

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

Кафедра "Химические технологии нефтегазового комплекса"

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
(дополненный и расширенный)
по дисциплине
"Методы электрохимических измерений"**

**для студентов магистратуры заочной формы обучения
по направлению 18.04.01**

Ростов-на-Дону
2018

ВВЕДЕНИЕ

Предметом данного курса являются основные методы исследования электрохимических процессов, принципы работы приборов и установок.

Цель преподавания дисциплины – формирование инженерно-исследовательских знаний и практических навыков для самостоятельной научно-производственной деятельности.

Основные задачи дисциплины:

- усвоение теоретических основ методов и принципов измерения;
- изучение характеристик приборов, установок для проведения электрохимических исследований;
- приобретение практических инженерно-исследовательских навыков;
- обработка, анализ полученных экспериментальных результатов.

Совершенствование существующих электрохимических производств, создание новых технологий, комплексная автоматизация процессов требуют от современного инженера-электрохимика-технолога прочных знаний и навыков в использовании различных методов электрохимических измерений и приборов.

Измерения в электрохимии практически всегда связаны с электрическими измерениями. Электрические измерения в электрохимии имеют две особенности: во-первых, специфика объекта измерения – электрохимической цепи – накладывает ограничения на выбор метода измерения и соответствующей аппаратуры. Во-вторых, номенклатура приборов, разработанных и выпускаемых серийно специально для проведения электрохимических измерений, весьма ограничена. Серийно выпускаются некоторые типы потенциостатов, полярографов, иономеров, мосты переменного и постоянного тока. В большинстве случаев используются измерительные приборы общего назначения – амперметры, вольтметры, генераторы, осциллографы, самопишущие приборы, источники питания. Из них собирают те или иные измерительные установки для реализации требуемого электрохимического метода.

Объектом экспериментального исследования в электрохимии является электрохимическая система, или электрохимическая цепь. Основные элементы электрохимической системы – проводники первого рода, проводники второго рода и границы раздела фаз.

Проводники первого рода – металлические или полупроводниковые электроды, электропроводность которых определяется движением

свободных электронов или дырок. Проводники второго рода – конденсированные ионные системы: растворы электролитов, расплавы электролитов, твердые электролиты. Границы раздела фаз могут появляться между электродом и электролитом, между двумя различными металлами или полупроводниками, а также между двумя различными электролитами.

Электрохимические системы находят два важнейших применения: в химических источниках тока и в электролизерах. Исследования электрохимических систем сконцентрированы традиционно на двух направлениях: свойствах конденсированных ионных систем и свойствах границ раздела фаз. В последнем случае важнейшим направлением исследований является изучение механизма и кинетических закономерностей перехода заряженных частиц через межфазные границы.

ЛЕКЦИЯ 1. ТЕХНИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Чистота воды, реактивов, газов и электродов

Особенностью электрохимических исследований являются *повышенные требования к чистоте* воды и других используемых растворителей, а также к используемым растворителям, газам и материалам электродов и электрохимических ячеек. Так, монослой вещества на поверхности электрода содержит $\approx 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , или 10^{-9} моль/ см^2 , и может образоваться, если концентрация примеси в растворе составляет $\approx 10^{-4}$ моль/л. Адсорбция примесей на наиболее активных участках поверхности (0,10–0,01 монослоя) может значительно исказить результаты электрохимического эксперимента. Поэтому желательно, чтобы предельно допустимая концентрация примесей, способных адсорбироваться на поверхности, составляла 10^{-5} – 10^{-6} моль/л.

Вода. Чаще всего в качестве растворителя используется вода. В водопроводной воде содержится значительное количество кислот и солей, которые увеличивают ее электропроводность. Для контроля за их содержанием измеряют электропроводность воды. В воде также могут содержаться органические поверхностно-активные вещества, которые могут прочно адсорбироваться на поверхности электродов.

Реактивы. Выпускаемые промышленностью реактивы квалифицируются по степени чистоты на следующие категории: «ч» – чистый; «чда» – чистый для анализа; «хч» – химически чистый. Выпускаются

также вещества высокой чистоты для специальных целей: хроматографического, спектрального анализа и т. д. Такие вещества имеют квалификацию «осч».

Для электрохимических исследований нужно использовать реактивы квалификации «осч» и «хч». Но для исследования межфазных границ и электрохимической кинетики даже эти реактивы недостаточно чисты, они содержат примеси органических веществ и требуют дополнительной очистки. Соли очищают перекристаллизацией 2–4 раза из бидистиллята. Для более полного удаления органических веществ производят прокаливание солей при 500°C в течение 24 ч, но это делают только для термически стойких солей (хлоридов, сульфатов).

Наиболее часто в электрохимических исследованиях для приготовления рабочих растворов используют серную и соляную кислоты. Соляную кислоту марки «хч» при необходимости дополнительной очистки дважды перегоняют, предварительно разбавив водой в соотношении 2 : 1. Очищенная таким образом соляная кислота имеет состав $\text{HCl} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Серная кислота также очищается двойной перегонкой при пониженном давлении 5–10 мм рт. ст. Но она тоже содержит органические примеси. Для их удаления растворы серной кислоты очищают электролизом в ячейках с большим платиновым электродом.

Газы. Раствор, находящийся в равновесии с воздухом, содержит значительное количество растворенного кислорода, который является электрохимически активным и может искажать результаты электрохимических исследований. В таких случаях необходимо выдувать кислород инертными газами. Чаще всего используют азот или аргон. Для полного удаления кислорода из 100 мл раствора требуется пропускать инертный газ в течение ≈ 30 мин со скоростью 1 пузырек в секунду. Промышленностью выпускаются газы разной степени очистки. Если содержание кислорода $< 0,005\%$, то дополнительной очистки от кислорода не требуется. Проводят только очистку от органических примесей пропусканием через трубки, заполненные активированным углем. При необходимости удаления кислорода газ пропускают через трубку, нагретую до 450–500°C и заполненную медными стружками.

Водород для исследований получают электролизом с использованием либо выпускаемых промышленностью генераторов водорода, либо собираемых лабораторных установок.

Электроды. Чаще всего материалами электродов служат металлы. Большинство электрохимических исследований выполнено на жидком ртутном капаящем электроде. Особенности этого электрода: 1) во-

зобновляемая поверхность, примеси за время жизни капли не успевают накапливаться на поверхности; 2) идеально гладкая поверхность, истинная площадь которой совпадает с геометрической. Кроме ртути используют другие *жидкие* электроды: жидкий галлий ($T_{пл} = 29,8^{\circ}\text{C}$) и растворы металлов в ртути – амальгамы или в галлии – галламы. Иногда используют расплавы металлов.

Способ очистки ртути. Для удаления механических примесей ртуть заливают в толстостенный кристаллизатор и несколько раз промывают водопроводной водой. После этого ртуть фильтруют через бумажный гладкий фильтр с большим числом отверстий на боковой поверхности фильтра, которые наносят тонкой иглой. Для удаления химических примесей (примесей металлов) 150–200 мл ртути наливают в двугорлую толстостенную склянку и заливают 200–300 мл 65%-ного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Эту соль растворяют в воде, подкисленной HNO_3 из расчета 2 мл концентрированной HNO_3 на 1 л воды. С помощью водоструйного насоса через стеклянный капилляр, опущенный до дна склянки, просасывают предварительно очищенный от пыли воздух в течение 18–20 ч. После продувки ртуть вместе с раствором переносят в делительную воронку и сливают в сухую чистую склянку. Затем ртуть в виде капель пропускают через ряд колонок, заполненных последовательно бидистиллятом, концентрированной H_2SO_4 , вновь бидистиллятом, 5%-ным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (три колонки) и снова бидистиллятом.

В отличие от жидкой поверхности, истинная площадь поверхности твердого электрода больше геометрической. Отношение истинной поверхности к видимой называют фактором шероховатости. Кроме того, поверхность твердого электрода является энергетически неоднородной. Для получения воспроизводимых результатов при измерениях на твердых электродах необходимо использовать разные способы обновления поверхности непосредственно в исследуемом электролите, что сделать трудно.

Поверхность *твердых* электродов перед измерениями необходимо подготовить. Причем важно, чтобы в серии экспериментов поверхность электродов подготавливалась одинаковыми методами. Используют механические и химические способы подготовки поверхности. Механические способы: шлифование и полирование шлифовальными кругами с применением абразивных материалов различной степени зернистости. При полировании используют полировальные пасты или стеклянный порошок. Химические способы: обезжиривание, травление, химическое и электрохимическое полирование. При проведении

измерений на твердых электродах следует помнить, что даже при использовании ультрачистых материалов результаты измерений могут зависеть от структуры поверхности (кристаллографической ориентации, типа и концентрации структурных дефектов).

Геометрическая форма твердых электродов может быть различной. Часто используют плоские электроды в виде пластинок прямоугольной или квадратной формы или в форме флажка (рис. 1).

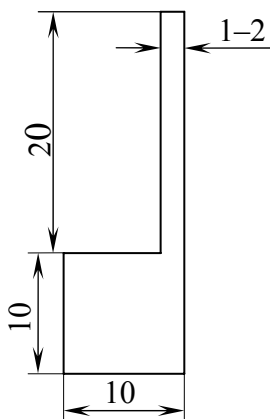


Рис. 1. Форма электрода в виде флажка (размеры в миллиметрах)

Используют электроды в виде проволоки или в виде диска (вращающийся дисковый электрод). Нерабочую часть электрода изолируют полистиролом: покрывают 2–3 раза раствором полистирола в толуоле. Для изоляции можно использовать эпоксидный клей. Исследуемый электрод припаивают или приваривают точечной сваркой к токоотводу (медная или никелевая проволока). Геометрическую поверхность электрода тщательно измеряют линейкой или компаратором.

Микроэлектроды

При уменьшении размеров электродов их поведение начинает существенно изменяться в сравнении с электродами большого размера. Это различие связано с изменением условий массопереноса между объемом раствора и поверхностью электрода.

Рассмотрим протекание простой электрохимической реакции на поверхности электрода. Когда потенциал электрода переключают от значения, при котором реакция не происходит, к значению, соответствующему предельному току, то концентрация электроактивных частиц на поверхности электрода падает до нуля и на некотором расстоянии от поверхности электрода появляется градиент концентрации

этих частиц, направленный вглубь раствора. Это расстояние увеличивается со временем электролиза. Градиент концентраций вызывает диффузионный поток, направленный к поверхности электрода. Объем раствора, внутри которого происходит диффузионный поток, называется диффузионным слоем. Этот диффузионный поток можно выразить на основании первого закона Фика:

$$J = D \frac{C}{\delta}, \quad (1)$$

где J – диффузионный поток вещества, моль/(см²·с); D – коэффициент диффузии электроактивных частиц, см²/с; C – концентрация вещества в объеме раствора, моль/см³; δ – толщина диффузионного слоя, м.

Толщина диффузионного слоя для полубесконечной диффузии к плоскому бесконечно большому электроду определяется выражением

$$\delta = \sqrt{\pi D t}, \quad (2)$$

где t – время от начала электролиза, с.

Для идеального бесконечно большого плоского электрода диффузионный поток однороден по поверхности электрода и концентрация вещества в растворе достигает объемной на расстоянии в несколько толщин диффузионного слоя. Однако для реальных электродов поток становится неравномерным вблизи границы электрода (краевой эффект). Если характерный размер электрода обозначить величиной r , то можно выделить два случая:

1) $\delta \ll r$. В этом случае изменения диффузионного потока на границах электрода распространяются на короткое расстояние в несколько δ от края. Только небольшая часть поверхности электрода подвергается действию краевого эффекта. Поверхность электрода можно рассматривать как бесконечно большой плоский электрод;

2) $\delta \gg r$. В этом случае краевой эффект играет ключевую роль. Диффузионный поток становится независимым от времени, но неоднородным по поверхности электрода: он увеличивается с уменьшением расстояния от границы электрода.

Поскольку толщина диффузионного слоя зависит от времени, то выбор между двумя случаями также зависит от времени. При достаточно коротких временах электрод любого размера ведет себя как бесконечно большой плоский электрод, т. е. наблюдается случай 1. Со временем поведение электрода постепенно переходит в случай 2. Фактически один безразмерный параметр δ/r полностью описывает поведение электрода.

После достаточно длительного времени стационарное состояние установится для любого электрода конечного размера. Так, для сферического электрода диффузионный поток выражается уравнением

$$J = DC \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r} \right], \quad (3)$$

где r – радиус сферического электрода, см. Диффузионный поток складывается из двух составляющих: нестационарной и стационарной. Чем меньше радиус электрода, тем больше вклад стационарной составляющей в диффузионный поток и меньше время установления стационарного потока.

Определим для сферического электрода время от начала электролиза, через которое отношение толщины диффузионного слоя к размеру электрода δ/r примет заданное значение, определяющее характер массопереноса у поверхности, из следующего соотношения:

$$\frac{\sqrt{\pi Dt}}{r} = \frac{\delta}{r}. \quad (4)$$

Величина этого времени зависит от размера электрода. Рассчитаем время при трех значениях безразмерного параметра δ/r : 0,1; 1 и 10. Коэффициент диффузии ионов в водных растворах имеет величину порядка 10^{-5} см²/с. Примем для удобства расчетов значение коэффициента диффузии $10^{-4}/\pi$ ($3,18 \cdot 10^{-5}$) см²/с. Рассчитанные значения времени приведены в табл. 1.

Таблица 1

Время от начала электролиза, через которое отношение толщины диффузионного слоя к радиусу сферического электрода δ/r примет заданное значение ($D = 10^{-4}/\pi = 3,18 \cdot 10^{-5}$ см²/с)

Радиус электрода, см	Время от начала электролиза, с		
	$\delta/r = 0,1$	$\delta/r = 1$	$\delta/r = 10$
1	100	10^4	10^6
0,1	1	100	10^4
0,01	0,01	1	100
0,001	10^{-4}	0,01	1

Отношение δ/r для сферического электрода представляет собой отношение стационарного потока к нестационарному. При малом значении этого параметра (0,1) рассчитанное время есть время от начала электролиза, в течение которого массоперенос у поверхности элек-

трода описывается закономерностями диффузии к бесконечно большому плоскому электроду и диффузионный поток нестационарный. К наступлению данного момента времени доля стационарного потока составляет меньше 10%. При значении $\delta/r = 1$ доли стационарного и нестационарного потоков одинаковы. При значении $\delta/r = 10$ доля стационарного потока составляет более 90%. Если мы хотим использовать при исследовании электрохимической системы стационарный поток, то, как видно из табл. 1, для проведения измерений время электролиза в 1–100 с наступает при размерах электрода в 0,001–0,010 см (10–100 мкм).

Микроэлектродом можно назвать электрод, который имеет характерный размер, примерно равный или меньше толщины диффузионного слоя в данных условиях проведения эксперимента. В этих условиях диффузионный поток является стационарным. Обычно микроэлектроды имеют размер в нескольких десятков микрометров и менее.

Форма микроэлектродов может быть различной. Согласно отчету комиссии по электроаналитической химии ИЮПАК 2000 г., микроэлектроды классифицируют по форме на 10 видов, представленных на рис. 2.

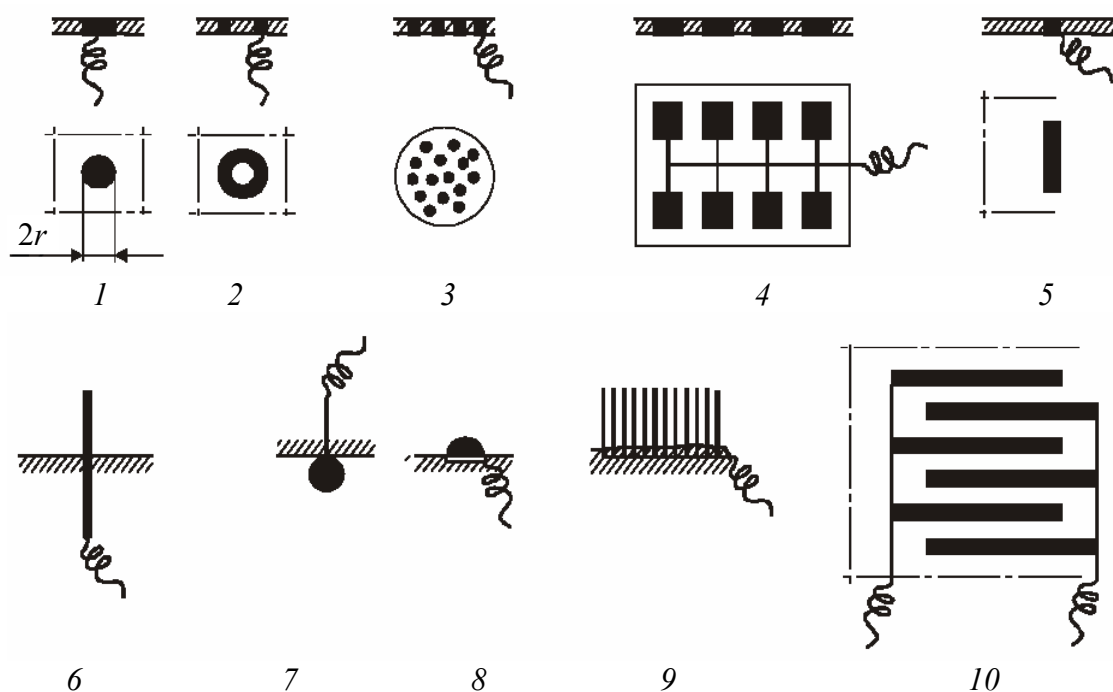


Рис. 2. Формы микроэлектродов и наборных микроэлектродов:

- 1 – микродиск; 2 – микрокольцо; 3 – набор из микродисков;
 4 – набор микрополосок, формируемый литографически; 5 – микрополоска;
 6 – единственный микроцилиндр; 7 – микросфера; 8 – микрополусфера;
 9 – набор микроволокон; 10 – межпальцевый набор

Преимущество микроэлектродов обусловлено тем, что вклады токов заряжения в стационарных условиях отсутствуют, а высокие значения предельного диффузионного тока позволяют определять кинетические параметры различных стадий электрохимических реакций. В нестационарных условиях малые омические падения потенциала позволяют работать при очень высоких скоростях развертки потенциала, что важно для определения многих кинетических параметров.

С целью увеличения общего регистрируемого тока были предложены наборные микроэлектроды, состоящие из множества отдельных микроэлектродов, вмонтированных в общую изолирующую основу и расположенных на расстояниях в несколько микрометров друг от друга. С внешней стороны основы, не соприкасающейся с раствором, все микроэлектроды соединяются с одним общим токоотводом.

Используются также ультрамикроэлектроды с размером порядка нескольких нанометров в методе сканирующей электрохимической микроскопии (начало 1990-х гг.).

ЛЕКЦИЯ 2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Существующие методы очистки воды подразделяют на 2 группы: с изменением и без изменения агрегатного состояния воды. К первой группе методов относят дистилляцию, нагрев воды до сверхкритической температуры (350°C), замораживание, газогидратный метод. Во вторую группу входят ионный обмен, электродиализ, обратный осмос, ультрафильтрация, экстракция и др. Наиболее распространены на практике дистилляция, ионообмен, электродиализ и обратный осмос.

Выбор метода обуславливается качеством исходной и требованиями к качеству очищенной воды, а также технико-экономическими соображениями. При содержании солей в воде до 2–3 г/л следует рекомендовать ионообменный метод, более 10 г/л – дистилляцию или обратный осмос, 2,5–10 г/л – электродиализ или обратный осмос.

Дистилляция

Дистилляционный метод основан на способности воды при нагревании испаряться и распадаться на пресный пар и соленый рассол. Это энергоемкий метод: для испарения 1 кг воды ее нужно нагреть до температуры кипения и затем сообщить дополнительное тепло фазового перехода воды в пар, т. е. скрытую теплоту парообразования, равную при 100°C 539,55 ккал/кг. Теоретически дистилляцией можно

полностью отделить летучие вещества от нелетучих. На практике в дистиллят попадают нелетучие вещества по 2 причинам: 1) диффузия водяной пленки по внутренним поверхностям дистилляционной установки; 2) унос водяным паром капелек воды. Диффузию водяной пленки можно предотвратить нагреванием до 120–150°C элементов дистилляционной установки. Унос капелек воды паром уменьшают следующими способами: 1) равномерным кипением воды, что достигается погружением в воду тонких стеклянных капилляров или продуванием очищенного газа; 2) изменением направления движения пара благодаря установке каплеуловителей или дефлегматоров; 3) уменьшением скорости дистилляции; 4) применением электростатического поля, под действием которого капли воды осаждаются.

Схема лабораторной установки для перегонки воды представлена на рис. 3. Такую установку обычно используют для получения бидистиллята или тридистиллята. При этом в качестве исходной воды используют воду, полученную в дистилляционных установках заводского изготовления.

