оптимальною, оскільки іммо-білізація ензиму шляхом адсорбції або сумісної з ензимом електрохімічної конденсації люмінолу не дали позитивних результатів.

РЕЗЮМЕ. Осуществлен синтез химического (с использованием KIO₃ и (NH₄)₂S₂O₈), а также электрохимического окисления люминола на платиновом электроде. Иммобилизация глюкозооксидазы (GOx) на поверхности электрода, модифицированного электропроводным полимером, позволяет применять полученный ферментный электрод как амперометрический глюкозный сенсор. Данный ферментный электрод был протестирован на содержимое глюкозы в аналите в интервале концентраций 0.2—100 мМ при рН 7.4. Линейность зависимости ток насыщения—концентрация глюкозы наблюдается на участке 0—10 ммоль/л глюкозы, что свидетильствует о высокой чувствительности амперометрического сенсора к минимальным количествам глюкозы в пробе.

SUMMARY. The chemical oxidation of luminol by $\rm KIO_3$ and $\rm (NH_4)_2S_2O_8$ and electrochemical luminol oxidation on the platinum electrode was studied. Immobilization of glucose oxidase on the electrode surface was made. The electrode as amperometric glucose sensor was used. In this conditions this electrode could be detected in the range 0.2—100 mmol/l (pH 7.4). The linear range current saturation—concentration was obtained 0—10

Львівський національний університет ім. Івана Франка

mmol/l. The sensor is highly sensitivity for the detection of some analytes.

- 1. *Cosnier S.* // Biosensors and Bioelectronics. -1999. -14. -P. 443—456.
- Albery W.J., Banlett P.N., Cnaston D.M. // J. Electroanal. Chem. -1985. -194. -P. 223—228.
- 3. Ramanathan K., Kam M.K., Verghese M.M., Malhotre B.D. // J. Appl. Polym. -1996. -60. -P. 2304—2316.
- 4. Chanbey A., Paude K.K., Singh V.S., Malhotre B.D. // Anal Chim. Acta. -2000. -400. -P. 97—10.
- 5. Jing-Juan Xu., Zhi-Hao Yu., Hong-Yuan Chen. // Anal. Chim. Acta. -2002. -463. -P. 239—247.
- 6. Roy P.R., Okajima T., Ohsaka T. // J. Electroanal. Chem. -2004. -561. -P. 75—82.
- 7. Yang R., Ruan C., Deng J. // J. Appl. Electrochem. -1998. -28. -P. 1269—1275.
- 8. Chen Eh-M., Lin K-Ch. // J. Electroanal. Chem. -2002. -523. -P. 93—105.
- 9. Koval'chuk E. P., Whittingham M.S, Skolozdra O.M, et al. // Mater. Chem. Phys. -2001. -69. -P. 154—162.
- Malinauskas A, Holze R. // J. Electroanal. Chem. -1999. -461. -P. 184—193.
- 11. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Высш. шк., 1967. -Т. 2.
- 12. Шкотова Л.В., Солдаткин А.П., Дзядевич С.В. // Укр. биохим. журн. -2004. -76, № 3. -C. 114—121.
- 13. Ross S.A., Gulve E.A., Wang M. // Chem. Rev. -2004. -104. -P. 125—128.

Надійшла 22.11.2004

УДК 541.13

Н.А. Бербец, В.В. Нечипорук

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С КИНЕТИЧЕСКИМИ ОСЛОЖНЕНИЯМИ

Исследована устойчивость стационарных состояний достаточно широкого класса электродных процессов, в которых могут иметь место кинетические и каталитические токи. Показано, что в зависимости от соотношения кинетических констант процесса реализуется различный тип устойчивости этих состояний. Это дает возможность качественно предсказать ход потенциостатических кривых, наступление колебательного режима и в этой связи произвести суждение о предполагаемой схеме и природе лимитирующих стадий того или иного электродного процесса, используя данные эксперимента.

