

УДК 541.13

ТОНКОСЛОЙНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Р. С. Тюрин, Ю. С. Ляликов и С. И. Жданов

В обзоре рассмотрены теоретические основы методов тонкослойной электрохимии — хронопотенциометрии, вольтамперометрии и метода токов стационарных состояний, а также их использование для определения констант скорости электрохимических реакций, изучения процессов адсорбции, определения коэффициентов диффузии, числа электронов реакции и т. д. Показаны возможности и преимущества методов тонкослойной электрохимии, которыми они в ряде случаев обладают перед другими методами исследования электродных процессов. Дано описание электролитических ячеек, используемых в тонкослойной электрохимии.

Библиография — 53 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2272
II. Теория тонкослойной электрохимии	2273
1. Хронопотенциометрия	2274
2. Вольтамперометрия	2280
3. Метод токов стационарного состояния	2289
III. Особенности и возможности тонкослойной электрохимии	2295
1. Краевой эффект	2295
2. Влияние непараллельности и неровностей поверхности рабочего электрода	2296
3. Возможности и преимущества методов тонкослойной электрохимии	2297
IV. Практическое использование тонкослойной электрохимии	2298

I. ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития электрохимии можно охарактеризовать значительными успехами в разработке теории электродных процессов, которые существенны не только для самой электрохимии, но и для смежных областей науки и техники. Электрохимические подходы и методы находят применение, например, при исследовании биологических процессов, изучении электрохимических и адсорбционных свойств границы полупроводник — электролит и т. д.

Наряду с исследованием электрохимических процессов в макрообъемах часто возникает необходимость изучения свойств различных веществ в малых и ультрамалых объемах раствора. Измерение в малых объемах раствора давно практикуется в полярографии с капельным ртутным электродом. Однако предельное значение полярографируемого объема в обычных ячейках было, как правило, не меньше 0,2–0,3 мл. В начале 60-х годов появились первые работы по тонкослойной электрохимии, которая открывает новые возможности для решения как теоретических, так и практических вопросов. В них исследовался электролиз растворов электролитов, находящихся в узких промежутках между двумя электродами. С тех пор это направление в электрохимии получило достаточно высокое развитие. В зависимости от способа регистрации кривых различают тонкослойную хронопотенциометрию, осцилловольтамперометрию, а также метод токов стационарного состояния. Методы электрохимии в тонком слое имеют определенные преимущества перед

такими же методами, но в применении к большим объемам раствора. Эти преимущества обусловлены тем, что конвективный перенос электрохимически активного вещества при работе с тонкими слоями электролита практически исключается, вследствие чего существенно упрощается математическое описание протекающих на электродах процессов. В конечном счете облегчается нахождение таких важных кинетических параметров, как константы скорости k , коэффициенты диффузии D , числа электронов n . Методы тонкослойной электрохимии с объемами растворов до 10^{-3} мл удобны и при анализе сильно радиоактивных растворов, где большие количества раствора недопустимы. В отечественной литературе тонкослойной электрохимии до сих пор уделяется слишком мало внимания. Настоящим обзором мы стремимся в некоторой мере восполнить этот пробел.

II. ТЕОРИЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

При рассмотрении теории тонкослойной электрохимии будут обсуждаться электродные процессы в тонком слое раствора цилиндрической формы толщиной l , помещенном между двумя плоскопараллельными, коаксиальными электродами каждый площадью A и радиусом r . Контроль толщины слоя раствора можно вести, например, посредством микрометра (рис. 1). Объем раствора, находящегося между электродами, равен $l \cdot A$ ($\sim 10^{-3}$ мл). Для контроля потенциала электрода этот раствор может находиться в контакте с большим объемом исследуемого раствора через боковую поверхность тонкослойного цилиндра площадью $2\pi rl$.

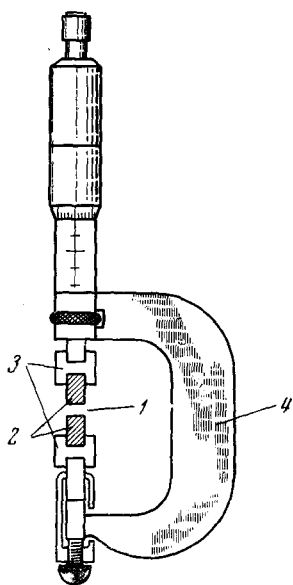


Рис. 1. Плоскопараллельные микрометрические электроды: 1 — щель, 2 — Pt-электроды, 3 — изоляционные шайбы, 4 — микрометр

На рис. 2 приведено схематическое изображение тонкослойной ячейки, состоящей из пары плоскопараллельных электродов,

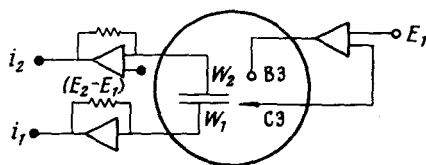


Рис. 2. Схематическое изображение тонкослойной ячейки со спаренными электродами: W_1 и W_2 — рабочие электроды, ВЭ — вспомогательный электрод, СЭ — стандартный электрод

вспомогательного и стандартного электродов, а также схемы включения. Возможно несколько способов включения ячейки. При независимом контроле потенциалов рабочих электродов W_1 и W_2 посредством стандартного и вспомогательного электродов, как это показано на рис. 2, мы будем иметь спаренную тонкослойную ячейку. Когда потенциалы электродов E_1 и E_2 равны между собой, ячейка имеет, по существу, один рабочий электрод суммарной площади $2A$ и с эффективной толщиной исследуемого раствора $l/2$. Если цепь одного из электродов разомкнуть, то он будет выполнять роль инертной пластины. Если же не ис-

пользовать стандартный и вспомогательный электроды, то мы будем иметь двухэлектродную тонкослойную ячейку.

Кроме плоскопараллельных электродов¹⁻⁴ в тонкослойной электрохимии могут быть использованы электроды в виде тонкой проволоочки, помещенной в узкий канал стеклянной или хлоропластовой трубочки^{5, 6}. Подобного типа ячейки показаны на рис. 3. Толщину исследуемого рас-

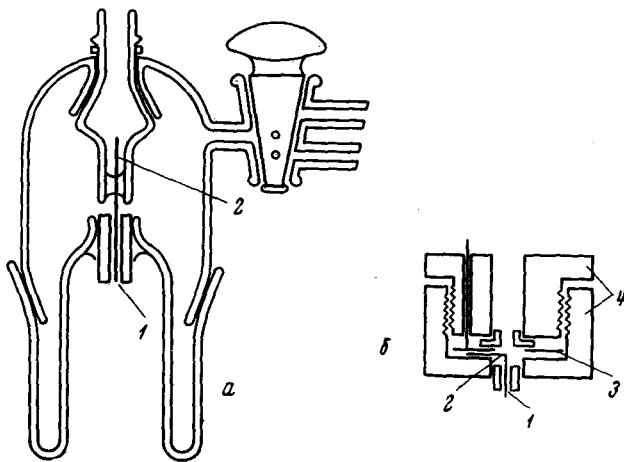


Рис. 3. Типы капиллярно-проволочных электродов: 1 — щель, 2 — рабочий электрод, 3 — Pt-контактный диск, 4 — фторопластовая основа

твора можно варьировать подбором диаметра проволоочки и канала трубочки. Материалом электродов может служить графит, платина, ртуть и другие металлы; в случае совместных электрохимических и спектрофотометрических исследований — стеклянные пластины, покрытые проводящим слоем^{1, 7-11}.

1. Хронопотенциометрия

Рассмотрим раствор, содержащий электрохимически активное вещество, в тонкослойной ячейке, заключенный между границами 0 и l , так что $0 < x < l$. Работает только один из двух близко расположенных электродов, а второй является как бы стенкой ячейки.

Если вещество О восстанавливается при постоянной плотности тока i (гальваностатические условия), то, пренебрегая краевым эффектом*, концентрацию его на электроде в любой момент времени $c_0(0, t)$ можно вычислить с помощью преобразования Лапласа¹².

Христенсен и Ансон показали², что:

$$c_0(0, t) = c_0^0 - \frac{il}{nFAD} \left[\frac{Dt}{l^2} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 k^2 Dt}{l^2}\right) \right] \quad (1)$$

где c_0^0 — начальная концентрация О.

Для больших l ур. (1) сводится к уравнению обычной хронопотенциометрии.

Время, необходимое для полного исчерпания деполяризатора из приэлектродного пространства, т. е. когда $c_0(0, t) = 0$, называется переходным (τ).

* См. стр. 2295.

Для достаточно большого τ , когда $l^2 < \tau D$, экспоненциальными членами в ур. (1) можно пренебречь и из него следует выражение для τ :

$$\tau = \frac{nFAlc_0^0}{i} - \frac{l^2}{3D} \quad (2)$$

Если справедливо уравнение Нернста, то для обратимой окислительно-восстановительной пары О—R зависимость потенциала от времени $[E=f(t)]$ описывается уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau - t + \frac{2l^2}{\pi^2 D} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 k^2 D t}{l^2}\right)}{t + \frac{l^2}{3D} - \frac{2l^2}{\pi^2 D} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 k^2 D t}{l^2}\right)} \quad (3)$$

где E^0 — нормальный потенциал пары О—R. Ур. (3) выведено при предположении о равенстве коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм вещества. Величина $l^2/3D$ и экспоненциальные члены ур. (3) могут быть сделаны малыми по сравнению с t . В этом случае $E=E^0$ при $t=\tau/2$. Вторым членом правой части в ур. (2) можно пренебречь, когда l мало, а концентрация О в растворе достаточно большая. Если, например, $l=10^{-3}$ см, $D=10^{-5}$ см²/сек, то $l^2/3D \sim 3 \cdot 10^{-2}$ сек. Таким образом, вторым членом в ур. (2) при этих условиях можно пренебречь, если $\tau > 3$ сек., и ур. (3) сводится к закону Фарадея в применении к кулонометрии при постоянном токе:

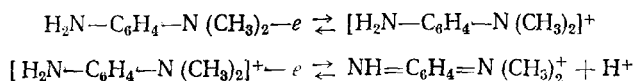
$$\tau = \frac{nFAlc_0}{i} \quad (4)$$

или

$$Q = nFAlc_0 \quad (5)$$

а. Определение числа электронов реакции

Ур. (4) можно использовать для нахождения величины n , когда не известны коэффициенты диффузии исследуемых веществ. Для этого применяют ячейку с близко расположенными электродами, чтобы $l^2/3D$ было значительно меньше переходного времени. Методом тонкослойной хронопотенциометрии было определено число электронов при окислении N,N-диметил-*p*-фенилендиамина. Эта реакция протекает через следующие стадии:



Исследование на платиновых электродах в кислых растворах при помощи обычной хронопотенциометрии указывает на двухэлектронный переход¹³. Однако последующие химические превращения продуктов реакции сильно осложняют интерпретацию результатов. Среднее экспериментальное значение величины $n=1,97$, полученное в тонкослойном эксперименте, находится в хорошем согласии с величиной 2, предполагаемой для окисления N,N-диметил-*p*-фенилендиамина до диимина. Тонкослойный эксперимент дает более точные значения n , чем обычный электролиз при контролируемом потенциале^{2, 14}. Хронопотенциограммы с тонкослойной ячейкой получаются более четкими, чем с обычной ячейкой. Это видно на рис. 4, на котором показаны кривые для окисления

p-фенилендиамина. Происходит это потому, что как только все вещество в растворе в тонкослойной полости между электродами окислится, наступает резкий переход к следующей реакции, например, к окислению воды. В случае же диффузионной хронопотенциометрии после исчерпа-

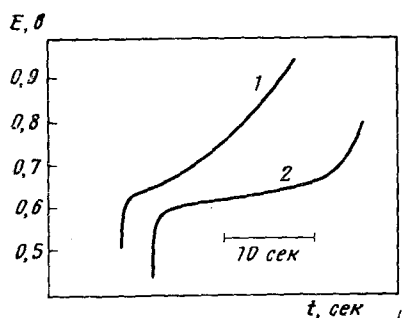


Рис. 4. Хронопотенциограммы окисления *p*-фенилендиамина. 1 — диффузионная ($c=4,72$ мМ, плотность тока $0,6$ мка·см $^{-2}$), 2 — тонкослойная ($c=4,99$ мМ, плотность тока $0,09$ мка·см $^{-2}$). В обоих случаях фон — 1 М H_2SO_4

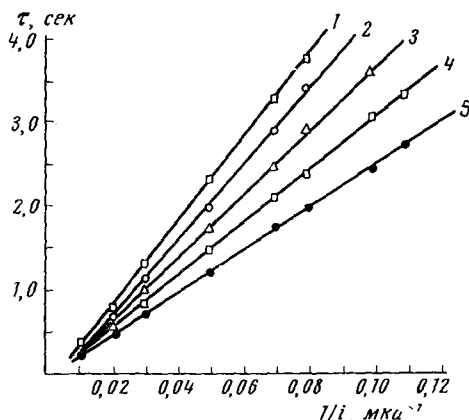


Рис. 5. Зависимость τ от $1/i$ для различных значений толщины раствора: 1 — $1,88 \cdot 10^{-3}$ см, 2 — $1,62 \cdot 10^{-3}$ см, 3 — $1,37 \cdot 10^{-3}$ см, 4 — $1,12 \cdot 10^{-3}$ см, 5 — $0,864 \cdot 10^{-3}$ см. Площадь рабочего электрода $0,27$ см 2 . Исследуемый раствор — $K_3Fe(CN)_6$ на фоне $0,5$ М Na_2SO_4

ния приэлектродного слоя раствора большая часть тока продолжает потребляться на окисление исследуемого вещества, которое диффундирует из все более и более отдаленных слоев раствора, отчего потенциал изменяется более плавно.

б. Определение коэффициентов диффузии

Анализируя ур. (2), Оглсби, Оманг и Рейлей показали¹⁵, что коэффициенты диффузии исследуемых веществ можно определить и, не зная ни концентрации, ни площади рабочего электрода. Действительно, график зависимости τ от $1/i$ представляет собой прямую линию, которая отсекает на оси τ отрезок, равный $l^2/3D$ (рис. 5). Зная l , можно определить коэффициент диффузии электрохимически активного вещества. В табл. 1 показаны значения коэффициентов диффузии для $Fe(CN)_6^{3-}$ в $0,5$ М Na_2SO_4 , полученные для различных значений толщины раствора l .

ТАБЛИЦА 1
Коэффициент диффузии для $Fe(CN)_6^{3-}$ в $0,5$ М Na_2SO_4

$l \cdot 10^{-3}$, см	$l^2/3D$, сек	D , см 2 /сек $\cdot 10^5$
0,864	0,0502	0,49
1,12	0,0883	0,47
1,37	0,140	0,45
1,62	0,236	0,37
1,88	0,252	0,47

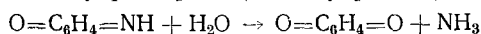
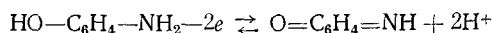
Среднее значение $D = 0,45 \cdot 10^{-5}$ см 2 /сек.

в. Определение констант скорости химических реакций

Тонкослойная хронопотенциометрия очень удобна для определения констант скорости медленных химических реакций, в которых участвуют продукты электролиза.

Сущность метода разберем на примере реакции гидролиза *p*-бензохинонимина. Для изучения кинетики гидролиза *p*-бензохинонимина, образующегося при анодном окислении *p*-аминофенола на Pt-электроде, этот метод применили Христенсен и Ансон¹⁶.

Анодное окисление *p*-аминофенола в водных растворах протекает по следующей схеме¹⁷⁻¹⁹:



На рис. 6 показана тонкослойная хронопотенциограмма окисления *p*-аминофенола и последующего восстановления *p*-бензохинонимина и *p*-бензохинона.

В течение времени t_f происходит окисление *p*-аминофенола (R) в *p*-бензохинонимин (O), который гидролизуется по необратимой реакции первого порядка в *p*-бензохинон (Z). Так как *p*-бензохинон восстанавливается в другой области потенциалов, то его условно можно назвать электрохимически инертным веществом. На участке прерывания тока длительностью t_d происходит только гидролиз *p*-бензохинонимина. После этого направление тока меняется и происходит восстановление непрореагировавшего *p*-бензохинонимина обратно в *p*-аминофенол (R). Одновременно с восстановлением *p*-бензохинонимина продолжает идти его гидролиз.

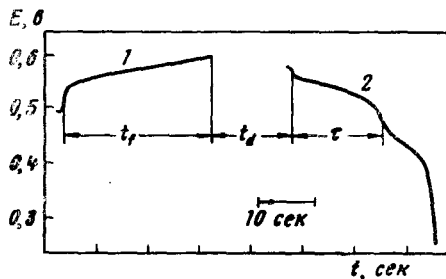


Рис. 6. Тонкослойная хронопотенциограмма: 1 — окисление *p*-аминофенола, 2 — восстановление *p*-бензохинонимина и *p*-бензохинона. $t_d = 45,4$ сек

Вычислим сначала концентрацию O в тонком слое раствора в некоторый момент времени t , причем $0 < t < t_f$. Можно написать, что

$$\frac{dc_O}{dt} = \beta - kc_O \quad (6)$$

где $\beta = i/nFAI$ (см. ур. 1). Первым членом в правой части ур. (6) отражено возникновение O, а вторым — его исчезновение по реакции гидролиза.

Так как $c_0 = 0$ при $t = 0$, то решением ур. (6) будет:

$$c_O = \frac{\beta}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

Для периода прерывания тока $i = 0$, т. е. при $t_f < t < t_f + t_d$ получим:

$$\frac{dc_O}{dt} = -kc_O \quad (8)$$

Решая ур. (8) и беря c_0 из ур. (7) при $t' = t - t_f = 0$ (т. е. в момент времени t_f), получим:

$$c_O = \frac{\beta}{k} e^{-kt'} (1 - e^{kt_f}) \quad (9)$$

Для периода восстановления O, т. е. при $t_f + t_d < t < t_f + t_d + \tau$ имеем:

$$\frac{dc_O}{dt} = -\theta\beta - kc_O \quad (10)$$

где θ — отношение катодного тока к анодному.

Решая ур. (10) и беря c_0 из ур. (9) при $t'' = t - (t_f + t_d) = 0$ (т. е. в момент времени t_d), получим:

$$c_0 = \frac{\beta}{k} \{ e^{-kt''} [\theta + e^{-kt_d} (1 - e^{-kt_f})] - \theta \} \quad (11)$$

Переходное время определяется из условия $c_0 = 0$, $t'' = \tau$. Тогда из ур. (11) имеем:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \left[1 + \frac{1}{\theta} e^{-kt_d} (1 - e^{-kt_f}) \right] \quad (12)$$

а при $\theta = 1$:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln [1 + e^{-kt_d} (1 - e^{-kt_f})] \quad (13)$$

Теория для аналогичной схемы электродного процесса, но в случае обычной хронопотенциометрии значительно сложнее. Эксперимент подтвердил справедливость ур. (13). В табл. 2 даны результаты определения константы скорости гидролиза *p*-бензохинонимина на фоне 1,017 М H_2SO_4 при 25°. Концентрация исходного продукта, *p*-аминофенола, $1,01 \cdot 10^{-2}$ М.

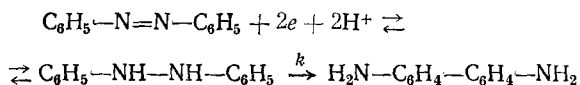
ТАБЛИЦА 2

Константа скорости гидролиза
p-бензохинонимина

t_f , сек	t_d , сек	τ , сек	$k \cdot 10^3$, сек $^{-1}$
32,4	9,9	23,9	7,8
41,8	19,9	28,1	7,3
19,0	42,2	12,7	7,0
27,4	45,4	16,6	7,5
36,0	50,4	20,3	7,3
16,6	51,1	10,3	7,4

Среднее значение $k = 7,4 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$.

количества электричества) от времени. Спустя некоторое время, потенциал изменяют до такого значения, при котором неустойчивая форма вещества, не успевшая прореагировать, возвращается по обратной электрохимической реакции в исходное состояние. Оглсби, Джонсон и Рейлей²⁰ применили этот метод для изучения кислотно-каталитической перегруппировки гидразобензола. В качестве исходного материала использовалась устойчивая азо-форма, а неустойчивую гидразо-форму получали на поверхности рабочего электрода. При этом происходили следующие реакции:



Теоретически время, необходимое для полного истощения раствора толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ см, меньше одной секунды²¹. Если исследуемая реакция достаточно медленна, то в потенциостатическом эксперименте неустойчивое вещество может образоваться быстро и реагировать при том же потенциале значительно большее время (t_r), чем то, которое пошло на его генерацию. Отношение количеств электричества, пошедших на обратный и прямой электролиз (h_r/h_b), эквивалентно отношению начальной концентрации вещества, например азобензола, к конечной концентрации продукта, например гидразобензола. График $\ln(h_r/h_b)$, t_r для реакций первого порядка должен быть прямолинейным с наклоном k .

Когда прореагировала половина образовавшегося продукта, то $h_r/h_b=2$. Если время, необходимое для протекания реакции наполовину, обозначить через $t_{1/2}$, то для константы скорости можно записать следующее уравнение:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad (14)$$

Данные по константе скорости реакции перегруппировки гидразобензола, полученные тонкослойным методом, сравнивались с данными, полученными другими электрохимическими методами, и было найдено хорошее согласование результатов. Так, для циклического гальвано-статического метода получено значение константы, равное $10,2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, для метода с обращением скачка — $10,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, для тонкослойной хронопотенциометрии $18,6 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ и тонкослойного потенциостатического метода $11,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Концентрация HClO_4 во всех случаях была $0,075 \text{ M}$.

г. Исследование адсорбции

Благодаря значительному увеличению отношения поверхности электрода к объему раствора тонкослойную электрохимическую ячейку можно применить для изучения таких поверхностных явлений, как адсорбция. На основании теоретических положений, определяющих поведение электроактивных веществ в условиях тонкослойного эксперимента, Хабборд и Ансон³ указали на простой и удобный способ количественного определения адсорбированных веществ.