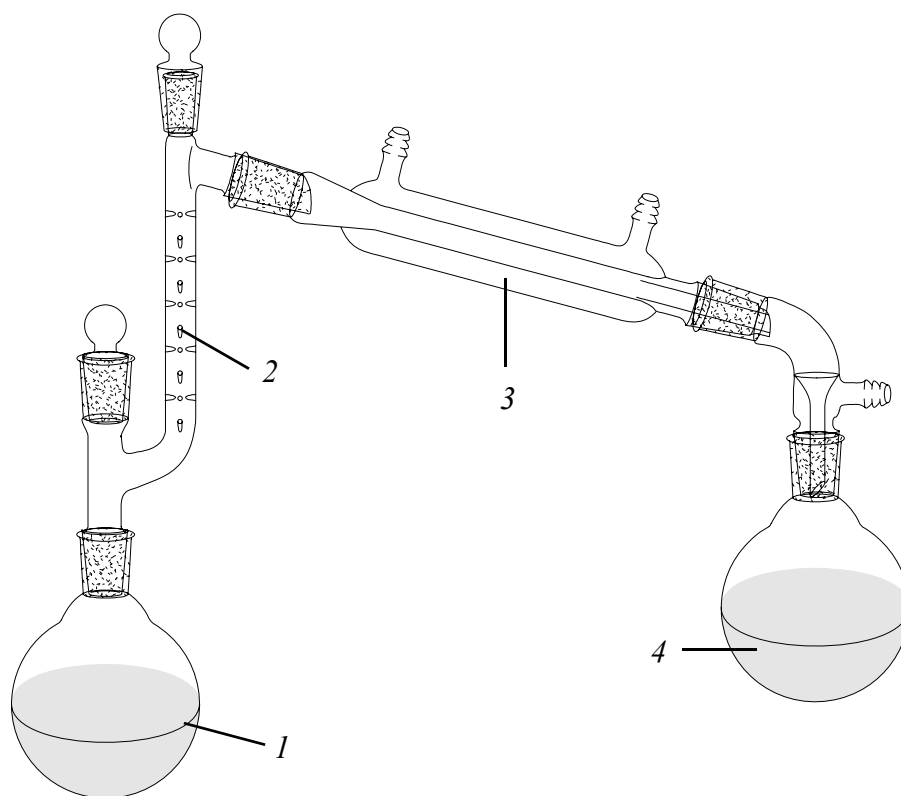


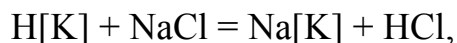
Рис. 3. Схема лабораторной установки для перегонки воды:
1 – колба с исходной водой; 2 – дефлегматор; 3 – холодильник;
4 – колба – приемник дистиллята

Для удаления летучих органических примесей в исходную воду на 1 л добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 марки «хч» и 3 мл 3%-ного раствора KMnO_4 . Данным методом можно получить достаточно чистую, пригодную для большинства исследований воду с малым содержанием неорганических и органических примесей. Можно достичь удельной электропроводности $\approx 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$.

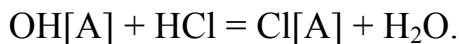
Для особо ответственных исследований кинетики электродных процессов и структуры межфазной границы бидистиллят и тридистиллят необходимо дополнительно очищать от органических примесей. Для этого в воду вводят специально очищенный активированный уголь из расчета 2–10 г/л и вода находится в контакте с углем от 12 до 34 ч.

Ионный обмен

Ионообменный метод основан на последовательном пропускании воды через колонки с Н-катионитом и ОН-анионитом. В Н-катионитовом фильтре катионы металлов обмениваются на катионы водорода:



а в ОН-анионитовом фильтре анионы обмениваются на гидроксид-ионы:



В катионитах активной группой чаще всего является сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$ или карбоксильная группа $-\text{COOH}$. В анионитах – амино- или алкиламино-группы: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$.

Этим методом можно получить воду с очень низким значением удельной электропроводности. Обычно в деионизованной воде содержатся только соли кремниевой кислоты или соединения железа в коллоидном состоянии. Однако в ней присутствует много органических примесей, которые вымываются из ионообменных смол. Поэтому такую воду нельзя использовать для ответственных исследований.

Кроме того, катиониты и аниониты требуют периодической регенерации с использованием кислот и щелочей. Возникающие при регенерации рассолы на каждый грамм соли, извлеченной из деионизованной воды, содержат несколько граммов соли, возникающей из кислоты и щелочи, использованной для регенерации. В результате при широкомасштабном применении ионного обмена происходит засоле-

ние природных вод. Ионообменная технология в настоящее время признана экологически вредной.

Замена ионного обмена на мембранные методы очистки воды является прогрессивной тенденцией. Среди мембранных методов наиболее широко используются электродиализ и обратный осмос.

Качество очистки зависит от свойств используемых мембран. Важнейшие свойства мембран: селективность, пористость, средний размер пор. Селективность – способность мембраны иметь различную проницаемость по отношению к компонентам разделяемой смеси. Пористость – объемная доля пор.

Электродиализ

Электродиализом называется процесс удаления из раствора ионов растворенных веществ путем избирательного их переноса через мембраны, селективные к этим ионам, в поле постоянного электрического тока. Схема электродиализа представлена на рис. 4.

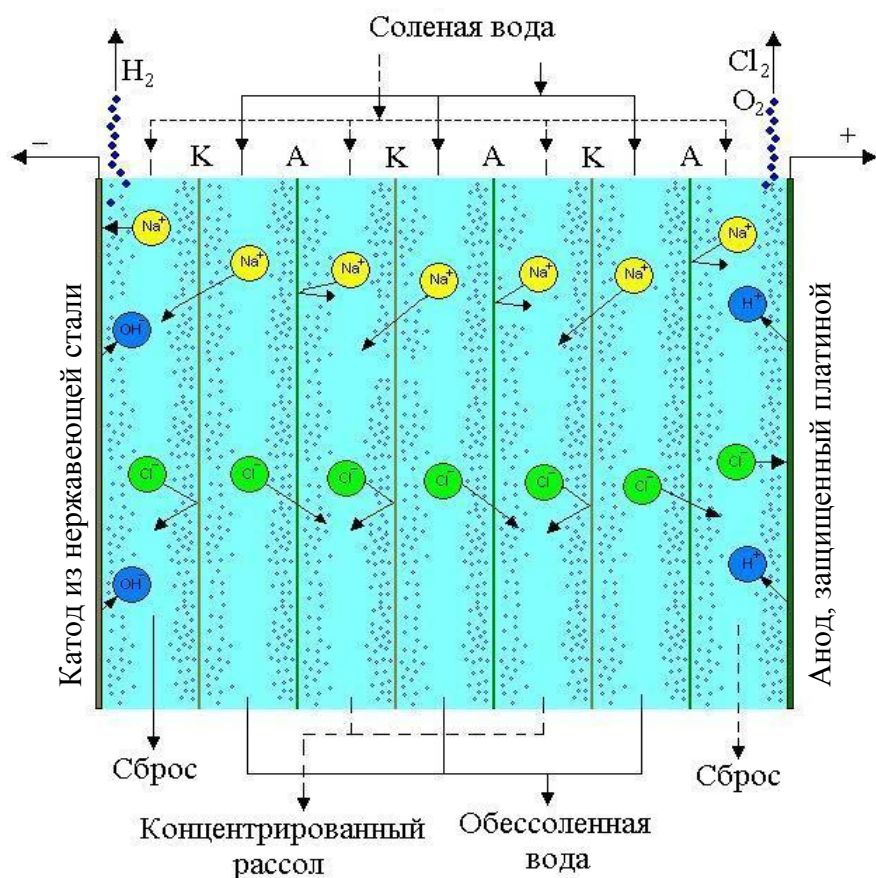


Рис. 4. Схема электродиализа

При наложении постоянного электрического поля на раствор электролитов возникает направленное движение ионов растворенных солей, а также ионов H^+ и OH^- . Катионы движутся к катоду, анионы – к аноду. Раствор разделяется на секции с помощью катионитовых и анионитовых мембран. Катионитовые мембраны пропускают катионы, анионитовые – анионы. Таким образом, раствор разделится на обессоленную воду и концентрированный рассол, находящиеся между мембранами. Около катода образуется щелочной католит, а около анода – кислый анолит.

Для эффективного обессоливания ионитные мембраны должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью и химической стойкостью.

Этим методом органические примеси также не удаляются.

Обратный осмос

Обратный осмос основан на явлении диффузии молекул растворителя через полупроницаемую мембрану под действием внешнего давления (рис. 5).

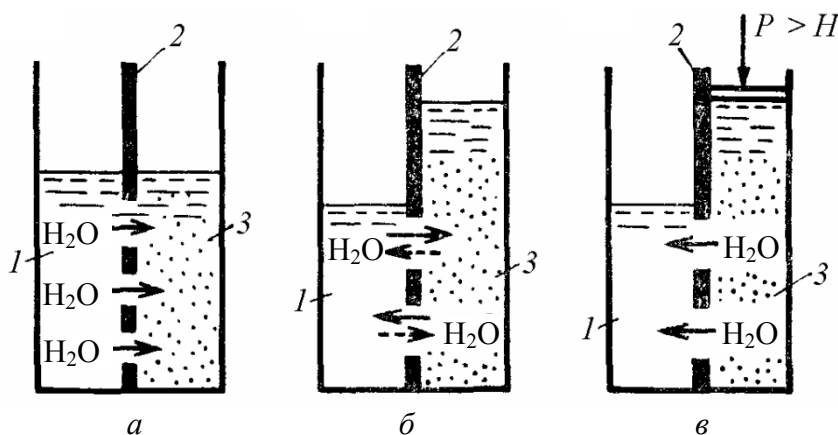


Рис. 5. Схема осмоса и обратного осмоса:

а – осмос; *б* – равновесное состояние; *в* – обратный осмос:

1 – чистая вода; *2* – полупроницаемая мембрана; *3* – загрязненная вода

Если между чистой водой и загрязненной расположить мембрану, проницаемую для молекул растворителя и непроницаемую для растворенных ионов и молекул (полупроницаемую мембрану), то молекулы воды переходят в раствор через поры такой мембраны под действием градиента химического потенциала (рис. 5, *а*). Создаваемое

таким образом осмотическое давление пропорционально молярной концентрации растворенного вещества и по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа:

$$H = CRT, \quad (5)$$

где H – осмотическое давление, Па; C – концентрация вещества в загрязненной воде, моль/м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Если со стороны раствора с большей концентрацией солей создать давление больше осмотического ($P > H$), то происходит обратный процесс (обратный осмос): молекулы воды начинают проникать через поры мембраны из раствора с большей концентрацией солей в раствор с меньшей концентрацией (рис. 5, в).

Обратноосмотический процесс в системах очистки воды также основан на прохождении молекул воды через полупроницаемую синтетическую мембрану. При этом загрязнения, находящиеся в концентрированном растворе солей (концентрате), во избежание засорения мембраны сбрасывают в дренаж. Качество очистки воды зависит от свойств мембраны и в первую очередь от размеров пор. Для обратного осмоса обычно применяются мембраны с размером пор 3–5 нм. Наиболее широко используются ацетатцеллюлозные мембраны состава $[C_6H_7O_2(OH)_3 - m(OCOCH)_m]_n$, где $m = 2,5–2,9$; $n = 200–300$. Используются также мембраны на основе полибензимидазола и полисульфона.

Важнейшие рабочие характеристики мембран, используемых для обратного осмоса: удельная производительность, коэффициент проницаемости, рабочее давление.

Удельная производительность – объемный поток, проходящий через единицу поверхности мембраны в единицу времени. Обозначается Q , измеряется в м³/(м²·с);

Коэффициент проницаемости – количество раствора, перенесенного через единицу поверхности мембраны в единицу времени на единицу движущей силы. Обозначается K_G , измеряется в кг/(м²·с·Па).

Рабочее давление для обратного осмоса очень велико и составляет 3–10 МПа (30–100 атм).

ЛЕКЦИЯ 3. ИСТИННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ

Методы определения истинной поверхности развивались для исследования пористости дисперсных материалов, в том числе и элект-

тродных. Их можно разделить на адсорбционные, физические и электрохимические методы. Методы измерения истинной поверхности используются и для определения пористости электродов (и других материалов). Электрохимические и физические методы применяют для измерения относительно малых поверхностей металлов с фактором шероховатости не более 1000. Для очень больших поверхностей лучше подходят адсорбционные методы.

Метод БЭТ

Из адсорбционных методов наибольшее распространение получил метод физической адсорбции газов вблизи температуры кипения адсорбата – метод БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера). Он основан на измерении количества адсорбированного газа. Это достаточно длительный и трудоемкий метод, однако он является наиболее точным и принят в качестве стандарта. С ним сравнивают результаты других методов. Для адсорбции используют инертные газы: обычно азот, аргон или криптон, которые не подвергаются химической адсорбции.

Измерения основаны на получении изотермы адсорбции газа (зависимости объема адсорбированного газа от давления при постоянной температуре) вблизи его температуры кипения и на обработке ее с использованием уравнения БЭТ:

$$V = \frac{V_m c P}{(P_0 - P)[1 + (c - 1)P / P_0]}, \quad (6)$$

где V – объем адсорбированного газа (н. у.), см³; P – давление адсорбата, мм рт. ст.; P_0 – давление насыщенных паров, мм рт. ст.; c – константа, связанная с теплотой адсорбции; V_m – объем газа, необходимый для образования объема монослоя по всей поверхности, см³. В процессе адсорбции измеряются величины P , P_0 , V при постоянной температуре. Если уравнение БЭТ переписать в форме

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (7)$$

то по графику прямолинейной зависимости $P/V(P_0 - P)$ от P/P_0 можно определить V_m и c . Большинство изотерм (7) линейны только в нижней части до относительных давлений $\approx 0,3$. Зная V_m , можно рассчитать поверхность образца, если известна площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата. Эту площадь рассчитывают по формуле

$$\sigma = f \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot 10^{18}, \quad (8)$$

где σ – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата, см^2 ; f – коэффициент упаковки молекул адсорбата в конденсированном состоянии; M – молярная масса адсорбата, г/моль; ρ – плотность адсорбата в жидком состоянии, г/см³; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

Например, для азота, адсорбирующегося при температуре -196°C , значение σ составляет $16,2 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$). Тогда после введения молярного объема, числа Авогадро и температурных поправок истинную поверхность образца ($S, \text{м}^2$) можно рассчитать по формуле

$$S = 4,353 V_m. \quad (9)$$

Физические методы измерения поверхности и пористости

Физические методы измерения поверхности и пористости можно разделить на три группы: микроскопические, дифракционные и механические.

Микроскопические методы основаны на обработке микрофотографий поверхности с целью нахождения распределения частиц по размерам и затем с учетом фактора формы частиц расчета площади поверхности частиц. Методы применимы при размере частиц не менее 1 мкм.

Дифракция рентгеновских лучей может быть использована для определения удельной поверхности однородных порошков. Размер маленького кристалла связан с шириной его дифракционного максимума. По уширению дифракционных максимумов определяют размер частиц вещества. Затем, зная плотность вещества, можно рассчитать число частиц. После этого, перемножая число частиц на поверхность одной частицы, получают полную поверхность образца.

К *механическим* методам определения поверхности и пористости можно отнести: вольюмометрический и весовой методы, проницаемость воздуха или жидкости, ртутную порометрию.

В *вольюмометрическом* методе о пористости электрода судят по его плотности, найденной по вытесненному объему газа. Обычно для таких целей используют гелий, а полученную величину называют гелиевой плотностью.

Весовой метод: образец взвешивают на воздухе, а затем в тяжелой жидкости с низким поверхностным натяжением, в качестве которой используют чаще всего фреон. Образец должен допускать возмож-

ность измерения его геометрического объема. Кажущуюся плотность образца находят по формуле

$$\rho_k = \frac{m_{\text{возд}}}{V_{\Gamma}}, \quad (10)$$

где ρ_k – кажущаяся плотность образца, г/см³; $m_{\text{возд}}$ – масса образца на воздухе, г; V_{Γ} – геометрический объем образца, см³.

Истинная плотность образца будет равна:

$$\rho_{\text{и}} = \frac{m_{\text{возд}}}{m_{\text{возд}} - m_{\text{фреон}}} \rho_{\text{фреон}}, \quad (11)$$

где $\rho_{\text{и}}$ – истинная плотность, г/см³; $m_{\text{фреон}}$ – масса образца во фреоне, г; $\rho_{\text{фреон}}$ – плотность фреона, г/см³.

Объем открытых пор образца (V_o , см³/г) будет равен:

$$V_o = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_{\text{и}}}, \quad (12)$$

а пористость (Π) выразится в виде

$$\Pi = 100V_o\rho_k. \quad (13)$$

Если плотность материала пористого тела известна, то объем закрытых (недоступных для фреона) пор V_3 можно вычислить по формуле

$$V_3 = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho}, \quad (14)$$

где ρ – плотность материала, г/см³. Закрытая пористость (Π_3) равна:

$$\Pi_3 = 100V_3\rho_k. \quad (15)$$

Проницаемость воздуха или жидкости. Определение поверхности основано на измерении протока воздуха или жидкости через пористый слой в зависимости от приложенного давления. Измерения проницаемости удобны, просты, не требуют много времени и материалов. Но они недостаточно точны и надежность оценки удельной поверхности зависит от надежности принятых уравнений для скорости протока газа (жидкости) через пористый слой. Эти уравнения довольно сложны и различаются в зависимости от дисперсности исследуемого материала и используемой для протока жидкости или газа.

Ртутная порометрия. Для определения распределения пор по размерам в пористых электродах, которые не смачиваются ртутью, используется вдавливание ртути. Объем вдавленной в образец ртути зависит от приложенного давления. Связь между давлением и размером поры выражается уравнением

$$d = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P}, \quad (16)$$

где d – эффективный диаметр пор, м; γ – поверхностное натяжение ртути, Н/м; θ – краевой угол смачивания; P – давление, Н/м².

Электрохимические методы измерения истинной поверхности

Электрохимические методы измерения истинной поверхности довольно разнообразны. Трасатти и Петрий выделяют следующие методы определения истинной поверхности электродов, которые использовались в электрохимии: 1) по весу (объему) капли; 2) отношение емкостей; 3) зависимость Парсонса – Цобеля; 4) адсорбция водорода из раствора; 5) адсорбция кислорода из раствора; 6) осаждение металлов в области «недонапряжения»; 7) вольтамперометрия; 8) отрицательная адсорбция; 9) емкость ионного обмена; 10) адсорбция пробных молекул из раствора; 11) массоперенос.

Для жидких металлических электродов истинная поверхность совпадает с геометрической и может быть определена *по весу (объему) капли*. Для расчета геометрической поверхности требуется знание формы капли. В частном случае для ртутного капающего электрода, если принять форму капли сферическую, площадь поверхности растущей капли в выбранный момент ее жизни может быть рассчитана по уравнению

$$S = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (17)$$

где S – площадь поверхности капли, см²; m – скорость вытекания ртути, г/с; t – момент времени жизни капли, с; ρ – плотность ртути, г/см³.

Отношение емкостей используется для твердых электродов. Применяется для сопоставления площадей различных образцов одного и того же электродного материала. Площадь поверхности равна:

$$S = \frac{C}{C_0}, \quad (18)$$

где C – экспериментальная дифференциальная емкость исследуемого электрода, мкФ; C_0 – емкость единицы площади для Hg-электрода, мкФ/см². C и C_0 должны быть измерены при одинаковом потенциале по рациональной шкале, т. е. по отношению к потенциалу нулевого заряда. Значение C_0 при не слишком отрицательных зарядах, где C проходит через минимум, находится в интервале 15–17 мкФ/см².

Зависимость Парсонса – Цобеля. Метод основан на сравнении экспериментальных данных с теорией двойного слоя Гуи – Чэпмена – Штерна, усовершенствованной Грэмом, согласно которой поверхность раздела описывается двумя параллельными конденсаторами. Емкость границы раздела будет равна:

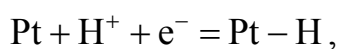
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^i} + \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{C^d}, \quad (19)$$

где C – емкость границы раздела, Ф; C^i – емкость внутреннего слоя, Ф; C^d – емкость диффузного слоя, зависит от концентрации электролита и рассчитывается по теории Гуи – Чэпмена на единицу площади поверхности (Ф/м²). C^i не зависит от концентрации электролита в отсутствие специфической адсорбции. График зависимости $1/C$ (экспериментальное значение) от $1/C^d$ (рассчитанное для различных концентраций электролита) будет прямой линией, обработкой которой можно получить A и C^i . Метод применим для однородных монокристаллических поверхностей, а также для поликристаллических металлов с низкими температурами плавления: Pb, Sn, Cd, In, Bi.

Адсорбция водорода из раствора может происходить в виде монослоя на некоторых металлах в области потенциалов недонапряжения. Этот метод был развит в основном для Pt-электродов. Кроме того, данный метод применялся для Rh, Ir и Ni. Экспериментальным методом в основном является метод циклической вольтамперометрии.

На циклической вольтамперограмме поликристаллического Pt-электрода (рис. 6) адсорбция водорода проявляется в виде пиков тока на катодной ветви, а десорбция – на анодной ветви в области потенциалов «недонапряжения», т. е. потенциалов, которые положительнее равновесного потенциала выделения водорода.