Метод первого приближения является наиболее распространенным в исследовании устойчивости движения. Между тем в некоторых, так называемых критических, случаях, когда характер устойчивости определяется нелинейными членами, этот метод может отказать. Однако именно такие ситуации представляют особый интерес, как в химической, так и в электрохимической кинетике. В частности, в электрохимической системе с наличием сопутствующих химических превращений по той или иной причине мо- жет установиться стационарное значение тока. Под воздействием флуктуаций, которые сущест- вуют всегда в любой системе, стационарное со- стояние может оказаться устойчивым либо неустойчивым, обусловливая соответствующее зна- чение электрического тока. Как оказалось при ис- следовании, устойчивость стационарного со- стояния зависит от природы скоростьопределяю- щих стадий, соотношения

© Н.А. Бербец, В.В. Нечипорук, 2005

кинетических конс- тант, и этот факт может оказаться полезным при выяснении механизма протекания того или ино- го процесса.

Рассмотрим в этой связи электродные процессы, когда электрохимическая реакция сопряжена с предшествующей и последующей химическими обратимыми реакциями первого и второго порядка соответственно, протекающие по та-кому маршруту:

$$Y \xrightarrow{k_{1}} C \quad (a),$$

$$C \pm ne \xrightarrow{k_{2\pi}} R \quad (6),$$

$$R + Z \xrightarrow{k_{2}} C \quad (B).$$
(I)

Заметим, что ему соответствует достаточно большое число электродных процессов, в частности таких, в которых имеют место кинетические и каталитические токи [1—3]. Последние весьма интересны и в практическом отношении. Так, каталитические волны водорода в полярографии позволили повысить чувствительность аналитических определений на два-три порядка по сравнению с классической полярографией с использованием диффузионных токов. В качестве скоростьопределяющих могут выступать различные стадии (а)—(в). Примем, что система открытая, находится в изотермических условиях. Электродный потенциал и концентрация электрохимически неактивного вещества поддерживаются постоянными. В первом приближении будем считать, что диффузия не ответственна за доставку вещества к электроду и химические превращения протекают в непосредственной близости от него.

Предположив, что скоростьопределяющими стадиями для этого маршрута есть стадии (а) и (б), запишем соответствующие кинетические уравнения, в которых символы означают концен- трации соответствующих участников процесса, а в химических уравнениях — вещества:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k_1 Y - k_{-1} C - k_{3\Pi} C + k_{-3\Pi} R,$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = k_{3\Pi} C - k_{-3\Pi} R. \qquad (1)$$

Под влиянием постоянно действующих случайных флуктуаций концентрации веществ C и R претерпевают отклонения от стационарных значений $C_{\rm o}$ и $R_{\rm o}$:

$$C = C_0 + c$$
, $R = R_0 + r$, (2)

где c и r — возмущения концентраций соответствующих веществ, временное поведение которых и определяет, будет ли стационарное состояние устойчивым или нет. Стационарные значения $C_{\rm o}$ и $R_{\rm o}$ находятся из условия $\frac{\partial C}{\partial t}=0,\; \frac{\partial R}{\partial t}=0,\;$ откуда $C_{\rm o}=\frac{k_1}{k_{-1}}Y_{\rm o}$, $R_{\rm o}=\frac{k_{\rm o}\pi}{k_{-\rm o}\pi}C_{\rm o}$.

Дифференциальные уравнения для возмущений можно получить из уравнений (1) и (2), которые в данном случае будут иметь вид:

$$\frac{dC}{dt} = -(k_{-1} + k_{9\pi})c + k_{-9\pi}r,$$

$$\frac{dR}{dt} = k_{9\pi}c - k_{-9\pi}r.$$
(3)

В силу линейности системы дифференциаль- ных уравнений движения (1) система уравне- ний возмущенного движения также будет линей- ной, как это видно из (3), то есть в данном слу- чае задача устойчивости исходного движения мо- жет быть решена полностью. Здесь необходимо исследовать решение системы (3) дифференци- альных уравнений с постоянными коэффициентами, теория которых хорошо разработана, и в случае однородных уравнений первого порядка его можно получить не только в квадрату- рах, но и в виде элементарных функций. Однако для выяснения вопроса об устойчивости нет не- обходимости решать уравнения возмущенного движения до квадратур или до явного вида. Для этого, согласно основным положеням теории устойчивости [4], достаточно установить струк- туру корней характеристического уравнения. Вековое уравнение для системы (3) имеет вид:

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} -(k_{-1} + k_{_{9\Pi}} + \lambda) & k_{_{-9\Pi}} \\ k_{_{9\Pi}} & -(k_{_{-9\Pi}} + \lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) получается из (3), если возмущения c и r выбрать в виде $c = c^{o}e^{\lambda t} = r^{o}e^{\lambda t}$. Временное поведение возмущений будет зависеть от знака постоянной λ . Раскрыв определитель (4), получим

$$\lambda^2 + \lambda (k_{-1} + k_{3\pi} + k_{-3\pi}) + k_{-1} k_{-3\pi} = 0 \; ,$$
откуда

$$\lambda_{1,2} = -\frac{(k_{-1} + k_{-3\pi} + k_{-3\pi})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(k_{-1} + k_{-3\pi} + k_{-3\pi})^2 - 4k_{-1}k_{-3\pi}}.$$

Поскольку вещественные части обоих характеристических корней отрицательны, то данное стационарное состояние $C_{\rm o}R_{\rm o}$ является устойчивым и притом асимптотически. Следовательно, при поддержании неизменной во времени

концентрации электрохимически неактивной формы Y потенциостатическая кривая будет параллельна оси времени, не проявляя тенденции к наступлению ощутимых коле-

баний плотности то- ка или нестабильности. При этом можно различить два подслучая, в зависимости от структуры характеристических корней. Если пер- вое слагаемое подкоренного выражения для λ больше второго, то при таком соотношении кинетических констант процесса λ₁ и λ_2 полностью вещественны. Поэтому особая точка на фазовой плоскости в координатах возмущеий будет пред-ставлять собой устойчивый узел. Здесь потенциостатическая кривая не будет проявлять тенденции к затухающим колебаниям. В противном случае будет иметь место пара комплексно сопряженных корней с отрицательной действительной частью, и особая точка в тех же координатах будет пред-ставлять собой устойчивый фокус. Это обстоятельство обусловливает возможность возникновения затухающих колебаний потенциостати-ческой кривой. Таким образом, то или иное сочетание значений кинетических контант процесса обусловливает различную самоорганизацию в электрохимической системе [5].

Исследуем далее, каковым будет временное поведение электрохимической системы (I), если скоростьопределяющими в ней будут стадии (б) и (в). В этом случае система может обнаруживать наличие каталитических токов. Записав дифференциальные уравнения изменения концентрации веществ для этой ситуации и приняв во внимание условие стационарности, будем иметь:

$$k_2 R_0 Z_0 = k_{-2} C_0, \quad k_{3\Pi} C_0 = k_{-3\Pi} R_0.$$

Поступая, как и в предыдущем случае, получим уравнения возмущенного движения в виде:

$$\frac{dc}{dt} = -k_{3\Pi}c - k_{-2}c + k_{-3\Pi}r + k_{2}Z_{0}r + k_{2}R_{0}z + k_{2}rz,
\frac{dr}{dt} = k_{3\Pi}c + k_{-2}c - k_{-3\Pi}r - k_{2}Z_{0}r - k_{2}R_{0}z - k_{2}rz,
\frac{dz}{dt} = k_{-2}c - k_{2}Z_{0}r - k_{2}R_{0}z - k_{2}rz,$$
(5)

из которых видно, что они являются нелинейными, в отличие от системы (3). Исследуем вна-

чале характер устойчивости невозмущенного движения по линеаризованным уравнениям возмущенного движения:

$$\frac{dr}{dt} = (k_{9\pi} + k_{-2})c - (k_{-9\pi} - k_2 Z_0)r - k_2 R_0 z,
\frac{dz}{dt} = k_{-2}c - k_2 Z_0 r - k_2 R_0 z,$$
(6)

для которого соответствующее характеристическое уравнение есть

Для выяснения структуры характеристических корней λ_i раскроем определитель (7):

$$\lambda^{3} + \lambda^{2} (k_{2}R_{o} + k_{3\pi} + k_{-3\pi} + k_{-2} + k_{2}Z_{o}) +$$

$$+ \lambda (k_{3\pi}k_{2}R_{o} + k_{-3\pi}k_{2}R_{o}) = 0.$$
 (8)

Из уравнения (8) видно, что

$$\begin{split} &\lambda_1 = 0, \quad \lambda_{2,3} = -\frac{(\phi + k_{9\pi} + k_{-9\pi} + k_{-2} + \chi)}{2} \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \sqrt{(\phi + k_{9\pi} + k_{-9\pi} + k_{-2} + \chi)^2 - 4(k_{9\pi} + k_{-9\pi} \phi)} \;, \end{split}$$

где
$$k_2R_0 = \varphi$$
, $k_2Z_0 = \chi$.