Если вещество адсорбируется на поверхности электрода и геометрия ячейки такова, что вторым членом в правой части ур. (2) можно пренебречь, переходное время, характеризующее полное исчерпывание как адсорбированного, так и не адсорбированного деполяризатора, будет описываться уравнением

$$\tau = \frac{nFAlc}{i} + \frac{2nF\Gamma}{i} \quad (15)$$

где Γ — количество адсорбированного вещества, моль/см^2 . Коэффициент 2 возникает от того, что адсорбция идет на обоих электродах, каждый площадью A . Если адсорбированное вещество не участвует в электродном процессе (в таких условиях, в каких неадсорбированное вещество на электроде реагирует), то количество адсорбированного вещества находит по разности между количеством электричества, пошедшим на реакцию в ходе эксперимента и теоретическим количеством электричества, вычисленным по ур. (5).

Полезность использования тонкослойной электрохимии при исследовании адсорбционных процессов показана в работах²²⁻²⁴. В них установлено, что адсорбция I_2 и I^- на платиновых электродах может быть двух видов: в электрохимически активном и неактивном состояниях. Сначала I_2 адсорбируется в неактивной форме (до $\sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^2$), затем — в активном состоянии (еще $10^{-9} \text{ моль/см}^2$).

Активный адсорбированный I^- ($\sim 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^2$) препятствует дальнейшей адсорбции неактивных форм I_2 и I^- . Адсорбированный неактивный I_2 исключает дальнейшую адсорбцию I^- .

Адсорбция активного I_2 происходит независимо от того, чем покрыт электрод — I^- -ионами или свободным иодом. Определение неактивного адсорбированного I^- может быть проведено на основании уравнений анодного переходного времени окисления I^- в I_2 .

Присутствие неактивного адсорбированного I_2 может быть подтверждено окислительной десорбцией ($n=5$) с последующим определением его в виде иодата.

При исследовании поведения пары I_2/I^- установлено, что адсорбированный иодид-ион не окисляется при таких потенциалах, при которых окисляется неадсорбированный иодид.

Настоящие данные указывают, что адсорбированные I^- и I_2 в меньшей степени являются вероятными кандидатами для обмена электронами в токе обмена на Pt-электродах в растворах I^-/I_2 . Авторы^{25, 26}, которые придерживались противоположного мнения в исследовании кинетических данных, конечно, приходили к некорректным выводам.

Выводы, сделанные при исследовании электрохимического поведения пары I_2/I^- на Pt-электродах в тонких слоях раствора, несколько отличаются от предположений, основанных на результатах, полученных другими методами²⁷⁻³³. Однако выводы, сделанные в работах²²⁻²⁴, на наш взгляд, оставляют несколько дискуссионных моментов, требующих более тонкой трактовки.

2. Вольтамперометрия

а. Обратимые процессы

Если в тонком слое раствора есть деполяризатор, то при наложении на электрод определенного потенциала в цепи возникает ток в результате протекания электрохимического процесса. Раствор, прилегающий к поверхности электрода, постепенно обедняется деполяризатором; подача новых порций его осуществляется за счет диффузии из массы раствора, что приводит к утолщению диффузионного слоя, который в условиях тонкослойного эксперимента не может превысить l . По мере увеличения потенциала электрода скорость электрохимического процесса растет, но одновременно замедляется доставка деполяризатора. В результате этого ток растет только до определенной величины и затем начинает уменьшаться вплоть до нуля. Соответствующее уравнение вольтамперной кривой вывели Ансон и Хабборд³⁴ в предположении, что потенциал электрода изменяется во времени с постоянной скоростью.

Для обратимой реакции: $O + ne \rightleftharpoons R$ при невысоких скоростях изменения потенциала (не выше 20 мВ/сек) для c_O и c_R справедливы следующие уравнения:

$$c_O = c_O^0 \left\{ 1 / \left[1 + \exp \frac{nF}{RT} (E^0 - E) \right] \right\} \quad (16)$$

$$c_R = c_R^0 \left\{ 1 / \left[1 + \exp \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \right\} \quad (17)$$

Ток i , проходящий через тонкослойную ячейку, при катодной развертке потенциала может быть вычислен по уравнению:

$$i = -nFV \frac{dc_O}{dt} \quad (18)$$

Из ур. (16) и (18) можно получить выражение для катодной вольтамперной кривой

$$i = n^2 V r c_O^0 \frac{F^2}{RT} \left\{ \frac{\exp \frac{nF}{RT} (E^0 - E)}{\left[\exp \frac{nF}{RT} (E^0 - E) + 1 \right]^2} \right\} \quad (19)$$

Видно, что вольтамперная кривая в тонкослойной электрохимии имеет колоколообразную форму, симметричную относительно потенциала пика (рис. 7). Максимальный ток (i_n) приходится на E^0 и дается уравнением

$$i_n = \frac{n^2 c_0^0 r V F^2}{4RT} \quad (20)$$

Сравнение ур. (19) с уравнением Рэндлса — Шевчика^{35, 36} указывает на простоту теории тонкослойной вольтамперметрии по сравнению с осциллографической полярографией.

Если сравнить уравнение, описывающее максимальный ток в обычной осцилловольтамперметрии:

$$i_n = \frac{0,452 n^{3/2} F^{3/2} c_0^0 D^{1/2} r^{1/2} A}{R^{1/2} T^{1/2}} \quad (21)$$

с ур. (20), то можно показать, что плотность тока в тонкослойной вольтамперметрии значительно ниже:

$$\frac{i_n}{(i_n)_{\text{тс}}} = \left(\frac{RT}{nF} \right)^{1/2} \frac{1,808 D^{1/2}}{r^{1/2} l} = \frac{0,286 D^{1/2}}{n^{1/2} r^{1/2} l} \quad (22)$$

откуда $i_n(i_n)_{\text{тс}} = 22$, если $n=1$, $r=10^{-3}$ в/сек, $l=10^{-3}$ см, а $D=6 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Однако при таких малых r и стационарных электродах эти меньшие токи можно измерить не менее точно, чем токи в осциллографической полярографии, где из-за большого r существенную роль играют емкостные токи.

б. Необратимые процессы

Тонкослойная вольтамперметрия очень удобна для исследования необратимых реакций: $O + ne \rightarrow R$ ³⁷.

Вольтамперная кривая для необратимой системы несимметрична относительно E_n , потенциал пика и его высота (ток пика) связаны с кинетическими параметрами k^0 и αn_0 простыми уравнениями. Исходным является основное уравнение электрохимической кинетики, учитывающее и прямую и обратную реакции:

$$i = nFAk^0 \left\{ c_O \exp \left[\frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) \right] - c_R \exp \left[\frac{(1-\alpha) n_0 F}{RT} (E - E^0) \right] \right\} \quad (23)$$

Если пиковый ток по крайней мере в сто раз больше тока обмена, то обратная реакция дает незначительный вклад в вольтамперную кривую; тогда:

$$i = nFAk^0 c_O \exp \left[\frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) \right] \quad (24)$$

Комбинируя ур. (18) и (24), получим:

$$\frac{dc_O}{dt} = -\frac{Ak^0 c_O}{V} \exp \left[\frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) \right] \quad (25)$$

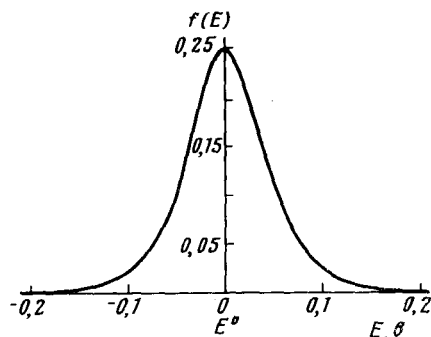


Рис. 7. Теоретическая i, E -кривая в тонкослойной вольтамперметрии для обратимого процесса:

Интегрирование ур. (25) ведет к выражению для c_0 . Подставив его в ур. (24), получим выражение для катодной i , E -кривой, содержащее только исходную концентрацию:

$$i = nFAk^0c_0^0 \exp \left\{ \frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) - \frac{ARTk^0}{\alpha n_0 FV(-r)} \exp \left[\frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) \right] \right\} \quad (26)$$

Графики ур. (26) вычисленные при нескольких значениях k^0 и одном значении αn_0 , показаны на рис. 8. Из рис. 8 видно, что форма кривых не

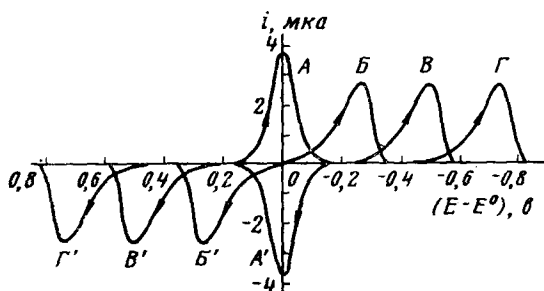


Рис. 8. Теоретические вольтамперные кривые для обратимой и полностью необратимых реакций в тонком слое раствора:

A — обратимая реакция: $k^0 \geq 4 \cdot 10^{-3}$ см/сек, B — G — полностью необратимые реакции: $k^0 = B = 10^{-6}$, $B = 10^{-8}$, $G = 10^{-10}$ см/сек ($\alpha n_0 = 0,5$; $V = 2 \cdot 10^{-3}$ см³; $|r| = 2 \cdot 10^{-3}$ в/сек; $n = 1$, $A = 0,5$ см², $C^0 = 10^{-6}$ моль/см³, $T = 298^\circ \text{K}$)

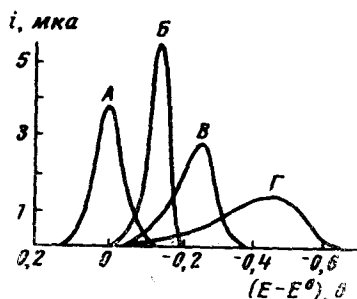


Рис. 9. Теоретические вольтамперные кривые для обратимой и полностью необратимых реакций в тонком слое раствора для различных значений αn_0 . A — обратимая реакция, B — G — необратимые реакции; αn_0 : $B = 0,75$; $B = 0,50$; $G = 0,25$. ($k^0 = 10^{-6}$ см/сек; все остальное, как на рис. 8)

зависит от k^0 . При изменении k^0 они только сдвигаются вдоль оси потенциалов, однако при уменьшении αn_0 пики становятся шире и ниже (рис. 9).

Взяв производную di/dE по ур. (26) и приравняв ее нулю, найдем уравнения для потенциала катодного пика и для пикового тока.

Потенциал пика зависит и от αn_0 , и от k^0 , но не зависит от концентрации:

$${}_K E_{\text{п}} = E^0 - (2,3RT/\alpha n_0 F) \lg [\alpha n_0 F (-r) V / ART k^0] \quad (27)$$

тогда как пиковый ток прямо пропорционален αn_0 и концентрации:

$${}_K i_{\text{п}} = \alpha n_0 n F^2 V (-r) c_0^0 / 2,718 RT \quad (28)$$

По ур. (28) можно рассчитать αn_0 , а затем k^0 можно найти по ур. (27) при условии, что известно E^0 .

