chiar de natură mecanică.

Determinările noastre indică în mod neîndoiește că $1-\alpha$ variază cu potențialul. Raționalizarea rezultatelor pe baza ipotezei unui factor de transfer independent de potențial (egal cu valoarea 0,052 găsită în domeniul din mijloc din figura 41) ar duce la valori pentru sarcina adsorbită a ionului F^- mult mai mari în comparație cu cele indicate de Sokoloff⁶⁵ și la concluzia că la potențiale negative și ioni de Li^+ sînt adsorbiți specific. Sarcinile adsorbite specific datorate ionilor halogenați calculate pe această bază, sînt mult mai mari decît valorile indicate în literatură, totuși încă în limita unor erori rezonabile de $2-3 \mu C/cm^2$, după cum se vede din tabelul V.

TABELUL V. Reprecursiunea ipotezei unui factor de transfer independent de potențial (0,052) asupra parametrilor calculați ai structurii dublului strat.

Soluția	potențial V	ϕ (literatură) V	(pt. $1-\alpha$ const) V	Q_1 (literatură) $\mu C/cm^2$	Q_1 (pt. $1-\alpha$ const) $\mu C/cm^2$	Q_M $\mu C/cm^2$
F^- 0,1M	0,00	0,070	0,046	-2,52	-5,65	9,40
	-0,05	0,068	0,045	-1,56	-4,33	8,07
	-0,10	0,063	0,043	-0,92	-3,23	6,75
	-0,15	0,057	0,039	-0,49	-2,34	5,47
	-0,2	0,048	0,033	-0,18	-1,63	4,22
Cl^- 0,1M	-0,10	-0,029	-0,056	-15,4	-18,3	13,1
	-0,20	-0,014	-0,033	-10,3	-11,8	9,3
	-0,30	-0,008	-0,018	-5,4	-6,8	5,4
Br^- 0,1M	-0,30	-0,075	-0,050	-17,3	-20,2	9,8
	-0,40	-0,056	-0,063	-9,8	-10,7	4,9

TABELUL V (continuare)

$F^- 10^{-2}M$	0,00	0,087	0,063	-4,8	-6,1	7,9
	-0,10	0,081	0,062	-2,6	-3,6	5,4
	-0,20	0,064	0,051	-1,2	-1,7	3,1
$Cl^- 10^{-2}M$	0,00	0,017	-0,012	-12,5	-13,2	12,9
	-0,10	0,031	-0,009	-8,4	-9	9,2
	-0,20	0,037	0,022	-4,6	-5	5,5
$Br^- 10^{-2}M$	-0,10	-0,073	-0,102	-17,7	-19,7	15,4
	-0,20	-0,039	-0,060	-10,8	-11,5	9,8
	-0,30	-0,025	-0,037	-5,9	-6,3	5,3
$I^- 10^{-2}M$	-0,40	-1,136	-0,148	-22,3	-24,5	14,1
$F^- 10^{-3}M$	0,00	0,050	0,024	-5,8	6	6,2
	-0,10	0,058	0,038	-3,4	3,6	3,9
$Cl^- 10^{-3}M$	0,00	0,049	0,023	-10,2	-10,5	10,6
$Br^- 10^{-3}M$	-0,10	-0,002	-0,026	-11,5	-11,7	11,5
$I^- 10^{-3}M$	-0,30	-0,124	-0,142	-15,3	-16,1	13,2
	-0,40	-0,099	-0,109	-6,9	-7,3	5,7

Ne aflăm așadar în fața obișnuitei dileme că factorul de transfer poate fi determinat cu precizie numai dacă se cunoaște cu mare exactitate valoarea lui ϕ_{PHE} și vice versa. Noi am bazat concluziile noastre pe ceea ce pare a constitui valorile cele mai sigure în literatură referitoare la sarcinile adsorbite specific.

Rezultatele noastre sînt în concordanță cu observații anterioare 13, 111, 113, 119, care arată că pe măsura scăderii concentrației sarcina adsorbită tinde spre o valoare apropiată de cea a sarcinii metalului, pentru orice sarcină a acestuia după cum se vede din figurile 58, 59, 60 și 61.

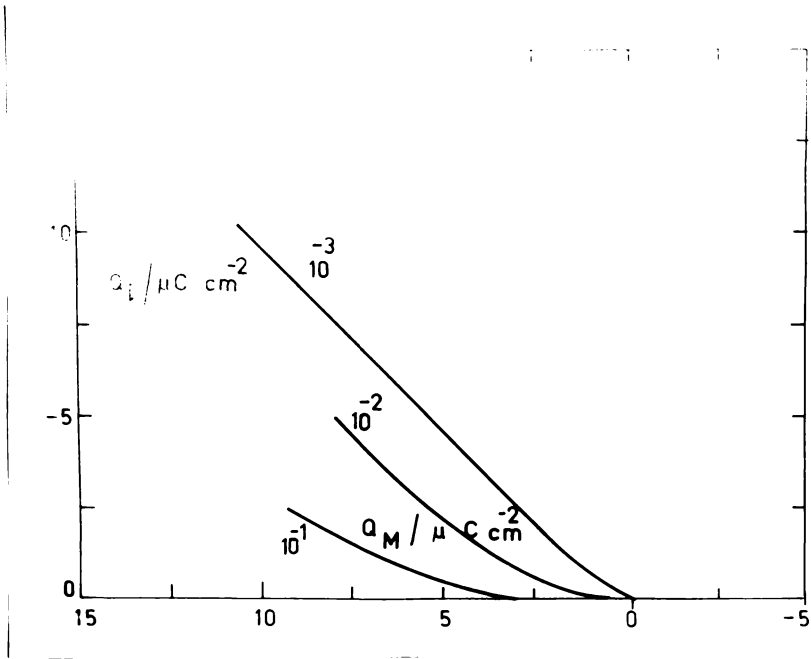


Fig. 58. Sarcina adsorbită specific datorită ionului F^- din soluții de NaF la diferite concentrații

