



KINETYKA REAKCJI UTLENIANIA I REDUKCJI W UKŁADACH ELEKTROCHEMICZNYCH

**Wyznaczanie stałych szybkości i współczynników przeniesienia
ładunku oraz gęstości prądu wymiany w reakcjach red-oks
na granicy faz elektroda/roztwór**

(Chemia Fizyczna II)

Maria Bełtowska-Brzezinska, Teresa Łuczak

Wydział Chemii UAM



Poznań 2010

Zagadnienia:

Wpływ potencjału elektrody na szybkość reakcji red-oks związanych z przeniesieniem ładunku przez granicę faz elektroda/roztwór elektrolitu. Równowaga elektrochemiczna. Potencjał równowagowy, formalny potencjał standardowy. Nadpotencjał. Równanie Butlera-Volmera. Współczynniki przeniesienia ładunku, prąd wymiany, standardowy prąd wymiany i standardowa stała szybkości. Równanie Tafela.

1. Wprowadzenie.

Wymiana elektronów między postacią utlenioną (Oks) i zredukowaną (Red) w układach elektrochemicznych odbywa się za pośrednictwem elektrody, do której reagenty dochodzą z roztworu elektrolitu na drodze dyfuzji lub konwekcji, podczas gdy ich migracja w polu elektrycznym jest zwykle wyeliminowana dzięki znacznemu stężeniu elektrolitu. W najprostszym przypadku reakcji red-oks opisanej równaniem:



nie towarzyszy żadna uboczna reakcja chemiczna ani procesy adsorpcji.

Charakterystycznym dla takich reakcji jest wpływ różnicy potencjałów wewnętrznych ($\Delta\phi$) między fazami tworzącymi dany układ (tzw. różnicy potencjałów Galvaniego) zarówno na energię stanu początkowego i/lub końcowego reagentów jak i na energię aktywacji, a tym samym na stałe szybkości przeniesienia naładowanych cząstek (elektronów lub jonów) przez granicę faz elektroda/roztwór. Jak wiadomo, bezwzględnej wartości tej różnicy potencjałów nie można wyznaczyć na drodze doświadczalnej. Zatem rozważając kinetykę reakcji elektrodowych posługujemy się względnym potencjałem elektrody (E) mierzonym w stosunku do standardowej elektrody wodorowej (SEW), której potencjał standardowy przyjęto umownie za równy zeru. W praktyce najczęściej stosowane są inne elektrody odniesienia np. kalomelowa, chlorosrebrowa itd., o ściśle określonej wartości potencjału względem SEW.

O szybkości reakcji utlenienia czyli anodowej ($v_{\text{Oks},E}$) i reakcji redukcji czyli katodowej ($v_{\text{Red},E}$), które przebiegają według równania (1), przy określonym potencjale elektrody (E) decydują odpowiednie heterogeniczne stałe szybkości ($k_{\text{Oks},E}$ i $k_{\text{Red},E}$) oraz stężenie postaci zredukowanej ($c_{\text{Red}}(0,t)$) i postaci utlenionej ($c_{\text{Oks}}(0,t)$) przy powierzchni elektrody w czasie (t) przebiegu procesu elektrodowego [1-5]:

$$v_{\text{Oks},E} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = k_{\text{Oks},E} [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot c_{\text{Red}}(0,t) [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (2a)$$

$$v_{\text{Red},E} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = k_{\text{Red},E} [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot c_{\text{Oks}}(0,t) [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (2b)$$

Ponieważ szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz jest definiowana przez przypadającą na jednostkę czasu zmianę liczby moli reagentów na jednostkowej powierzchni elektrody, to heterogeniczne stałe szybkości wyrażane są w $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Wielkościami stanowiącymi miarę szybkości wymienionych reakcji jest anodowa i katodowa gęstość prądu, równa stosunkowi natężenia prądu związanego odpowiednio z przebiegiem procesów utleniania i redukcji na powierzchni elektrody ($I_{\text{Oks},E}$ lub $I_{\text{Red},E}$) do wielkości tej powierzchni (A): $j_{a,E} = I_{\text{Oks},E} / A$, $j_{c,E} = I_{\text{Red},E} / A$.

Zgodnie z ogólnie przyjętą konwencją IUPAC przyjmuje się obecnie, że gęstość prądu anodowego (j_a [mA cm^{-2}]) jest wielkością dodatnią:

$$j_{a,E} = j_{\text{Oks},E} = nFv_{\text{Oks},E} = nF \cdot k_{\text{Oks},E} \cdot c_{\text{Red}}(0,t) \quad (3a)$$

natomiast gęstości prądu katodowego (j_c [mA cm^{-2}]) przypisywany jest znak ujemny:

$$j_{c,E} = j_{\text{Red},E} = -nFv_{\text{Red},E} = -nF \cdot k_{\text{Red},E} \cdot c_{\text{Oks}}(0,t) \quad (3b)$$

F oznacza ładunek 1 mola elektronów, czyli stałą Faradaya.

Wypadkową gęstość prądu płynącego przez elektrodę przy danym potencjale (j_E) odzwierciedla wyrażenie otrzymane z dodania stronami równania 3a i 3b.

$$\begin{aligned} j_E &= j_{a,E} + j_{c,E} = j_{Oks,E} + j_{Red,E} = nF(v_{Oks,E} - v_{Red,E}) = \\ &= nF \{ k_{Oks,E} \cdot c_{Red}(0,t) - k_{Red,E} \cdot c_{Oks}(0,t) \} \end{aligned} \quad (4)$$

Wcześniej, przede wszystkim przy analizie danych polarograficznych, stosowano odwrotną konwencję, w której gęstość prądu katodowego traktowano jako wielkość dodatnią [1- 4].

