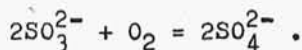




Lekki spadek prądu dyfuzyjnego drugiej fali tlenowej jest przykładem wpływu krzywej elektrokapilarnej na polarogramy. Dalszy wzrost prądu po drugiej fali tlenowej spowodowany jest falą redukcji jonów K^+ do wolnego potasu, który na powierzchni rtęci tworzy amalgamat.

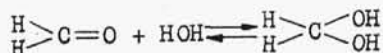
Po dodaniu małej ilości roztworu żelatyny polarogram zmienia się. Znika maksimum, a w przedziale $0,2 \div 0,8$ V ukazuje się pierwsza fala (linia przerywana) redukcji tlenu. Do usunięcia maksimum tlenowego często wystarczają ślady związków wielko-cząsteczkowych, wyługowane z bibuły filtracyjnej podczas sączenia roztworu.

Ponieważ wszystkie roztwory zawierają tlen pochodzący z powietrza, zachodzi więc często konieczność usuwania tlenu. Najłatwiej można to zrobić przepuszczając przez elektrolizowany roztwór strumień wodoru lub azotu (a w środowisku kwaśnym CO_2). Można również usunąć tlen z roztworu przez dodanie kilku kropeł stężonego roztworu Na_2SO_3 . Tlen zostanie wtedy związany, zgodnie z reakcją



1.24. Prądy kinetyczne

W wielu przypadkach prąd graniczny jest określany nie przez dyfuzję, a przez szybkość reakcji chemicznej, która przebiegając w warstwie dyfuzyjnej dostarcza substratu do procesu elektrodowego. Prądy takie nazywamy kinetycznymi. Typowym przykładem prądu kinetycznego jest prąd graniczny fali aldehydu mrówkowego, który w roztworze alkalicznym tworzy hydrat (glikol metylenowy)



Równowaga tej reakcji jest przesunięta silnie w prawo (stosunek stężeń aldehydu i glikolu wynosi 10^{-4}). Jeżeli elek-

troda kroplowa osiągnie potencjał redukcji aldehydu, jego stężenie w warstwie dyfuzyjnej spadnie do zera. To zakłóca stan równowagi, więc część glikolu zgodnie ze stałą reakcji hydratacji ulega rozkładowi do aldehydu. Szybkość tej reakcji decyduje o wysokości fali, ponieważ proces dyfuzji dostarcza aldehyd z głębi roztworu do warstwy dyfuzyjnej bardzo wolno, z powodu niezmiernie małego gradientu stężenia. Proces dyfuzji może szybko uzupełnić w warstwie dyfuzyjnej tylko glikol, w miarę jego zużywania się.

Prądy kinetyczne występują także w przypadku redukcji innych niższych aldehydów alifatycznych. Zaobserwowano je również podczas redukcji ketonokwasów (np. kwasu pirogronowego lub fenyloglioksalowego) oraz o-nitrofenolu i fenoloftaleiny, a także w przypadku redukcji glukozy, której postać cykliczna w warunkach polarograficznych nie redukuje się. Redukcji na elektrodzie ulega jedynie jej łańcuchowa postać aldehydowa z szybkością, z jaką powstaje ona z α -glukozy lub z β -glukozy.



Rys.1.77

Zależność wysokości fal kinetycznych od stężenia jest liniowa, podobnie jak fal dyfuzyjnych (rys.1.77). Do ważniejszych cech prądów kinetycznych, oprócz proporcjonalności do stężenia depolaryzatora, należą: duży współczynnik temperaturowy, wynoszący około 30% na jeden stopień (współczynnik temperaturowy

prądu dyfuzyjnego wynosi przeciętnie 1,6% K) i brak wpływu położenia zbiornika z rtęcią na wartość natężenia prądu. Zmiana położenia zbiornika zmienia jedynie wielkość oscylacji prądu.

1.25. Prądy katalityczne

W niektórych przypadkach obserwuje się zjawisko wzrostu badanego prądu granicznego, spowodowane obecnością pewnych substancji. Niewielkie ilości tych substancji ułatwiają wówczas redukcję katodową innego składnika roztworu - najczęściej