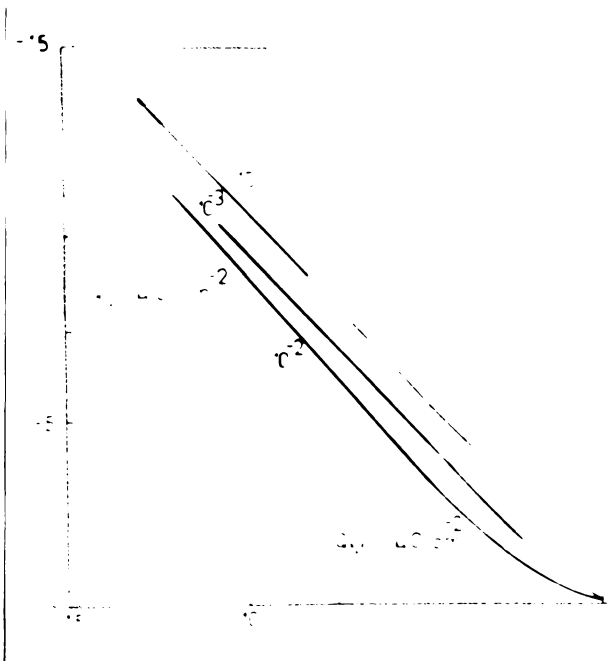


Fig. 59. Sarcina adsorbită specific datorită ionului Cl^- din soluții de NaCl la diferite concentrații.

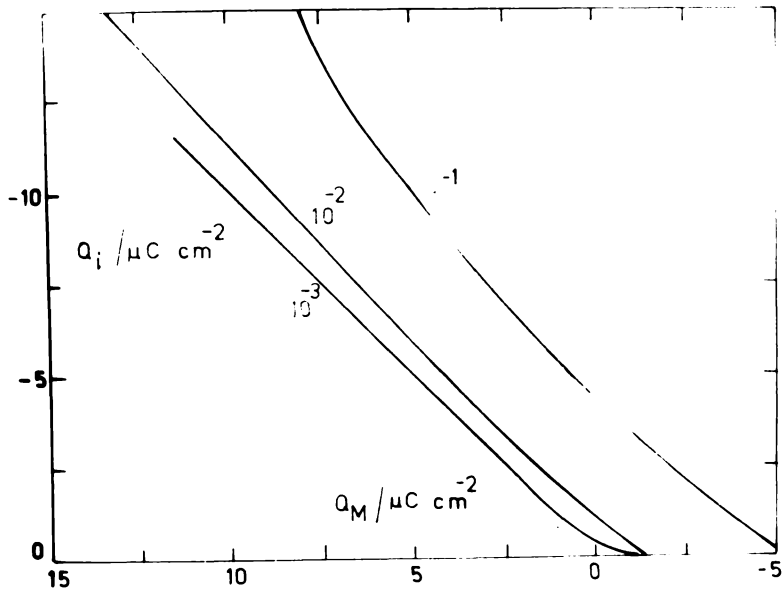


Fig. 60. Sarcina adsorbită specific datorită ionului Br^- din soluții de NaBr la diferite concentrații.

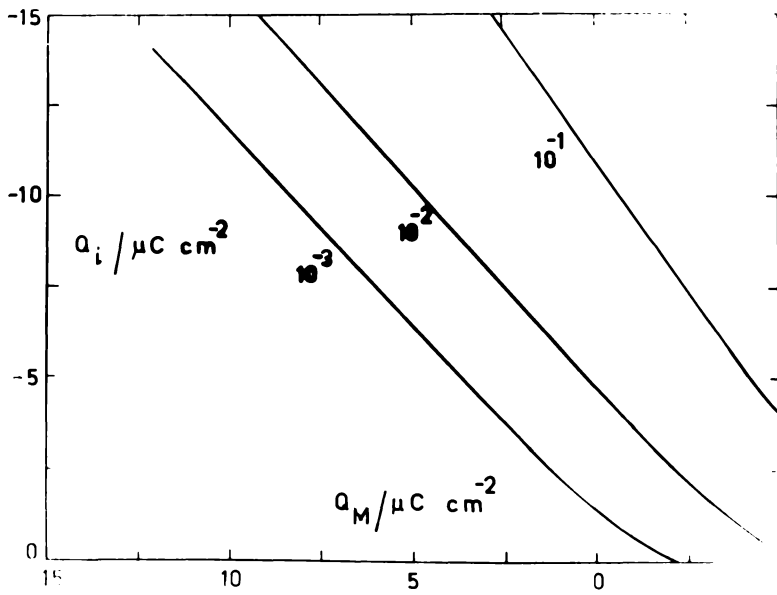


Fig.61. Sarcina adsorbită specific datorită ionului I^- din soluții de NaI la diferite concentrații.