W warunkach obwodu otwartego, stężenia objętościowe postaci Oks i Red przy powierzchni elektrody są równe ich stężeniom w głębi faz tworzących badany układ ($c_{Oks}(0,t) = c_{Oks}^0$ i $c_{Red}(0,t) = c_{Red}^0$). W większości elektrochemicznych układów red-oks stosunkowo szybko ustala się wtedy dynamiczna międzyfazowa równowaga podziału nośników ładunku (nazywana równowagą elektrochemiczną) decydująca o wartości formalnego potencjału równowagowego (E_r). Mówimy o formalnym potencjale standardowym (E_f^0) jeżeli stężenia postaci utlenionej i zredukowanej w danym układzie są sobie równe, w szczególności wtedy, kiedy są one równe stężeniu standardowemu ($c_{Oks}(0,t) = c_{Oks}^0 = c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c_{Red}(0,t) = c_{Red}^0 = c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) [6]. Związek między E_r przy $c_{Oks}^0 \neq c_{Red}^0$ a E_f^0 przy $c_{Oks}^0 = c_{Red}^0 = c^\ominus$ podaje wzór Nernsta:

$$E_r = E_f^0 + RT/nF \ln(c_{Oks}^0 / c_{Red}^0) \quad (5)$$

skąd:

$$c_{Oks}^0 / c_{Red}^0 = \exp \frac{nF}{RT} (E_r - E_f^0) \quad (5a)$$

Stan równowagi elektrochemicznej osiągany jest wtedy, kiedy następuje zrównanie szybkości reakcji utleniania (anodowej) i redukcji (katodowej), a więc w jednostce czasu taka sama liczba moli naładowanych cząstek (elektronów lub jonów) przekazywana jest w obu kierunkach, od elektrody do roztworu i od roztworu do elektrody. W rezultacie, jak wynika z równań 3a i 3b, przez granicę faz elektroda/roztwór przepływają cząstkowe prądy utleniania i redukcji o takiej samej gęstości, jednak o innej wartości przy E_f^0 i E_r (patrz poniżej). W sposób oczywisty wypadkowa gęstość prądu (równanie 4) zarówno przy E_f^0 jak i przy E_r jest równa zero.

Rozpatrując zależności 2a i 2b zauważamy, że jednakowa szybkość reakcji utleniania i redukcji ($v_{Oks,E_f^0} = v_{Red,E_f^0}$) w stanie równowagi przy formalnym potencjale standardowym elektrody (E_f^0), kiedy postać utleniona i zredukowana występują w stężeniu standardowym (c^\ominus), oznacza jednakową wartość stałych szybkości reakcji w obu kierunkach: $k_{Oks,E_f^0} = k_{Red,E_f^0} = k_s$.

Przedstawia się ją symbolem k_s i określa mianem standardowej stałej szybkości przeniesienia ładunku. Miarą tej stałej szybkości są wzajemnie znoszące się cząstkowe prądy utleniania i redukcji, których gęstość przy E_f^0 określana jest mianem gęstości standardowego prądu wymiany ($j_{oo(E_f^0)}$):

$$j_{oo(E_f^0)} = j_{Oks,E_f^0} = \left| j_{Red,E_f^0} \right| = nFk_s c^\ominus \quad (6)$$

Po wyznaczeniu gęstości standardowego prądu wymiany łatwo można obliczyć wartość standardowej stałej szybkości k_s i odwrotnie:

$$k_s = \frac{j_{oo(E_f^0)}}{nF c^\ominus} \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (6a)$$

Początkowy stan równowagi zostaje zaburzony jeżeli układ dwóch elektrod, znajdujących się w tym samym roztworze elektrolitu lub w roztworach pozostających w kontakcie przez diafragmę lub klucz elektrolityczny, zostanie połączony przez opór zewnętrzny (R_z) lub jeżeli do obwodu zewnętrznego zostanie włączone zewnętrzne źródło napięcia (U_z) większego i przeciwnie skierowanego w stosunku do różnicy między równowagowymi potencjałami obu elektrod. W obu przypadkach, przebiegowi procesu utleniania i redukcji na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu przy przepływie elektronów przez obwód zewnętrzny i jonów w obwodzie wewnętrznym, towarzyszy zmiana potencjału elektrody w stosunku do wartości ustalonej przy obwodzie otwartym. Zmiana ta jest tym większa im mniejsza jest stała szybkości reakcji utleniania i redukcji oraz im większa jest gęstość prądu płynącego przez daną elektrodę [6].

Dane doświadczalnie i rozważania teoretyczne Butlera i Volmera oraz Erdey-Gruza, a także Horiuti'ego i Polanyi'ego [1 - 3] dotyczące reakcji elektrodowej red-oks pierwszego rzędu z udziałem n elektronów wykazały, że zmiana potencjału elektrody w sposób niesymetryczny wpływa na wysokość bariery energetycznej właściwej dla przeniesienia elektronów w reakcji utleniania i redukcji. Przy stałym ciśnieniu i temperaturze, przesunięcie potencjału elektrody (E) w kierunku dodatnich wartości powoduje obniżenie standardowej entalpii swobodnej aktywacji reakcji utleniania ($\Delta G_{\text{Oks},E}^{0\neq}$) w stosunku do standardowej entalpii swobodnej aktywacji tej reakcji przy E_f^0 ($\Delta G_{\text{Oks},E_f^0}^{0\neq}$) o część $(1-\alpha)$ całkowitej zmiany energii układu ($nF(E - E_f^0)$) wynikającej ze zmiany potencjału elektrody:

$$\Delta G_{\text{Oks},E}^{0\neq} = \Delta G_{\text{Oks},E_f^0}^{0\neq} - (1-\alpha)nF(E - E_f^0) \quad (7a)$$

Natomiast standardowa entalpia swobodna aktywacji reakcji redukcji ($\Delta G_{\text{Red},E}^{0\neq}$) ulega wtedy zwiększeniu w stosunku do standardowej entalpii swobodnej aktywacji tej reakcji przy E_f^0 ($\Delta G_{\text{Red},E_f^0}^{0\neq}$) o $\alpha n_i F(E - E_f^0)$:

$$\Delta G_{\text{Red},E}^{0\neq} = \Delta G_{\text{Red},E_f^0}^{0\neq} + \alpha nF(E - E_f^0) \quad (7b)$$

Przeciwny efekt występuje przy potencjałach elektrody bardziej ujemnych niż E_f^0 .