Ур. (27) и (28) применимы и для анодной реакции, только вместо α нужно подставить $(1-\alpha)$, а c_0^0 заменить на c_0^R .

Если получить циклическую вольтамперную кривую, то для нахождения тех же кинетических параметров знание E^0 уже не потребуется. В этом случае нужно записать уравнения для ${}_K E_{\text{п}}$ и ${}_A E_{\text{п}}$, из которых затем можно исключить E^0 . Конечное выражение для k^0 имеет следующий вид:

$$k^0 = \left\{ \frac{2,718 {}_K i_{\text{п}}}{n F A c_0^0} \left(\frac{-2,718 {}_A i_{\text{п}}}{n F A c_0^0} \right)^{\kappa^A / \alpha^A} \cdot \exp \left[\frac{-2,718 {}_K i_{\text{п}}}{n F V |r| c_0^0} ({}_A E_{\text{п}} - {}_K E_{\text{п}}) \right] \right\}^{\bar{\alpha}^A \text{п} / ({}^A i_{\text{п}} - \kappa^A \text{п})} \quad (29)$$

При $\alpha n_0 = 0,5$, $i_{\text{п}} = i_{\text{п}}^a$ ур. (29) приобретает простую форму:

$$\lg k^0 = - (1260/T) (aE_{\text{п}} - \kappa E_{\text{п}}) + \lg (VF|r|/2ART) \quad (30)$$

Если воспользоваться уравнениями для $i_{\text{п}}$ и $i_{\text{п}}^a$ типа ур. (28), то, исключив из них n_0 , можно получить уравнение для α . При $c^0_{\text{O}} = c^0_{\text{R}}$ будем иметь:

$$\alpha = \kappa i_{\text{п}} / (\kappa i_{\text{п}} - i_{\text{п}}^a) \quad (31)$$

Таким образом, в случае циклической тонкослойной вольтамперометрии можно найти отдельно α и n_0 при условии, конечно, что n_0 для катодного и анодного процессов одинаковы.

Ур. (26) описывает вольтамперную кривую необратимой реакции с относительной ошибкой 2%, если ток обмена составляет не более 2% от тока пика.

Действительно, используя уравнение:

$$i_0 = nFAk^0c \quad (32)$$

для оценки наибольшего значения тока обмена i_0 и ур. (28) — для наименьшего значения тока пика $i_{\text{п}}$, получим:

$$i_0/i_{\text{п}} = 2,718ARTk^0/\alpha n_0FVr > 0,02 \quad (33)$$

или

$$k^0 < (\alpha n_0FV|r|/2,718ART) \cdot 0,02 \quad (34)$$

Для обычных значений экспериментальных параметров ($\alpha n_0 = 0,5$; $V = 2 \cdot 10^{-3}$ см³; $|r| = 2$ мв/сек; $T = 298^\circ \text{K}$ и $A = 0,5$ см²) получаем $k^0 < 1,2 \cdot 10^{-6}$ см/сек.

Следовательно, ур. (26) применимо к полностью необратимым процессам при величинах констант скорости порядка 10^{-6} и меньше.

Ур. (19) описывает вольтамперную кривую для обратимой реакции с относительной ошибкой 2% при условии:

$$i_0/i_{\text{п}} = 4ARTk^0/nFV|r| > 50 \quad (35)$$

Оно выполнено, если:

$$k^0 > (nFVr/4RTA) \cdot 50 \quad (36)$$

При тех же значениях параметров, что и выше, получим: $k^0 > 4 \cdot 10^{-3}$ см/сек. Следовательно, «обратимыми» должны быть такие реакции, константа скорости которых не меньше $4 \cdot 10^{-3}$ см/сек.

в. Учет влияния строения двойного слоя

Все вышеприведенные уравнения были получены без учета влияния строения двойного электрического слоя. Основное уравнение электрохимической кинетики, учитывающее это влияние на поверхностную концентрацию деполаризатора, имеет вид:

$$i = nFAk^0c_0f(\psi_1)\exp[(-\alpha n_0F/RT)(E - E^0)] \quad (37)$$

где $f(\psi_1) = \exp[(\alpha n_0 - z_0)(F/RT)\psi_1]$, а z_0 — заряд частицы исследуемого вещества.

Уравнение катодной i , E -кривой вытекает из ур. (26) и (37):

$$i = nFAk^0c_0f(\psi_1)\exp\left\{\frac{-\alpha n_0F}{RT}(E - E^0) + \frac{Ak^0}{V(-r)} \int_{E_i}^E f(\psi_1)\exp\left[-\frac{\alpha n_0F}{RT}(E - E^0)\right]dE\right\} \quad (38)$$

где E_i — потенциал начала развертки.

Если предположить, что потенциал электрода распределен на последовательно включенных емкостях плотной (C) и диффузной (C_d) частей двойного слоя и считать, что емкости не зависят от потенциала в том узком интервале потенциалов, в котором ток достаточно большой (около $200/n$, мв) то:

$$\psi_1 \approx (C/C_d) (E - \varphi_0) \quad (39)$$

где φ_0 — потенциал нулевого заряда.

Комбинирование ур. (38) и (39) дает:

$$i = nFAk^0c_0^0f(\psi_1) \exp \left\{ \frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) - \frac{ARTk^0}{FV(-r)} \frac{f(\psi_1) \exp \left[\frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) \right]}{[\alpha n_0 + (z_0 - \alpha n_0) C/C_d]} \right\} \quad (40)$$

Для потенциала пика получается уравнение

$$\kappa E_{\pi} = \frac{\alpha n_0 E^0 + (z_0 - \alpha n_0) \frac{C}{C_d} \varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{FV(-r)}{ARTk^0} \left[\alpha n_0 + (z_0 - \alpha n_0) \frac{C}{C_d} \right] \right\}}{\alpha n_0 + (z_0 - \alpha n_0) C/C_d} \quad (41)$$

Ур. (41) превращается в ур. (27), когда C значительно меньше, чем C_d (такой случай может быть в избытке индифферентного электролита). Ур. (38) и (40) полностью аналогичны ур. (26) за исключением функции $f(\psi_1)$, которая входит в ур. (40) вместе с множителем $\exp [(-\alpha n_0 F/RT) \cdot$

$\cdot (E - E^0)]$. Произведение $f(\psi_1) \exp \left[-\frac{\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) \right]$ с учетом ур. (39) преобразуется в:

$$f(\psi_1) \exp \left[\frac{-\alpha n_0 F}{RT} (E - E^0) \right] = \exp \left\{ \frac{F}{RT} \left[\frac{C}{C_d} (z_0 - \alpha n_0) \cdot \varphi_0 + \alpha n_0 E^0 \right] \right\} \exp \left[\alpha^* \frac{F}{RT} E \right] \quad (42)$$

$$\text{где} \quad \alpha^* = (z_0 - \alpha n_0) C/C_d + \alpha n_0 \quad (43)$$

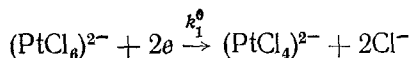
Наконец, для пикового тока с учетом влияния строения двойного слоя получается:

$$\kappa i_{\pi} = \alpha^* n F^2 V(-r) c_0^0 / 2,718 RT \quad (44)$$

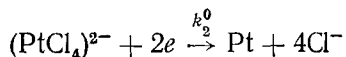
Из ур. (43) и (44) следует, что α^* , а значит и κi_{π} должны быть меньше для реакций анионов, чем для реакций катионов. Тонкослойные, i , E -кривые при умеренной и низкой концентрациях индифферентного электролита содержат информацию об отношении C/C_d .

г. Стадийные процессы

Если восстановление вещества проходит в две полностью необратимые стадии, например,



и



то вольтамперная кривая (рис. 10) должна содержать два пика, если первая стадия быстрее (кривая А), или один пик, если быстрее вторая ста-

дия, или если обе стадии протекают с соизмеримыми скоростями (кривые Б и В).

В случае, когда $k_1^0 \geq 10^3 k_2^0$, уравнения, приведенные в предыдущей части этого раздела, применимы к описанию обеих стадий.

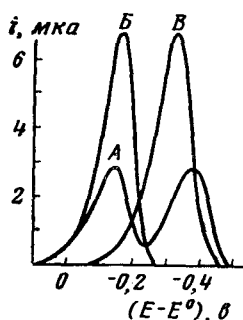
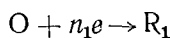


Рис. 10. Теоретические тонкослойные кривые для двухстадийной полностью необратимой реакции.

А — $k_1^0 = 10^{-5}$; $k_2^0 = 10^{-7}$; В — $k_1^0 = k_2^0 = 10^{-5}$;
В — $k_1^0 = 3 \cdot 10^{-7}$; $k_2^0 = 10^{-5}$ см/сек (остальное, как на рис. 8)

Основное i , E -уравнение для полностью необратимой двухстадийной реакции:



без учета влияния строения двойного слоя получается следующим образом. Вклад тока от первой ступени реакции находят при помощи ур. (26):

$$i_1 = n_1 F A k_1^0 c_1^0 \exp \left\{ \frac{-(\alpha n_0)_1 F}{RT} (E - E_1^0) \frac{-ART k_1^0}{(\alpha n_0)_1 F V (-r)} \cdot \exp \left[\frac{-(\alpha n_0)_1 F}{RT} (E - E_1^0) \right] \right\} \quad (45)$$

Ток, обусловленный второй ступенью, дается уравнением:

$$i_2 = -n_2 F V \frac{dc_2}{dt} + i_1 = n_2 F A c_2^0 k_2^0 \exp \left[\frac{-(\alpha n_0)_2 F}{RT} (E - E_2^0) \right] \quad (46)$$

Ур. (46) решается относительно c_2 и i_2 при помощи обычных методов решения линейных дифференциальных уравнений первого порядка

$$c_2 = c_1^0 H^{-1} \int_{E_i}^E G H dE \quad (47)$$

$$i_2 = n_2 F A k_2^0 c_1^0 H^{-1} \exp \left[\frac{-(\alpha n_0)_2 F}{RT} (E - E_2^0) \right] \int_{E_i}^E G H dE \quad (48)$$

где

$$G = \frac{n_1 A k_1^0 c_1^0}{n_2 V r} \exp \left\{ \frac{-(\alpha n_0)_1 F}{RT} (E - E_1^0) + \frac{A k_1^0 R T}{(\alpha n_0)_1 F V r} \exp \left[\frac{-(\alpha n_0)_1 F}{RT} (E - E_1^0) \right] \right\}$$

$$H = \exp \{ [A k_2^0 R T / V (-r) (\alpha n_0)_2 F] \exp [(-(\alpha n_0)_2 F / R T) (E - E_2^0)] \}$$

c_1^0 — начальная концентрация О и c_2^0 — начальная концентрация R_1 . Так как общий ток $i = i_1 + i_2$, то выражение для i , E -кривой будет иметь вид:

$$i = n_2 F V r c_1^0 G + n_2 F A k_2^0 c_1^0 H^{-1} \exp \left[\frac{-(\alpha n_0)_2 F}{RT} (E - E_2^0) \right] \int_{E_i}^E G H dE \quad (49)$$

Интегральный множитель в правой части ур. (49) не имеет аналитического решения. Графики, полученные посредством численного интегрирования для $(\alpha n_0)_1 = (\alpha n_0)_2 = 0,5$ и нескольких пар величин k_1^0 и k_2^0 , показаны на рис. 10.