Pentru soluțiile de NaF și NaBr sarcina adsorbită specific scade pe măsura micșorării concentrației de la valori care sînt de 2-4 ori mai mari decît încărcarea metalului, pînă la valori care egalează sarcina metalului. Pentru ionul Cl^- se observă o variație oarecum curioasă. Pentru concentrația de 0,1M adsorbția devine puțin subechivalentă, pentru ca la $10^{-3}M$ să egaleze sarcina metalului pentru orice încărcare a acestuia. Pentru ionul F^- se constată o creștere a adsorbției specifice pe măsura micșorării concentrației, pentru ca la concentrația de $10^{-3}M$ aceasta să devină echivalentă, pentru orice sarcină a metalului. Constatări analoge referitoare la adsorbția specifică echivalentă a ionilor de Cl^- , N_3^- , NO_3^- i-au determinat pe H. Sears și F. Anson⁹⁵ și sugereze folosirea unor soluții foarte diluate în locul celor obișnuite, concentrare, pentru eliminarea potențialului în dublul strat difuz. Fumai că această concluzie nu este justă, respectiv soluția preconizată are două tălpi, în sensul că, în soluții diluate o mică sarcină în dublul strat difuz necompensată, corespunde unui potențial apreciabil, după cum se vede din figura 50; o sarcină de $1\mu C/cm^2$ în dublul strat difuz corespunde la ϕ_{PHE} de 14 mV în soluție de 0,1M și respectiv la 90 mV în soluție de $10^{-3}M$.

Dependența accentuată a vitezei de reducere a ionului BrO_4^- de structura dublului strat, respectiv de potențialul ϕ_{PHE} , se observă clar din comportarea constantelor de viteză în soluții (de NaF) de diferite concentrații, fig. 62.

După cum este de așteptat curbele se intersectează la PSE, constanta de viteză devenind independentă de concentrație întrucît în acest punct $\phi_{PHE} = 0$.

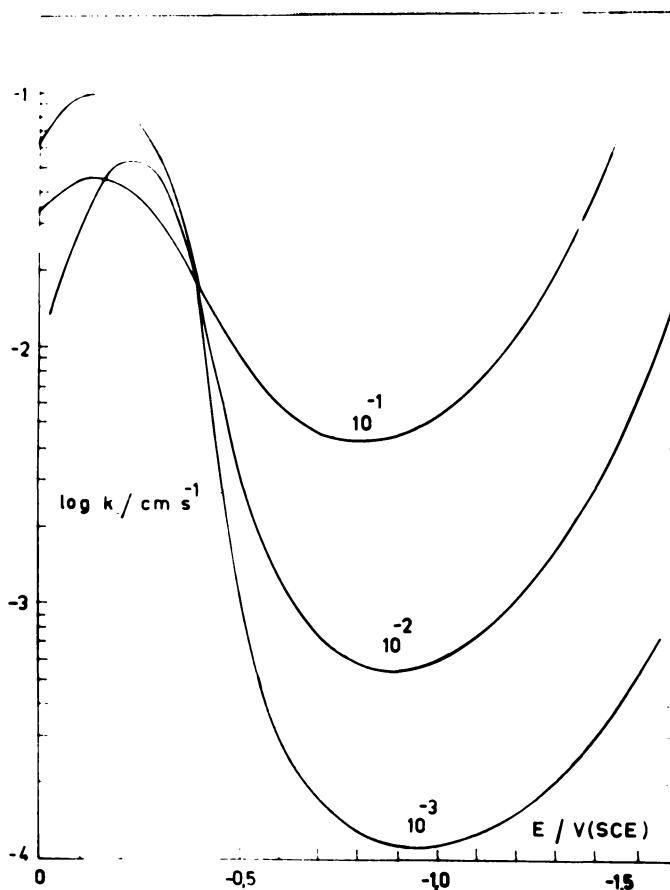


Fig. 62. Dependența constantei de viteză (k) în funcție de potențialul aplicat pentru reducerea ionului BrO_4^- în soluții de NaF de diferite concentrații

Pentru un potențial dat (E), valoarea lui ϕ_{PHE} poate fi controlată prin diferite mijloace.

1) în absența adsorbției specifice, acționând direct asupra concentrației electrolitului suport (fig. 62).

2) prin adsorbția unor cationi sau anioni superficiali activi (fig. 36, 40, 49, 55).

3) adausul unor substanțe organice superficial active care modifică profilul potențial-distanță pe baza proprietăților

lor sterice, dielectrice și dipolare.

4) modificând însăși natura metalului electrolic, ceea ce determină printre altele o deplasare a lui PSM.

Metoda instituită ¹¹⁶ permite tocmai calcularea acestei mărimi ϕ_{PHE} atât de importantă pentru cinetica de electrod, mărime importantă mai ales pentru soluții diluate în care determinări termodinamice a lui Γ (excesul de suprafață), respectiv calcularea lui ϕ_{PHE} din Γ devine destul de inexactă. Metoda nu necesită diferențierea unor date obținute în soluții de diferite concentrații, în conformitate cu metoda clasică de obținere a datelor referitoare la structura dubiului strat:

$$\left(\frac{\partial k}{\partial \mu}\right)_{E \text{ const}} = -\Gamma \quad (49)$$

Noua metodă permite determinarea lui ϕ_{PHE} în cazul producerii adsorbției simultane de cationi și anioni, în amestecuri de electroliți, precum și pe electrozi solizi.