Współczynniki α i $(1-\alpha)$, określane odpowiednio nazwą katodowego i anodowego współczynnika symetrii lub bardziej ogólnie współczynnika przejścia redukcji i utleniania względnie współczynnika przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda/roztwór, dla szeregu jednoelektronowych reakcji są w przybliżeniu równe około 0,5. Niektórzy autorzy oznaczają je symbolami β i $(1-\beta)$ [3], inni stosują symbole α i β [4], a we wcześniejszych monografiach spotykany jest zapis anodowego współczynnika przejścia jako α natomiast katodowego jako $(1-\alpha)$ [5].

W przypadku wieloetapowych i wieloelektronowych procesów elektrodowych, których nie rozpatrujemy szczegółowo w niniejszym opracowaniu, wyznaczone doświadczalnie ogólne współczynniki przejścia mogą przyjmować różne wartości zależnie od położenia najwolniejszego etapu przeniesienia ładunku w sekwencji wszystkich etapów składających się na dany proces utleniania lub redukcji. Dla współczynników przejścia w procesie anodowym i katodowym stosowane są wtedy najczęściej symbole α_a i α_c , a liczbę elektronów wymienianych w etapie określającym szybkość danego procesu oznacza się odpowiednio symbolami n_a i n_c [3].

Zastosowanie teorii kompleksu aktywnego i równania Eyringa-Polanyi'ego z uwzględnieniem zależności 7a i 7b prowadzi do równań odzwierciedlających wpływ różnicy między potencjałem elektrody a formalnym potencjałem standardowym na wartość stałych szybkości przeniesienia ładunku w przebiegającej według równania (1) reakcji utleniania ($k_{\text{Oks},E}$) i redukcji ($k_{\text{Red},E}$):

$$k_{\text{Oks},E} = k_s \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_f^\circ)\right] \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (8a)$$

$$k_{\text{Red},E} = k_s \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_f^\circ)\right] \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (8b)$$

Łatwo można zauważyć, że stała szybkości reakcji utlenienia jest tym większa im bardziej dodatni w stosunku do E_f° jest potencjał elektrody. Natomiast stała szybkości reakcji redukcji rośnie przy przesunięciu potencjału elektrody w kierunku ujemnych wartości. Po podstawieniu prawej strony równań 8a i 8b odpowiednio do równania 3a i 3b otrzymujemy wyrażenia opisujące gęstość cząstkowych prądów utleniania (anodowego) i redukcji (katodowego) w funkcji potencjału elektrody odniesionego do formalnego potencjału standardowego:

$$j_{a,E} = j_{\text{Oks},E} = nF \cdot k_s c_{\text{Red}}(0, t) \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_f^\circ)\right] \quad (9a)$$

$$j_{c,E} = j_{\text{Red},E} = -nF \cdot k_s c_{\text{Oks}}(0, t) \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_f^\circ)\right] \quad (9b)$$

Z dodania stronami równań 9a i 9b wynika wyrażenie na wypadkową gęstość prądu płynącego przez elektrodę przy określonym jej potencjale (j_E):

$$\begin{aligned} j_E &= j_{a,E} + j_{c,E} = j_{\text{Oks},E} + j_{\text{Red},E} = \\ &= nFk_s \{c_{\text{Red}}(0, t) \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_f^\circ)\right] - c_{\text{Oks}}(0, t) \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_f^\circ)\right]\} \end{aligned} \quad (10)$$

Są to podstawowe równania kinetyki elektrochemicznej, podające związek między gęstością prądu płynącego przez elektrodę a jej potencjałem (E) i potencjałem standardowym (E_f°) oraz współczynnikami przeniesienia ładunku i standardową stałą szybkości (k_s) a także stężeniem postaci zredukowanej i utlenionej na granicy faz elektroda/roztwór.

Na podstawie równań 9a i 9b jest oczywistym, że jeżeli w warunkach obwodu otwartego przy różnym stężeniu elektroaktywnych reagentów Oks i Red na granicy faz elektroda/roztwór ($c_{\text{Oks}}^\circ \neq c_{\text{Red}}^\circ$) dochodzi do ustalenia stanu równowagi przy potencjale E_r różnym od E_f° (zgodnie z równaniem Nernsta), to wprawdzie gęstości prądu anodowego ($j_{a,E_r} = j_{\text{Oks},E_r}$) i katodowego ($j_{c,E_r} = j_{\text{Red},E_r}$) są wtedy sobie równe, jednak o ich wartości bezwzględnej określonej mianem gęstości prądu wymiany ($j_{o(E_r)}$) decyduje wielkość różnicy między E_r i E_f° :

$$\begin{aligned} j_{o(E_r)} &= j_{\text{Oks},E_r} = |j_{\text{Red},E_r}| = \\ &= nFk_s c_{\text{Red}}^\circ \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_r - E_f^\circ)\right] = \left| -nFk_s c_{\text{Oks}}^\circ \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E_r - E_f^\circ)\right] \right| \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{Stąd: } k_s = \frac{j_{o(E_r)}}{nF c_{\text{Red}}^\circ \cdot \exp[(1-\alpha)nF(E_r - E_f^\circ)/RT]} = \frac{j_{o(E_r)}}{\left| -nF c_{\text{Oks}}^\circ \cdot \exp[-\alpha nF(E_r - E_f^\circ)/RT] \right|} \quad (12)$$

Z kombinacji równania (11) i równania Nernsta w postaci eksponencjalnej (5a) otrzymujemy zależność między gęstością prądu wymiany $j_{o(E_r)}$ i stężeniem elektroaktywnych reagentów (c_{Oks}° i c_{Red}°), a przy uwzględnieniu wyrażenia (6a) także zależność między $j_{o(E_r)}$ i standardowym prądem wymiany ($j_{oo(E_f^\circ)}$):

$$j_{o(E_r)} = nFk_s (c_{\text{Red}}^\circ)^\alpha (c_{\text{Oks}}^\circ)^{(1-\alpha)} = j_{oo(E_f^\circ)} (c_{\text{Red}}^\circ)^\alpha (c_{\text{Oks}}^\circ)^{(1-\alpha)} (c^\ominus)^{-1} \quad (13)$$

W szczególnym przypadku $c_{\text{Red}}^{\circ} = c_{\text{Oks}}^{\circ} = c^{\circ} \neq c^{\ominus}$ ostatnie równanie przyjmuje postać:

$$j_{o(E_r)} = nFk_s c^{\circ} = j_{oo(E_f^{\circ})} c^{\circ} \cdot (c^{\ominus})^{-1} \quad (13a)$$