Ввиду наличия одного нулевого корня судить об устойчивости невозмущенного движения системы (I) при скоростьопределяющих стадиях (б) и (в) нельзя, ибо характер устойчивости здесь обусловлен нелинейными членами системы воз-мущенных уравнений (5). Чтобы решить в этом случае вопрос о временном поведении (I), необходимо привести систему уравнений (5) к так называемому специальному виду [4, 6]. Каким образом получить этот специальный вид при на-личии одного нулевого корня, более детально рас- смотрено в работе [7]. Поэтому, не останавлива- ясь на промежуточных выкладках, введем но- вую переменную $m=a_1y_1+a_2y_2+a_3y_3$, таковую,

чтобы $\frac{dm}{dt}$ =0. Если ввести обозначения $c=y_1$, $r=y_2$, $z=y_3$:

$$-(k_{9\pi} + k_{-2}) = g_{11}, (k_{9\pi} + k_2 Z_0) = g_{12}, k_2 R_0 = g_{13},$$

$$(k_{9\pi} + k_{-2}) = g_{21}, -(k_{-9\pi} + k_2 Z_0) = g_{22}, -k_2 R_0 = g_{23},$$

$$k_{-2} = g_{31}, -k_2 Z_0 = g_{32}, -k_2 R_0 = g_{23} = g_{33} (9)$$

и к тому же принять для определенности, что для нашей системы $a_2 \neq 0$, то можно ввести переменную m вместо y_2 . Остальные переменные сохраним прежними, обозначив их соответственно через $y_1 = m_1$, $y_3 = m_3$, $y_2 = \frac{1}{a_2}(m - m_1a_1 - m_3a_3)$. После этого линеаризованная система уравнений (6) запишется в виде:

$$\frac{dm_1}{dt} = (g_{11} - \frac{1}{a_2}g_{12}a_1)m_1 + (g_{13} - \frac{1}{a_2}g_{12}a_3)m_3 + g_{12}\frac{1}{a_2}m,$$

$$\frac{dm_3}{dt} = (g_{31} - \frac{1}{a_2}g_{32}a_1)m_1 + (g_{33} - \frac{1}{a_2}g_{32}a_3)m_3 + g_{32}\frac{1}{a_2}m,$$

$$\frac{dm}{dt} = 0.$$
(10)

Обозначив коэффициенты в этих уравнениях через p_{11} , p_{13} , p_1 и p_{31} , p_{33} , p_3 соответственно, для сохранения симметрии, можно записать выражения для коэффициентов p_{sk} , p_s в общем виде для $a_n \neq 0$:

$$p_{sk} = g_{sk} - \frac{1}{a_n} g_{sn} a_k, \quad p_s = \frac{1}{a_n} g_{sn}, \quad s, k = 1, 2, ..., n+1,$$
KDOME n .

Из системы (5) и (6) видно, что $a_1=a_2=1$, $a_3=0$, так как $\frac{dc}{dt}+\frac{dr}{dt}=0$ (и значит $C+R=M_0=$ = const), тогда для системы (10) можно записать, что

$$p_{11} = g_{11} - g_{12},$$
 $p_{13} = g_{13},$ $p_{31} = g_{31} - g_{32},$ $p_{33} = g_{33},$ $p_{1} = g_{12},$ $p_{3} = g_{32}.$ (11)

Использовав (11) и (9), система уравнений (10) примет вид:

$$\frac{dm_{1}}{dt} = -(k_{9\Pi} + k_{-2} + k_{-9\Pi} + k_{-9\Pi} + k_{2}Z_{0})m_{1} + k_{2}(M_{0} - C_{0})m_{3} + (k_{-9\Pi} + k_{2}Z_{0})m,$$

$$\frac{dm_{3}}{dt} = (k_{-2} - k_{2}Z_{0})m_{1} - k_{2}(M_{0} - C_{0})m_{3} - k_{2}Z_{0}m,$$

$$\frac{dm}{dt} = 0.$$
(12)