Postscript

După încheierea părții experimentale a acestei lucrări a apărut în literatura de specialitate, un articol de M. Foresti, D. Cozzi și E. Guidelli ¹²⁰, care are o legătură directă cu procesul de reducere a ionului BrO_4^- , studiat de noi.

În măsura în care se suprapun rezultatele lor experimentale sînt similare cu ale noastre. Numai că ei au omis să țină cont de faptul că numărul de electroni implicați în reacția de reducere formulată chiar de ei ⁹³ este doi ($n = 2$), fapt pentru care obțin valori de 2 ori mai mari pentru factorul de transfer. Autorii nu semnalează nici o variație a factorului de transfer

cu potențialul, întrucît ei s-au limitat la calcularea constantelor de viteză pentru domeniul de potențial pentru care acestea se pot obține din datele polarogramei de curent continuu, corespunzător aproximativ domeniului de potențial central din figura 41, pentru care și noi am obținut o valoare constantă, 0,52 (apropiată cu valoarea dată de ei, după corecția pentru omisiunea $n = 2$). Ei au extrapolat apoi această valoare a lui α pentru întreg domeniul de potențial, obținînd rezultate anormale referitoare la sarcina adsorbită specific a anionilor (vezi tabelul V, care exprimă numeric consecințele unei asemenea extrapolări), pe care îi interpretează în termenii unei interacțiuni electrostatice între anionii adsorbiți specific și complexul activat. Dat fiind însă că lucrarea noastră dovedește că factorul de transfer variază cu potențialul, noi nu putem fi de acord cu concluziile lor. Acest fapt demonstrează că o precauțiune se cere în extrapolarea unor date cinetice obținute într-un anumit domeniu de potențial pentru un domeniu diferit.

V. ANEXA : Programe pentru calculator-plotter

Instrucțiuni generale privind modul de folosire al
combinației calculator-plotter Hewlett-Packard 9100 B.

1. Enter data in "storage"
 2. GO TO starting address (+00 or -00)
 3. enter program
 4. GO TO starting address
 5. CONTINUE
 6. enter data
 7. CONTINUE
 8. read results, enter data
 9. CONTINUE
- etc.

program 1 Calc. const. de vit. din pct. de
ct. continuu și reprez. graf. în f. de pot.

$$k = \left(\frac{7D_0}{12t}\right)^{1/2} \left\{ \frac{1}{1.03} \exp \left[\frac{1}{1.031} \ln \frac{i}{i_1 - i} \right] \right\}$$

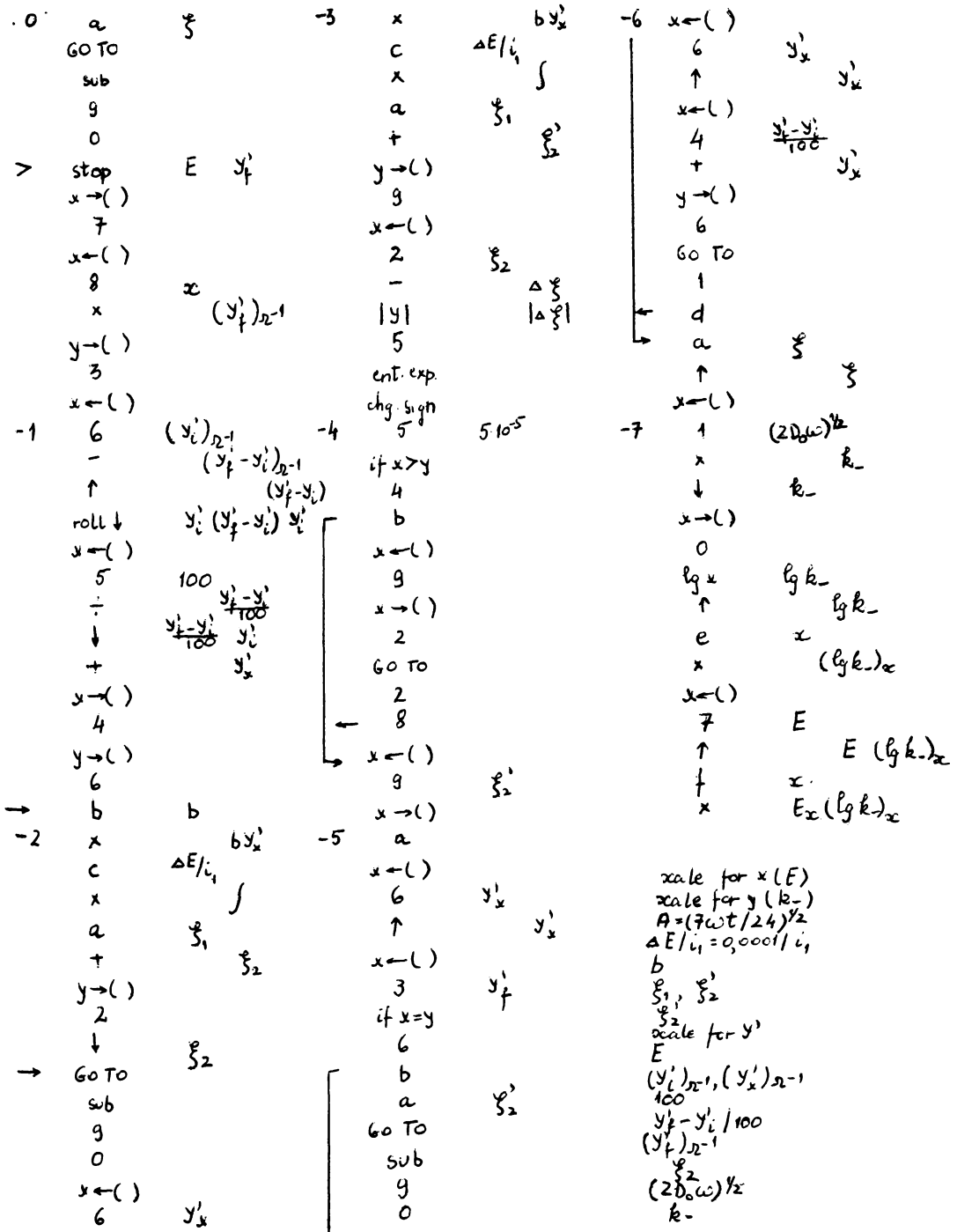
```

→ 0  stop      E | i | 3  ↑      Esc (lg k)x
      ↑      E | i |     e      x
      c      | i |     -      E (lg k)x
roll ↑ | i | | i | E  clearx  0
      -      | i1 - i | | i |     ↑      0 E
x → y   | i1 - i | | i |     b         k-   E
      ÷      | i1 - i | | i |     ↑      0
      ↓      | i1 - i | | i |     0
ln x     | i1 - i | | i |     0
      ↑      | i1 - i | | i |
      1
      .
      0
      9
      1
      ÷      1.031
      ↓      1.031 ln  $\frac{i}{i_1 - i}$ 
ex     [ 1.031 ln  $\frac{i}{i_1 - i}$  ] E
      ↑      exp [ ] E
      1
      .
      0
      3
      ÷      1.03
d       (7D0/12t)1/2 }
x       k-
y → ( )
      b
      ↓      k- E
lg x    lg k- E
      ↑      lg k- E
f       x
x       (lg k-)x E
roll ↑  E       (lg k-)x
x → y   E
      e
      x
      ↓      Esc (lg k)x
FMT     Ex (lg k)x
      ↓
FMT
      ↑
  