На одном атоме Pt адсорбируется один атом водорода. Процесс адсорбции выражается уравнением



а десорбция – уравнением

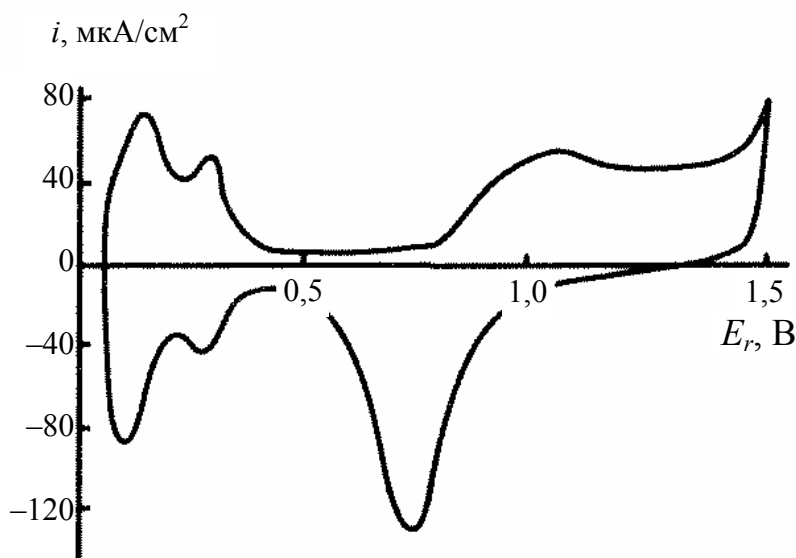
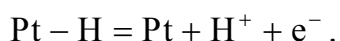


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма Pt-электрода

Площадь под вольтамперометрическими пиками адсорбции или десорбции пропорциональна заряду, соответствующему монослойному заполнению поверхности водородом:

$$S_{IE} = Q_H \nu, \quad (20)$$

где S_{IE} – площадь под вольтамперометрическими пиками, А·В; Q_H – заряд, соответствующий монослойной адсорбции водорода, Кл; ν – скорость развертки потенциала, В/с. Истинную поверхность электрода (S) можно рассчитать по формуле

$$S = \frac{Q_H}{Q_H^s}, \quad (21)$$

где Q_H^s – заряд на единицу площади поверхности, рассчитывается исходя из концентрации атомов на поверхности. Поверхностная концентрация атомов известна для граней монокристаллов, а для поликристаллических поверхностей находится как среднее между основными низкоиндексными гранями. Так, для поликристаллической Pt поверхностная концентрация атомов принята $1,31 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что соответствует заряду $Q_H^s = 210 \text{ мкКл/см}^2$.

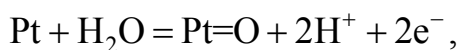
Данный метод широко используется для определения истинной поверхности мелкодисперсных частиц Pt на различных носителях. Недостатки: 1) трудность определения конечной точки адсорбции монослоя; 2) сложность разделения фарадеевского и емкостного зарядов по вольтамперограмме; 3) высота и положение вольтамперометрических пиков зависят от природы электролита вследствие адсорбции ионов. Ожидаемая ошибка определения истинной площади может составить до 10%.

Адсорбция кислорода из раствора. Принцип данного метода сходен с предыдущим, но менее надежен, так как труднее определить потенциал, при котором происходит завершение адсорбции монослоя кислорода в конкретных условиях получения циклических вольтамперограмм. Для Pt-электрода (рис. 6) пик десорбции кислорода проявляется четко на анодной ветви вольтамперограммы. Истинную поверхность можно рассчитать по формуле

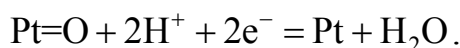
$$S = \frac{Q_o}{Q_o^s}, \quad (22)$$

где Q_o – заряд, соответствующий монослойной адсорбции кислорода, Кл; Q_o^s – заряд, соответствующий монослойной адсорбции кислорода на единице поверхности, Кл/см².

Адсорбцию кислорода можно представить уравнением



а десорбцию – уравнением



На один атом Pt приходится 2 электрона. Значит,

$$\frac{Q_o^s}{Q_H^s} = 2. \quad (23)$$

Для поликристаллической Pt $Q_o^s = 420$ мкКл/см².

Этот метод чаще используется для определения поверхности Au-электрода. Для поликристаллического Au предложена величина $Q_o^s = 390 \pm 10$ мкКл/см². Недостатки данного метода такие же, как и для предыдущего метода, только более выраженные.

Осаждение металлов в области «недонапряжения». Некоторые металлы могут осаждаться на поверхности других металлов при

потенциалах положительнее равновесного потенциала осаждения металла. При этом осаждение часто происходит в отношении 1 : 1. Осажденные атомы называют адатомами. Обычно используют адатомы Ag и Cu для определения поверхности благородных металлов. Площадь поверхности рассчитывается по формуле

$$S = \frac{Q_m}{Q_m^s}, \quad (24)$$

где Q_m – заряд, соответствующий осаждению монослоя адатомов (рассчитывается по площади вольтамперометрического пика осаждения или растворения адатомов в области потенциалов «недонапряжения»), Кл; Q_m^s – заряд, соответствующий осаждению монослоя адатомов на единице поверхности металла (рассчитывается исходя из поверхностной концентрации атомов металла по кристаллографическим параметрам), Кл/см². Недостатки этого метода такие же, как и у двух предыдущих. Кроме того, область осаждения при «недонапряжении» может пересекаться с областями адсорбции водорода или кислорода, осаждение адатомов может происходить с частичным переносом заряда, предположение о соотношении 1 : 1 может не выполняться, так как металлы могут образовывать более плотные монослои, мультислои или кластеры.

Вольтамперометрия. Методы адсорбции водорода, кислорода или адатомов металлов неприменимы для неметаллических электродов. Для них можно определить кажущуюся полную емкость поверхности методом вольтамперометрии. Вольтамперометрические кривые записывают в узком интервале потенциалов (несколько десятков милливольт) при различных скоростях развертки. Затем ток в середине этого интервала потенциалов строится как функция скорости развертки. Если при поляризации электрода зарядение двойного слоя являлось единственным процессом, то должна получиться прямая линия, наклон которой дает полную дифференциальную емкость границы раздела:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial E} = \frac{I \partial t}{\partial E} = \frac{I}{\frac{\partial E}{\partial t}} = \frac{I}{v}. \quad (25)$$

Полученная емкость затем сравнивается с некоторым значением C^* для определения площади поверхности:

$$S = \frac{C}{C^*}. \quad (26)$$

Эта методика не является специальной для емкостных измерений и обычно применяется для электродов с большими площадями поверхности, пористых и оксидных электродов. Для оксидных электродов чаще всего используют значение $C^* = 60 \text{ мкФ/см}^2$. Однако величина C^* может применяться для оксидов только одной природы при определенных значениях потенциала электрода и pH раствора.

Отрицательная адсорбция. Этот метод был предложен для исследования твердых электродов с развитыми поверхностями, диспергированных в виде суспензий или коллоидов в растворе электролита. Данный метод предполагает выполнение модели диффузного слоя. Отрицательный поверхностный избыток ионов зависит от потенциала (заряда) коллоидных частиц и асимптотически стремится к постоянной величине (рис. 7).

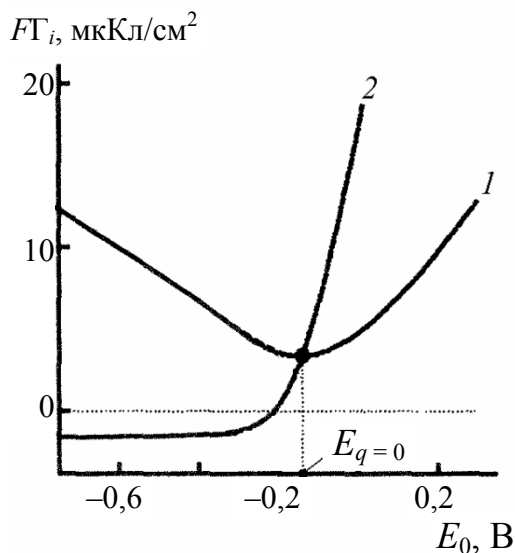


Рис. 7. Зависимость поверхностного избытка катионов 1 и анионов 2 от потенциала электрода при специфической адсорбции анионов

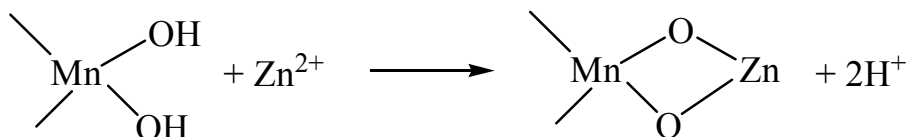
Вследствие выталкивания в раствор концентрация этих ионов в объеме увеличивается. Увеличение концентрации ионов в растворе ΔC определяют аналитическими методами. Площадь поверхности пропорциональна измеренному увеличению концентрации ионов:

$$S = BV \frac{\Delta C}{C} C^{\frac{1}{2}}, \quad (27)$$

где B – постоянная для данного типа электролита и знака заряда твердой поверхности величина; V – полный объем жидкости, в ко-

торой суспендирован твердый материал; C – концентрация ионов в объеме раствора. Отрицательная адсорбция измеряется чаще всего для анионов. Изменение концентрации ионов в основном невелико и аналитическая методика для измерения концентрации ионов должна быть точной. Частицы дисперсного материала должны быть примерно одинакового размера, а измеряемая удельная поверхность – больше $1 \text{ м}^2/\text{г}$. При выполнении всех условий точность может быть около 10%.

Емкость ионного обмена. Этот метод был предложен специально для некоторых оксидов, таких как MnO_2 , и пробовался для SiO_2 . На поверхности оксида специфически адсорбируются положительные ионы путем взаимодействия с поверхностными гидроксогруппами:



Метод основан на определении аналитическими средствами (например, радиохимически) количества ионов, взаимодействующих с поверхностью оксида. При нахождении площади поверхности используется значение поперечного сечения адсорбированного иона. Этот метод детально разрабатывался только для MnO_2 и ионов Zn^{2+} .

Адсорбция пробных молекул из раствора. Применяется для электродов с большими площадями поверхности и дисперсных твердых материалов. В качестве пробных молекул используются молекулы красителей, поверхностно-активных веществ, жирных кислот, многоатомных спиртов. Площадь поверхности получается из предположения монослойной адсорбции пробных молекул:

$$S = \Gamma_s N_A S^*, \quad (28)$$

где Γ_s – количество адсорбированного вещества, моль; N_A – число Авогадро, моль⁻¹; S^* – площадь проекции одной адсорбированной пробной молекулы, см². Количество адсорбированного вещества можно определять химическими и электрохимическими методами. При использовании электрохимических методов в качестве пробных молекул брали CO и I_2 . Величина адсорбции определяется из заряда, требуемого для анодного окисления адсорбата. Площадь поверхности в этом случае получается по уравнению

$$S = \frac{Q - Q_b}{nF\Gamma_s^*}, \quad (29)$$

где Q – заряд окисления адсорбата, Кл; Q_b – заряд, расходуемый в той же области потенциалов в отсутствие адсорбата (фоновый заряд), Кл; n – зарядовое число реакции (число электронов, отдаваемое одной частицей адсорбата); F – постоянная Фарадея, Кл/моль; Γ_s^* – рассчитанное заполнение насыщения поверхности адсорбатом, моль/см². Величина Γ_s^* получается экстраполяцией парциальных изотерм. Предположение о монослойном заполнении поверхности при насыщении может не выполняться, особенно для электродов разной природы. Метод может быть использован для оценки относительной площади поверхности электродов одной и той же природы.

Массоперенос. Метод был специально предложен для определения площади поверхности сложных объектов при осаждении гальванических покрытий. В предположении однородного распределения тока и в условиях диффузионного контроля скорости реакции ток катодного восстановления ионов металла дается уравнением

$$I = \frac{nFSDC}{\delta}, \quad (30)$$

где D – коэффициент диффузии, см²/с; C – концентрация в объеме, моль/см³; δ – толщина диффузионного слоя, см. Толщина диффузионного слоя зависит от времени от начала реакции:

$$\delta = (\pi Dt)^{\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

Тогда площадь поверхности можно найти по уравнению

$$S = \frac{I(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}}{nFDC}. \quad (32)$$

Измерение проводится потенциостатически путем записи тока как функции времени. Уравнение для диффузионного тока строго выполняется только при линейной диффузии к плоскому электроду. Для электродов другой формы можно использовать другие уравнения.

Метод требует однородного распределения тока и протекания только одной реакции. Поверхностная шероховатость, определяемая этим методом, не может быть меньше толщины диффузионного слоя, которая изменяется во времени и составляет 10–100 мкм. Метод применим к большим электродам сложной формы.

ЛЕКЦИЯ 4. ЯЧЕЙКИ, ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ, КАПИЛЛЯРЫ ЛУГГИНА

Электрохимические ячейки

Общие требования к ячейкам. Повышенные требования к чистоте при проведении электрохимических исследований накладывают ограничения на число материалов, из которых может быть изготовлена ячейка. Чаще всего используют стеклянные ячейки. Различные сорта стекла обладают неодинаковой химической устойчивостью. Наименее устойчиво стекло в щелочной среде, при этом в раствор могут переходить силикат-ионы. Обычно с повышением в стекле содержания оксидов щелочных металлов его химическая стойкость понижается, а введение в стекло оксидов бария, кальция, свинца, магния, цинка повышает его химическую стойкость. Другими материалами могут быть тефлон, полистирол, однако они непрозрачны и легко деформируются.

В ячейке необходимо обеспечить разделение катодного и анодного пространств с помощью стеклянных или других мембран.

Для соединения различных частей ячейки нельзя использовать резиновые трубки. Лучше применять стеклянные или полимерные (из устойчивых полимеров). Нельзя использовать различные смазки для шлифов и кранов. Можно смачивать только растворителем, используемым для приготовления рабочих растворов (водой). После измерений шлифы и краны следует тщательно отмыть от реактивов, иначе потом невозможно будет их разъединить. Ячейка должна быть герметизирована, чтобы не допустить попадания в нее воздуха.

Ячейки бывают двух- и трехэлектродные. *Двухэлектродные* ячейки используют для измерения электропроводности растворов и ЭДС гальванических цепей, для очистки растворов предэлектролизом, при кондуктометрическом или потенциометрическом титровании.

Чаще всего при электрохимических исследованиях используют *трехэлектродные* ячейки. Они содержат три электрода: рабочий, вспомогательный и электрод сравнения. Вспомогательный электрод применяется для поляризации рабочего электрода от источника тока. Ток протекает между рабочим и вспомогательным электродами. Потенциал рабочего электрода измеряется относительно электрода сравнения. Эквивалентную электрическую схему трехэлектродной ячейки можно представить так, как показано на рис. 8.

Протекание тока I между рабочим и вспомогательным электродами вызывает падение потенциала в растворе IR_1 . Измеряемый потенциал

относительно электрода сравнения содержит составляющую IR_1 – погрешность, которая тем больше, чем больше сила тока и сопротивление раствора. Для снижения этой составляющей стараются точку подключения электрода сравнения расположить как можно ближе к поверхности рабочего электрода. Для этого к поверхности рабочего электрода подводится тонкая трубочка (капилляр Лuggина), которая непосредственно соединена с сосудом электрода сравнения. Внутри капилляра Лuggина омического падения потенциала не происходит.

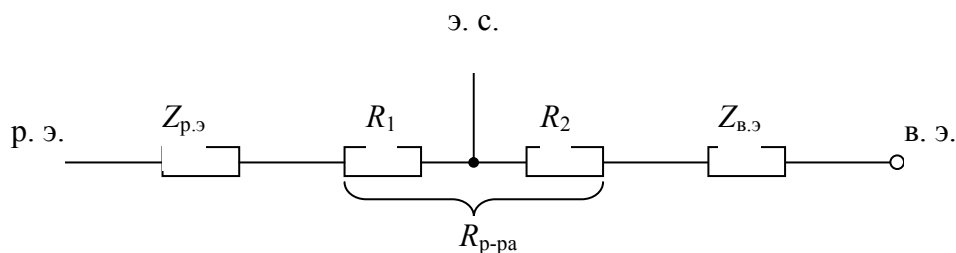


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема трехэлектродной ячейки:
 р. э. – рабочий электрод; в. э. – вспомогательный электрод; э. с. – электрод сравнения; $Z_{р.э.}$ – импеданс рабочего электрода; $Z_{в.э.}$ – импеданс вспомогательного электрода; $R_{р-ра}$ – сопротивление раствора электролита; R_1 – сопротивление слоя раствора между рабочим электродом и точкой подключения электрода сравнения (положение капилляра Лuggина в растворе); R_2 – сопротивление слоя раствора между вспомогательным электродом и точкой подключения электрода сравнения

Для снижения омического падения потенциала IR_1 кончик капилляра нужно подвести как можно ближе к поверхности рабочего электрода. Однако не следует приближать ближе, чем на величину внешнего диаметра капилляра, поскольку это может повлиять на распределение тока по поверхности электрода.

Конкретные конструкции трехэлектродных электрохимических ячеек могут быть различными в зависимости от решаемой задачи. Обычно производители приборов для электрохимических исследований предлагают свои конструкции ячеек. Как правило, это какая-то универсальная ячейка, а также некоторые специальные ячейки. К последним можно отнести ячейки для работы с вращающимся дисковым электродом, для спектроскопических измерений, для проведения вакуумных электрохимических исследований, для изучения электрохимических процессов на порошкообразных материалах, для измерений с использованием радиоактивных изотопов,

для проведения измерений при высоких и низких температурах, при высоких давлениях и т. д. Краткий обзор конструкций таких ячеек приведен в [1, с. 10–14].

Рассмотрим конструкцию ячейки для проведения исследований в тонких слоях электролитов (тонкослойной электрохимической ячейки) [9]. Основным элементом такой ячейки являются два плоских параллельных электрода с очень малым расстоянием между ними, обычно 10–100 мкм. В конструкции ячейки (рис. 9) можно регулировать межэлектродное расстояние с помощью микрометрического винта. Электролит удерживается в щели между Pt-электродами за счет капиллярных сил.

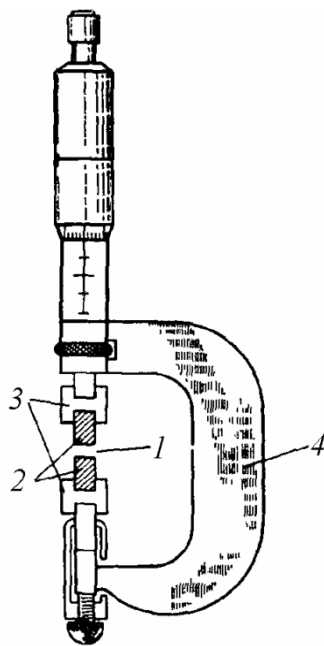


Рис. 9. Тонкослойная электрохимическая ячейка:
1 – микрометрическая щель; 2 – Pt-электроды;
3 – изоляционные шайбы; 4 – микрометр

Для контроля потенциала электрода электролит может находиться в контакте с основным объемом раствора, куда помещаются вспомогательный электрод и электрод сравнения. На рис. 10 представлена схема подключения тонкослойной электрохимической ячейки. Возможно несколько режимов включения ячейки: а) независимый контроль потенциалов рабочих электродов; б) при закорачивании обоих рабочих электродов будем иметь один рабочий электрод с удвоенной площадью и эффективной толщиной слоя электролита $l/2$; в) если цепь одного из электродов разомкнуть, он будет выполнять роль инертной пластины.

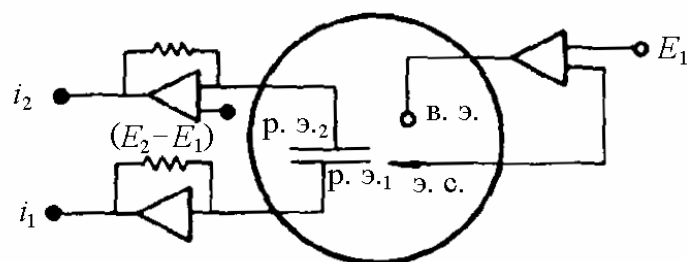


Рис. 10. Схема подключения тонкослойной ячейки:
 р. э. 1 и р. э. 2 — рабочие электроды; в. э. — вспомогательный электрод;
 э. с. — электрод сравнения

Тонкослойные ячейки можно использовать для качественного и количественного анализа растворов. Чувствительность метода при $l = 10$ мкм и общем токе 1 мкА составляет около 10^{-6} М. Тонкослойные ячейки можно использовать для нахождения коэффициентов диффузии электроактивных веществ. В таких ячейках реализуется высокое отношение площади поверхности электродов к объему электролита, что допускает большие высокие концентрации примесей в растворе, при которых поверхность электродов не загрязняется.

Капилляры Лuggина

Используемые конструкции капилляра Лuggина представлены на рис. 11. Наиболее часто используемая конструкция для плоского электрода представлена на рис. 11, а.