д. Неполностью обратимые процессы

Для быстрых, но неполностью обратимых реакций, когда вкладом обратной реакции пренебречь нельзя, вольтамперная кривая описывается уравнением:

$$i = -nFA \left\{ k_b c_O^0 - \frac{Ac_O^0}{Vr} (k_f + k_b) X^{-1} \int_{E_i}^E X k_b dE \right\} \quad (50)$$

где

$$X = \exp \{ [ART/V (-r) n_0 F] [k_f/a - k_b/(1-\alpha)] \}$$

$$k_f = k^0 \exp [(-\alpha n_0 F/RT) (E - E^0)]$$

$$k_b = k^0 \exp \{ [(1-\alpha) n_0 F/RT] (E - E^0) \}$$

Аналогичное уравнение для анодных реакций получается из ур. (50) заменой c_O^0 на c_R^0 . График ур. (50) показан на рис. 11. Пиковый ток

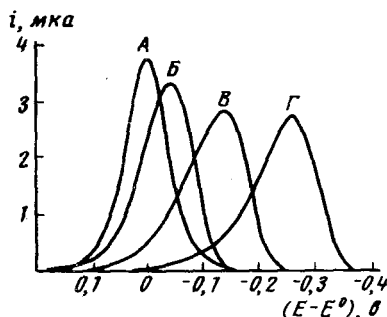


Рис. 11

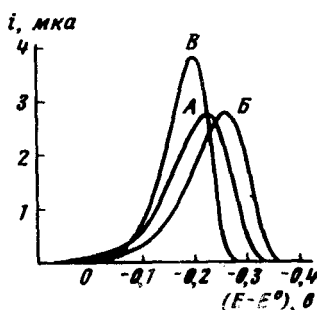


Рис. 12

Рис. 11. Теоретические тонкослойные вольтамперные кривые для реакции промежуточной обратимости:

k^0 : А — $4 \cdot 10^{-3}$; Б — 10^{-4} ; В — 10^{-5} ; Г — 10^{-6} см/сек (остальное, как на рис. 8)

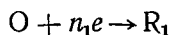
Рис. 12. Теоретические вольтамперные кривые для двух параллельных реакций:

А — $E_1^0 = E_2^0 = 0,0$; $(\alpha n_0)_1 = (\alpha n_0)_2 = 0,5$; Б — $E_1^0 = 0,0$; $E_2^0 = -0,20$; $(\alpha n_0)_1 = (\alpha n_0)_2 = 0,5$; В — $E_1^0 = 0,0$; $E_2^0 = 0,20$; $(\alpha n_0)_1 = 0,7$; $(\alpha n_0)_2 = 0,5$; $n_1 = n_2 = 1$, $k^0 = 10^{-8}$ см/сек, $c_O^0 = 10^{-6}$ моль/см³ (остальное, как на рис. 8)

имеет промежуточную величину между пиковыми токами, представленными ур. (20) и (28) для обратимых ($k^0 > 4 \cdot 10^{-3}$ см/сек) и полностью необратимых ($k^0 > 1 \cdot 10^{-6}$ см/сек) реакций.

е. Параллельные процессы

В случае, когда протекают две параллельные полностью необратимые реакции, имеющие одно исходное вещество:



вольтамперная кривая имеет форму (рис. 12), отличную от формы кривой, присущей реакции, проходящей одним путем (рис. 8). Несмотря на протекание двух реакций, получается только один пик. Уравнение вольтамперной кривой для электродного процесса этого типа выводится следующим образом. Для тока в этом случае справедливо выражение:

$$i = FAc_O(n_{11}k_f + n_{22}k_f) \quad (51)$$

где

$${}_1k_f = {}_1k^0 \exp \{[-(an_0)_1 F/RT](E - E_1^0)\},$$

а

$${}_2k_f = {}_2k^0 \exp \{[-(an_0)_2 F/RT](E - E_2^0)\}$$

Ток должен описываться так же уравнением:

$$i = -FV \left(\frac{n_{11}k_f + n_{22}k_f}{{}_1k_f + {}_2k_f} \right) \frac{dc_O}{dt} \quad (52)$$

Величина в скобках в правой части ур. (52) это мгновенная эффективная величина n смешанной реакции. Ур. (51) и (52) легко решаются:

$$i = FAc_O(n_{11}k_f + n_{22}k_f) \exp \left\{ \frac{ART}{VFr} \left[\frac{{}_1k_f}{(an_0)_1} + \frac{{}_2k_f}{(an_0)_2} \right] \right\} \quad (53)$$

Графики ур. (53) даны на рис. 12.

ж. Примеры применения

Метод циклической тонкослойной вольтамперометрии применялся для изучения адсорбции на платине комплексных ионов в системах $Co^{3+}/Co^{2+} - ЭДТА^*$ и $Fe^{3+}/Fe^{2+} - ЭДТА^{22}$. Пара $Co^{3+}/Co^{2+} - ЭДТА$ заметно необратима. Добавка иодид-иона делает эту реакцию почти обратимой (рис. 13). Подобный эффект происходит, по всей вероятности, от того, что более предпочтительная адсорбция иодид-иона ведет к десорбции комплексов кобальта, которые в адсорбированном состоянии ингибируют электродную реакцию. Эта способность иодид-иона и была использована²² для количественного определения комплексов кобальта, которые хорошо адсорбируются на гладкой платиновой поверхности^{38, 39}. Чтобы показать, что I^- полностью десорбирует комплексы кобальта с платиновой поверхности, проводился такой опыт: 0,94 мл исследуемого вещества (10^{-3} М CoY^- или CoY^{2-} на фоне 1 М фосфатного буфера, pH 7) вводили в чистую тонкослойную ячейку. Объем щели между электродами при этом точно соответствовал объему взятого раствора. Затем расстояние между электродами увеличивалось до 2—3 мм и к первоначально взятому раствору добавляли 0,94 мкл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора KI. Объем щели после этого довели до 1,88 мкл и проводили определение комплексов кобальта. Результаты определения даны в табл. 3.

Потенциал разворачивали в первом случае от 0,25 до — 0,05 в относительно НКЭ, во втором — от 0,00 до 0,3 в. Значения Q_x получались при

* ЭДТА — этилендиаминтетраацетат.

повторении всего эксперимента для раствора фосфатного буфера, не содержащего деполаризаторов. Тот факт, что комплекс кобальта полностью восстанавливался, говорит о том, что иодид-ион в этом интервале потенциалов сам электрохимической активности не проявляет.

В противоположность комплексам кобальта система Fe^{3+} и Fe^{2+} — ЭДТА обратима и в отсутствие иодид-ионов. Таким образом, способ вытеснения адсорбированных ионов более поверхностно активными части-

цами может быть применен для количественного изучения адсорбции ионов в условиях тонкослойного эксперимента.

Методом тонкослойной вольтамперометрии изучали стехиометрию электрохимического окисления PtCl_4^{2-} , PtBr_4^{2-} и восстановления PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , а также продуктов их гидролиза⁴⁰. Установлено, что в кислых растворах восстановление PtCl_6^{2-} идет до PtCl_4^{2-} , а в нейтральных и в растворах, не содержащих хлорид-ионов, процесс идет до металлической Pt. Восстановление PtBr_6^{2-} в 1 M растворах бромид-ионов идет до PtBr_4^{2-} , а в кислых и не содержащих бромид-ион растворах — до Pt. Окисление PtCl_4^{2-} в 1 M растворах хлоридов, по-видимому, дает смесь PtCl_6^{2-} и

$\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^{2-}$, тогда как окисление PtBr_4^{2-} в 1 M растворах бромидов дает только PtBr_6^{2-} . Показано также, что продукты гидролиза PtCd_6^{2-} и PtBr_6^{2-} восстанавливаются значительно легче, чем исходные комплексы.

ТАБЛИЦА 3

Десорбция CoY^- и CoY^{2-} с платиновой поверхности при помощи иодид-иона

Восстановление CoY^- (Co^{3+} — ЭДТА)				
количество опытов	общее количество электричества, найденное в эксперименте, $Q_{\text{общ}}, \text{мккулонны}$	количество электричества в холостом опыте, $Q_x, \text{мккулонны}$	$Q_{\text{общ}} - Q_x, \text{мккулонны}$	теоретическое значение $Q, \text{мккулонны}$
6	106 ± 3	14 ± 2	92 ± 5	91
Окисление CoY^{2-} (Co^{2+} — ЭДТА)				
5	115 ± 6	24 ± 2	91 ± 8	91

Информацию, ценную для установления механизма электродных реакций, дает изучение реакций в тонком слое раствора при очень медленной развертке напряжения³⁴.

Благодаря меньшей плотности тока обратимость пары Cr^{3+} — Cr^{2+} в условиях тонкослойной вольтамперометрии значительно лучше ($E_{\text{к}} = -0,8 \text{ в}$; $E_{\text{а}} = -0,6 \text{ в}$ относительно НКЭ), чем в условиях полубеско-

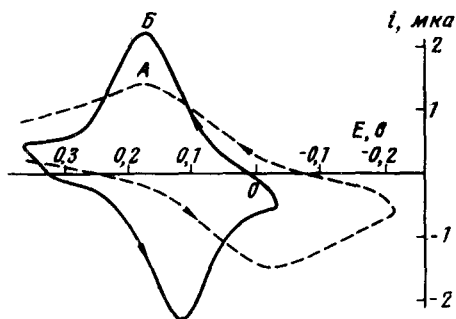


Рис. 13. Одноциклическая тонкослойная вольтамперная кривая комплексов Co^{3+} и Co^{2+} — ЭДТА

А — без добавки иодида; $1,77 \cdot 10^{-3} \text{ мл}$ $1,0 \text{ мМ}$ Co^{3+} — ЭДТА в 1 М (рН 7) фосфатном буфере. Б — с добавкой иодида; $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ мл}$ $1,0 \text{ мМ}$ Co^{3+} — ЭДТА в 1 М NaClO_4 (рН 5) + $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ мл}$ $2,0 \text{ мМ}$ раствора KI. Скорость развертки 2 мВ/сек

нечной диффузии ($E_k = -0,95$ в; $E_a = -0,45$ в относительно НКЭ) ⁸.

Использование тонкослойной вольтамперометрии при исследовании электроокисления комплексов двухвалентной платины типа $Pt(NH_3)_4^{2+}$, $Pt(NH_3)_m(NO_2)_{4-m}^{2+}$ и $Pt(NH_3)_mCl_{4-m}^{2+}$ позволило установить ^{41, 42}, что окисление их резко ускоряется свободными ионами хлора и брома и что в продукте реакции, т. е. в комплексе Pt^{IV} , часть лигандов замещается хлорид-ионами. В отсутствие свободных ионов хлора реакционная способность этих комплексов сильно понижается.

3. Метод токов стационарного состояния

Существование предельного диффузионного тока связано с наступлением стационарного состояния концентрационной поляризации.