```

scale for x (k₋)
scale for y (E)
(7D₀/12t)^{1/2}
i₁ (mm)
k₋

program 2 Calc. const. de vit. (resp. a fact ξ) din pol. de crt. alternativ și reprez. graf în f. de pot.

$$k_- = (2D_0\omega)^{1/2} \xi \quad \xi = \xi_1 + \frac{\Delta E}{\xi_1} b y_x'$$



```

-8  ↓      Ex (lgk)x
    FMT
    ↓
    FMT
    ↑
    x←()
    0      k-
    ↑      k-
    x←()
    7      E
    ↑      [ E k- ]
    GO TO
    0
    5
←   ↑
-9  ↑      S1      S1      S1
    ↑      S1      S1      S1
    x      S1
    +      S12 + S1
    2      2
    x      2S12 + 2S1
    1
    +      2S12 + 2S1 + 1
    d      A
roll ↑    S1 A (S12 + 2S1 + 1)
    +      S1 S1 + A ( )
roll ↓    (S1 + A) ( ) S1
    x      Num
    1      1
-a roll ↑  S1 1 Num
    +      S1 + 1
    ↓      S1 + 1 Num
    ÷      S1 + 1 b
    y→()
    b
    return

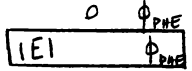
```


program 3 Calc lui ϕ_{PHE} din teoria dublului
 strat g; reprez. graf în f. de pct.

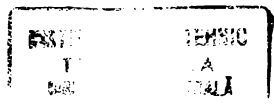
$$\phi_{PHE} = \frac{1}{19,46} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{-9,0}{11,74 \sqrt{C^S}} \right)$$

caz)

→ 0 stop $-9,0 |E|$ ↑
 $y \rightarrow ()$ C
 C Go TO
 ↑ O
 d $-9,0 |E|$ O
 \sqrt{x} $\frac{C^S}{\sqrt{C^S}}$ O
 ↑ $\sqrt{C^S} - 9,0$
 1
 1
 .
 7
 4
 x 11,74
 ↓ $11,74 \sqrt{C^S}$
 1 $11,74 \sqrt{C^S} - 9,0$
 ↓ $\left(\frac{-9,0}{11,74 \sqrt{C^S}} \right)$
 ↓
 arc
 hyper
 sin $\operatorname{arcsinh}()$
 ↑ $\operatorname{arcsinh}()$
 1
 9
 .
 4
 6
 ÷ 19,46
 ϕ_{PHE}
 $y \rightarrow ()$
 2 b
 e oc
 x $(\phi_{PHE})_{oc}$
 c $|E|$
 ↑ $|E| (\phi_{PHE})_z$
 f oc.
 x E_{oc}
 ↓ $E_{oc} \phi_{PHE oc}$
 FMT
 ↓ FMT
 ↑
 b ϕ_{PHE}
 ↑ ϕ_{PHE}
 dearex 0



scale for x (E)
 scale for y (ϕ_{PHE})
 C^S
 $|E|$
 ϕ_{PHE}



program 4: Calc. lui k_{cor} și reprez. graf. a curbelor Tafel corectate

$$\lg \left[k \cdot \exp \left(- \frac{\phi_{PHE}}{0,0256} \right) \right] \text{ în funcție de } (E - \phi_{PHE})$$