Можно провести оценку омического падения потенциала, которое не удастся устранить капилляром Лuggина. Сопротивление слоя электролита находят по формуле

$$R_1 = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\kappa S}, \quad (33)$$

где R_1 — сопротивление слоя электролита, Ом; ρ — удельное сопротивление электролита, Ом·см; l — толщина слоя электролита, см; S — площадь поперечного сечения слоя электролита, см²; κ — удельная электропроводность электролита, Ом⁻¹·см⁻¹. Омическое падение напряжения в слое электролита будет представлять собой погрешность измерения потенциала электрода. Его можно рассчитать по закону Ома, приняв во внимание, что площадь поперечного сечения слоя электролита равна геометрической площади электрода:

$$\Delta E = \Delta U_{\text{ом}} = IR_1 = I \frac{l}{\kappa S} = \frac{j l}{\kappa}, \quad (34)$$

где ΔE – погрешность измерения потенциала рабочего электрода, В; $\Delta U_{\text{ом}}$ – омическое падение напряжения в слое электролита, прилегающем к поверхности рабочего электрода, В; I – сила тока, А; j – плотность тока, А/см².

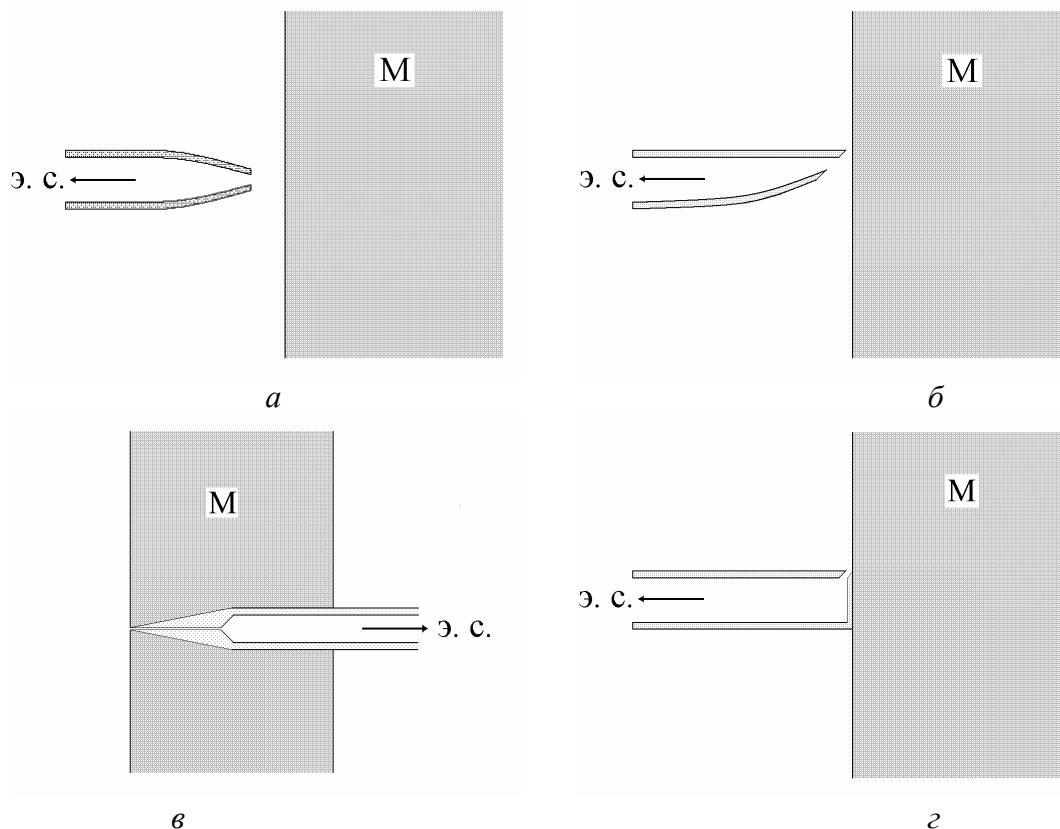


Рис. 11. Различные конструкции капилляра Луггина

Для капилляра с внешним диаметром 0,1 см расстояние от электрода должно быть не менее 0,1 см. Удельная электропроводность растворов электролитов имеет величину около 0,1 Ом⁻¹·см⁻¹. Тогда при плотности тока 10 мА/см² (0,01 А/см²) погрешность измерения потенциала рабочего электрода составит

$$\Delta E = \frac{0,01 \cdot 0,1}{0,1} = 0,01 \text{ В} = 10 \text{ мВ}. \quad (35)$$

Действительное значение омического падения потенциала может быть больше вычисленного за счет обеднения приэлектродного пространства ионами, участвующими в электродной реакции.

Если требуются точные значения потенциала электрода, проводят измерения при постепенном уменьшении расстояния между кончиком капилляра и поверхностью электрода вплоть до четырех внешних диаметров капилляра. Затем измеренные при данном значении тока потенциалы электрода экстраполируют к нулевому расстоянию. Однако при этом требуется очень большое число измерений и, кроме того, не учитывается отклонение проводимости внутри диффузионного слоя от ее значения в глубине раствора.

Капилляр с изогнутым кончиком (рис. 11, б) можно подвести к поверхности на расстояние меньшее, чем внешний диаметр. Такая форма кончика меньше искажает массоперенос и распределение тока у поверхности электрода.

Предлагалось также вводить капилляр Луггина с тыльной стороны электрода (рис. 11, в). Такая конструкция капилляра считается лучшей, чем предыдущая. Однако и здесь омическое падение потенциала не устраняется полностью, и, кроме того, происходит искажение распределения тока и массопереноса у поверхности. Эти трудности можно частично устранить при использовании очень тонкостенного капилляра с возможно меньшим внутренним диаметром. При этом важно, чтобы кончик капилляра был установлен вплотную к поверхности электрода так, чтобы быть с ней заподлицо. Однако и в данном случае омические потери могут достигать нескольких милливольт при плотности тока 10 мА/см^2 и удельной проводимости электролита $0,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

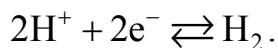
Наименьшие значения омического падения потенциала наблюдаются при использовании конструкции капилляра, представленной на рис. 11, г. Однако здесь происходит сильное искажение массопереноса. Для изготовления такого капилляра надо впаять тонкую платиновую проволочку в конец стеклянной трубки под углом 45° к оси трубки, сошлифовать конец трубки на плоскость, а платиновую проволочку растворить затем в царской водке.

Внутри кончика капилляра Луггина раствор должен быть таким же, как вблизи рабочего электрода. Между кончиком капилляра и камерой с электродом сравнения можно поместить жидкостное соединение.

Электроды сравнения

Наиболее часто при электрохимических измерениях в водных растворах применяют водородный, каломельные, галогенсеребряные и оксидно-ртутный электроды сравнения.

Водородный электрод представляет собой кусочек платиновой фольги или сетки, покрытый слоем электролитической платины и погруженный частично в раствор, через который проходит водород (рис. 12). На данном электроде реализуется следующее электрохимическое равновесие:



В качестве раствора лучше использовать рабочий раствор, поскольку в этом случае измеряемый потенциал рабочего электрода не будет содержать потенциал жидкостного соединения. Водородный электрод можно использовать в широком диапазоне pH, однако в нейтральных растворах его потенциал может быть нестабильным, так как прохождение даже малого тока вызывает большие изменения pH. Поэтому его можно использовать в нейтральных растворах, обладающих хорошими буферными свойствами.

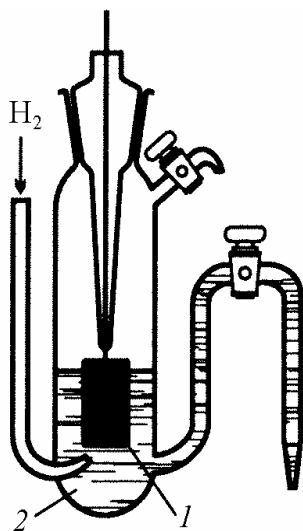
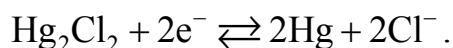


Рис. 12. Водородный электрод:
1 – пластинка из платинированной платины; 2 – раствор

Сильное влияние на потенциал водородного электрода оказывает адсорбция органических примесей из раствора. Периодически платину очищают электролизом: проводят сначала анодную, а затем катодную поляризацию.

Каломельные электроды приготавливают, используя ртуть и растворы каломели в хлориде калия (рис. 13). На каломельном электроде устанавливается следующее равновесие:



В зависимости от концентрации хлорида калия различают насыщенный, нормальный и децинормальный каломельные электроды. Значения потенциалов этих электродов приведены в табл. 2.

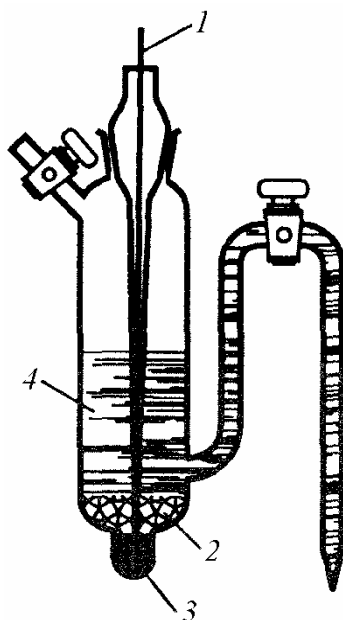


Рис. 13. Каломельный электрод:

1 – металлический контакт (Pt-проволока);

2 – слой каломели (Hg_2Cl_2);

3 – ртуть; 4 – раствор KCl, насыщенный каломелью

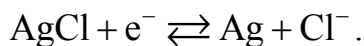
Каломельные электроды хорошо воспроизводимы, устойчивы и пригодны для работы при температурах до 80°C . При более высоких температурах начинается разложение каломели. Обычно каломельный электрод подсоединяют через солевой мостик, состоящий из концентрированного раствора хлорида калия.

Таблица 2

Потенциалы электродов сравнения относительно стандартного водородного электрода при 25°C

Электрод сравнения	Потенциал, В
Насыщенный каломельный ($\text{KCl}_{\text{нас}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$)	0,2415
Нормальный каломельный ($1\text{M KCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$)	0,2812
Децинормальный каломельный ($0,1\text{M KCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$)	0,3341
Хлорсеребряный ($1\text{M HCl} \text{AgCl}, \text{Ag}$)	0,222
Оксидно-ртутный ($1\text{M KOH} \text{HgO}, \text{Hg}$)	0,098

Галогенсеребряные электроды сравнения наиболее распространены, применимы как в водных, так и во многих неводных средах. Они представляют собой серебряную проволоку, покрытую галогенидом серебра, который может быть нанесен как путем термического осаждения, так и электрохимически. Электродное равновесие для хлорсеребряного электрода:

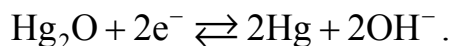


Преимущество хлорсеребряного перед каломельным в том, что он устойчив при повышенных температурах. Хлорид серебра растворим в концентрированных растворах хлорида калия, поэтому при приготовлении хлорсеребряного электрода сравнения необходимо насыщать раствор хлорида калия хлоридом серебра.

Широкое распространение хлорсеребряных электродов сравнения объясняется их компактностью и легкостью изготовления.

Методики приготовления галогенсеребряных электродов описаны в [6], [10] и [11].

Оксидно-ртутные электроды удобны при работе в щелочных средах, так как при этом реализуются цепи без жидкостного соединения. Уравнение электродного равновесия:



ЛЕКЦИЯ 5. ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Электроизмерительные приборы применяются для измерения электрических величин. Приборы для измерения силы тока называются амперметры, напряжения – вольтметры, электроэнергии – ваттметры (счетчики электрической энергии), частоты переменного тока – частотомеры, сдвига фаз – фазометры. Сопротивление, емкость и индуктивность электрической цепи также относят к электрическим величинам. Приборы для измерения емкости электрической цепи называются фарадометры.

Измерить электрическую величину – значит сравнить ее с однородной величиной, принятой за единицу. Электроизмерительные приборы делятся на приборы *непосредственной оценки* и приборы *сравнения*.

К приборам сравнения относят многочисленные компенсаторы и электроизмерительные мосты. В них измеряемая величина определяется по сравнению с известной однородной величиной.

Приборы непосредственной оценки наиболее удобны. В них шкала проградуирована в единицах измеряемой величины. Градуирование выполняют с использованием образцовых мер. Мера – устройство, воспроизводящее единицы измерения. Образцовые меры сверяются с эталонами. Эталоны – это образцовые меры, изготовленные с наивысшей точностью, достижимой при данном уровне развития науки и техники [12].

Меры электрических величин: мера *тока* устанавливается с помощью токовых весов, определяющих силу взаимодействия двух последовательно включенных катушек с током; мера *напряжения* – ЭДС нормального элемента Вестона, которая составляет при 20°C 1,0185–1,0187 В; мера *электрического сопротивления* – образцовые резисторы из манганиновой проволоки, намотанной бифилярно на латунный или фарфоровый цилиндр; мера *индуктивности* – образцовые катушки, выполненные из медного провода, намотанного на пластмассовый или фарфоровый каркас; мера *емкости* – образцовые конденсаторы с плоскими или цилиндрическими пластинами с воздушной или смоляной изоляцией между ними.

Для измерения электрических величин в приборах непосредственной оценки используются физические процессы, создающие вращающий момент и перемещение подвижной системы прибора. Вращающий момент может быть создан взаимодействием магнитного поля постоянного магнита и тока в катушке, магнитного поля катушки с током и ферромагнетика, взаимодействием магнитных полей катушек с токами, взаимодействием заряженных тел и т. д. В зависимости от природы физического взаимодействия, происходящего в приборах, электроизмерительные приборы разделяются на магнитоэлектрические, электромагнитные, электродинамические, индукционные, электростатические, термоэлектрические, детекторные, вибрационные.

Характеристики приборов и измерений: абсолютная погрешность, приведенная погрешность, относительная погрешность, чувствительность прибора.

Абсолютная погрешность – разность между измеренным и действительным значением измеряемой величины (ΔA).

Приведенная погрешность – отношение абсолютной погрешности измеряемой величины к верхнему пределу шкалы прибора, выраженное в процентах.

Относительная погрешность – отношение абсолютной погрешности к действительному значению измеряемой величины, выражен-

ной в процентах. На практике при измерении электрических величин можно определять относительную погрешность отношением абсолютной к измеренному значению величины. Наименьшая относительная погрешность получается при отклонении стрелки прибора почти на всю шкалу.

Чувствительность прибора – отношение отмеченного стрелкой числа делений шкалы к численному значению измеряемой величины:

$$s = \frac{n}{A_{\text{изм}}} . \quad (36)$$

Величина, обратная чувствительности, называется постоянной прибора, или *ценой деления*.

Магнитоэлектрические приборы

Принцип действия магнитоэлектрических приборов основан на взаимодействии магнитного поля постоянного магнита и обмотки с током. Схема устройства такого прибора показана на рис. 14. В воздушном зазоре 1 между неподвижным стальным цилиндром 2 и полюсными наконечниками NS неподвижного постоянного магнита расположена алюминиевая рамка с обмоткой 3. Рамка жестко соединена с двумя полуосями, которые своими концами опираются о подшипники. На полуоси O закреплены указательная стрелка 4, противовесы 6 и две спиральные пружинки 5 и 5', через которые к катушке подводится измеряемый ток I. Полюсные наконечники NS и стальной цилиндр 2 обеспечивают в зазоре 1 равномерное радиальное магнитное поле с индукцией B. В результате взаимодействия магнитного поля с током в проводниках обмотки 3 создается вращающий момент. Рамка с обмоткой при этом поворачивается и стрелка отклоняется на угол α . Электромагнитная сила, действующая на обмотку, равна:

$$F = wBI , \quad (37)$$

где F – электромагнитная сила, Н; w – число витков обмотки; B – магнитная индукция, Тл; l – длина рамки, м; I – сила тока, А.

Вращающий момент, создаваемый этой силой, равен:

$$M_{\text{вр}} = Fr = wBIld = k_1 I , \quad (38)$$

где $M_{\text{вр}}$ – вращающий момент катушки с током, Н·м; r – радиус обмотки, м; k_1 – коэффициент, зависящий от числа витков, размеров обмотки и магнитной индукции.

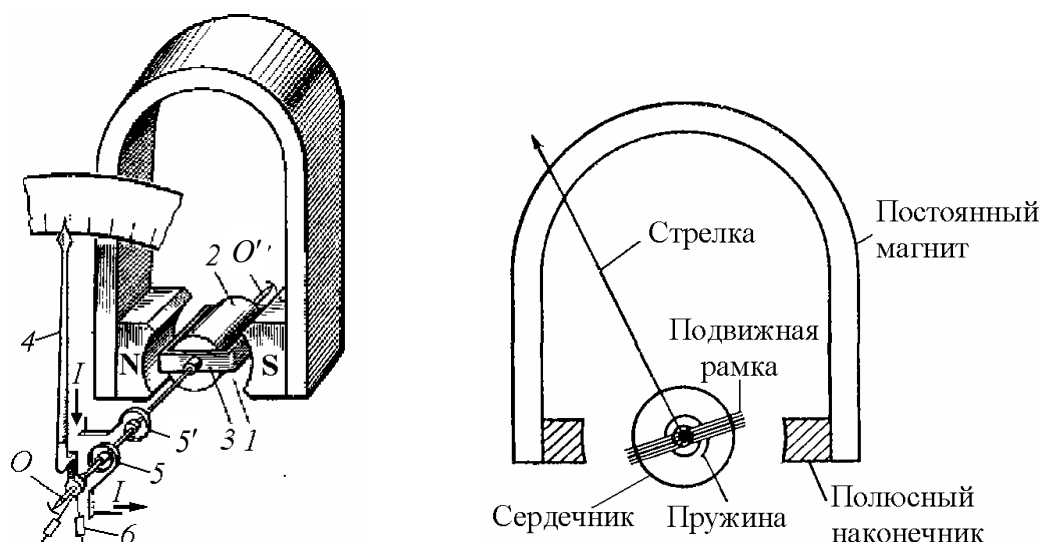


Рис. 14. Устройство измерительного прибора магнитоэлектрической системы:
 1 – воздушный зазор; 2 – стальной цилиндр; 3 – алюминиевая рамка с обмоткой;
 4 – указательная стрелка; 5 и 5' – спиральные пружины, через которые
 к обмотке подводится измеряемый ток; 6 – противовесы

При вращении катушки спиральные пружины 5 и 5' создают противодействующий момент, пропорциональный углу закручивания:

$$M_{\text{пр}} = k_2 \alpha, \quad (39)$$

где $M_{\text{пр}}$ – противодействующий момент, Н·м; k_2 – коэффициент, зависящий от упругих свойств пружин; α – угол закручивания пружин (угол поворота стрелки).

Стрелка прибора останавливается на каком-либо делении шкалы при равенстве этих моментов:

$$M_{\text{пр}} = M_{\text{вр}} = k_2 \alpha = k_1 I. \quad (40)$$

Отсюда угол поворота стрелки будет пропорционален величине тока в катушке:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} I = k I. \quad (41)$$

Успокоителем измерительного механизма магнитоэлектрических приборов является алюминиевый каркас рамки. При колебании катушки в магнитном поле в алюминиевом каркасе будут возбуждаться индукционные токи. Взаимодействие этих токов с магнитным полем постоянного магнита создает тормозящий момент, успокаивающий колебания катушки.

Достоинство магнитоэлектрических приборов: равномерность шкалы, высокая чувствительность, высокий класс точности и малая чувствительность к воздействию внешних магнитных полей.

Недостатки: чувствительность к перегрузкам (спиральные пружины при больших токах нагреваются и теряют упругие свойства или перегорают); непригодность для непосредственных измерений в цепи переменного тока (необходимо использовать выпрямители).

Увеличение чувствительности магнитоэлектрических приборов достигается уменьшением противодействующего момента. С этой целью подвижную систему не устанавливают на полуосях, а крепят на растяжках (бронзовых проволочках). Закручивание бронзовой проволочки создает противодействующий момент.

Для измерения очень малых токов (10^{-8} – 10^{-14} А) применяются гальванометры с подвешенной катушкой. Катушка подвешивается на тонкой металлической или кварцевой проволочке.

Электромагнитные приборы

Принцип действия электромагнитных приборов основан на взаимодействии магнитного поля катушки с током и железного сердечника. Неподвижный элемент прибора – обмотка *1*, выполненная из изолированной проволоки, включается в электрическую цепь (рис. 15).