W analizie kinetyki procesów elektrodowych korzysta się często z zależności między gęstością prądu płynącego przez elektrodę przy danym potencjale (j_E) a gęstością prądu wymiany ($j_{o(E_r)}$), względnie standardowego prądu wymiany ($j_{oo(E_f^{\circ})}$). Zastępując kolejno stałą k_s w równaniu 10 przez prawą stronę równania 6a lub 12 otrzymujemy:

$$\begin{aligned} j_E &= j_{oo(E_f^{\circ})} \left\{ \frac{c_{\text{Red}}(0, t)}{c^{\circ}} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_f^{\circ})\right] - \frac{c_{\text{Oks}}(0, t)}{c^{\circ}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_f^{\circ})\right] \right\} = \\ &= j_{o(E_r)} \left\{ \frac{c_{\text{Red}}(0, t)}{c_{\text{Red}}^{\circ}} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_r)\right] - \frac{c_{\text{Oks}}(0, t)}{c_{\text{Oks}}^{\circ}} \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_r)\right] \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

Jeżeli szybkość transportu masy w warunkach obwodu zamkniętego jest znacznie większa od szybkości przeniesienia ładunku przez granicę faz i można pominąć migrację substancji elektroaktywnych pod wpływem pola elektrycznego, to stężenia objętościowe postaci Oks i Red na granicy faz elektroda/roztwór są praktycznie zbliżone do ich stężenia w głębi faz tworzących dany układ ($c_{\text{Oks}}(0, t) \approx c_{\text{Oks}}^{\circ}$ i $c_{\text{Red}}(0, t) \approx c_{\text{Red}}^{\circ}$). Wtedy równanie (14) opisujące gęstość prądu płynącego przez elektrodę przy danym potencjale ulega uproszczeniu do postaci:

$$\begin{aligned} j_E &= j_{oo(E_f^{\circ})} \left\{ \frac{c_{\text{Red}}^{\circ}}{c^{\circ}} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_f^{\circ})\right] - \frac{c_{\text{Oks}}^{\circ}}{c^{\circ}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_f^{\circ})\right] \right\} = \\ &= j_{o(E_r)} \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_r)\right] - \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_r)\right] \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

Różnicę między potencjałem elektrody (E) w warunkach przepływu prądu elektrycznego i potencjałem równowagowym (E_r) mierzonym w warunkach obwodu otwartego określa się mianem nadpotencjału (η):

$$\eta = E - E_r \quad [\text{V}] \quad (16)$$

Uwzględniając równania Nernsta (5) zauważamy, że:

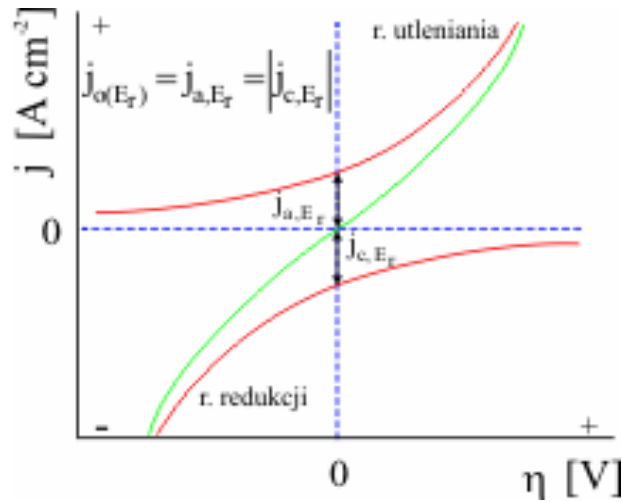
$$\eta = E - E_f^{\circ} - (RT/nF) \cdot \ln(c_{\text{Oks}}^{\circ} / c_{\text{Red}}^{\circ}) \quad (16a)$$

Zgodnie z wzorem definicyjnym (16) nadpotencjał anodowy jest dodatni, natomiast nadpotencjał katodowy jest wielkością ujemną. Przy założonym wyżej ograniczeniu kinetyki procesu elektrodowego związanym z reakcją przeniesienia elektronu całkowity nadpotencjał równy jest nadpotencjałowi aktywacyjnemu ($\eta_{\text{ch-t}}$). Nadpotencjał stężeniowy (η_d) występujący wtedy, kiedy stężenia reagentów na powierzchni elektrody różnią się od stężeń w głębi roztworu w związku z ograniczoną szybkością transportu masy jest w tym przypadku równy zero.

Z kombinacji równania (15) i (16) wynika powszechnie używane równanie Butlera-Volmera:

$$j_{\eta} = j_{o(E_r)} \left\{ \exp[(1-\alpha)nF\eta/RT] - \exp[-\alpha nF\eta/RT] \right\} \quad (17)$$

Opisaną równaniem (17) zależność wypadkowej gęstości prądu oraz gęstości cząstkowego prądu utleniania (anodowego) i cząstkowego prądu redukcji (katodowego) od nadpotencjału ilustruje Rys. 1, dla $n = 1$ i $\alpha = (1-\alpha) = 0,5$.



Rys. 1. Sumaryczna gęstość prądu oraz gęstość cząstkowego prądu anodowego i katodowego w funkcji nadpotencjału, przy $n = 1$ i $\alpha = (1 - \alpha) = 0,5$.

Równanie Butlera-Volmera ulega uproszczeniu w dwóch przypadkach, a mianowicie przy niewielkiej wartości nadpotencjału $-RT/\alpha nF \ll \eta \ll RT/(1-\alpha)nF$ oraz przy odpowiednio dużej wartości nadpotencjału $-RT/\alpha nF \gg \eta \gg RT/(1-\alpha)nF$.