ϕ_{PHE}

```

→ 0 stop      - $\phi_{PHE}$  | E |  $k_{cor}$ 
      -
      y → ( )  | E -  $\phi_{PHE}$  |
      c
      x → y    | E -  $\phi_{PHE}$  | -  $\phi_{PHE}$ 
      .
      0
      2
      5
      6
      ÷      0,0256
      ↓      - $\phi_{PHE}$ 
      ex     (  $\frac{-\phi_{PHE}}{0,0256}$  )
      x      exp( )  $k_{cor}$ 
1  y → ( )
      d
      ↓       $k_{cor}$ 
      lg x   lg  $k_{cor}$ 
      ↑      lg  $k_{cor}$ 
      e      ac
      x      (lg  $k_{cor}$ )ac
      c      | E -  $\phi_{PHE}$  |
      ↑      | E -  $\phi_{PHE}$  |
      f      x
      x      | E -  $\phi_{PHE}$  | ac
      ↓      | E -  $\phi_{PHE}$  | (lg  $k_{cor}$ )2
      FMT
      ↓
      FMT
      ↑
      d
      ↑       $k_{cor}$ 
      clear x 0  $k_{cor}$ 
      ↑
      Go TO   0 kcor
      0
      0
  
```

scale for x (E - ϕ_{PHE})
 scale for y (k_{cor})
 k_{cor}
 | E - ϕ_{PHE} |

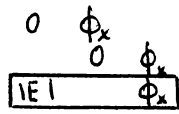
program 5: Calc $\ln \phi_x$ & reprez graf. $\phi_x - E$

$$\phi_x = \phi_F + \frac{1}{1+2(1-\alpha)} \frac{RT}{F} \ln \frac{k_x}{k_F}$$

EI

```

-0 stop      IEI   $\phi_F$    $k_x/k_F$  3  clear x
  x → ( )      ↑
  c             c
  y → ( )      GO TO
  b            0
  ↓           0
  ↓
  ln x          $k_x/k_F$ 
               $\ln k_x/k_F$ 
               $\ln k_x/k_F$ 
  ↑
  .
  0
  2
  5
  6
1  x           0,0256
  d            $\frac{RT}{F} \ln \frac{k_x}{k_F}$ 
  ↑          1- $\alpha$ 
  2           $1 - \alpha \frac{RT}{F} \ln \frac{k_x}{k_F}$ 
  x          2(1- $\alpha$ )
  1          1
  +          1+2(1- $\alpha$ )
  x → y      1+2(1- $\alpha$ ) ↑
  ÷           $\frac{1}{1+2(1-\alpha)} \frac{RT}{F} \ln \frac{k_x}{k_F}$ 
  ↓
  x
  b
  +
  y → ( )     $\phi_F$ 
  a           $\phi_x$ 
  e          x
  x          ( $\phi_x$ )x
  c          IEI
  ↑          IEI ( $\phi_x$ )x
  f          x
  x          IEIx
  ↓           $E_x \phi_x \alpha$ 
  FMT
  ↓
  FMT
  ↑
  a
  ↑
  
```



scale for x (E)
 scale for y (ϕ_x)
 1- α
 IEI
 $\phi_F \phi_x$

program 6

Calc. sarc. ads. specif. (Q_1) & reprez. graf. Q_1-E

$$Q_1 = -Q_M - Q_D$$

$$-Q_D = 11,74 \sqrt{C^5} \sinh(19,46 \phi)$$

l_m

```

=> stop      Q_M  phi  |E| 3      a      Q_1
chg sign    -Q_M                                0  Q_1
x -> ( )    phi  |E|                                0  Q_1
d                                                    0  Q_1
y -> ( )    phi  |E|                                |E|  Q_1
c                                                    |E|  Q_1
up arrow    phi  |E|                                0
down arrow  phi  |E|                                0
3
4
6      19,46
x      19,46 phi
down arrow (19,46 phi)
hyper     sinh( )
sinh x    sinh( )
up arrow  C^5
b         sqrt(C^5)
sqrt x    sqrt(C^5) sinh( )
x
1
1
7
4      11,74
x      -Q_D
d      -Q_M  Q_1
2      +
y -> ( )
a
f      x
x      Q_1 x
c      |E|  |E|
up arrow |E|  |E|
e      x
x      |E| x
down arrow |E|  Q_1 x
FMT
down arrow
FMT
up arrow
    
```