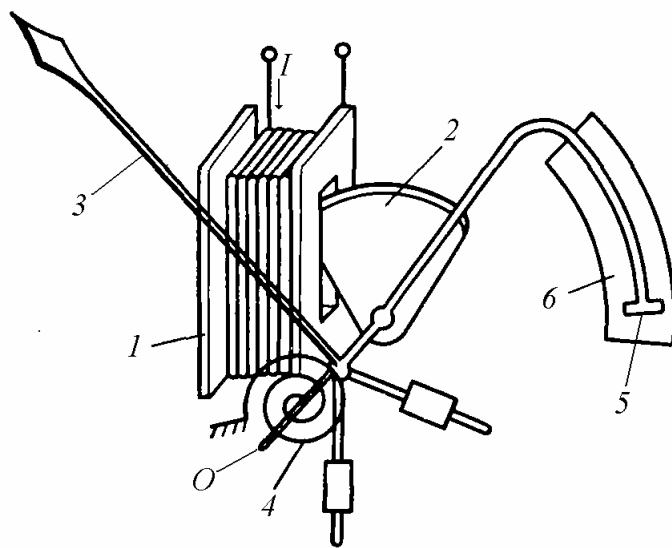


Рис. 15. Устройство электроизмерительного прибора электромагнитной системы:

1 – обмотка с током; *2* – стальной сердечник; *3* – указательная стрелка;
4 – спиральная пружинка; *5* – поршень; *6* – цилиндр

Подвижный элемент – стальной сердечник 2, имеющий форму лепестка, эксцентрично укреплен на оси O . С этой же осью жестко соединены указательная стрелка 3, спиральная пружинка 4, обеспечивающая противодействующий момент, и поршень 5 успокоителя. Ток I в витках обмотки образует магнитный поток, сердечник 2 намагничивается и втягивается в обмотку. При этом ось O поворачивается и стрелка прибора отклоняется на угол α .

Магнитная индукция в сердечнике пропорциональна току обмотки. Сила F , с которой сердечник втягивается в обмотку, зависит от тока и магнитной индукции B в сердечнике (коэффициент k_3). Приближенно можно принять, что сила F , а следовательно, и обусловленный ею вращающий момент пропорциональны квадрату тока в катушке:

$$M_{\text{вр}} = k_3 I^2. \quad (42)$$

Противодействующий момент, уравнивающий вращающий момент, пропорционален углу α (см. формулу 39). При равенстве моментов имеем:

$$M_{\text{пр}} = M_{\text{вр}} = k_2 \alpha = k_3 I^2. \quad (43)$$

Отсюда следует, что угол поворота стрелки находится в квадратичной зависимости от силы тока:

$$\alpha = \frac{k_3}{k_2} I^2. \quad (44)$$

Шкала прибора оказывается неравномерной.

Для успокоения подвижной части прибора применяют воздушный демпфер. Он состоит из цилиндра 6 и поршня 5, шток которого укреплен на оси O . Сопротивление воздуха, оказываемое перемещением поршня в цилиндре, обеспечивает быстрое успокоение стрелки.

Достоинства: простота конструкции, пригодность для измерения в цепях переменного тока, надежность в эксплуатации.

Недостатки: неравномерность шкалы, влияние посторонних магнитных полей на точность измерений, невысокий класс точности (используются для технических измерений).

Электродинамические приборы

Электродинамические приборы имеют две катушки. Одна из них неподвижная 1, а другая – подвижная 2 (рис. 16). Подвижная обмотка укрепляется на оси OO' и расположена внутри неподвижной

обмотки. На этой же оси укреплены указательная стрелка 3 и спиральные пружинки 4, через которые подводится ток к обмотке 2. Данные пружинки создают противодействующий момент, пропорциональный углу закручивания α . Принцип действия основан на взаимодействии тока I_2 подвижной обмотки с магнитным потоком неподвижной обмотки.

При постоянном токе электромагнитная сила $F_{\text{эл}}$, действующая на проводники подвижной обмотки, пропорциональна току и магнитному потоку Φ_1 . Поскольку поток Φ_1 пропорционален току I_1 неподвижной обмотки, вращающий момент, действующий на подвижную обмотку, пропорционален произведению токов обмоток:

$$M_{\text{вр}} = C' \Phi_1 I_2 = C'' I_1 I_2. \quad (45)$$

Для успокоения подвижной системы прибора применяют воздушные демпферы или электромагнитные успокоители.

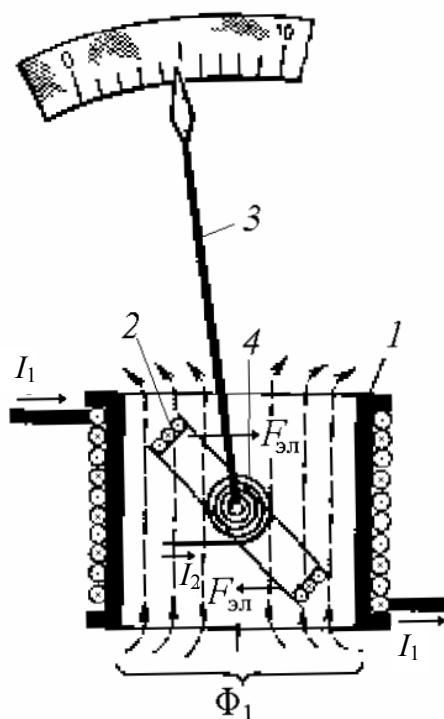


Рис. 16. Устройство и принцип работы электроизмерительного прибора электродинамической системы:

1 — неподвижная катушка; 2 — подвижная катушка;
3 — стрелка; 4 — спиральные пружинки

Достоинства: пригодны для измерений в цепях постоянного и переменного тока, обладают высокой точностью.

Недостатки: низкая чувствительность, влияние внешних магнитных полей на точность измерений, чувствительность к перегрузкам (ток подводится через спиральные пружинки), неравномерность шкалы (кроме ваттметра).

Электронные аналоговые приборы

Электронные аналоговые приборы широко используются в лабораторной практике. Часто представляют собой комбинированные многопредельные приборы для измерения различных электрических величин. Принцип работы таких приборов рассмотрим на примере электронного аналогового вольтметра, структурная схема которого представлена на рис. 17.

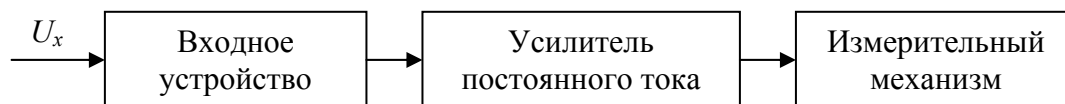


Рис. 17. Структурная схема электронного аналогового прибора

Измеряемое напряжение подается на входное устройство, представляющее собой многопредельный высокоомный делитель на резисторах. С делителя напряжение поступает на усилитель постоянного тока и далее – на измерительный механизм. Делитель и усилитель постоянного тока ослабляют или усиливают напряжение до значений, необходимых для нормальной работы измерительного механизма. В качестве измерительного механизма обычно используется магнитоэлектрический. Одновременно усилитель обеспечивает согласование высокого сопротивления входной цепи прибора с низким сопротивлением катушки измерительного механизма.

Достоинства электронных вольтметров: большое входное сопротивление (несколько десятков мегаом) и, следовательно, малая потребляемая мощность от измеряемой цепи; широкий диапазон измеряемого напряжения (от нескольких микровольт до киловольт).

Недостатки: необходимость источника питания, невысокая точность (классы точности от 0,1 до 25, обычно 2,5; 4,0). Выпускаемые электронные вольтметры имеют следующие обозначения (первых два символа): В2 – вольтметры постоянного тока; В3 – вольтметры переменного тока; В4 – вольтметры импульсного тока; В7 – универсальные вольтметры.

ЛЕКЦИЯ 6. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Измерение тока и напряжения

Для измерения тока амперметр включается в цепь последовательно. В установках постоянного тока для этого применяют в основном магнитоэлектрические приборы. Необходимо, чтобы сопротивление амперметра было на два порядка меньше сопротивления любого элемента измеряемой цепи. Для расширения предела измерения амперметра (в n раз) служат *шунты* – резисторы с сопротивлением меньшим, чем сопротивление амперметра. Шунты включаются параллельно амперметру (рис. 18, а). В многопредельных амперметрах шунты располагаются внутри прибора.

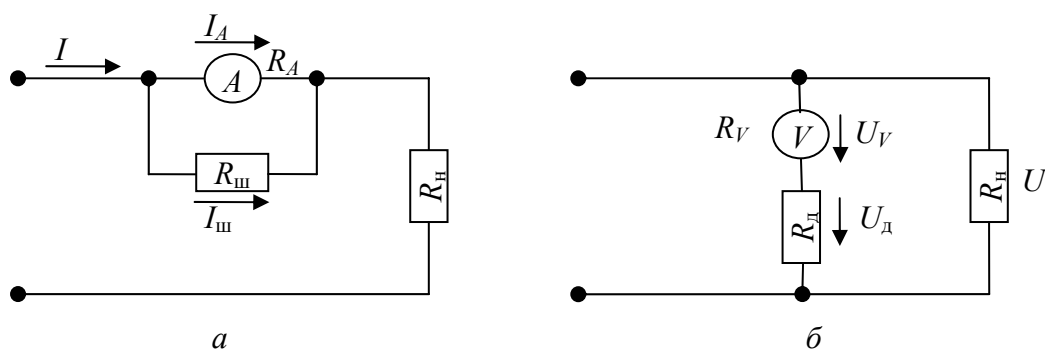


Рис. 18. Схемы присоединения шунта к амперметру (а)
и добавочного резистора к вольтметру (б)

Для расширения пределов измерения в n раз сопротивление шунта может быть рассчитано следующим образом. Ток, протекающий через амперметр I_A , должен быть в n раз меньше измеряемого тока в цепи I :

$$I = nI_A. \quad (46)$$

Ток, протекающий через шунт $I_ш$, будет равен:

$$I_ш = I - I_A = nI_A - I_A = (n - 1)I_A. \quad (47)$$

Сопротивление шунта найдем из закона Ома:

$$I_ш R_ш = I_A R_A = (n - 1)I_A R_ш, \quad (48)$$

где R_A – сопротивление амперметра, Ом; $R_ш$ – сопротивление шунта, Ом. Из последнего соотношения выразим необходимое сопротивление шунта:

$$R_{\text{ш}} = \frac{R_A}{n-1}. \quad (49)$$

Таким образом, чтобы расширить предел измерения амперметра в n раз, необходимо включить параллельно амперметру шунт сопротивлением в $(n-1)$ раз меньше, чем сопротивление амперметра.

Для измерения напряжения на каком-либо элементе электрической цепи к выводам элемента присоединяют параллельно вольтметр. Необходимо, чтобы сопротивление вольтметра было на два порядка больше сопротивления любого элемента измеряемой цепи. Для расширения предела измерения вольтметра обычно применяют добавочные резисторы, включаемые последовательно с обмоткой вольтметра (рис. 18, б).

Проведем расчет добавочного сопротивления R_d для увеличения предела измерения в n раз. Падение напряжения на вольтметре U_V должно быть в n раз меньше измеряемого напряжения U :

$$U = nU_V. \quad (50)$$

Падение напряжения на добавочном резисторе будет равно

$$U_d = U - U_V = nU_V - U_V = (n-1)U_V. \quad (51)$$

Применим закон Ома для участка цепи:

$$I = \frac{U_V}{R_V} = \frac{U_d}{R_d} = \frac{(n-1)U_V}{R_d}, \quad (52)$$

где R_V – сопротивление вольтметра, Ом.

Из последнего соотношения найдем, что

$$R_d = (n-1)R_V. \quad (53)$$

Следовательно, сопротивление добавочного резистора должно быть в $(n-1)$ раз больше сопротивления вольтметра.

Компенсационный метод

Компенсационный метод измерения используется для измерения малых значений ЭДС, напряжений, токов и сопротивлений с высокой точностью. Он основан на сравнении неизвестной ЭДС или напряжения с известной мерой. Принципиальная схема компенсатора (потенциометра) постоянного тока представлена на рис. 19.

В потенциометре имеется образцовый R_o и компенсационный R_k резисторы. Они включены последовательно. От вспомогательного ис-

точника ЭДС GB через них пропускают рабочий ток I_p . Значение рабочего тока устанавливают при помощи регулировочного реостата R_p путем сравнения падения напряжения в образцовом резисторе со значением ЭДС нормального элемента.

Для этого переключатель SA устанавливают в положение 1 и изменяют рабочий ток I_p до тех пор, пока ток в гальванометре не уменьшится до нуля. Это означает, что потенциал точки A стал равен потенциалу точки C , а потенциал точки B равен потенциалу точки D . Падение напряжения в образцовом резисторе стало равно ЭДС нормального элемента:

$$I_p R_o = E_N. \quad (54)$$

Обычно рабочий ток небольшой и составляет около 10^{-4} А. Потенциометр готов для работы.

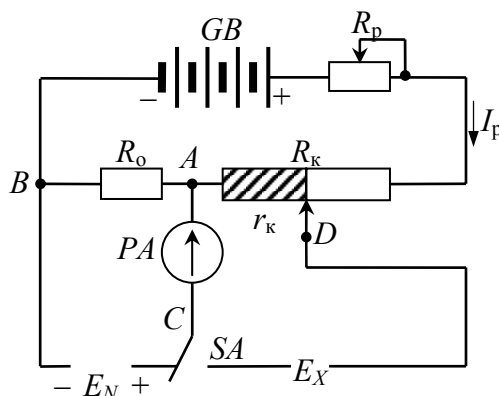


Рис. 19. Принципиальная схема потенциометра постоянного тока

Для измерения неизвестной ЭДС E_X переключатель SA ставят в положение 2. Как правило, в этот момент через гальванометр по цепи $E_X - r_k - PA - E_X$ проходит ток. Это значит, что падение напряжения, вызванное рабочим током в компенсационном резисторе, оказалось больше или меньше измеряемого напряжения. При помощи движка начинают изменять значение сопротивления компенсационного резистора r_k и тем самым изменять сравниваемое падение напряжения $I_p r_k$ с измеряемой ЭДС E_X . Движок перемещают до тех пор, пока ток, проходящий через гальванометр, не станет равен нулю. В момент полной компенсации, когда ток гальванометра равен нулю, имеем:

$$I_p r_k = E_X. \quad (55)$$

Из последних двух соотношений можно выразить измеряемую ЭДС через ЭДС нормального элемента:

$$\frac{I_p R_o}{I_p r_k} = \frac{E_N}{E_X} \Rightarrow E_X = \frac{r_k}{R_o} E_N. \quad (56)$$

Точность измерений зависит от точности значения ЭДС нормального элемента, точности значений компенсационного и образцового резисторов и чувствительности гальванометра.

Измерение сопротивлений

Существует четыре метода измерения сопротивлений: 1) метод амперметра и вольтметра; 2) мостовой метод; 3) потенциометрический метод; 4) резонансный метод. Резонансный метод используется в радиотехнике при измерении сопротивлений на заданной частоте. Наибольшее распространение получили первые два метода.

Метод *амперметра и вольтметра* прост, но его точность невелика (1–5%). На этом методе основана работа омметров. Принцип действия: используя амперметр для измерения тока и вольтметр для измерения напряжения на элементе цепи сопротивление можно рассчитать по закону Ома. Возможны две схемы подключения вольтметра и амперметра (рис. 20).

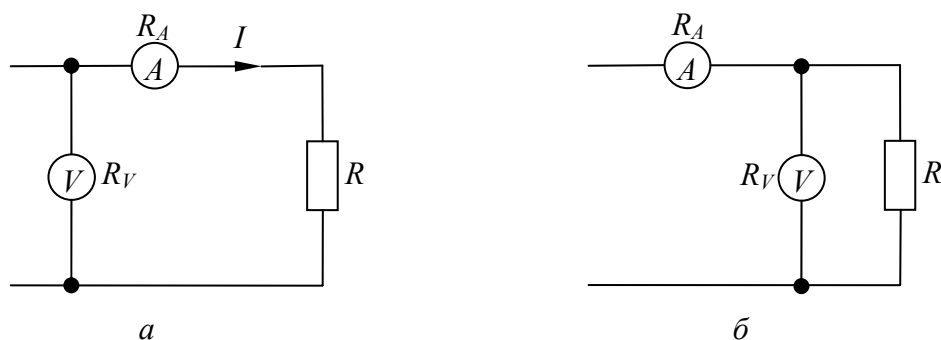


Рис. 20. Схемы подключения амперметра и вольтметра:
a – для измерения больших сопротивлений;
б – для измерения малых сопротивлений

Если вольтметр подключить до амперметра (рис. 20, *a*), то амперметр будет измерять истинный ток I , а вольтметр покажет сумму падения напряжения на измеряемом сопротивлении R и на амперметре: $U_{\text{изм}} = U_R + U_A$. Измеренное значение сопротивления будет равно:

$$R_{\text{изм}} = \frac{U_{\text{изм}}}{I} = \frac{U_R + U_A}{I} = R + R_A, \quad (57)$$

где R_A – сопротивление амперметра. Следовательно, относительная ошибка измерения составит

$$l = \frac{R_A}{R} \quad (58)$$

и будет тем меньше, чем больше измеряемое сопротивление. Если измеряемое сопротивление сопоставимо с сопротивлением амперметра, ошибка может составлять 100% и более. Таким образом, схема 20, а применима для измерения больших сопротивлений (в сравнении с сопротивлением амперметра).

Если вольтметр подключить после амперметра, то вольтметр покажет истинное напряжение на измеряемом сопротивлении, а амперметр покажет сумму токов, проходящих через измеряемое сопротивление и через вольтметр: $I_{\text{изм}} = I_R + I_V$. Измеренное сопротивление будет равно:

$$R_{\text{изм}} = \frac{U}{I_{\text{изм}}} = \frac{U}{I_R + I_V} = \frac{1}{\frac{I_R}{U} + \frac{I_V}{U}} = \frac{1}{\frac{1}{R} + \frac{1}{R_V}} = \frac{RR_V}{R + R_V}, \quad (59)$$

где R_V – сопротивление вольтметра. Тогда относительная ошибка измерения составит

$$l = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_{\text{изм}}}{R} = 1 - \frac{R_{\text{изм}}}{R} = 1 - \frac{R_V}{R_V + R} = \frac{R}{R_V + R} \quad (60)$$

и будет тем меньше, чем меньше измеряемое сопротивление (по отношению к сопротивлению вольтметра). Таким образом, для измерения малых сопротивлений надо включать вольтметр после амперметра (рис. 20, б).

Итак, имея очень точные амперметр и вольтметр, можно получить большую погрешность измерения сопротивления, если неправильно выбрать схему включения приборов. Эта погрешность называется погрешность метода измерений.

Наибольшее распространение для измерения сопротивлений получил *мостовой метод*. Он реализуется в цифровых приборах. Одинарный мост (рис. 21) имеет четыре плеча (сопротивления R_1 – R_3 и R_X), источник питания и нуль-индикатор. Плечо R_1 называется плечом

сравнения, а отношение сопротивлений R_2 и R_3 определяет диапазон изменения измеряемого сопротивления.

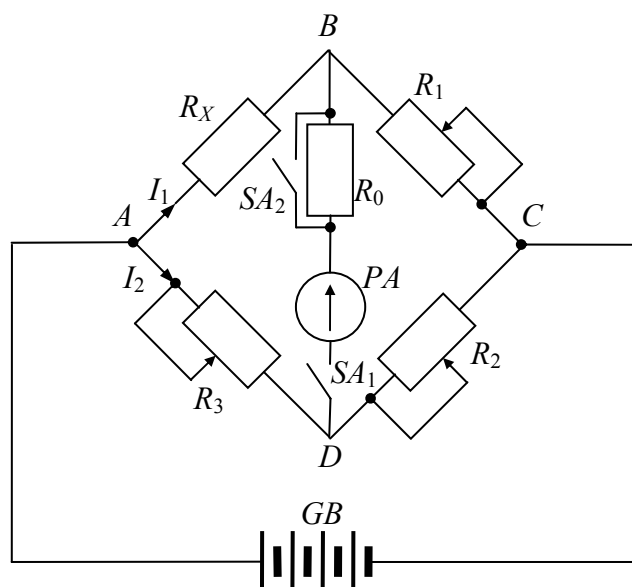


Рис. 21. Схема одинарного моста постоянного тока

Равновесие моста достигается изменением сопротивлений R_1 – R_3 до тех пор, пока ток, протекающий через нуль-индикатор, не станет равен нулю. В состоянии равновесия потенциалы точек B и D равны, из чего можно выразить условие равновесия моста:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_B &= \varphi_D, \\ I_1 R_X &= \varphi_A - \varphi_B = \varphi_A - \varphi_D = I_2 R_3 \\ I_1 R_1 &= \varphi_B - \varphi_C = \varphi_D - \varphi_C = I_2 R_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{R_X}{R_1} = \frac{R_3}{R_2} \Rightarrow R_X = \frac{R_3}{R_2} R_1. \quad (61)$$

Наибольшее распространение получили мосты, у которых плавно изменяется сопротивление R_1 и скачками, кратными 10, отношение R_3/R_2 .

Одинарный мост постоянного тока используется для измерения сопротивлений в диапазоне от 1 Ом до 100 МОм. Нижний предел измеряемых сопротивлений определяется сопротивлением соединительных проводов. В мосте используются резисторы, изготовленные из манганина (Ni – 4%, Cu – 84%, Mn – 12%).

Общая схема моста переменного тока такая же, как и для моста постоянного тока (рис. 22), только используется источник питания переменного тока.