Нелинеаризованная система будет такой: $\frac{dm_1}{dt} = -(k_{\scriptscriptstyle 9Л} + k_{\scriptscriptstyle -2} + k_{\scriptscriptstyle -9Л} + k_{\scriptscriptstyle 2}Z_{\scriptscriptstyle 0})m_1 + k_2(M_{\scriptscriptstyle 0} - C_{\scriptscriptstyle 0})m_3 + (k_{\scriptscriptstyle -9Л} + k_{\scriptscriptstyle 2}Z_{\scriptscriptstyle 0})m + M_1(m,m_1,m_3) \,, \\ \frac{dm_3}{dt} = (k_{\scriptscriptstyle -2} - k_{\scriptscriptstyle 2}Z_{\scriptscriptstyle 0})m_1 - k_2(M_{\scriptscriptstyle 0} - C_{\scriptscriptstyle 0})m_3 - \\ - k_2Z_{\scriptscriptstyle 0}m + M_3(m,m_1,m_3) \,, \\ \frac{dm}{dt} = M(m,m_1,m_3) \equiv 0 \,,$

то есть система уравнений (5) наконец приведена к специальному виду. Здесь

$$\begin{split} M_1(m, m_1, m_3) &= k_2 m m_3 - k_2 m_1 m_3 \;, \\ M_3(m, m_1, m_3) &= 0. \end{split}$$

Поскольку критическое уравнение $^{dm}/_{dt}$ тождественно равно нулю и, следовательно, $M^{\circ}(m,0,0)$, $M_{1}^{\circ}(m,0,0)$, $M_{3}^{\circ}(m,0,0)$, представляющие собой совокупности всех членов в функциях M, M_{1} , M_{3} , не содержащих m_{1} , m_{3} , равны нулю, то в силу известной теоремы А.М. Ляпунова данное невозмущенное движение является всегда устойчивым. Устойчивость при этом не будет асимптотической.

Исследовав подобным образом устойчивость невозмущенного движения при учете скоростьопределяющих стадий только химических превращений (а) и (в), можно прийти к выводу, что и здесь мы снова имеем дело с критическим слу- чаем ввиду наличия в характеристическом уравнении одного нулевого корня. Поэтому оно также является всегда устойчивым и устойчивость сно- ва не будет асимптотической. Здесь всякое возмущенное движение, достаточно близкое к невозмущенному, не стремясь при $t \rightarrow \infty$ к последнему, стремится все же к одному из установи- вшихся движений. Это означает, что под воз- действием случайных флюктуаций возможны "срывы" плотности тока и переход из одного устойчивого состояния в другое.

Таким образом, из сравнения трех различных сочетаний скоростьопределяющих стадий системы (I), в которой возможно наличие кинетических и каталитических токов, видно, что в одном случае имеет место асимптотическая устойчивость, а в двух других — устойчивость стационарных состояний $C_{\rm o}, R_{\rm o}, Z_{\rm o}$. Интересно выяснить, каким будет поведе-

Интересно выяснить, каким будет поведение системы (I), если все стадии (а)—(в) будут соизмеримыми. Здесь имеют место следующие уравнения возмущенного движения:

$$\frac{dc}{dt} = -(k_{-1} + k_{9JI} + k_{-2})c + (k_{-9JI} + k_{2}Z_{0})r + k_{2}R_{0}z + k_{2}rz,
+ k_{2}R_{0}z + k_{2}rz,
\frac{dr}{dt} = (k_{9JI} + k_{-2})c - (k_{-9JI} + k_{2}Z_{0})r - k_{2}R_{0}z - k_{2}rz,
\frac{dz}{dt} = k_{-2}c - k_{2}Z_{0}r - k_{2}R_{0}z - k_{2}rz,$$
(13)

для которых характеристическое уравнение системы первого приближения имеет вид:

$$\lambda^3 + \lambda^2 (k_{-1} + k_{-1} + k_{-2} + k_{-2} + k_{-2} + k_2 Z_0 + k_2 R_0) +$$

+
$$\lambda (k_{-1}k_2R_o + k_{3\Pi}k_2R_o + k_{-3\Pi}k_2R_o + k_{-1}k_2Z_o) + k_2k_{-1}k_{-3\Pi}R_o = 0$$
. (14)

Из последнего выражения видно, что получилось полное уравнение третьей степени. Следовательно, нулевых корней здесь быть не может, к тому же пары чисто мнимых корней также не будет, как показывает дальнейшее исследование. Поэтому судить об устойчивости стационарного состояния в данном случае можно по линеаризованным уравнениям возмущенного движения.