scale for y (Q_1)
 scale for x (E)
 $-Q_M$
 $|E|_M$
 C^5
 Q_1

VI. BIBLIOGRAFIE

1. D.C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 1207.
2. D.C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 301.
3. D.C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 2975.
4. D.C. Grahame, Technical Report nr. 6 to the office of Naval Research, 25 Mai 1951.
5. D.C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 71 (1971) 2978.
6. D.C. Grahame, E.M. Coffin, J.I. Cummings și M.A. Poth, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 1207.
7. D.C. Grahame, Technical Report nr.1 to the office of Naval Research 9 Martie 1950; J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 343.
8. D.C. Grahame, M.A. Poth și J.I. Cummings, Technical Report nr.7 to the Office of Naval Research 13 Dec. 1951; J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 442.
9. D.C. Grahame, Technical Report nr.5 (second series) to the Office of Naval Research, 1 August 1957
10. D.C. Grahame, B.A. Soderberg, J.Chem. Phys., 22 (1954) 449.
11. D.C. Grahame, Technical Report nr.14 to the Office of Naval Research, 18 Feb. 1954
12. D.C. Grahame, R.E. Ireland și R.C. Petersen, Technical Report nr.22 to the Office of Naval Research, 23 Martie 1956.
13. D.C. Grahame și R. Parsons, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1291.
14. H. #roblowa, Z. Kovac și J. O'M. Bockris, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 1523.
15. D.C. Grahame, Chem. Rev., 41 (1947) 441.
16. J. O'M. Bockris, L.A.V. Devanathan și K. Müller, Proc. Roy. Soc., 274A (1963) 55.
17. P.N. Andersen și J.O'M. Bockris, Electrochim. Acta, 9 (1964) 347.
18. A.N. Frumkin, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 461.
19. D.C. Grahame, Technical Report Nr.1 (second series) to the Office of Naval Research, 13 iunie 1957; Z. Elektrochem., 62 (1958) 264.

20. R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1518.
21. R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 999.
22. R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 5 (1963) 397.
23. R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 7 (1964) 136.
24. M.A.V. Devanatham, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954).
25. B. Damaakin, N. Nikolajeva-Fedorovich și A.N. Frumkin, *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, 121 (1958) 129.
26. M. Breiter, M. Kleiner mann și P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5111.
27. A.N. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, A164 (1933) 121.
28. A.N. Frumkin, "Couché double, Electrocapillarité, Sur-tension". *Actualités scientifiques et industrielles*, No. 373, Hermann et Cie, Paris 1936.
29. A.N. Frumkin, *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 807.
30. A.N. Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 156.
31. A.N. Frumkin, O.A. Petry și N.V. Nikolaeva-Fedorovici, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 177.
32. A.N. Frumkin și N.N. Fedorovich, *Progress in Polarography*, vol I, P. Zuman și I.M. Kolthoff ed., Interscience, New York, 1966, p. 223.
33. A.N. Frumkin, *Faraday Soc. Discussions*, 1 (1947) 57.
34. Jofa și L. Medvedjeva, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 69 (1949) 213; S. Jofa, E. Ljachovskaja și Sharifov, *ibid.*, 84 (1952) 543; S. Jofa și G. Rošdenstevenskaja, *ibid.*, 91 (1953) 1159.
35. I. Bagoškaja, *Zhur. fiz. Khim.*, 26 (1952) 659.
36. B. Eršel și A.N. Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, 35 (1939) 464.
37. P. Delahay: *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1965.
38. A.N. Frumkin, *J. Electroanal. Chem.*, 9 (1965) 173.
39. F. Haber, *Z. Electrochem.*, 10 (1904) 433.
40. H. Gerischer, *Z. Electrochem.*, 57 (1953) 604.
41. J. Heyrowski, "A polarographic Study of the Elektrokinetic Phenomena of Adsorption, Electroreduction and Overpotential Displayed of the Dropping Mercury Cathode", *Actualités scientifiques et industrielles*, 90. Hermann, Paris, 1934.
42. E. Tokuoaka, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1 (1932) 444.
43. E. Tokuoaka și J. Ruzicka, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 6 (1934) 339.

44. J. Masek, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 18 (1953) 583.
45. T.A. Krjukova, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 65 (1949) 517.
46. A.N. Frumkin și G. Florianovici, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 80 (1951) 907.
47. H. Laitinen și E. Onstott, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 4565.
48. A. Levin, E. Ushke și N. Brylina, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 88 (1953) 697.
49. I. Kalish și A.N. Frumkin, Zhur. fiz. Khim., 28 (1954) 801.
50. N. Nikolajewa și A. Grossmann, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 95 (1954) 1013.
51. J. Heyrovsky, "Polarographie", Springer, Viena, 1941.
52. G. Florianovici și A. Frumkin, Zhur. fiz. khim. 29 (1955) 1827.
53. O. Esin și V. Shikov, Zhur. fiz. Khim., 17 (1943) 236.
54. B. Ershler, Zhur. fiz. Khim., 20 (1946) 679.
55. B. Levici și V. Kirjanov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 131 (1960) 1137.
56. A. Frumkin și N. Nikolaeva, J. Chem. Phys., 26 (1957) 1552.
57. N. Nikolaeva-Fedorovici și A. Frumkin, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 137 (1960) 1135.
58. A. Frumkin, R. Ivanova și B. Damaskin, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 157 (1964) 1202.
59. R. Ivanova, B. Damaskin și S. Mazurek, Elektrokhemija, 6, (1970) 1041.
60. J. Koryta, Z. Electrochem., 61 (1957) 423.
61. V. Zykov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 129 (1959) 376.
62. N. Nikolaeva-Fedorovici, B. Damaskin și O. Petrij, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25 (1960) 2982.
63. T. Kaliș și A.N. Frumkin, Zhur. fiz. khim., 28 (1954) 473.
64. A. Martirosjan și T. Krjukova, Zhur. fiz. khim., 27 (1953) 851.
65. D.J. Schiffrin, Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 3318.