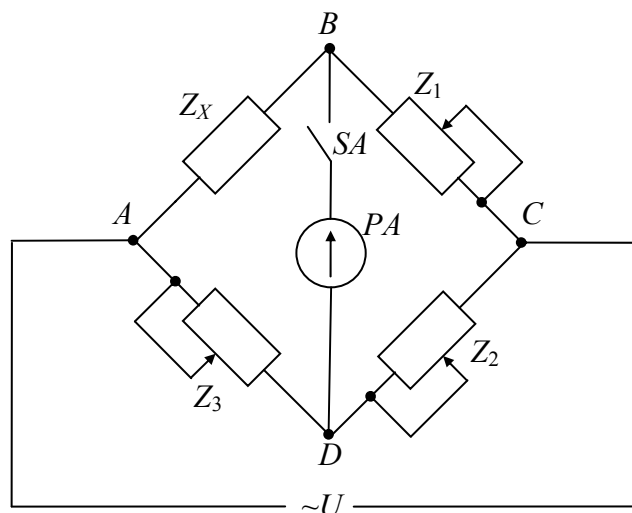


Рис. 22. Общая схема моста переменного тока

Сопротивления, составляющие плечи моста, могут иметь как активную, так и реактивную составляющие (индуктивности и емкости). В последнем случае равновесие моста выражается двумя условиями: условием для импедансов:

$$Z_X Z_2 = Z_1 Z_3, \quad (62)$$

и условием для фазовых углов:

$$\varphi_X + \varphi_2 = \varphi_1 + \varphi_3. \quad (63)$$

Мост переменного тока нуждается в регулировке двух независимых параметров, чтобы обеспечить равновесие модулей и фазовых углов. Мост переменного тока используется для измерения импеданса электрохимической цепи.

ЛЕКЦИЯ 7. АНАЛОГОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Цифровые измерительные приборы в последнее время получили наибольшее распространение. Они содержат встроенные электронные схемы, обычно микропроцессоры, которые управляют процессом измерения и обеспечивают представление показаний в виде дискретных чисел.

Структурная схема цифрового измерительного прибора (рис. 23) включает в себя аналоговый преобразователь (АП), аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и цифровое отсчетное устройство (ЦОУ).

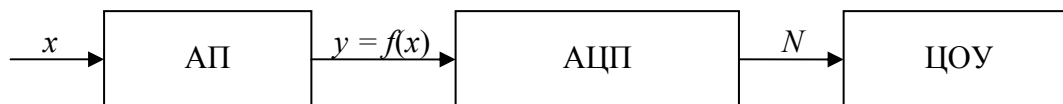


Рис. 23. Структурная схема цифрового измерительного прибора

АП изменяет масштаб входной величины x или преобразует ее в другую величину $y = f(x)$, более удобную для дальнейшей обработки. АЦП является важнейшим элементом цифрового прибора, осуществляет преобразование непрерывной аналоговой величины в цифровой код. ЦОУ преобразует цифровой код в цифровые символы десятичной системы счисления (представляет собой цифровое табло или компьютер).

Операционные усилители

Схемы АП обычно строятся на основе специальных интегральных микросхем – операционных усилителей (ОУ). Рассмотрим строение и применение операционных усилителей [1, с. 38; 15, с. 13].

Операционные усилители – аналоговые интегральные микросхемы, позволяющие производить преобразования непрерывных аналоговых электрических величин в другие аналоговые величины. На основе ОУ построены также потенциостаты.

ОУ представляют собой наборы электрических элементов (транзисторов, конденсаторов, резисторов, диодов и т. д.), сформированных на кристалле кремния. Внутреннее устройство ОУ весьма сложно. Для практического использования нужно знать работу микросхемы в целом. Упрощенно эквивалентную схему ОУ можно представить в виде рис. 24.

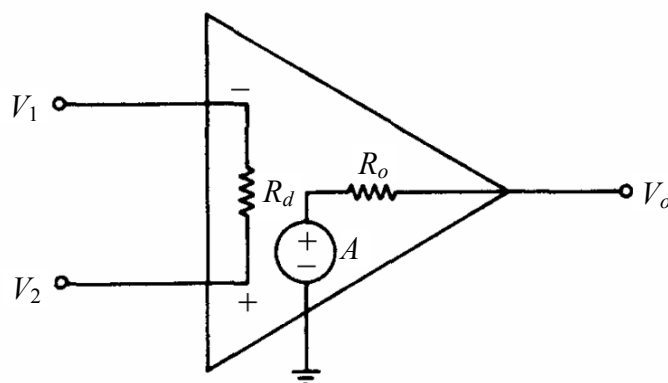


Рис. 24. Эквивалентная схема ОУ

ОУ представляет собой дифференциальный усилитель с очень большим коэффициентом усиления A . На входы микросхемы подается дифференциальный сигнал с напряжениями V_2 и V_1 относительно некоторого общего провода (земли), на выходе получается напряжение величиной V_o относительно земли. Основное свойство операционного усилителя выражается формулой

$$V_o = A(V_2 - V_1). \quad (64)$$

Для типичных ОУ коэффициент усиления составляет 10^4 – 10^8 . Входное сопротивление – 10^5 – 10^7 Ом. ОУ на схеме обозначается в виде треугольника (или наконечника стрелы), что символизирует усиление и направление от входа к выходу. Важнейшие контакты микросхемы ОУ: входы V_1 и V_2 на схеме помечаются знаком минус (инверсионный вход) и плюс (неинверсионный вход); выход V_o на схеме выходит из вершины треугольника, расположенной справа; контакты питания микросхемы от источника постоянного напряжения (+15 и –15 В) на схеме обычно не показываются.

Для понимания принципов работы операционных усилителей, а также схем аналоговых преобразователей предполагается, что используемый ОУ является идеальным, т. е. обладает следующими характеристиками: 1) коэффициент усиления A равен бесконечности; 2) входное сопротивление равно бесконечности; 3) выходное сопротивление равно 0; 4) ширина полосы пропускания равна бесконечности; 5) отсутствует напряжение смещения нуля, т. е. $V_o = 0$, если $V_1 = V_2$.

Для понимания принципов работы схем на основе ОУ будем рассматривать их как идеальные и использовать *два правила*:

1. На двух входах ОУ действуют одинаковые напряжения;
2. Входные токи ОУ для обоих входов равны нулю.

Базовые схемные блоки на ОУ

При построении схем с использованием ОУ всегда применяются цепи с обратной связью, в которых выходной сигнал ОУ соединяется с одним из его входов.

Инвертирующий усилитель (рис. 25) используется для масштабирования входного сигнала. Входной сигнал подается на инверсионный вход усилителя.

Рассчитаем коэффициент усиления инвертирующего усилителя. Поскольку неинверсионный вход заземлен, его потенциал равен 0. Согласно правилу 1, потенциал инверсионного входа также равен 0 (вир-

туальная земля). В соответствии с правилом 2 входной ток ОУ равен нулю. Применяя первое правило Кирхгофа к точке S , можно записать:

$$i_i = -i_f. \quad (64)$$

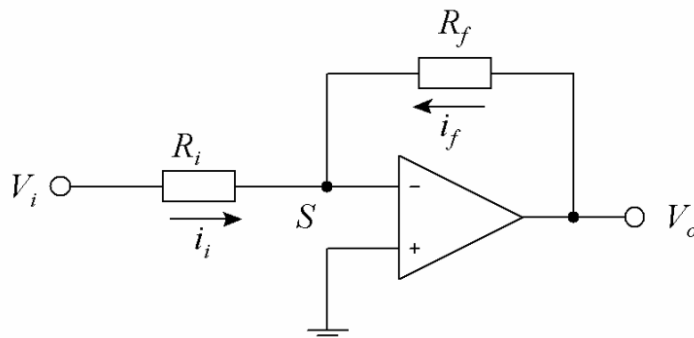


Рис. 25. Базовая схема инвертирующего усилителя

Применяя закон Ома для участка цепи, запишем:

$$\frac{V_i}{R_i} = -\frac{V_o}{R_f}, \quad \text{или} \quad V_o = -\frac{R_f}{R_i} V_i. \quad (66)$$

Таким образом, данная схема инвертирует входной сигнал и масштабирует с коэффициентом усиления R_f/R_i . Подбором сопротивлений резисторов можно задать масштаб изменения входного сигнала. Входное сопротивление инвертирующего усилителя обычно невелико и равно R_i .

Если $R_f = R_i$, то коэффициент усиления будет равен -1 и такую схему называют *инвертором*.

Частным случаем инвертирующего усилителя будет *преобразователь ток – напряжение*. Он необходим для измерения тока с помощью высокоомного вольтметра, например в цепи рабочий – вспомогательный электрод (рис. 26).

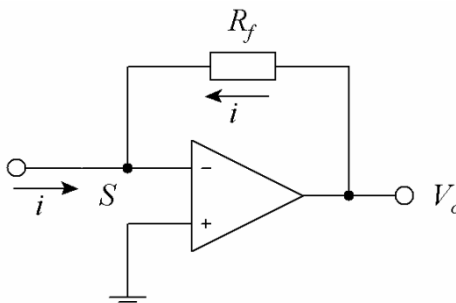


Рис. 26. Схема преобразователя ток – напряжение

По правилу 1, напряжение на неинверсионном входе ОУ равно нулю, а согласно правилу 2, весь ток i протекает через резистор R_f , следовательно, напряжение на выходе ОУ будет равно:

$$V_o = -iR_f. \quad (67)$$

Неинвертирующий усилитель. Входной сигнал подается на неинверсионный вход усилителя (рис. 27).

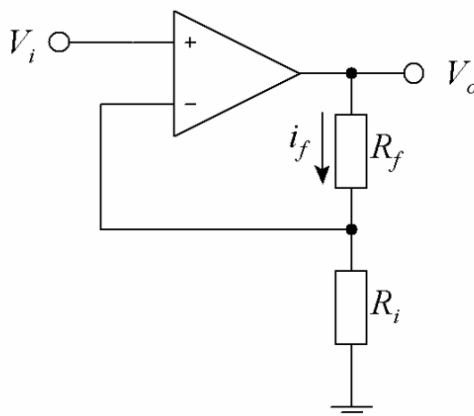


Рис. 27. Базовая схема неинвертирующего усилителя

Рассчитаем коэффициент усиления неинвертирующего усилителя. Согласно правилу 1, на инвертирующем входе ОУ также действует входное напряжение V_i . По правилу 2, ток i_f должен течь через резистор R_i на землю, не ответвляясь в ОУ:

$$i_f = \frac{V_i}{R_i} = \frac{V_o}{R_f + R_i}, \quad \text{или} \quad V_o = \frac{R_f + R_i}{R_i} V_i = \left(1 + \frac{R_f}{R_i}\right) V_i. \quad (68)$$

Коэффициент усиления неинвертирующего усилителя положителен и всегда больше или равен 1. Входной сигнал можно только увеличивать. Входное сопротивление усилителя очень большое (10^5 – 10^7 Ом).

Повторитель напряжения. Является частным случаем неинвертирующего усилителя (рис. 28).

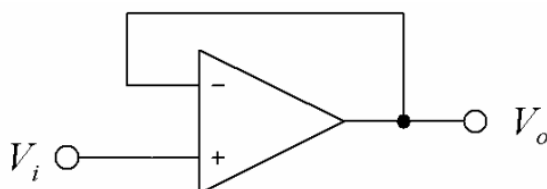


Рис. 28. Повторитель напряжения

Согласно правилу 1, на инвертирующем входе действует напряжение V_i , которое непосредственно передается на выход схемы:

$$V_o = V_i. \quad (69)$$

Это же соотношение получится, если воспользоваться предыдущей формулой для неинвертирующего усилителя и принять $R_f = 0$, а $R_i = \infty$. Повторитель напряжения используется в качестве буферного усилителя или преобразователя сопротивлений при подключении высокоомного источника сигнала к низкоомной нагрузке. Данная схема может быть использована на входе вольтметра с высоким входным сопротивлением.

Дифференциальный усилитель представляет собой комбинацию инвертирующего и неинвертирующего усилителей (рис. 29).

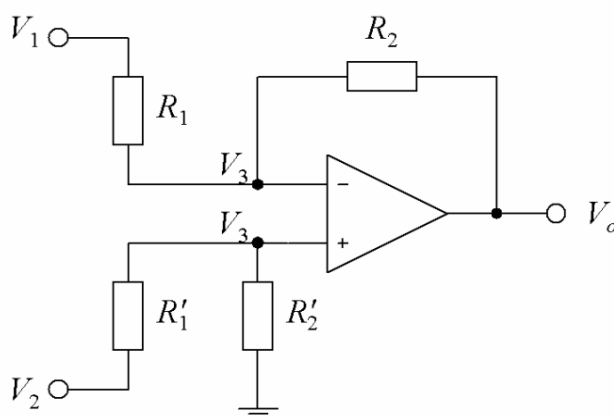


Рис. 29. Схема дифференциального усилителя

Согласно правилу 2, входные токи для обоих входов ОУ равны 0. Поэтому ток, определяемый напряжением V_2 , протекает через резисторы R_1' и R_2' на землю. На неинвертирующем входе ОУ будет действовать напряжение:

$$V_3 = \frac{R_2'}{R_2' + R_1'} V_2. \quad (70)$$

Согласно правилу 1, напряжение на инвертирующем входе должно быть равно также V_3 . Ток, определяемый напряжением V_1 , выразим по закону Ома для участка цепи:

$$\frac{V_1 - V_3}{R_1} = \frac{V_3 - V_o}{R_2}. \quad (71)$$

Подставляя в последнее уравнение выражение для V_3 , найдем значение напряжения на выходе усилителя V_o :

$$V_o = \frac{R'_2(R_1 + R_2)}{R_1(R'_1 + R'_2)}V_2 - \frac{R_2}{R_1}V_1. \quad (72)$$

Если взять сопротивления такие, что $R'_1 = R_1$ и $R'_2 = R_2$, то выходное напряжение будет пропорционально разности входных напряжений, поступающих на инверсионный и неинверсионный входы усилителя:

$$V_o = \frac{R_2}{R_1}(V_2 - V_1). \quad (73)$$

Уникальность дифференциального усилителя заключается в его способности подавлять сигналы помех, одинаковые для обоих его входов.

Инструментальный (измерительный) усилитель. Дифференциальный усилитель на одном ОУ имеет низкое входное сопротивление, что допустимо при его использовании с низкоомными источниками сигналов (для измерения напряжения сопротивление вольтметра должно быть на два порядка выше сопротивления любого элемента цепи). Он будет непригоден для работы с высокоомными источниками сигналов. В этом случае используют инструментальный, или измерительный, усилитель на трех ОУ (рис. 30).

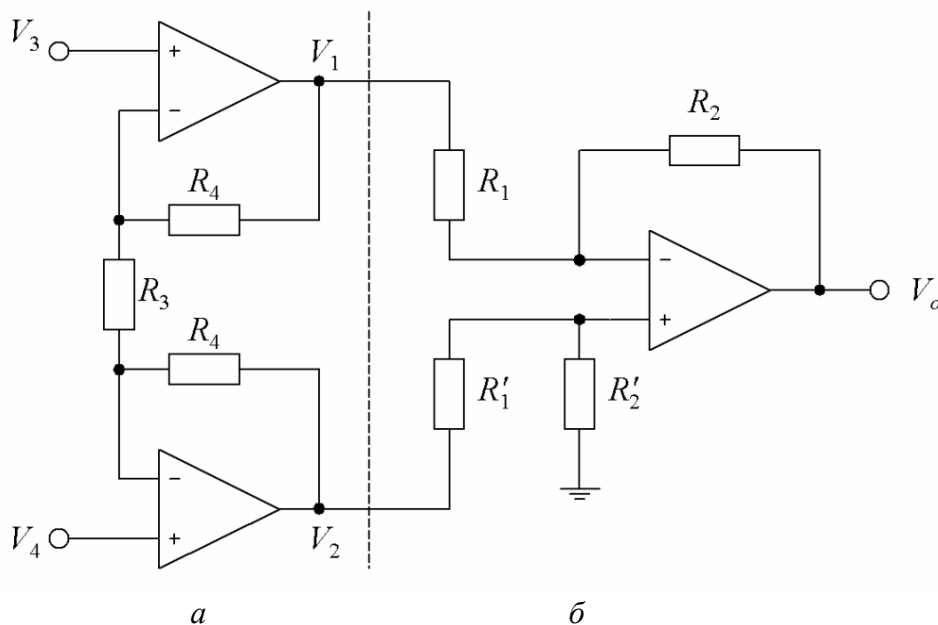


Рис. 30. Инструментальный усилитель:
а – входной каскад, состоящий из двух неинвертирующих усилителей;
б – выходной каскад (дифференциальный усилитель)

Он состоит из двух неинвертирующих усилителей (рис. 30, а), подключенных к входам дифференциального усилителя (рис. 30, б). Сопротивления R_i неинвертирующих усилителей соединены друг с другом для исключения связи с точкой заземления схемы.

Определим коэффициент усиления дифференциального сигнала, поступающего на входы V_3 и V_4 . Согласно правилу 1, на резисторе R_3 падение напряжения будет равно $(V_4 - V_3)$. Следовательно, ток, протекающий через этот резистор, будет равен:

$$i = \frac{V_4 - V_3}{R_3}. \quad (74)$$

Согласно правилу 2, такой же ток будет протекать через резисторы R_4 . Применяя закон Ома к участку цепи, содержащему резисторы R_3 и R_4 между точками V_1 и V_2 , можно записать:

$$i = \frac{V_2 - V_1}{R_4 + R_3 + R_4}. \quad (75)$$

Из последних двух выражений найдем коэффициент усиления дифференциального сигнала во входном каскаде инструментального усилителя:

$$\frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3} = \frac{2R_4 + R_3}{R_3}. \quad (76)$$

Коэффициент усиления дифференциального усилителя определяется по формуле (73). Тогда общий коэффициент усиления инструментального усилителя будет равен:

$$\frac{V_o}{V_4 - V_3} = \frac{R_2}{R_1} \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3} = \frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{2R_4 + R_3}{R_3}. \quad (77)$$

Инструментальный усилитель имеет высокое входное сопротивление (определяется входным сопротивлением операционного усилителя). Схема эффективно подавляет помехи, одинаковые для обоих входов усилителя (например, от бытовой сети).

Базовые схемы аналоговых операций

Аналоговая обработка сигналов с использованием ОУ в настоящее время сама по себе значения не имеет, поскольку очень большое развитие получили цифровые методы обработки сигналов. Однако для подготовки сигнала к аналогово-цифровому преобразованию без из-

менения масштаба или инвертирования сигнала не обойтись. Для масштабирования выходного сигнала цифро-аналогового преобразователя используется инвертирующий усилитель. Кроме того, когда требуется быстрое преобразование сигнала, также используют аналоговые операции с сигналом.

Рассмотренные выше усилители реализуют операцию аналогового умножения сигнала на некоторое число.

Аналоговое сложение сигналов (сумматор). Инвертирующий усилитель может суммировать несколько входных напряжений. Базовая схема сумматора представлена на рис. 31.

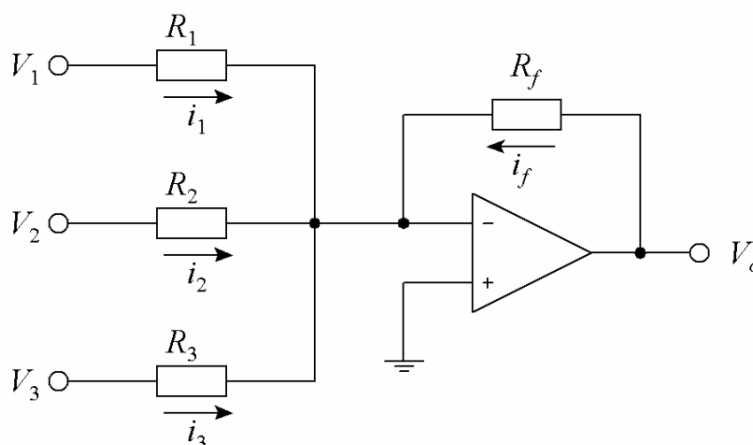


Рис. 31. Базовая схема суммирующего усилителя

Так как ток, втекающий в ОУ, равен нулю, то

$$i_f = i_1 + i_2 + \dots + i_n. \quad (78)$$

Поскольку напряжение на инвертирующем входе равно нулю, то токи можно выразить так:

$$i_1 = \frac{V_1}{R_1}, \quad i_2 = \frac{V_2}{R_2}, \quad \dots, \quad i_n = \frac{V_n}{R_n}, \quad i_f = -\frac{V_o}{R_f}. \quad (79)$$

Если эти выражения для токов подставить в предыдущее выражение, то получим

$$V_o = -R_f \left(\frac{V_1}{R_1} + \frac{V_2}{R_2} + \dots + \frac{V_n}{R_n} \right). \quad (80)$$

Резистор R_f определяет общее усиление схемы. Сопротивления R_1 задают значения весовых коэффициентов и входных сопротивлений

соответствующих каналов. Если значения всех сопротивлений выбрать одинаковыми, то выходное напряжение будет равно сумме входных напряжений.

Интегратор вырабатывает выходной сигнал, пропорциональный интегралу (по времени) от входного сигнала. В цепь обратной связи ОУ включается конденсатор (рис. 32).