Предельный диффузионный ток возникает в таких случаях, когда толщина диффузионного слоя не меняется во времени. Это осуществляется на ртутном капельном электроде или на твердом электроде, движущемся относительно электролита. Спаренные тонкослойные электролитические ячейки также позволяют получить постоянный градиент концентрации, величину которого можно регулировать изменением межэлектродного расстояния.

Вещество, полученное восстановлением на одном электроде спаренной ячейки, может диффундировать и окисляться на другом рабочем электроде. Так как эти процессы осуществляются в замкнутом пространстве, то можно получить общий ток стационарного состояния.

Механизм образования тока стационарного состояния i_{cc} схематически показан на рис. 14 ⁴³. На спаренные рабочие электроды накладывались сначала достаточно отрицательные потенциалы с таким расчетом, чтобы в растворе отсутствовало окисленное вещество О. Если потенциал одного из электродов (анода) сдвигать в положительном направлении, то при некотором значении потенциала на нем начнется окисление вещества R; концентрация окисленной формы будет увеличиваться, а восстановленной — уменьшаться. Поток каждой формы вещества в тонком слое на соответствующий электрод можно выразить через их поверхностные концентрации:

$$\frac{i_{cc}}{nFA} = D_R \frac{(c_R)_{x=0} - (c_R)_{x=l}}{l} = D_O \frac{(c_O)_{x=l}}{l} \quad (54)$$

Общее число молей О и R, заключенных в тонком слое между электродами, постоянно: $N_O + N_R = N$

Поэтому

$$\frac{lA(c_O)_{x=l}}{2} + \frac{lA[(c_R)_{x=0} + (c_R)_{x=l}]}{2} = N \quad (55)$$

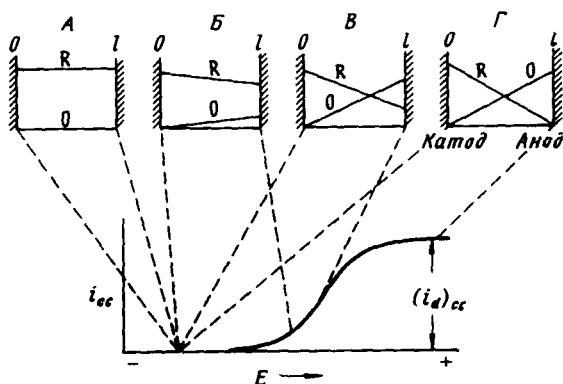


Рис. 14. Схема, иллюстрирующая образование тока стационарного состояния. А—Г — схематическое изображение распределения концентраций О и R в тонком слое последовательно при разных значениях E одного из двух электродов (анода)

Решая ур. (54) и (55) совместно, получим:

$$(c_O)_{x=l} = \frac{i_{cc}l}{nFAD_O} \quad (56)$$

$$(c_R)_{x=l} = -\frac{i_{cc}l}{2nFA} \left(\frac{1}{D_R} + \frac{1}{D_O} \right) + \frac{N}{lA} \quad (57)$$

$$(c_R)_{x=0} = \frac{i_{cc}l}{2nFA} \left(\frac{1}{D_R} - \frac{1}{D_O} \right) + \frac{N}{lA} \quad (58)$$

Когда потенциал анода становится достаточно положительным, $(c_R)_{x=l}$ уменьшается до нуля и ток достигает максимальной величины — $(i_d)_{cc}$. Поэтому из ур. (56) следует:

$$(i_d)_{cc} = \frac{nFADc}{l} \quad (59)$$

$$\text{где } c = c_O + c_R, \text{ а } D = \frac{2D_OD_R}{D_O + D_R}$$

Таким образом, предельный ток стационарного состояния прямо пропорционален функции от коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм вещества, суммарной концентрации, площади электрода и обратно пропорционален расстоянию между спаренными электродами.

а. Определение кинетических параметров переноса электрона

Токи стационарного состояния можно использовать для определения константы скорости переноса электрона k_s и коэффициента переноса α . В общем виде зависимость тока от потенциала для анода описывается уравнением:

$$i_{cc} = nFAk_s \left\{ (c_R)_{x=l} \exp \frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT} + (c_O)_{x=l} \exp \left[\frac{-\alpha nF(E-E^0)}{RT} \right] \right\} \quad (60)$$

Если $\exp[-nE/RT(E-E^0)]$ обозначить через θ , а вместо $(c_O)_{x=l}$ и $(c_R)_{x=l}$ подставить их значения из ур. (56) и (57), то после простых преобразований получим:

$$\frac{1}{\theta^{\alpha-1} l k_s} + \frac{\theta}{D_O} = \left[\frac{(i_d)_{cc} - i_{cc}}{i_{cc}} \right] \left(\frac{D_O + D_R}{2D_OD_R} \right) \quad (61)$$

Это уравнение описывает зависимость тока стационарного состояния от потенциала анода, когда концентрация окисленной формы на катоде становится равной нулю, т. е. $(c_O)_{x=0}=0$. Аналогичные выражения получаются для катода. Если второй член в левой части ур. (61) значительно больше первого (k_s велика), то уравнение переходит в выражение, описывающее обратимое поведение вещества:

$$E_{\text{анода}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{D_O}{2D_R} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(i_d)_{cc} - i_{cc}}{i_{cc}} \right] \quad (62)$$

Если же значительно больше первый член в левой части ур. (61) (k_s мала), то получим выражение, описывающее полностью необратимое поведение исследуемого вещества:

$$E_{\text{анода}} = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left[\frac{k_s(D_O + D_R)}{2D_O D_R} \right] - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left[\frac{(i_d)_{\text{cc}} - i_{\text{cc}}}{i_{\text{cc}}} \right] \quad (63)$$

Величину константы скорости перехода электрона k_s можно получить построением графика зависимости $\lg \left[\frac{(i_d)_{\text{cc}} - i_{\text{cc}}}{i_{\text{cc}}} \right]$, E . Этот график представляет собой прямую с наклоном $2,3 RT/(1-\alpha)nF$, которая пересекает ось абсцисс при потенциале, равном

$$E^0 - [2,3RT/(1-\alpha)nF] \lg \{ [k_s(D_O + D_R)] / 2D_O D_R \}$$

Как и в других случаях, k_s можно найти, если известно E^0 . Для нахождения константы скорости k_s можно воспользоваться следующим приемом. Если построить график зависимости $\left[\frac{(i_d)_{\text{cc}} - i_{\text{cc}}}{i_{\text{cc}}} \right]$ от $1/l$ для ряда анодных потенциалов, то согласно ур. (61) получим семейство прямых с наклоном $(2D_O D_R / [\theta^{\alpha-1} k_s (D_O + D_R)])$, которые отсекают на оси ординат отрезок, равный $2D_R \theta / (D_O + D_R)$. Когда отрезок равен $2D_R / (D_O + D_R)$, а $\theta=1$, величина k_s может быть получена из наклона при $E=E^0$. Величина α после этого может быть найдена из других кривых.

б. Определение коэффициента диффузии

Так как ток стационарного состояния, согласно ур. (54), зависит от коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм, то его можно использовать для определения этих коэффициентов. Если концентрации окисленной формы при $x=0$ и восстановленной формы при $x=l$ равны нулю, то ур. (54) может быть представлено в виде:

$$(i_d)_{\text{cc}} = nFAD_R \frac{(c_R)_{x=0}}{l} = nFAD_O \frac{(c_O)_{x=l}}{l} \quad (64)$$

Из ур. (64) можно определить величины коэффициентов диффузии, но для этого необходимо получить информацию о предельном токе стационарного состояния, концентрациях на электродных поверхностях, площади электрода и расстоянии между электродами. Для определения числа молей О и R в тонком слое может быть использована кулонометрия. Если один из электродов спаренной тонкослойной ячейки, например анод, отсоединить, то ток будет течь только на катоде и до тех пор, пока в тонком слое присутствует окисленная форма вещества. Если затем определить количество электричества, пошедшее на восстановление О, и $Q_K = nFAlc_O$ подставить в ур. (64), то получим:

$$D_O = (i_d)_{\text{cc}} l^2 / 2Q_K \quad (65)$$

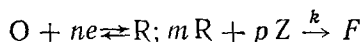
Аналогично находим и D_R .

Абсолютные величины коэффициентов диффузии можно получить из обратных величин наклона графиков $[l, 1/i_{\text{cc}}]$ и $[l, Q]$. Значения коэффициентов диффузии для Fe^{2+} и Fe^{3+} на фоне $0,1 \text{ M HClO}_4$, определенные данным способом, равны $0,421 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $0,392 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{см}^{-1}$, а для хинона и гидрохинона на фоне $0,3 \text{ M HClO}_4$ — $1,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ соответственно.

в. Определение констант скоростей химических реакций

С помощью токов стационарного состояния могут быть определены константы скорости химических реакций.

Для медленных химических реакций типа



может быть использовано следующее соотношение:

$$i_{cc} = nFAk(R_{cc})^m(Z)^p \quad (66)$$

где R_{cc} — концентрация восстановленной формы вещества в стационарном состоянии. В обычных условиях ($n=2$, $lA=2 \cdot 10^{-3}$, $k(Z)^p=10^{-1}$, $R_{cc}=10^{-6}$) стационарное состояние системы при токе $4 \cdot 10^{-5}$ а может быть достигнуто в течение 10 сек. Величину R_{cc} можно определить при помощи анодной развертки и интегрирования тока быстрого окисления вещества R. Если в ур. (66) ввести количество электричества Q_R , пошедшее на окисление R_{cc} , то:

$$i_{cc} = nFAk \left(\frac{Q_R}{nFA} \right)^m (Z)^p \left(\frac{1}{l^{m-1}} \right) \quad (67)$$

Если реакция относительно R первого порядка, то из ур. (67) следует, что наклон графика Q_R , i_{cc} не зависит от l . В этом случае можно определить p с помощью экспериментов при различных концентрациях вещества Z, а затем и константу скорости.

В случае реакции 2-го или более высокого порядка наклон графиков $(Q_R)^m$, i_{cc} должен зависеть от l , но эта зависимость всегда на один порядок ниже, чем по графику $(R_{cc})^m$, i_{cc} из ур. (66). Верхний предел скорости реакции псевдо-1-го порядка, определяемый этим методом, зависит от скорости диффузии. Допуская, что концентрация R должна быть постоянной с точностью 1%, максимальная определяемая величина k приблизительно будет равна 10^{-1} сек $^{-1}$.

При определении очень малых скоростей реакции необходима высокая концентрация вещества R_{cc} и большое расстояние между электродами для того, чтобы повысить i_{cc} выше уровня тока фона. Для верхних пределов концентрации $R_{cc}=10^{-6}$ моль/см 3 и $l=2 \cdot 10^{-2}$ см и минимально определяемой величины $i_{cc}=10^{-6}$ А, минимально определяемая константа скорости может быть $0,5 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$.

Скорости медленных реакций могут быть исследованы и другим способом: по методу падения тока в псевдостационарном состоянии. В этом случае потенциалы электродов спаренной тонкослойной ячейки фиксируются по обе стороны равновесного потенциала редокс-пары (O—R) для того, чтобы получить предельный ток стационарного состояния, пропорциональный концентрации вещества R.