1) Przy małej wartości nadpotencjału $-0,03V < \eta < 0,03 V$, w rozwinięciu funkcji eksponencjalnych w szereg Maclaurina można pominąć wszystkie wyrazy poza dwoma pierwszymi ($e^x \approx 1 + x$). Tym samym w zakresie potencjałów bliskich potencjałowi równowagi stwierdzamy występowanie liniowej zależności między gęstością prądu płynącego przez elektrodę a nadpotencjałem:

$$j_{\eta \rightarrow 0} = j_{o(E_r)} \left[1 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta - \left(1 - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) \right]_{\eta \rightarrow 0} = j_{o(E_r)} \frac{nF}{RT} \eta \quad (18)$$

Stąd:
$$\left(\frac{\partial j}{\partial \eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} = j_{o(E_r)} \frac{nF}{RT} \quad (19)$$

Pozwala to nie tylko na proste określenie wartości prądu wymiany:

$$j_{o(E_r)} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial j}{\partial \eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad [A \text{ cm}^{-2}] \quad (20)$$

ale i tak zwanej oporności aktywacyjnej (R_{akt}), podającej informację o zależności między nadpotencjałem aktywacyjnym a gęstością prądu:

$$R_{akt} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{j_{o(E_r)}} \quad [\Omega \text{ cm}^2] \quad (21)$$

Współczynnik kierunkowy liniowej zależności między gęstością prądu a nadpotencjałem aktywacyjnym w pobliżu potencjału równowagi stanowi miarę gęstości prądu wymiany ($j_{o(E_r)}$) i tym samym oporności aktywacyjnej (R_{akt}). Im reakcje elektrodowe są wolniejsze i tym samym mniejsza jest gęstość prądu wymiany, tym większa jest oporność aktywacyjna.

Jeżeli określona zostanie gęstość prądu wymiany dla szeregu roztworów o różnym stężeniu objętościowym postaci Oks (c_{Oks}°) przy stałym stężeniu postaci Red (c_{Red}°), lub odwrotnie, to można posłużyć się postacią logarymiczną równania (13) do wyznaczania katodowego i anodowego współczynnika przeniesienia ładunku α i $1-\alpha$. Wtedy:

$$\left(\frac{\partial \log j_{\text{o}(E_r)}}{\partial \log c_{\text{Oks}}^{\circ}} \right)_{c_{\text{Red}}^{\circ}} = 1 - \alpha \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial \log j_{\text{o}(E_r)}}{\partial \log c_{\text{Red}}^{\circ}} \right)_{c_{\text{Oks}}^{\circ}} = \alpha \quad (22)$$

2) Przy odpowiednio dużej wartości dodatniego nadpotencjału ($\eta > 0,06\text{V}$) na elektrodzie zachodzi praktycznie wyłącznie reakcja utleniania i przez elektrodę płynie prąd anodowy ($j_{\text{a},\eta}$) natomiast prąd katodowy jest bliski zeru. Podobnie, przy odpowiednio ujemnej wartości nadpotencjału ($\eta < -0,06\text{V}$) na elektrodzie zachodzi praktycznie wyłącznie reakcja redukcji i przez elektrodę płynie wyłącznie prąd katodowy ($j_{\text{c},\eta}$) a prąd anodowy jest zanedbywalnie mały. Oznacza to, że jeden z członów w nawiasie klamrowym w równaniu Butlera-Volmera (17) można pominąć i związek między gęstością prądu anodowego i katodowego a nadpotencjałem (czyli różnicą $E - E_r$) ujmują odpowiednio równania:

$$j_{\text{a},\eta} = j_{\text{o}(E_r)} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] = j_{\text{o}(E_r)} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_r)\right] \quad \text{przy } \eta \gg RT/(1-\alpha)nF \quad (23a)$$

$$-j_{\text{c},\eta} = j_{\text{o}(E_r)} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] = j_{\text{o}(E_r)} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_r)\right] \quad \text{przy } \eta \ll -RT/\alpha nF \quad (23b)$$

gdzie wyrażenie $-j_{\text{c},\eta}$ jest wielkością dodatnią, ponieważ prąd katodowy traktowany jest jako ujemny. Wtedy też po obustronnym logarytmowaniu powyższych równań, (23a i 23b), otrzymujemy równania Tafela, wykazujące występowanie liniowej zależności między logarytmem z bezwzględnej wartości gęstości prądu a nadpotencjałem:

$$\begin{aligned} \log j_{\text{a},\eta} &= \log j_{\text{o}(E_r)} + \frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT} \eta = \\ &= \log j_{\text{o}(E_r)} + \left[\frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT} (E - E_r) \right] \quad \text{przy } \eta \gg RT/(1-\alpha)nF \end{aligned} \quad (24a)$$

$$\begin{aligned} \log |j_{\text{c},\eta}| &= \log j_{\text{o}(E_r)} - \frac{\alpha nF}{2,303 \cdot RT} \eta = \\ &= \log j_{\text{o}(E_r)} \left[-\frac{\alpha nF}{2,303 \cdot RT} (E - E_r) \right] \quad \text{przy } \eta \ll -RT/\alpha nF \end{aligned} \quad (24b)$$

Jeżeli zbiory danych eksperymentalnych zostaną przedstawione na tak zwanym wykresie Tafela, we współrzędnych $\log |j| - \eta$ (patrz rys. 2), to współczynniki kierunkowe otrzymanych liniowych zależności dotyczących rozpatrywanego procesu pierwszego rzędu (1) są określone przez wartość współczynników przejścia i wynoszą $\frac{\partial \log j_{\text{a},\eta}}{\partial \eta} = \frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT}$ w gałęzi anodowej oraz

$\frac{\partial \log |j_{\text{c},\eta}|}{\partial \eta} = -\frac{\alpha nF}{2,303 \cdot RT}$ w gałęzi katodowej. Punkt przecięcia prostych z osią rzędnych ($y = \ln |j|$) dla $\eta = 0$ wyznacza wartość logarytmu z gęstości prądu wymiany przy potencjale równowagowym, $j_{\text{o}(E_r)}$.