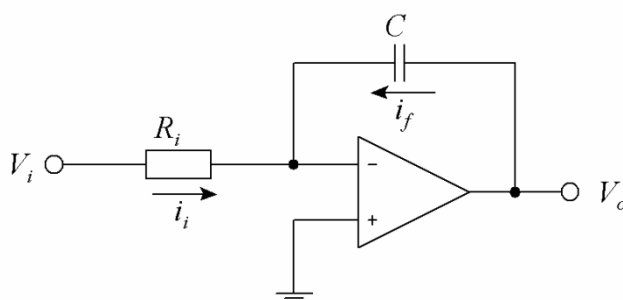


Рис. 32. Базовая схема интегратора

Ток, протекающий через резистор R , приводит к зарядке конденсатора C , что ведет к увеличению выходного напряжения с обратным знаком. Для количественного выражения зависимости выходного напряжения от входного запишем выражение для емкости конденсатора:

$$C = \frac{q}{V_o} = \frac{i_f t}{V_o}. \quad (81)$$

Выходное напряжение будет зависеть от времени прохождения постоянного тока:

$$V_o = \frac{i_f t}{C}. \quad (82)$$

Величина тока будет определяться входным напряжением:

$$i_i = \frac{V_i}{R}. \quad (83)$$

Поскольку входной ток равен току в цепи обратной связи с обратным знаком, то выходное напряжение будет зависеть от входного следующим образом:

$$V_o = -\frac{V_i t}{RC}. \quad (84)$$

Этот результат означает, что при действии на входе постоянного напряжения V_i выходное напряжение будет монотонно и линейно со временем изменяться (рис. 33).

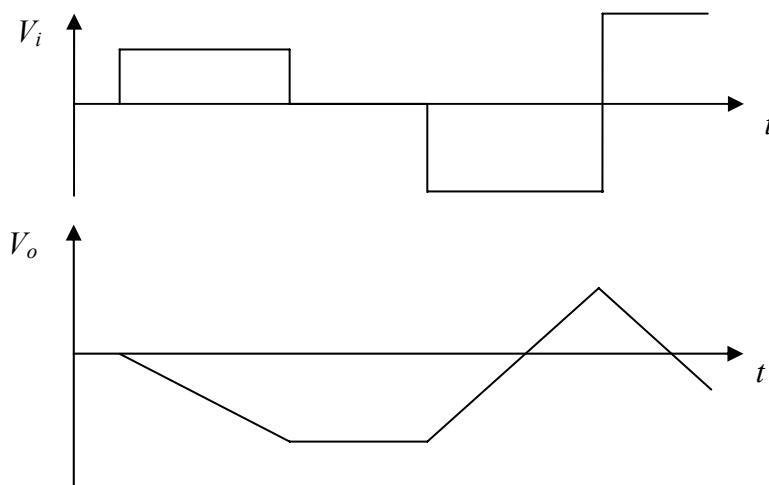


Рис. 33. Зависимость входного V_i и выходного V_o напряжений от времени

Такого рода схемы можно применять для построения генератора линейной развертки потенциала, широко используемой в методе циклической вольтамперометрии (одном из самых распространенных методов исследования электрохимических систем). Скорость развертки зависит от величины входного сигнала, сопротивления и емкости.

Если входное напряжение интегратора меняется во времени, то выходное напряжение уже нельзя представить простым алгебраическим выражением. Выходное напряжение в таком случае выразиться интегралом от входного напряжения по времени:

$$V_o = -\frac{1}{RC} \int_0^t V_i dt + V_{ic}, \quad (85)$$

где V_{ic} – напряжение на конденсаторе (выходное напряжение) в начальный момент времени.

Идеализированный интегратор имеет серьезный недостаток: если напряжение V_i на входе действует неопределенно долгое время, то выходное напряжение будет уменьшаться до тех пор, пока не достигнет величины напряжения насыщения ОУ. Практическая схема интегратора (рис. 34, а) содержит ключи, позволяющие задавать различные режимы работы интегратора и предотвратить насыщение ОУ.

В режиме установки в начальное состояние ключ S_1 замкнут, а ключ S_2 разомкнут. Схема работает как инвертор, который заряжает конденсатор до напряжения, равного взятому с обратным знаком опорному напряжению ($-V_r$):

$$V_{ic} = V_r. \quad (86)$$

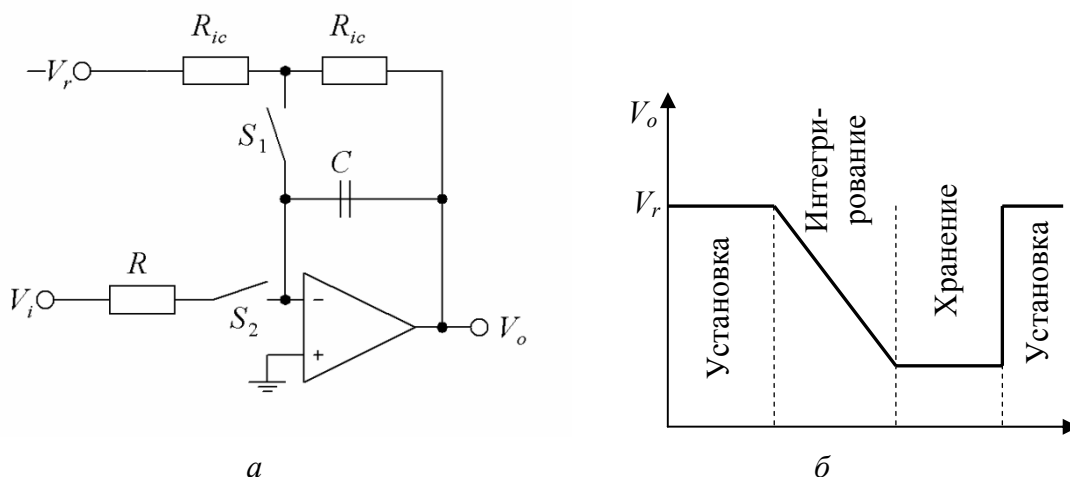


Рис. 34. Характеристика практического интегратора:
а – схема; б – диаграмма различных режимов работы интегратора

В режиме интегрирования ключ S_1 разомкнут, а ключ S_2 замкнут. Происходит интегрирование входного напряжения. В режиме хранения оба ключа разомкнуты, и выходное напряжение поддерживается на постоянном уровне для считывания или последующей обработки. Ключи могут быть контактами реле или твердотельными ключами, работой которых можно управлять с помощью внешних устройств. Последовательность режимов работы интегратора иллюстрируется на рис. 34, б.

Если в схеме интегратора входное сопротивление $R = 0$, то получим интегратор входного тока (рис. 35).

Связь между выходным напряжением и током запишется в следующем виде:

$$V_o = -\frac{1}{C} \int_0^t i dt. \quad (87)$$

Предполагается, что опорное напряжение равно нулю. Данная схема используется при разработке кулонометров.

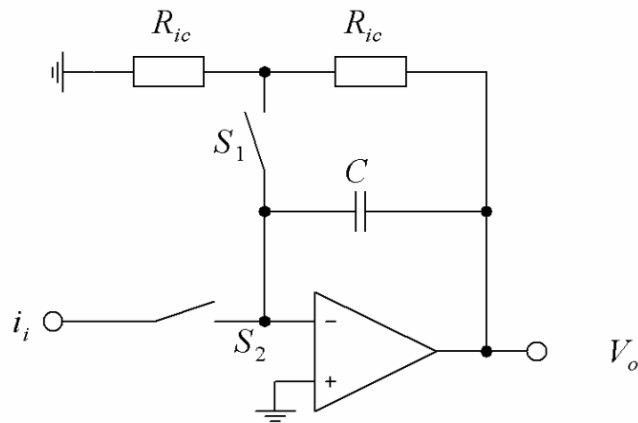


Рис. 35. Базовая схема интегратора входного тока (кулометра)

Дифференциатор вырабатывает входной сигнал, пропорциональный скорости изменения во времени входного сигнала (рис. 36).

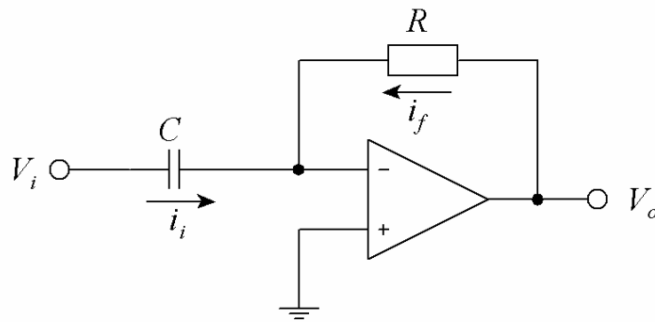


Рис. 36. Базовая схема простого дифференциатора

Ток через конденсатор протекает также по цепи обратной связи:

$$i_i = C \frac{dV_i}{dt} = -\frac{V_o}{R}. \quad (88)$$

Отсюда величина выходного сигнала выразится уравнением

$$V_o = -RC \frac{dV_i}{dt}. \quad (89)$$

Стабилизатор напряжения представляет собой инвертирующий усилитель, в цепь обратной связи которого включен источник постоянного напряжения (рис. 37).

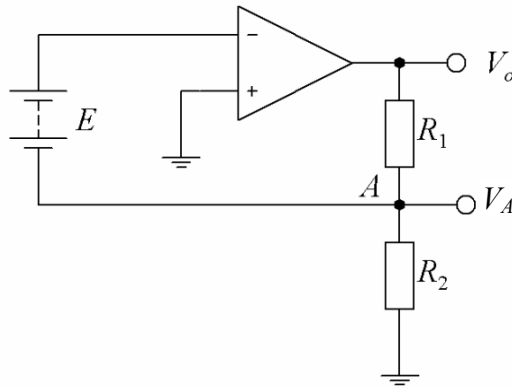


Рис. 37. Схема стабилизатора напряжения

Поскольку верхний конец источника имеет напряжение $+E$ по сравнению с нижним, а инверсионный вход заземлен, то напряжение V_A должно быть равно $-E$:

$$V_A = -E. \quad (90)$$

Напряжение в точке A определяется только напряжением источника питания и не зависит от резисторов R_1 и R_2 . Данная схема позволяет поддерживать постоянное напряжение в точке A .

Рассчитаем выходное напряжение стабилизатора. Через резистор R_2 течет ток:

$$i = \frac{V_A}{R_2} = -\frac{E}{R_2}. \quad (91)$$

Такой же ток проходит и через резистор R_1 , поскольку входной ток ОУ равен нулю:

$$i = \frac{V_o}{R_1 + R_2}. \quad (92)$$

Приравнивая два последних выражения, определим, что выходное напряжение будет равно:

$$V_o = -E \frac{R_1 + R_2}{R_2} = -E \left(1 + \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (93)$$

Схемы и принцип работы потенциостата

Потенциостат. Схема потенциостата основана на схеме стабилизатора напряжения. Свойство стабилизатора поддерживать постоян-

ное напряжение в точке A предыдущей схемы используется для поддержания постоянного (заданного) потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения.

Вспомним эквивалентную электрическую схему трехэлектродной ячейки (рис. 8, с. 29). Электрод сравнения подключен к точке, которая разбивает сопротивление раствора на две части, зависящие от положения кончика капилляра Луггина в растворе. Электрод сравнения должен быть подключен к точке постоянного напряжения, а рабочий электрод заземлен. Тогда базовая схема потенциостата будет иметь вид рис. 38.

Электрод сравнения находится при потенциале $-E$ относительно земли. Так как рабочий электрод заземлен, его потенциал относительно электрода сравнения равен $+E$ и не зависит от импедансов рабочего (Z_w), вспомогательного (Z_i) электродов и от части сопротивления раствора R_2 . Часть раствора между кончиком капилляра Луггина и рабочим электродом будет создавать при протекании тока через ячейку омическое падение потенциала iR_1 , которое нельзя элиминировать полностью. Операционный усилитель будет поддерживать такой ток между рабочим и вспомогательным электродом, чтобы потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения был равен E .

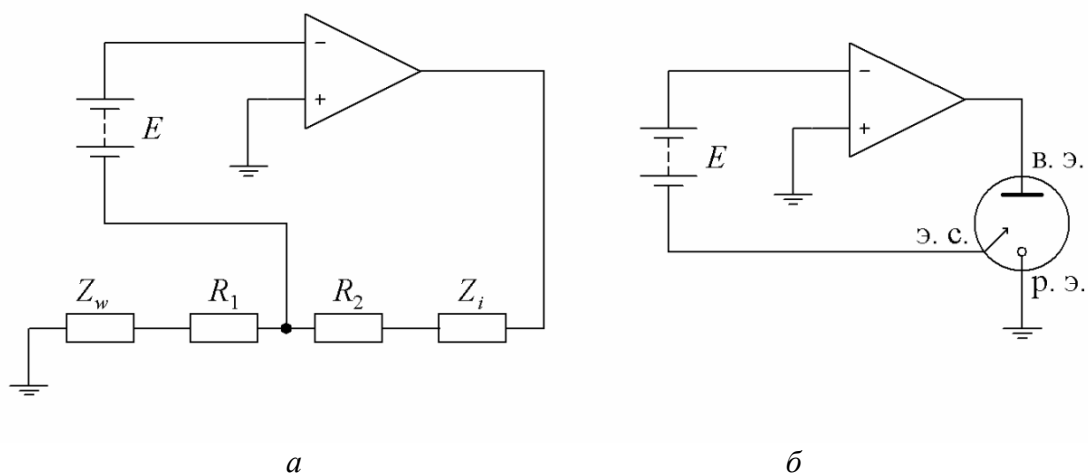


Рис. 38. Схема простейшего потенциостата:
 a – с эквивалентной схемой трехэлектродной ячейки;
 b – с упрощенной схемой трехэлектродной ячейки

Основной недостаток такого потенциостата состоит в том, что ни один из выводов источника напряжения не является истинной землей.

Генератор (задатчик) напряжения для такого потенциостата должен обладать дифференциальным плавающим выходом. Большинство задатчиков этому условию не удовлетворяют и вырабатывают выходной сигнал относительно земли. Поэтому на практике используется схема, позволяющая потенциостату работать от задатчика, имеющего заземленный выход (рис. 39).

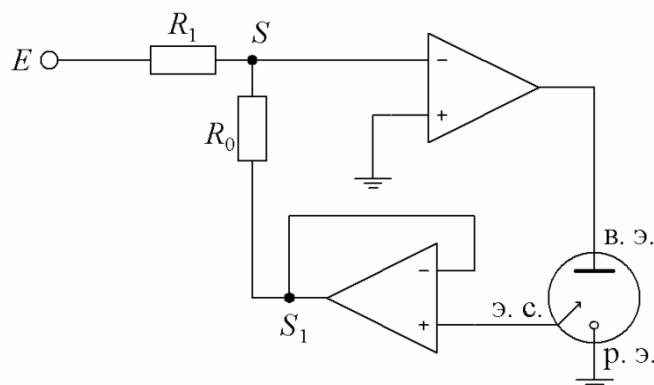


Рис. 39. Схема потенциостата с задатчиком, имеющим заземленный выход

Входное напряжение относительно земли подается на инверсионный вход ОУ. В точке S , которая является виртуальной землей, суммарный ток должен быть равен нулю. Следовательно, через R_0 должен течь ток, равный току, протекающему через R_1 , и обратный ему по знаку. Чтобы избежать протекания тока в цепи электрода сравнения, последний подключается к повторителю напряжения, и потенциал электрода сравнения совпадает с потенциалом точки S_1 . Условие равенства токов на входе и в цепи обратной связи:

$$i = \frac{E}{R_1} = -\frac{E_{\text{э.с.}}}{R_0}. \quad (94)$$

Тогда потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения будет равен:

$$E_{\text{р.э.}} = -E_{\text{э.с.}} = E \frac{R_0}{R_1}. \quad (95)$$

Если выбрать сопротивления такие, что $R_0 = R_1$, то потенциал рабочего электрода будет равен входному напряжению:

$$E_{\text{р.э.}} = E. \quad (96)$$

Для практического использования в данной схеме необходимо предусмотреть возможность измерения потенциала рабочего электрода и тока, протекающего через ячейку (рис. 40).

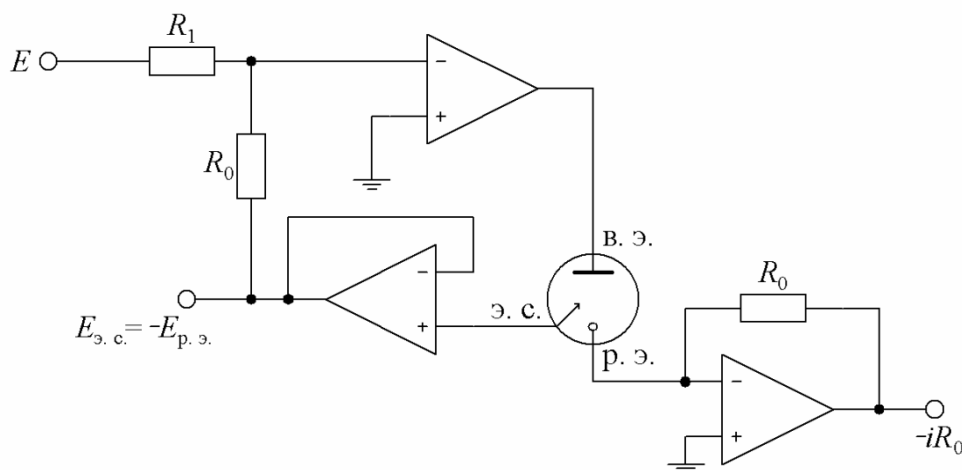


Рис. 40. Схема потенциостата с выводами для контроля тока и потенциала

Потенциал электрода можно измерять, подключив вольтметр к выходу повторителя напряжения. Потенциал в этой точке будет равен потенциалу электрода сравнения относительно земли или потенциалу рабочего электрода относительно электрода сравнения с обратным знаком. Если «минус» вольтметра подключить к выходу повторителя напряжения, а «плюс» – к общему проводу (земле), то вольтметр будет показывать потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения.

Ток через рабочий электрод поступает на вход преобразователя ток – напряжение, который позволяет измерять напряжение, пропорциональное току, через ячейку с обратным знаком. Если «минус» вольтметра для измерения тока подключить к выходу преобразователя ток – напряжение, а «плюс» – к земле, то вольтметр будет показывать напряжение, пропорциональное току:

$$E_i = iR'_0. \quad (97)$$

Следует отметить, что при таком измерении тока рабочий электрод находится при потенциале земли, хотя напрямую с землей не связан (виртуальный нуль). Это является существенным условием работы схемы потенциостата.

Рабочие характеристики такого потенциостата будут ограничены параметрами ОУ. Это выходное напряжение $\pm(12\text{--}13\text{ В})$ и выходной

ток около 10 мА. Однако и таких параметров для многих измерений бывает достаточно. Например, если использовать электроды малой площади или микроэлектроды, то такого тока хватит. Более мощные потенциостаты требуют включения в выходную цепь перед вспомогательным электродом специальных усилителей: неинвертирующие усилители на полевых транзисторах с небольшим коэффициентом усиления способны давать большие токи и напряжения.

ЛЕКЦИЯ 8. АНАЛОГО-ЦИФРОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Аналого-цифровой преобразователь – наиболее важная часть любого цифрового измерительного прибора. Он преобразует аналоговый сигнал (обычно напряжение) в цифровой код, который может далее быть сохранен и обработан с использованием ЭВМ.

Цифровые коды

Обычно цифровой код, получаемый на выходе АЦП, является двоичным кодом, т. е. представляет собой число в двоичной системе счисления. Двоичные коды используются при обработке и хранении чисел в ЭВМ.

Чаще всего для представления чисел применяется десятичная система счисления, в которой число представляется в виде суммы степеней 10 и используются коэффициенты этого разложения. Например, число 123 разлагается так:

$$123 = 1 \cdot 10^2 + 2 \cdot 10^1 + 3 \cdot 10^0.$$

Коэффициентами разложения могут быть 10 цифр (0–9).

В двоичной системе счисления число представляется в виде суммы степеней 2. Коэффициентами разложения могут быть две цифры – 0 и 1. Например, это же число 123 в двоичной системе будет разлагаться так:

$$123 = 1 \cdot 2^6 + 1 \cdot 2^5 + 1 \cdot 2^4 + 1 \cdot 2^3 + 0 \cdot 2^2 + 1 \cdot 2^1 + 1 \cdot 2^0 = 1111011.$$

При рассмотрении работы АЦП важное значение имеет разрядность – максимальное число двоичных разрядов в выдаваемом цифровом коде. Так если разрядность равна 8, то последнее число можно записать 01111011. Такой двоичный код называется обычным или натуральным. Используется для представления натуральных чисел.

Для представления измеряемой величины на цифровых дисплеях (цифровые вольтметры) широко используется двоично-десятичный код. В этом коде каждая десятичная цифра кодируется 4-разрядным двоичным кодом:

0 – 0000; 1 – 0001; 2 – 0010; 3 – 0011; 4 – 0100;
5 – 0101; 6 – 0110; 7 – 0111; 8 – 1000; 9 – 1001.

