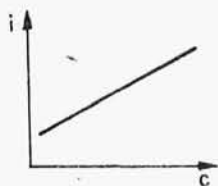


troda kroplowa osiągnie potencjał redukcji aldehydu, jego stężenie w warstwie dyfuzyjnej spadnie do zera. To zakłóca stan równowagi, więc część glikolu zgodnie ze stałą reakcji hydratacji ulega rozkładowi do aldehydu. Szybkość tej reakcji decyduje o wysokości fali, ponieważ proces dyfuzji dostarcza aldehyd 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

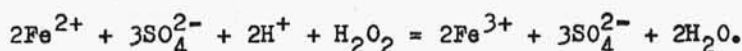
W niektórych przypadkach obserwuje się zjawisko wzrostu badanego prądu granicznego, spowodowane obecnością pewnych substancji. Niewielkie ilości tych substancji ułatwiają wówczas redukcję katodową innego składnika roztworu - najczęściej

jonów wodorowych, powodując powstawanie prądów granicznych o natężeniu nawet 500-krotnie większym od natężenia prądu dyfuzyjnego uzyskanego bez obecności substancji, którą nazywa się katalizatorem procesu elektrodowego. Obserwowane fale nazywane są falami katalitycznymi.

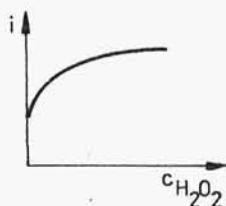
Wpływ katalizatora (np. śladowych ilości metali grupy platyny wydzielanych na powierzchni rtęci), polega na zmniejszeniu nadpotencjału wodoru, dzięki czemu wydziela się on przy bardziej dodatnich potencjałach dając falę, której wysokość zależy od stężenia katalizatora. Również niektóre związki organiczne katalizują proces wydzielania wodoru na rtęciowej elektrodzie kroplowej. Do grupy tych substancji należą pochodne chinoliny, niektóre barwniki i białka. Za katalitycznie czynne w tych związkach uważa się grupy $\geq\text{NH}^+$, $=\text{NH}_2^+$ i $-\text{SH}$.

Do fal katalitycznych zaliczamy również fale, które powstają wtedy, gdy produkt reakcji elektrodowej reaguje w warstwie dyfuzyjnej z jakąś substancją zdolną przeprowadzić go z powrotem w substrat procesu elektrodowego. Taką falę można otrzymać stosując roztwór zawierający jony żelazowe i nadtlenek wodoru. Nadtlenek wodoru redukuje się przy bardziej ujemnych potencjałach niż jon żelazowy, tak więc obserwuje się prąd graniczny jonu żelazowego przed falą nadtlenku. Jednakże w obecności nadtlenku wodoru prąd graniczny jonów żelazowych jest znacznie większy. Można to wyjaśnić tym, że jony żelazowe, powstające w wyniku redukcji jonów żelazowych, są utleniane przez nadtlenek wodoru do żelazowych, które ulegając ponownej redukcji na elektrodzie kroplowej zwiększają prąd graniczny jonów żelazowych.

Wielkość tego prądu zależy od stężenia nadtlenku wodoru, więc fala katalityczna żelaza jest w pewnym sensie falą dyfuzyjną nadtlenku wodoru (miarą stężenia nadtlenku wodoru w roztworze), ponieważ dyfuzja nadtlenku wodoru z głębi roztworu do warstwy dyfuzyjnej jest procesem wolniejszym od pozostałych reakcji



Wzrost stężenia nadtlenu wodoru powoduje zwiększanie szybkości dyfuzji (wzrost fali żelaza) tylko do momentu, gdy szybkość dyfuzji zrówna się z szybkością pozostałych reakcji (rys.1.78). Dalszy wzrost fali katalitycznej żelaza można uzyskać jedynie przez zwiększenie stężenia jonów żelazowych.



Rys.1.78

Jest to ogólna cecha prądów katalitycznych, które rosną w miarę zwiększania się stężenia substancji katalizującej jedynie do pewnej wartości granicznej.

1.26. Wiązania chemiczne

1.26.1. Energia stanów elektronowych

W modelu Bohra elektron jest kulką o masie $m_e = 9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ i elementarnym ładunku elektrycznym $e = -1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Gdy atom jest w stanie podstawowym, elektron krąży po orbicie najbliższej jądra. Jeżeli atom otrzyma odpowiednią porcję energii, elektron przeskakuje na jedną z dalszych orbit. Orbitom przypisano kolejne główne liczby kwantowe $n = 1, 2, 3, \dots$. Określają one ogólnie poziom energetyczny elektronu.

Chociaż mechanika kwantowa traktuje elektron jako "chmurę prawdopodobieństwa" znalezienia ładunku elektrycznego w przestrzeni wokół jądra, to jednak ruch elektronu ma cechy kojarzące się z ruchem kulki po orbicie, ponieważ ma moment pędu. Jest on również skwantowany i jego wartość wynosi $\sqrt{l(l+1)} \hbar$, gdzie: l - poboczna liczba kwantowa, która może przybierać wartości $0, 1, 2, \dots, n-1$, $\hbar = h/2\pi = 1,054589 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. Na orbicie o głównej liczbie kwantowej $n = 1$, $l = 0$; gdy $n = 2$, l może przybierać wartości 0 lub 1 . Zamiast oznaczania pobocznych liczb kwantowych cyframi, wprowadzono symbolikę literową

$$\begin{array}{cccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & s & p & d & f & g \end{array}$$