W sposób oczywisty równania 24a i 24b są słuszne tylko wtedy, kiedy stężenia elektroaktywnych reagentów na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu są równe ich stężeniom w głębi faz objętościowych danego układu, ponieważ takie założenie zostało przyjęte przy wyprowadzeniu równania Butlera-Volmera. Równania te po przekształceniu przyjmują postać:

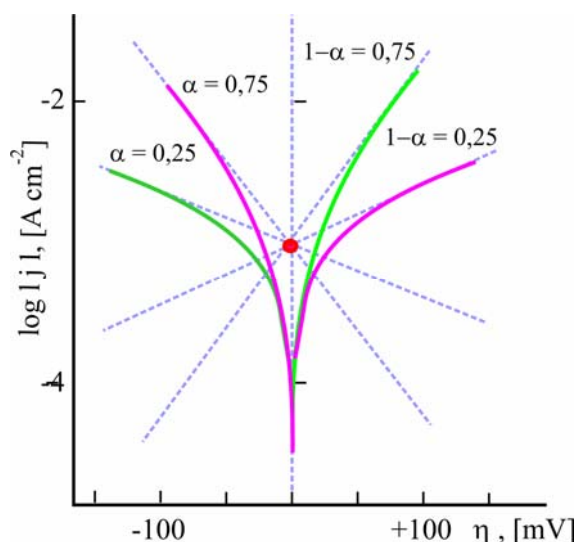
$$\log j_{a,E} = \log j_{o(E_r)} - \frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT} E_r + \frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT} E \quad (25a)$$

$$\log |j_{c,E}| = \log j_{o(E_r)} + \frac{\alpha nF}{2,303 \cdot RT} E_r - \frac{\alpha nF}{2,303 \cdot RT} E \quad (25b)$$

Jeżeli więc w jakimś układzie czas ustalania się równowagi jest bardzo długi i brak danych o $j_{o(E_r)}$, jakkolwiek o szybkości procesów elektrodowych decyduje etap przeniesienia ładunku, to wykres Tafela wykonywany jest we współrzędnych $\log |j| - E$. W takim przypadku współczynniki przejścia utleniania i redukcji obliczane są z nachylenia otrzymanych liniowych zależności w gałęzi

anodowej: $\frac{\partial \log j_{a,E}}{\partial E} = \frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT}$ i/lub w gałęzi katodowej $\frac{\partial \log |j_{c,E}|}{\partial E} = -\frac{\alpha nF}{2,303 \cdot RT}$.

Widoczne na rys. 2 odchylenia od liniowych zależności przy nadpotencjałach bliskich zeru wynikają stąd, iż w takich warunkach zarówno gęstość prądu związanego z reakcją utleniania jak i redukcji wnoszą swój wkład do wypadkowej gęstości prądu.



Rys. 2. Zależność logarytmu z gęstości prądu od nadpotencjału dla reakcji o różnych współczynnikach przejścia, $\alpha = 0,25$; $(1-\alpha)=0,75$ (krzywe zielone) oraz $\alpha = 0,75$; $(1-\alpha)=0,25$ (krzywe purpurowe), przy założeniu takiej samej wartości gęstości prądu wymiany, oznaczonej czerwonym punktem.

Równania Tafela (24a i 24b) stosowane są także w równoważnych postaciach

dla procesu anodowego: $\eta = -\frac{2,303 \cdot RT}{(1-\alpha)nF} \log j_{o(E_r)} + \frac{2,303 \cdot RT}{(1-\alpha)nF} \log j_{a,\eta} \quad (26a)$

oraz dla procesu katodowego: $\eta = \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha nF} \log j_{o(E_r)} - \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha nF} \log |j_{c,\eta}| \quad (26b)$

Jeżeli gęstość prądu płynącego przez elektrodę jest określona wyłącznie przez szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz a stężenie postaci Oks i Red na granicy faz jest równe stężeniu w głębi faz tworzących dany układ ($c_{Oks}(0,t) \approx c_{Oks}^0$ i $c_{Red}(0,t) \approx c_{Red}^0$) to obok równań (23a i 23b) spełnione są jednocześnie równania 3a i 3b w następującej postaci:

$$j_{a,E} = nF \cdot k_{Oks,E} \cdot c_{Red}^{\circ} \quad (27a)$$

$$j_{c,E} = -nF \cdot k_{Red,E} \cdot c_{Oks}^{\circ} \quad (27b)$$

Z kombinacji równania 23a i 27a jak również 23b i 27b wynika, że wyznaczywszy α , $j_{o(E_r)}$, i E_r dla roztworów o znanym c_{Red}° i c_{Oks}° łatwo można obliczyć stałe szybkości reakcji utleniania i redukcji przy dowolnym potencjale elektrody badanej wybranym z takiego zakresu, w którym spełnione są równania Tafela:

$$k_{Oks,E} = \frac{j_{o(E_r)}}{nF c_{Red}^{\circ}} \exp[(1 - \alpha)nF(E - E_r)/RT] \quad (28a)$$

$$k_{Red,E} = \frac{j_{o(E_r)}}{nF c_{Oks}^{\circ}} \exp[-\alpha nF(E - E_r)/RT] \quad (28b)$$

W przypadku układów o nieznanym E_r i E_f° wyznaczane są stałe szybkości przy potencjale równym zero względem zastosowanej elektrody odniesienia (k_{Red}° i k_{Oks}°) – na przykład względem standardowej elektrody wodorowej, nasyconej elektrody kalomelowej itp. Istotnym jest to, że znajomość stałych szybkości k_{Oks}° i k_{Red}° , tak jak i standardowej stałej szybkości k_s , daje podstawę do przewidywania wartości stałej szybkości przeniesienia ładunku przez granicę faz przy różnych (rosnących lub malejących) wartościach potencjału danej elektrody, $k_{Oks,E}$ i $k_{Red,E}$. Parametry te są powiązane ze sobą następującymi zależnościami:

$$k_{Oks,E} = k_{Oks}^{\circ} \cdot \exp[(1 - \alpha)nFE/RT] \quad (29a)$$

$$k_{Red,E} = k_{Red}^{\circ} \cdot \exp[-\alpha nFE/RT] \quad (29b)$$

gdzie: $k_{Oks}^{\circ} = k_s \cdot \exp[-(1 - \alpha)nFE_f^{\circ}/RT] \quad (30a)$

$$k_{Red}^{\circ} = k_s \cdot \exp[\alpha nFE_f^{\circ}/RT] \quad (30b)$$

przy czym zarówno E jak i E_f° mierzone są względem takiej samej elektrody odniesienia.

Jeżeli zostanie określony potencjał standardowy (E_f°) danego układu, to znając stałe szybkości przy potencjale równym zero względem elektrody odniesienia (k_{Oks}° i k_{Red}°) można łatwo obliczyć standardową stałą szybkości k_s i odwrotnie.