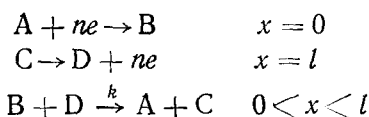
Если концентрация Z постоянна, то ток i_{cc} будет падать согласно закону, описывающему скорость реакции m -порядка. Тогда для $m=1$ зависимость $i_{cc}=f(t)$ должна подчиняться уравнению:

$$\ln \frac{(i_d)_{cc}}{nFAD_R} = - \frac{k(Z)^p t}{(D_R/D_O + 1)} \quad (68)$$

Верхний предел константы скорости реакции, измеряемой данным методом, такой же, как и в предыдущем способе. Однако нижний предел константы скорости, определяемой этим методом, не имеет ограничения, так

как ток стационарного состояния можно проследивать сколь угодно долго.

С помощью токов стационарного состояния могут быть определены также константы скорости быстрых и средних бимолекулярных реакций¹ типа:



Измерение тока стационарного состояния $i_{\text{сст}}$ в зависимости от времени дает возможность непрерывно контролировать ход химической реакции, в результате которой изменяется концентрация веществ О и R в тонком слое.

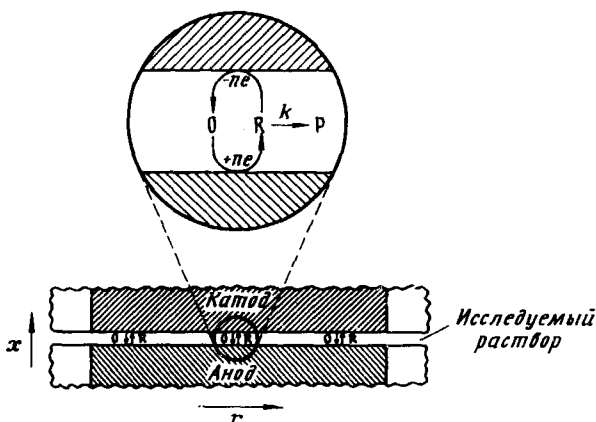
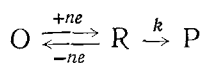


Рис. 15. Схематическое изображение поперечного разреза спаренных электродов тонкослойной ячейки

Подобный подход использовался для определения константы скорости конкретных реакций^{44, 45}. Мак-Дафи, Андерсен и Рейлей⁴⁴ использовали этот принцип для нахождения зависимости скорости бензидиновой перегруппировки. Химическая реакция проходит согласно схеме:



В тонкослойную ячейку вводят раствор азобензола с известной кислотностью, ионной силой и концентрацией этанола. Для получения предельного тока стационарного состояния потенциалы электродов устанавливают таким образом, чтобы концентрации О и R были равны нулю на соответствующих поверхностях (рис. 15). Этот ток будет падать экспоненциально со временем, так как вещество R будет удаляться за счет необратимой перегруппировки псевдо-1-го порядка. Ток стационарного состояния связан с концентрациями электроактивных веществ по уравнению:

$$i_{\text{сст}} = \frac{2nFAc}{l} \left(\frac{D_O D_R}{D_O + D_R} \right) \quad (69)$$

где $c = c_O + c_R$.

Взаимное превращение О и R рассматриваемой нами системы имеет место на противоположных электродах. Предполагается, что массопере-

нос протекает значительно быстрее, чем химическая перегруппировка, т. е. $(D/l^2) \gg k$, где $D = D_O + D_R$.

В этих условиях распределение О и R между двумя электродами будет в основном линейным. Для скорости химической реакции псевдо-1-го порядка можно записать:

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{dc}{dt} = kc_P \quad (70)$$

Потоки на обоих электродах в условиях квазистационарного состояния равны друг другу, следовательно, $D_{O}c_O = D_{R}c_R$. Таким образом, c_R , которая равна $(c - c_O)$, может быть выражена в виде:

$$c_R = \frac{c}{1 + D_R/D_O} \quad (71)$$

Подстановка этого выражения в ур. (70) с последующим интегрированием дает уравнение:

$$\ln\left(\frac{c}{c^0}\right) = - \frac{kt}{1 + D_R/D_O} \quad (72)$$

где c^0 — общая концентрация О и R в момент времени $t=0$. Заменяв концентрации токами (см. ур. 69), получим выражение для падения тока:

$$\ln(i_{cc}/i_{cc}^0) = - \frac{kt}{1 + D_R/D_O} \quad (73)$$

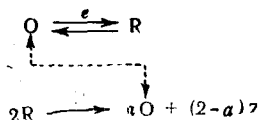
Константа скорости падения тока стационарного состояния равна

$$k/(1 + D_R/D_O)$$

Если $D_R = D_O$, то константа скорости падения тока равна $k/2$ и график $\lg i_{cc}$, t будет иметь вид прямой линии с наклоном $-k/4$, 606 для реакций псевдо-1-го порядка.

Таким образом, определение констант скорости при помощи падения тока стационарного состояния i_{cc} не зависит от параметров тонкослойной ячейки и начальной концентрации вещества. Экспериментально найденные значения констант скорости кислотно-каталитической перегруппировки бензидина методом падения тока стационарного состояния равны $0,113 \text{ сек}^{-1}$ в $0,25 \text{ М НСлО}_4$; $0,0422 \text{ сек}^{-1}$ в $0,15 \text{ М НСлО}_4$; $0,0223 \text{ сек}^{-1}$ в $0,1 \text{ М НСлО}_4$ и $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ в $0,063 \text{ М НСлО}_4$. Данные, полученные описанным методом, хорошо согласуются с результатами работы¹⁸, где k для перегруппировки бензидина, найденная тонкослойным потенциостатическим методом, равна $0,02 \text{ сек}^{-1}$ в $0,0997 \text{ М НСлО}_4$ и $0,0086 \text{ сек}^{-1}$ в $0,063 \text{ М НСлО}_4$.

Метод падения тока стационарного состояния может быть применен и для определения констант скорости реакции 2-го порядка. В качестве примера в работе⁴⁵ рассматривается реакция диспропорционирования пентавалентного урана в хлорной кислоте:



Аналогичным случаем является димеризация, когда О не регенерируется. Такие системы 2-го порядка трудны для исследования обычными элек-

трохимическими методами⁴⁶⁻⁴⁹, так как данные должны обрабатываться при помощи нелинейных дифференциальных уравнений, аналитические выражения для решения которых до сих пор еще не получены.

III. ОСОБЕННОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

1. Краевой эффект

К особенностям тонкослойной электрохимии можно отнести наличие краевого эффекта, т. е. влияния диффузии электроактивных веществ из объема раствора в тонкослойную полость между спаренными рабочими электродами или между рабочим электродом и инертной основой. Краевой эффект вызывает значительную часть остаточного тока в тонкослой-

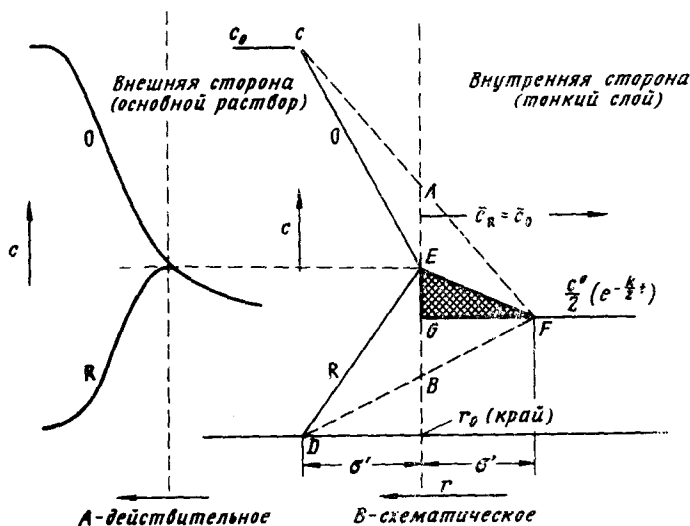


Рис. 16. Схематическое изображение распределения концентраций O и R в тонком слое при определении краевого эффекта

ной ячейке. Ошибка, вводимая в общий ток стационарного состояния в результате наличия краевого эффекта, пропорциональна общему избытку числа молей $N_{изб.}$ веществ O и R в тонком слое раствора в момент времени t .

Это количество $N_{изб.}$ зависит от общей скорости диффузии обеих форм вещества из основной массы раствора через цилиндрический край тонкого слоя. В свою очередь эта скорость диффузии зависит от скорости падения концентрации электрохимически активных веществ в области тонкого слоя. Учет всех этих условий при определении доли, вносимой краевым эффектом в общий ток стационарного состояния, является очень сложной проблемой. Однако оценку этой величины можно дать с помощью упрощенной модели⁴⁴. Вскоре после наложения разности потенциалов, ΔE , средняя концентрация обеих форм O и R в тонком слое становится равной $c^0/2$, и общего потока веществ в тонком слое нет. По прошествии времени t распределение концентраций в точках, находящихся на краю тонкослойного элемента объема радиусом r_0 , может быть представлено так, как это показано на рис. 16. Распределение концентраций показано на оси x для $l/2$. В центральной части тонкослойной области ($r/2$) концентрации R и O падают экспоненциально и не нарушаются вследствие наличия краевого эффекта. В схематическом изображении из-

быток вещества $N_{\text{изб}}$ предположительно находится в области концентрации, изображенной в виде треугольника EGF , вклинивающегося внутрь тонкого слоя от края на расстояние σ^1 . Область избытка концентрации имеет объем $\pi l [r_0^2 - (r_0 - \sigma^1)^2]$ или $\pi l \sigma^1 (2r_0 - \sigma^1)$. Общий избыток концентрации $(O+R) c_{\text{изб}}$ может быть выражен уравнением:

$$c_{\text{изб.}} = (c_{\text{края}} - c_{\text{центра}})/2 \quad (74)$$

где под $c_{\text{края}}$ и $c_{\text{центра}}$ имеются в виду общие средние концентрации $(O+R)$ при $r=r_0$ и $r=0$, соответственно. Точка E взята посередине между точками A и B , и из условия, что величины c_R или c_O в точке E должны быть удвоены для получения значения $c_{\text{края}}$, следует:

$$c_{\text{края}} = (c^0 + c_{\text{центра}})/2 \quad (75)$$

Учитывая соотношение

$$c_{\text{центра}} = c^0 e^{-(k/2)t}, \quad \text{получим} \\ c_{\text{изб.}} = \frac{c^0}{4} [1 - e^{-(k/2)t}] \quad (76)$$

Умножая ур. (76) на объем, найдем

$$N_{\text{изб.}} = \frac{c^0}{4} [1 - e^{-(k/2)t}] \pi l \sigma^1 (2r_0 - \sigma^1) \quad (77)$$

и после деления на $N^0 = c^0 \pi l r_0^2$ получим

$$\frac{N_{\text{изб.}}}{N^0} = [1 - e^{-(k/2)t}] \left(\frac{\sigma^1}{2r_0} \right) \left(1 - \frac{\sigma^1}{2r_0} \right) \quad (78)$$

Учитывая пропорциональность между предельным током стационарного состояния и числом молей в тонком слое раствора⁴³ и зная, что σ^1 приблизительно равно $2(Dt/\pi)^{1/2}$, найдем уравнение для относительной ошибки тока:

$$\frac{i_{\text{сс ошибки}}}{i_{\text{сс}}^0} = \left\{ [1 - e^{-(k/2)t}] \left(\frac{Dt}{\pi r_0^2} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{Dt}{\pi r_0^2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (79)$$

Уменьшения краевого эффекта можно достигнуть увеличением радиуса рабочего электрода. Однако при этом быстро достигается момент, когда главным источником ошибок становится непараллельность электродов. Другим выходом является использование пластикового хомутика по периметру тонкого слоя исследуемого раствора. Однако в этом случае использование вспомогательного и стандартного электродов становится невозможным.