Чтобы произвести оценку относительно устойчивости стационарных состояний, необходимо получить аналитическое выражение для корней характеристического уравнения (14). Для временного поведения системы (I) достаточно установить лишь знаки вещественных частей этих корней, поэтому можно привлечь критерий Рауса–Гурвица [4]:

$$\begin{split} a_{\mathrm{o}} &= 1, \ a_{1} = (k_{-1} + k_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}} + k_{-2} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}} + k_{2}Z_{_{\mathfrak{O}}} + k_{2}R_{_{\mathfrak{O}}}), \\ a_{2} &= (k_{-1}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}}} + k_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}k_{2}R_{_{\mathfrak{O}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{\mathfrak{O}} + R_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}R_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_{-\mathfrak{O}}} + k_{_{-\mathfrak{I}\mathfrak{I}}R_{_$$

По физическому смыслу $k_i > 0$, следовательно, $a_1 > 0$, $a_3 > 0$, $a_0 > 0$, $\begin{vmatrix} a_1 & a_0 \\ a_3 & a_2 \end{vmatrix} = 0$, так как члены

 $k_2 k_{-1} k_{-3} \pi R_0$ и $k_{-1} k_2 k_{-3} \pi R_0$ взаимно уничтожаются и остается сумма остальных членов, каждый из которых больше нуля. Поскольку критерий Гурвица выполняется, и он дает как необходимые, так и достаточные условия отрицательности вещественных частей характеристи- ческих корней, то, следовательно, невозмущен- ное движение при учете в качестве лимитиру- ющих всех стадий электродного процесса будет устойчивым. Устойчивость при этом будет асимптотической и характер особой точки в фа- зовом пространстве δc , δr , δz будет обладать свойствами устойчивого узла или фокуса, по аналогии с фазовой плоскостью для лимитиру- ющих стадий (а)— $(\mathfrak{G}).$

Черновицкий национальный университет

Таким образом, изучение устойчивости достаточно сложных электрохимических систем дает возможность качественно предсказать ход потенциостатических кривых, наступление колебательного режима [8] — затухающих или автоколебаний — и в этой связи высказать суждение о предполагаемой схеме и природе лимитирующих стадий того или иного электродного процесса, используя данные эксперимента.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стійкість стаціонарних станів достатньо широкого класу електродних процесів, в яких можуть мати місце кінетичні та каталітичні струми. Показано, що в залежності від співвідношення кінетичних констант процесу реалізується різний тип стійкості цих станів. Ця обставина надає можливості якісно передбачити хід потенціостатичних кривих, появу коливального режиму і, в зв'язку з цим, надати судження про передбачувану схему і природу лімітуючих стадій того чи іншого електродного процесу, використовуючи дані експерименту.

SUMMARY. The stability of stationary states of a wide class of electrode processes with kinetic and catalytic currents is investigated. It is shown that the type of the stability depends on the relationship among the kinetic constants of the processes. This gives a possibility to predict qualitatively the run of the potentiostatic curves, the onset of the oscillations, and thereby, using experimental data, to make some statements on the assumed mechanism of the rate-determining steps of an electrode process under consideration.

- 1. *Майрановский С.Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. -М.: Наука, 1966.
- Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. -Л.: Химия, 1975.
- 3. *Турьян Я.И.*, *Рувинский О.Е.*, *Зайцев П.М.* Полярографическая каталиметрия. -М.: Химия, 1998.
- 4. *Ляпунов А.М.* Общая задача об устойчивости движения. -М.: Гостехиздат, 1950.
- 5. *Нечипорук В.В.*, Эльгурт И.Л. Самоорганизация в электрохимических системах. -М.: Наука, 1992.
- 6. *Малкин И.Г.* Теория устойчивости движения. -М.: Наука, 1966.
- 7. Лопушанская А.И., Бербец Н.А. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 3. -C. 708—710.
- Эйдельберг М.И., Сандулов Д.Б., Устименко В.Н. // Журн. прикл. химии. -1991. -№ 3. -С. 665—667.

Поступила 30.12.2004