2. Część eksperymentalna

Zastosowanie przedstawionych powyżej zależności w analizie kinetyki reakcji elektrodowych przetestujemy przeprowadzając pomiary chronowoltamperometryczne dla elektrody Au w następujących roztworach: $Fe^{2+}/Fe^{3+} + 0,5 \text{ M } H_2SO_4$, ($E_f^{\circ} = 0,771 \text{ V}$ względem SEW), $Sn^{2+}/Sn^{4+} + 0,5 \text{ M } H_2SO_4$, ($E_f^{\circ} = 0,15 \text{ V}$ względem SEW) lub $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{4+} + 4 \text{ M } NH_3 + 1 \text{ M } NH_4Cl$ ($E_f^{\circ} = 0,1 \text{ V}$ względem SEW). Istota metody polega na wyznaczeniu zależności natężenia prądu (I) płynącego przez granicę faz elektroda/roztwór od potencjału nakładanego na elektrodę liniowo w czasie eksperymentu z szybkością $v = dE/dt$, w kierunku anodowym lub katodowym zaczynając od potencjału równowagowego.

Jeżeli szybkość przeniesienia ładunku podczas eksperymentu jest znacznie mniejsza od szybkości transportu elektroaktywnych reagentów do i od elektrody, to nie popełnia się większego błędu przyjmując równość stężenia postaci utlenionej i zredukowanej w głębi faz tworzących dany układ i na granicy tych faz. Warunek ten, upraszczający analizę danych eksperymentalnych, może być spełniony przy odpowiednio dużej szybkości zmiany potencjału elektrody względnie przy zapewnieniu mieszania roztworu gazem obojętnym lub przy zastosowaniu elektrody wirującej. Brak wpływu szybkości mieszania roztworu lub szybkości zmiany potencjału na wartość mierzonego natężenia prądu podaje informację, że szybkość etapu związanego z przeniesieniem ładunku w danym zakresie potencjałów określa kinetykę całego procesu. W takim przypadku przystępujemy do wyznaczenia współczynników przejścia i stałych szybkości, przy czym niezbędna jest znajomość powierzchni geometrycznej badanej elektrody.

2.1. Aparatura

Mierząc zależności natężenia prądu (I) od potencjału elektrody badanej (E) przy różnych szybkościach zmiany potencjału (v) korzystamy z aparatury w skład której wchodzi potencjostat zintegrowany z generatorem, którego sygnały są sterowane programem komputerowym oraz interfejs umożliwiający rejestrację i przechowywanie odpowiedzi prądowej badanego układu w komputerze oraz przeprowadzenie analizy danych [7]. Można posłużyć się między innymi analizatorem elektrochemicznym f-my Autolab, a zależności I - E w sposób niezależny zapisać także korzystając z rejestratora XY. Pomiary przeprowadza się w układzie trzech elektrod: elektrody badanej (WE), elektrody odniesienia (RE) np. kalomelowej i elektrody pomocniczej (CE), umieszczonych najczęściej w trójkomorowym naczyniu elektrolitycznym (rys. 3), zawierającym roztwór elektrolitu podstawowego bądź tego elektrolitu i substancji elektroaktywnych. Mieszaniu się roztworów między komorami elektrod WE i CE zapobiega diafragma szklana, a klucz elektrolityczny z kapilarą Luggina zapewnia zminimalizowanie oporu elektrolitu między elektrodą odniesienia i elektrodą badaną.

W proponowanych eksperymentach elektrodą badaną jest blaszka Au o znanej powierzchni geometrycznej. Istotnym jest, aby z tego samego materiału wykonana była elektroda pomocnicza jednak o znacznie większej powierzchni (np. siatka). Jako elektrodę odniesienia można zastosować elektrodę kalomelową, chlorosrebrową, elektrodę wodorową lub inną.



Rys. 3. Trójkomorowe naczynie elektrolityczne z elektrodą badaną, pomocniczą i odniesienia.

Przygotowujemy roztwory zawierające wyłącznie elektrolit podstawowy oraz roztwory elektrolitu podstawowego zawierające różniące się wartościowością jony badanego układu red-oks, o jednakowym lub różnym stężeniu zmienianym w granicach $0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

2.2. Aktywacja elektrody badanej i pomiar zależności chronowoltamperometrycznych.

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów należy przeprowadzić aktywację badanej elektrody, w odpowietrzonym roztworze elektrolitu podstawowego (przepływ azotu lub argonu przez 15 minut), przez cykliczną zmianę jej potencjału między potencjałem wydzielania wodoru i tlenu (np. w zakresie od -400 mV do 1400 mV względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK), z szybkością 1 V/s). Gdy naczynie zostanie napełnione roztworem elektrolitu należy połączyć elektrody (RE, CE i RE) z gniazdami wejściowymi potencjostatu i po włączeniu aparatury do sieci uruchomić program sterujący, właściwy dla pożądanego wariantu pomiarów. Rozpoczęcie pomiaru następuje przez ikonę „Start” w menu programu. Po otrzymaniu odtwarzalnego woltamperogramu zostaje on zapisany na dysku komputera. Następnie pamiętając o wyłączeniu programu sterującego i odłączeniu naczynia pomiarowego od potencjostatu, wymieniamy roztwór podstawowy na roztwór badany, umieszczamy w nim elektrody i układ odpowietrzamy.

Po zmierzeniu potencjału równowagowego elektrody badanej w wybranym roztworze (E_r) niezbędne jest ponowne połączenie elektrod z potencjostatem, uruchomienie programu sterującego i wybranie odpowiedniego zakresu potencjałów, w którym liniowo w czasie zmieniany będzie potencjał elektrody badanej w kierunku anodowym lub katodowym w stosunku do E_r (np. około $\pm 200 \text{ mV}$), jak również wybranie szybkości tej zmiany oraz właściwego dla danego układu zakresu prądowego. Przed rozpoczęciem każdego następnego pomiaru badany roztwór mieszamy przy pomocy gazu obojętnego przez 3 minuty i po zamknięciu dopływu gazu odczekujemy około 3 minuty w celu wyeliminowania ewentualnego transportu masy na drodze konwekcji a następnie sprawdzamy wartość E_r . Rejestrujemy kolejne zależności natężenia prądu płynącego przez układ od potencjału elektrody badanej najpierw w gałęzi anodowej a następnie w gałęzi katodowej, najlepiej w szerokim zakresie szybkości zmiany potencjału od $v = 0,005 \text{ V/s}$ do $v = 1 \text{ V/s}$. Procedurę można powtórzyć dla serii roztworów o równym lub różnym stężeniu postaci utlenionej i zredukowanej (z zakresu $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$). Uwaga: Każda wymiana roztworu, a także zakończenie cyklu pomiarowego musi być poprzedzone wyłączeniem programu sterującego i odłączeniem elektrod od potencjostatu.