66. P. Delahay și Mattax, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 5314.
67. C.D. Russel, J. electroanal. Chem., 6 (1963) 486.
68. B. Levici, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 67 (1949) 309.
69. D.J. Bieman și W.R. Fawcett, J. Electroanal. Chem., 34 (1972) 27.
70. N.V. Nikolaeva-Fedorovici, A.N. Frumkin și Kh.E. Keys, Collect. Cahos. Chem. Commun, 36 (1971) 722.
71. N.V. Yakovleva și N.V. Nikolaeva-Fedorovici, Elektrokhi-miya, 6 (1970) 35.
72. B. Levici, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 124 (1959) 869.
73. O. Petrij, A. Frumkin și N. Nikolaeva-Fedorovici, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 128 (1959) 1006.
74. R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 43 (1965) 679.
75. R. Parsons și E. Passeron, J. Electroanal. Chem., 12 (1966) 524.
76. F.C. Anson, N. Rathjen și R. Frisbee, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 477.
77. L.N. Klatt și D.R. Lewis, Anal. Chem., 46 (1974) 24.
78. L. Gierst, Trans. Symp. Electrode Proc., Philadelphia 1959, p: 109 John Wiley, New York (1961).
79. K. Asada, P. Delahay și A. Sundaram, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3396.
80. H. Bauer, Electrodicts, p. 104. Georg Thieme Verlag, Stutt-gard (1972).
81. B. Kabanov și T. Birinzeva, Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S. 131 (1960) 132.
82. P. Delahay și M. Kleinermann, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 4509.
83. L. Pauling, Chem. Eng. News, 25, (1947) 2970.
84. E. Appelman, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 1900
85. E.H. Appelman, Inorg. Chem., 8 (1969) 223.
86. S. Siegel, B. Tani și E. Appelman, Inorg. Chem., 8 (1969) 1190.
87. J.R. Keith și I.J. Solomon, Inorg. Chem., 9 (1970) 1560.
88. F. Schreiner, D.W. Osborne, A.V. Pocius și E.H. Appelman, Inorg. Chem., 9 (1970) 2320.
89. E.H. Appelman, Inorg. Chem., 10 (1971) 1881.
90. E.H. Appelman, Inorg. Syntheses, 13 (1972) 1.
91. E.H. Appelman, Inorg. Syntheses, 13 (1972) 1.

92. B.J. Jaselskis și J.L. Huston, Anal. Chem., 43 (1971) 581.
93. D. Cozzi, M.L. Foresti și R. Guidelli, J. Electroanal. Chem., 42 (1973) App. 31.
94. J. Brophy: Basic Electronics for scientists, N.I. 1971.
95. A. Sears și F. Anson, J. Electroanal. Chem., 47 (1973) 521.
96. D. Ilkovic, J. Chim. Phys., 35 (1938) 129.
97. N. Meiman, Zhur. Fiz. Khim., 22, (1948) 1454.
98. J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Comm., 18 (1953) 597.
99. H. Matsuda și Y. Ayabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 28 (1955) 422.
100. J. Weber și J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Comm., 20 (1955) 980.
101. D. Smith, T. McCord și H. Hung, Anal. Chem., 39 (1967) 1149.
102. J. Heyrovski și J. Kuta: Tratat de polarografie, Editura Academiei R.P.R., 1959.
103. H. Schmidt și E. von Stackelberg, Modern Polarographic methods, Academic Press, New York, London, 1963.
104. F. Delahay și T. Adams, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 5740.
105. R. de Levie și A. Husovsky, J. Electroanal. Chem., 20 (1969) 181.
106. H. Matsuda, Z. Elektrochem., 62 (1958) 977.
107. R. de Levie și A. Husovsky, J. Electroanal. Chem., 22 (1969) 29.
108. I. Kolthoff și J. Lingane, "Polarography" 2nd ed., Interscience Publishers, New York-London, 1952, p. 52.
109. Gh. Facsko și M. Nemeș, Rev. Roumaine Chim., 18, (1973) 1971.
110. J. Tomeš, Coll. Czech. Chem. Comm., 9 (1937) 12.
111. R. Payne, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 1638.
112. J. Lawrence, R. Parsons și R. Payne, J. Electroanal. Chem., 16 (1968) 193.
113. M. Devanathan și P. Peries, Trans. Faraday Soc., 50 (1954) 1236
114. F. Delahay și D. Kesh, J. Electroanal. Chem., 18 (1968) 194.
115. H. Wroblowa, Z. Kovac și J.O'M. Bockris, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 1523.
116. L. Gierst, E. Nicolas și L. Tytgat-Vandenberghen, Croatica Chem. Acta, 42 (1970) 117.
117. R. Ivanova, Elektrochim., 9 (1973) 1565.
118. B. Damaskin și R. Ivanova, Elektrochim., 9 (1973) 1569.
119. C.D'Alkaine, E. Gonzalez și R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 32 (1971) 57.
120. M. Foresti, D. Cozzi și R. Guidelli, J. Electroanal., 53 (1974) 235.
121. R. de Levie și M. Nemeș, J. Electroanal. Chem., 58 (1975) 123.