2. Влияние непараллельности и неровностей поверхности рабочего электрода

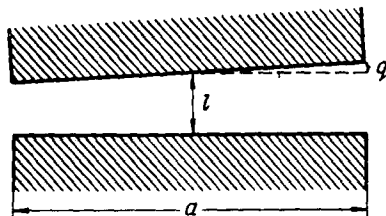
При работе с тонкослойными электролитическими ячейками важно точно знать эффективную толщину раствора l . Максимальный ток стационарного состояния получается при минимальной толщине раствора. Кроме этого, величина разделения электродов определяет число молей O и R , присутствующих в тонком слое раствора. Обе эти зависимости могут нарушаться, однако, из-за непараллельности и неровностей поверхностей обоих рабочих электродов. Шероховатая часть электрода, выступающая

в слой раствора, несколько уменьшает среднюю толщину раствора⁴³, и ток i_{cc} может сильно измениться. Для оценки эффекта отклонения от идеального плоскопараллельного расположения электродов рассмотрим простую модель, показанную на рис. 17. Из геометрии рисунка и ур. (55) можно получить выражение зависимости i_{cc} от $1/l$:

$$(i_d)_{cc} = \int_0^a \frac{anFD(c_{R_{cc}})_{x=0}}{(l-q) + 2q/ay} dy = \frac{a^2nFD(c_{R_{cc}})}{2q} \ln\left(\frac{l+q}{l-q}\right) \quad (80)$$

Проверка этого уравнения показывает, что оно оказывается достаточно точным при $l \ll 4q$.

Рис. 17. Схематическое изображение непараллельно расположенных электродов тонкослойной электролитической ячейки



При $l=4q$ величина $(i_d)_{cc}$, вычисленная по ур. (80), равна 91% от идеальной, т. е. величины, вычисленной по ур. (64). Эти вычисления говорят о том, что эффект отклонения от параллельности можно свести к минимуму.

3. Возможности и преимущества методов тонкослойной электрохимии

Основные преимущества методов тонкослойной электрохимии были рассмотрены при изложении их теории. Очевидными достоинствами методов тонкослойной электрохимии являются быстрота анализа и малые объемы исследуемых растворов.

Тонкослойная электролитическая ячейка со спаренными рабочими электродами может быть с успехом использована также в случае, если нерастворимый продукт одной реакции мешает протеканию другой. Например, если в растворе находятся ионы I^- и Cl^- , то один из рабочих электродов может быть использован для накопления пленки Hg_2I_2 на амальгмированном или ртутном электродах, после чего хлорид-ион может быть осажден на другом электроде.

Методы тонкослойной электрохимии, наряду с методом вращающегося дискового электрода с кольцом, являются очень полезными при изучении химических реакций, протекающих до или после электродной реакции, при обнаружении короткоживущих промежуточных состояний продуктов электродной реакции и при изучении адсорбции вещества на электродных поверхностях.

Для изучения процессов адсорбции методы тонкослойной электрохимии особенно многообещающи, так как здесь можно работать с объемами и концентрациями растворов, столь малыми, что общее количество молей вещества в тонкослойной щели может быть не больше, чем количество вещества, адсорбированного на поверхности электрода.

Метод тонкослойной электрохимии удобен при определении числа электронов, участвующих в электродной реакции n , так как метод тонкослойной хронопотенциометрии позволяет определять n при неизвестном коэффициенте диффузии.

Потенциальным преимуществом методов тонкослойной электрохимии можно считать отсутствие гидродинамических движений раствора, вследствие чего промежуточные продукты реакции не выносятся посредством конвекции. Скорость диффузионной подачи веществ можно варьировать путем изменения расстояния между электродами, и поэтому она может быть доведена до значительных величин. Использование оптически плоских поверхностей может позволить получить толщину диффузионного слоя порядка $0,1 \text{ мк}$ ⁵⁰. Эта величина на порядок ниже, чем толщина диффузионного слоя у вращающегося электрода (для $D=10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и 6000 об/мин толщина слоя диффузии может быть доведена до 5 мк).

Необходимо отметить также возможность тонкослойного метода при изучении бимолекулярных реакций.

При использовании спаренных электродов из разных металлов можно использовать каждый из электродов в наиболее благоприятных условиях. Ряд достоинств тонкослойного метода отмечен в работе⁵¹.

IV. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Методы тонкослойной электрохимии наряду с уже упоминавшимся использованием их при определении скорости химических реакций^{1, 16, 20, 42-45}, для исследования процессов адсорбции^{3, 22-24}, изучения обратимости электродных реакций^{8, 24, 34, 43}, определения числа электронов реакций в водных и неводных средах^{2, 4, 40} и коэффициентов диффузии^{13, 43, 44} могут быть применены и для повышения чувствительности методов анализа за счет растворения стандартной навески в малых объемах растворителя^{7, 9, 52}.

Используя уравнения для предельного тока стационарного состояния (i_d)_{cc}:

$$\frac{N}{lA} = \frac{(i_d)_{cc} l}{2nFA} \left(\frac{1}{D_R} + \frac{1}{D_O} \right) \quad (81)$$

где N — общее число молей окисленных и восстановленных форм вещества, можно найти нижний предел концентрации для одноэлектронного процесса.

Из ур. (81) видно, что $(i_d)_{cc}$ пропорционален общему числу молей в тонком слое и обратно пропорционален расстоянию между электродами.

Если ток стационарного состояния определяется в 1 мка , а $l=10^{-3} \text{ см}$, то при равенстве D_R и D_O (обычно $\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$) $\frac{N}{lA} = 10^{-9} \text{ моль/см}^2$.

Тонкослойные ячейки могут быть использованы и при совместных электрохимических и спектральных исследованиях, что значительно расширяет возможности изучения природы продуктов электролиза^{10, 11, 53}.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. B. Andersen, C. N. Reilly, J. Electroanal. Chem., **10**, 538 (1965).
2. C. R. Christensen, F. C. Anson, Anal. Chem., **35**, 205 (1963).
3. A. T. Hubbard, F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., **9**, 163 (1965).
4. J. E. McClyre, D. L. Maricle, Anal. Chem., **39**, 236 (1967).
5. J. C. Sheaffer, D. G. Peters, Там же, **42**, 430 (1970).
6. A. T. Hubbard, F. C. Anson, Там же, **36**, 723 (1964).
7. Ю. С. Ляликов, Р. С. Тюрин, Ж. аналит. химии, **24**, 186 (1969).
8. A. T. Hubbard, F. C. Anson, Anal. Chem., **40**, 615 (1968).
9. Р. С. Тюрин, Л. Г. Мадан, Изв. АН МССР, **3**, 66 (1970).
10. W. R. Heineman, J. N. Barnett, R. W. Murrey, Anal. Chem., **40**, 1970 (1968).

11. W. R. Heineman, J. N. Barnet, R. W. Murrey, *Analyt. Chem.*, **40**, 1974 (1968).
12. Г. Арфкен, Математические методы в физике, «Атомиздат», М., 1970, стр. 600.
13. T. Kuwana, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3509 (1957).
14. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», М., 1967.
15. D. M. Oglesby, S. H. Oman, C. N. Reilley, *Analyt. Chem.*, **37**, 1312 (1965).
16. C. R. Christensen, F. C. Anson, Там же, **36**, 495 (1964).
17. E. Knobloch, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **14**, 508 (1949).
18. W. K. Snead, A. E. Remick, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6121 (1957).
19. A. C. Testa, W. N. Reinmuth, *Analyt. Chem.*, **32**, 1512 (1960).
20. D. M. Oglesby, J. D. Jonson, C. N. Reilley, Там же, **38**, 385 (1969).
21. W. T. DeVries, E. VanDelen, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 366 (1964).
22. R. A. Osteryoung, F. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **36**, 975 (1964).
23. A. T. Hubbard, R. A. Osteryoung, F. C. Anson, Там же, **38**, 692 (1966).
24. A. T. Hubbard, F. C. Anson, Там же, **38**, 1601 (1966).
25. I. N. Newson, A. C. Reddiford, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 699 (1961).
26. S. Schuldiner, C. H. Presby, Там же, **111**, 457 (1964).
27. Н. А. Балашова, *ЖФХ*, **32**, 2266 (1958).
28. Н. А. Балашова *Ztschr. phys. Chem.*, **207**, 340 (1957).
29. Н. А. Балашова, Н. С. Меркулова, Тр. 4 Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 48.
30. A. N. Frumkin, *Transaction of the Symposium on Electrode processes*, E. Yeager, ed., NY, 1959, стр. 1.
31. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, *ДАН*, **134**, 864 (1960).
32. А. Д. Обручева, *ЖФХ*, **32**, 2155 (1958).
33. А. Д. Обручева, *ДАН*, **141**, 1413 (1961); **142**, 859 (1962).
34. A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **38**, 58 (1966).
35. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 3241 (1950).
36. A. Ševčík, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **13**, 349 (1948).
37. A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 165 (1969).
38. F. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **36**, 520 (1964).
39. F. C. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 436 (1963).
40. A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **38**, 1887 (1966).
41. W. R. Mason, R. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 345 (1967).
42. J. P. Cushing, A. T. Hubbard, Там же, **23**, 183 (1969).
43. L. B. Andersen, C. N. Reilley, Там же, **10**, 295 (1965).
44. B. McDuffie, L. B. Andersen, C. N. Reilley, *Analyt. Chem.*, **38**, 883 (1966).
45. B. McDuffie, C. N. Reilley, Там же, **38**, 1881 (1966).
46. G. L. Booman, D. T. Pence, Там же, **37**, 1366 (1965).
47. S. W. Feldberg, C. Auerbach, Там же, **36**, 505 (1964).
48. O. Fisher, O. Dračka, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3046 (1959).
49. J. Koryta, J. Koutecky, Там же, **20**, 423 (1955).
50. H. Dahms, *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 62 (1966).
51. L. B. Andersen, B. McDuffie, C. N. Reilley, Там же, **12**, 477 (1966).
52. Р. С. Тюрин. Материалы V конф. молодых ученых Молдавии, 1967.
53. A. Yildiz, P. T. Kissinger, C. N. Reilley, *Analyt. Chem.*, **40**, 1018 (1968).

Институт химии АН Молдавск. ССР, Кишинев,
Институт электрохимии АН СССР, Москва.