2.3. Opracowanie wyników.

Pomocne w analizie danych eksperymentalnych jest graficzne przedstawienie otrzymanych zależności I-E dla kolejnych badanych roztworów przy różnych szybkościach zmiany potencjału, a także przy określonej wartości szybkości zmiany potencjału dla roztworów o różnym stężeniu postaci Oks i Red. Na tej podstawie łatwo można ustalić zakresy stężenia elektroaktywnych jonów i szybkości zmiany potencjału, w których kinetyka rozważanej reakcji jest określona przez szybkość przeniesienia ładunku.

Po przeniesieniu eksperymentalnych danych I-E do programu Excel lub Origin opisujemy otrzymane tabele podając skład i stężenie badanego roztworu (c_{Oks}^0 i c_{Red}^0 [mol cm^{-3}]), powierzchnię geometryczną elektrody badanej (A [cm^2]) oraz wartość formalnego potencjału równowagowego (E_r). Ponadto umieszczamy w tabeli wartości nadpotencjału ($\eta = E - E_r$) oraz gęstości prądu ($j = I/A$). Korzystając z równania Nernsta obliczamy E_f^0 .

Tab.1. Zestawienie wyników pomiarów

c_{Oks}^0 [mol cm^{-3}]	c_{Red}^0 [mol cm^{-3}]	E_r [V]	potencjał elektrody badanej przy przepływie prądu E [V]	natężenie prądu I [mA]	nadpotencjał $\eta = E - E_r$ [V]	gęstość prądu j [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]

Następnie sporządzamy wykresy we współrzędnych $j-\eta$ oraz $\log|j|-\eta$, zarówno dla gałęzi anodowej jak i katodowej (patrz np. rys. 2). W liniowych zakresach zależności $j-\eta$ (w pobliżu potencjału równowagi) wyznaczamy wartość ilorazu $(\partial j/\partial \eta)_{\eta \rightarrow 0}$ i na podstawie wzorów 20 i 21 obliczamy gęstość prądu wymiany $j_{o(E_r)}$ oraz oporność aktywacyjną (R_{akt}) charakterystyczną dla danego układu. Pamiętajmy przy tym, że nadpotencjał anodowy i anodowa gęstość prądu mają znak dodatni, natomiast nadpotencjałowi katodowemu i katodowej gęstości prądu przypisywany jest znak ujemny.

Równolegle analizujemy dane eksperymentalne na podstawie równań Tafela (24a i 24b).

W liniowych zakresach zależności $\log|j|-\eta$ otrzymanych we współrzędnych Tafela wyznaczamy

współczynniki kierunkowe, to jest $\frac{\partial \log j_{a,\eta}}{\partial \eta} = \frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT}$ dla gałęzi anodowej i/lub

$\frac{\partial \log j_{c,\eta}}{\partial \eta} = -\frac{\alpha nF}{2,303 \cdot RT}$ dla gałęzi katodowej, skąd obliczamy współczynnik przejścia redukcji (α)

i utleniania ($1-\alpha$). Punkt przecięcia prostych z osią rzędnych przy $\eta = 0$ wyznacza wartość logarytmu z gęstości prądu wymiany, $\log j_{o(E_r)}$.

Po wyznaczeniu wartości $j_{o(E_r)}$ dla serii roztworów o rosnącym stężeniu postaci Oks (c_{Oks}^o) przy stałym stężeniu postaci Red (c_{Red}^o), lub odwrotnie, można posłużyć się logarytmiczną postacią równania 13 w celu określenia katodowego i anodowego współczynnika przeniesienia ładunku α i $1-\alpha$ (patrz wzory 22).

Ponadto na podstawie wartości $j_{o(E_r)}$ wyznaczonych dla roztworów o jednakowym stężeniu postaci Oks i Red ($c_{Red}^o = c_{Oks}^o = c^o \neq c^\ominus$) wyznaczamy standardową stałą szybkości przeniesienia ładunku: $k_s = j_{o(E_r)}/nFc^o$ oraz standardowy prąd wymiany $j_{oo(E_f^o)}$ (równanie 13a). Jeżeli znane są wartości E_r i E_f^o oraz współczynnik α , to można w tym celu skorzystać także z równania 12.

Znając E_r , α , $j_{o(E_r)}$ i k_s dla danego układu red-oks w roztworach o określonym stężeniu c_{Red}^o i/lub c_{Oks}^o korzystamy z równań 28a i 28b w celu obliczenia wartości stałych szybkości reakcji utleniania ($k_{Oks,E}$) i/lub redukcji ($k_{Red,E}$) przy wybranych z zakresu Tafela potencjałach elektrody badanej. Przeprowadzamy weryfikację tych danych na drodze eksperymentalnej.

Literatura uzupełniająca

1. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 2001
2. Z. Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN, 1977
3. A. Kiszka, Elektrochemia II, Elektrodyka, WNT, Warszawa, 2001
4. Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych, red. Z. Galus, PWN, 1979
5. W. Vielstich, W. Schmickler, Kinetik elektrochemischer Systeme, Steinkopf Verl. Darmstadt, 1976
6. M. Bełtowska-Brzezinska, Wprowadzenie do elektrochemii, www.wbc.poznan.pl/publication/113877
7. M. Bełtowska-Brzezinska, Kinytyka procesów elektrodowych. Zastosowanie metody cyklicznej chronowoltamperometrii w analizie parametrów kinetycznych reakcji elektrotleniania i elektroredukcji, www.wbc.poznan.pl/publication/142293

Dziękuję pani mgr Barbarze Stoińskiej za współpracę w przygotowaniu ilustracji.