Двоично-десятичный код используется в некоторых АЦП (КР572ПВ2), которые специально предназначены для отображения информации на цифровых табло.

Измеряемые сигналы чаще всего биполярные, т. е. могут быть положительными и отрицательными. Для таких сигналов можно использовать биполярные двоичные коды, в которых сохраняется информация о знаке числа. Для сохранения информации о знаке необходим один знаковый разряд, обычно это самый старший (левый) разряд. Существуют и используются следующие виды биполярных кодов: дополнительный, обратный, прямой и смещенный.

Примеры использования этих кодов для кодирования положительных и отрицательных чисел с помощью 4-разрядного кода представлены в табл. 3.

Таблица 3

Биполярные коды (4-разрядные), используемые для представления положительных и отрицательных чисел

Десятичное число	Дополнительный код	Обратный код	Прямой код	Смещенный код
+7	0111	0111	0111	1111
+6	0110	0110	0110	1110
+5	0101	0101	0101	1101
+4	0100	0100	0100	1100
+3	0011	0011	0011	1011
+2	0010	0010	0010	1010
+1	0001	0001	0001	1001
0+	0000	0000	0000	1000
0–		1111	1000	
–1	1111	1110	1001	0111
–2	1110	1101	1010	0110
–3	1101	1100	1011	0101
–4	1100	1011	1100	0100
–5	1011	1010	1101	0011
–6	1010	1001	1110	0010
–7	1001	1000	1111	0001
–8	1000	–	–	0000

Дополнительный код: положительное число представляется с нулевым значением знакового разряда. Код отрицательного числа формируется путем дополнения каждого разряда соответствующего положительного числа единицей с последующим прибавлением 1 к полученной двоичной комбинации. Преимущество этого кода: возможность выполнения операции вычитания путем простого сложения кодов положительных и отрицательных чисел; единственность представления 0. Недостаток: резкое изменение кодовой комбинации при переходе через 0. Широко используется в процессорах фирмы Intel.

Обратный код: отрицательное число получается путем простой замены всех «нулей» на «единицы», а «единиц» на «нули» в соответствующем положительном числе. Широко используется в АЦП. Недостатки: для сложения чисел в обратном коде может понадобиться два этапа; наличие двух нулей (с нулевыми и единичными значениями всех разрядов). Достоинство: упрощение логических операций.

Прямой код: для одинаковых по абсолютной величине положительных и отрицательных чисел значения всех разрядов совпадают, за исключением знакового разряда. Недостаток: наличие двух нулей. Достоинство: при переходе через 0 кодовая комбинация меняется плавно. Этот код полезен для кодирования сигналов, изменяющихся вблизи нуля.

Смещенный код: похож на дополнительный. Отличается только значениями старшего значащего разряда. Достоинства: 3-разрядный смещенный код фактически представляет собой 4-разрядный натуральный код, нуль которого смещен на отрицательный конец полного диапазона представляемых чисел.

Принцип работы АЦП

Принцип работы АЦП можно представить из схемы на рис. 41.

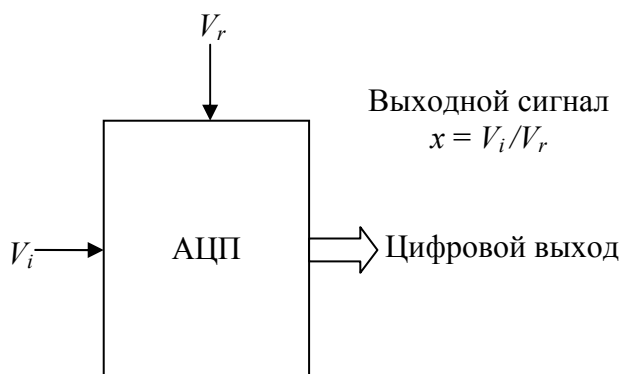


Рис. 41. Схема, иллюстрирующая принцип работы АЦП

При работе АЦП сравнивает измеряемое напряжение V_i с некоторым опорным напряжением V_r и на выходе выдает двоичный цифровой код, представляющий дробь x :

$$x = \frac{V_i}{V_r}. \quad (98)$$

Величина опорного сигнала задает диапазон изменения входного сигнала АЦП.

Важнейшей характеристикой АЦП является его разрядность – максимальное число двоичных разрядов в выходном коде АЦП. Разрядность определяет разрешение преобразования. Например, в случае 3-разрядного АЦП весь диапазон входного сигнала может быть разбит на $2^3 = 8$ уровней. Наименьшая величина аналогового сигнала, которую можно представить при этом, будет составлять $1/8$ от полного диапазона. Эта величина называется *младший значащий разряд* (МЗР). Зависимость выходного кода АЦП от величины входного аналогового сигнала можно представить из рис. 42.

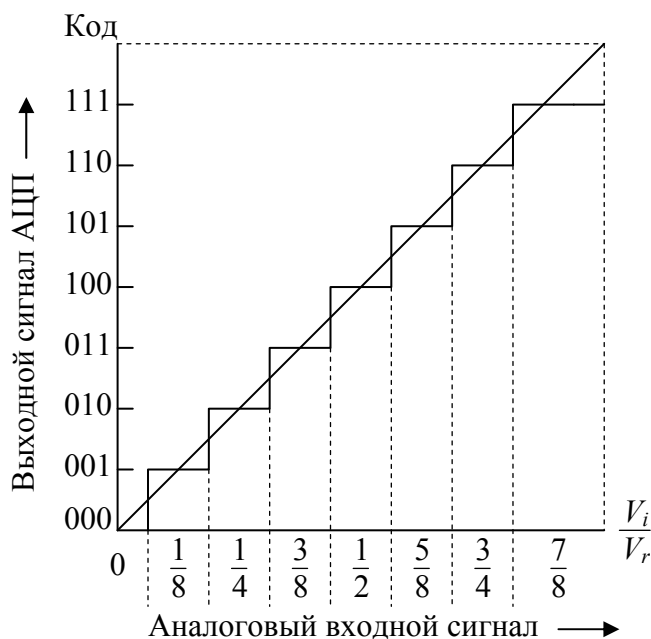


Рис. 42. Зависимость выходного кода 3-разрядного АЦП от величины входного сигнала

Если полный диапазон входного сигнала составляет 10 В, то величина *минимально представимого напряжения* (МПН) будет $1/8 \cdot 10 = 1,25$ В. Для повышения точности преобразования необходимо увеличивать разрядность. Наиболее широко используемые разрядности

АЦП, а также соответствующие им величины МЗР и МПН для диапазона 20 В представлены в табл. 4.

Таблица 4

Разрядности АЦП и величины МЗР и МПН для диапазона 20 В

Разрядность	МЗР	МПН, мВ (точность)
6	$1/2^6$	312,5
7	$1/2^7$	156,25
8	$1/2^8$	78,125
10	$1/2^{10}$	19,53125
12	$1/2^{12}$	≈4,88
14	$1/2^{14}$	≈1,22
16	$1/2^{16}$	0,305

Таким образом, при входном диапазоне 20 В для получения разрешения напряжения около 1 мВ необходим 14- или 16-разрядный АЦП.

Кроме разрядности АЦП другая важная характеристика – время преобразования. Время преобразования для разных типов АЦП варьируется от нескольких миллисекунд до наносекунд. Изменение входного напряжения во время преобразования может сильно исказить выходной цифровой код. Чтобы избежать этого, на входе АЦП используют схему хранения аналогового сигнала – устройство выборки хранения (УВХ). Эта схема, как правило, реализована в интегральном исполнении и в современных АЦП расположена на том же кристалле, что и сам АЦП.

Уровень входного сигнала для большинства АЦП составляет 0–10 В или 0–5 В. Если фактический входной диапазон не укладывается в эти пределы, используют масштабирование входного сигнала с применением ОУ (инвертирующий или неинвертирующий усилитель). Если входной сигнал биполярный (–10...+10 В), а у АЦП – однополярный (0–5 В), то на входе АЦП можно использовать следующую схему согласования (рис. 43) на основе сумматора.

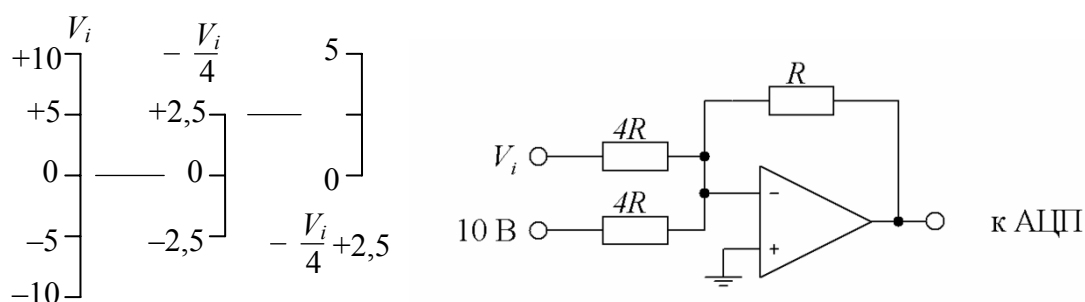


Рис. 43. Схема согласования биполярного сигнала с униполярным АЦП

Существуют и биполярные преобразователи, которые работают с биполярным входным сигналом (обычно $-5 \dots +5$ В) и вырабатывают выходной цифровой код в дополнительном, смещенном, прямом или обратном виде.

Для работы АЦП нужен источник стабильного опорного напряжения. Используются два типа источников в виде интегральных схем. В первом типе используется обратный пробой компенсированного зенеровского диода (стабилитрона). Выдает постоянное напряжение примерно 6,9 В. В другом типе применяются «подповерхностные», или «скрытые», зенеровские диоды, которые имеют лучшие характеристики. Типичное напряжение таких источников 1,2 В. Источники опорного напряжения также могут располагаться на одном кристалле с АЦП.

Методы аналого-цифрового преобразования. Виды АЦП

Все методы аналого-цифрового преобразования можно разделить на два вида: с использованием ЦАП (цифро-аналоговый преобразователь) и без использования ЦАП.

Использование ЦАП позволяет наиболее просто построить АЦП. На рис. 44 представлена структурная схема простейшего АЦП такого типа (с динамической компенсацией).

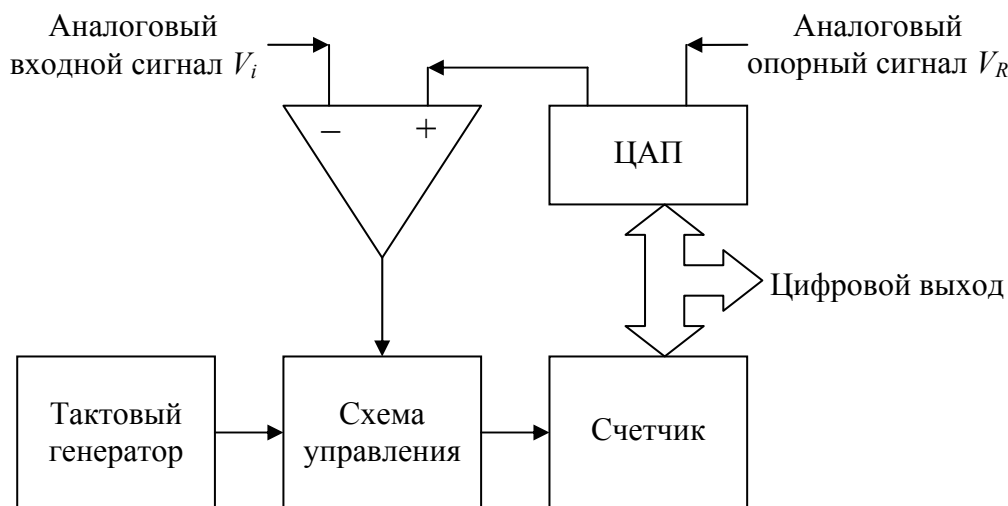


Рис. 44. Структурная схема АЦП с динамической компенсацией

В этом АЦП применяется счетчик импульсов, который в процессе счета обеспечивает постепенное нарастание выходного сигнала связанного с ним ЦАП, пока этот сигнал не превысит уровень входного сигнала. Счетчик сбрасывается перед началом каждого преобразова-

ния и затем увеличивает свое содержимое на единицу при прохождении каждого тактового импульса. Выходной сигнал ЦАП при каждом единичном состоянии счетчика возрастает на величину МЗР. Компаратор останавливает счетчик, когда выходное напряжение ЦАП достигает уровня входного сигнала. Выходной сигнал счетчика в этот момент как раз и является выходным цифровым кодом АЦП.

ЛЕКЦИЯ 9. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Поверхностная энергия и электрокапиллярные явления

Д. Грэм (1947 г.): «Почти все, что хочется знать и в принципе можно узнать об электрическом двойном слое, можно выяснить на поверхности ртути».

Поверхностное натяжение ртути в растворе электролита зависит от приложенного потенциала и от состава электролита.

Рассмотрим границу раздела металл – раствор. Нас интересуют два основных явления, происходящих на этой границе: 1) адсорбция, т. е. изменение концентрации компонентов раствора вблизи поверхности электрода; 2) пространственное разделение зарядов, формирующее двойной электрический слой и создающее в нем электрическую разность потенциалов. В состоянии равновесия эти явления описываются термодинамическими соотношениями.

Идеально поляризуемый электрод – это электрод, на котором невозможны фарадеевские процессы, весь подводимый к электроду ток затрачивается на изменение заряда поверхности и заряженные частицы не пересекают границу раздела фаз. Идеально поляризуемый электрод в электрическом отношении аналогичен конденсатору без утечки.

Основное уравнение для идеально поляризуемой границы раздела фаз – это уравнение адсорбции Гиббса (основное уравнение электрокапиллярности):

$$d\sigma = -qdE - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (99)$$

где σ – поверхностное натяжение, Н/м (работа необходимая для создания единицы площади новой поверхности, Дж/м²); q – плотность поверхностного заряда на поверхности, Кл/м²; Γ_i – поверхностный избыток i -го компонента раствора, моль/м²; μ_i – химический потенциал i -го компонента, Дж/моль.

Поверхностное натяжение можно определить как силу, действующую со стороны поверхностного слоя на единицу длины контура, ограничивающего этот слой. Поверхностный избыток представляет собой избыток концентрации данных частиц вблизи границы раздела фаз по сравнению с их концентрацией в объеме раствора (рис. 45).

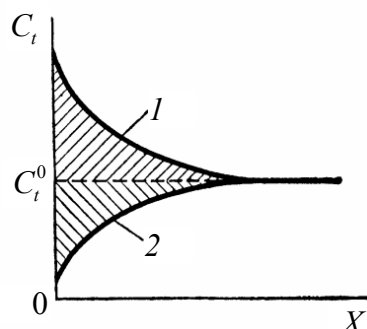


Рис. 45. Зависимость концентрации i -го компонента раствора от расстояния до границы раздела фаз:
1 – положительная адсорбция;
2 – отрицательная адсорбция

Поверхностный избыток может быть положительной или отрицательной величиной в соответствии с тем, увеличивается или уменьшается концентрация данного компонента вблизи поверхности.

Если состав раствора постоянен ($\mu_i = \text{const}$, а $d\mu_i = 0$), то основное уравнение преобразуется к виду

$$q = - \left(\frac{d\sigma}{dE} \right)_{\mu_i}, \quad (100)$$

известному как *уравнение Липпмана*.

В первом приближении в разбавленных растворах поверхностный избыток можно приравнять к заштрихованным площадям на рис. 45.

График зависимости поверхностного натяжения σ от потенциала электрода E называется *электрокапиллярной кривой*. Как следует из уравнения Липпмана, наклон электрокапиллярной кривой равен заряду поверхности электрода с обратным знаком. В точке максимума электрокапиллярной кривой заряд электрода равен нулю; значение потенциала называется потенциалом нулевого заряда (п. н. з.). Электрокапиллярная кривая в первом приближении имеет форму перевернутой параболы (рис. 46).

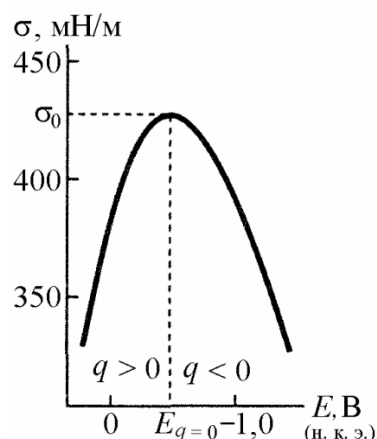


Рис. 46. Электрокапиллярная кривая ртутного электрода в 0,5 М растворе Na_2SO_4

Качественно такую кривую можно объяснить тем, что отталкивание одноименных зарядов на поверхности металла уменьшает работу, необходимую для увеличения поверхности электрода, т. е. σ . Реальные электрокапиллярные кривые отличаются от параболы. Например, электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворе галогенидов натрия, приведенные на рис. 47.

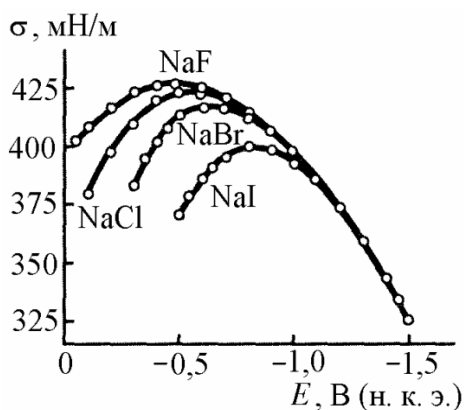


Рис. 47. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворе галогенидов натрия

С катодной стороны электрокапиллярного максимума поверхностное натяжение понижается вследствие адсорбции катионов. Наоборот, с анодной стороны заряд поверхности положительный, к ней притягиваются анионы и поверхностное натяжение опять убывает. Форма катодных ветвей электрокапиллярных кривых практически не зависит от природы катиона, а на анодную ветвь сильно влияет природа анио-

на. Это связано с тем, что большинство неорганических катионов взаимодействуют с электродом только за счет кулоновских сил, тогда как анионы кроме кулоновского притяжения к поверхности электрода испытывают значительное «химическое» взаимодействие с поверхностью. Адсорбция таких анионов называется специфической адсорбцией. Специфическая адсорбция простирается вплоть до области электрокапиллярного максимума. Специфическая адсорбция анионов уменьшается в ряду $\Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

Форма электрокапиллярных кривых зависит от концентрации электролита (рис. 48). С ростом концентрации наклон восходящего и исходящего участков кривых становится более крутым. Исходя из основного уравнения электрокапиллярности, можно ожидать сдвига ветвей на 59 мВ при изменении концентрации в 10 раз:

$$d\sigma = -qdE - \sum_i \Gamma_i d\mu_i = -qdE - RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i. \quad (101)$$

Поскольку специфическая адсорбция фторид-ионов мала, то в максимуме эти кривые практически совпадают: потенциал нулевого заряда составляет $-0,193$ В (относительно стандартного водородного электрода). Это значение потенциала может служить точкой отсчета в приведенной шкале потенциалов. В случае других анионов следствием специфической адсорбции является сдвиг потенциала нулевого заряда с ростом концентрации в сторону отрицательных потенциалов. Специфическая адсорбция катионов не так распространена и оказывает аналогичное влияние на катодную ветвь электрокапиллярной кривой.

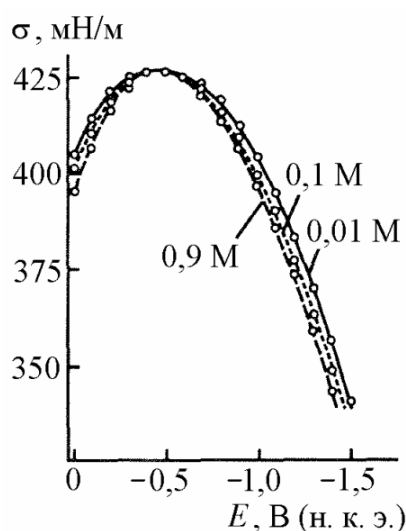


Рис. 48. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в водных растворах фторида натрия разной концентрации

Вся информация о границе раздела, которую можно получить термодинамическими методами, содержится в электрокапиллярной кривой. Электрокапиллярный метод позволяет определить заряд электрода, потенциал нулевого заряда, поверхностные избытки компонентов раствора, дифференциальную емкость двойного электрического слоя.

Для определения *заряда электрода* используют графическое или численное дифференцирование электрокапиллярной кривой в соответствии с уравнением Липпмана. Графическое дифференцирование осуществляется с использованием тангентметра – устройства, состоящего из двух соединенных под прямым углом металлических прямоугольников с зеркальной поверхностью.

Потенциал нулевого заряда находят как потенциал максимума электрокапиллярной кривой. Для этого используют метод Оствальда – Пашена: электрокапиллярную кривую пересекают рядом хорд, параллельных оси абсцисс, затем находят их середины и экстраполируют линию, соединяющую эти точки, до пересечения с электрокапиллярной кривой.

Определение *поверхностных избытков* компонентов раствора основано на соотношении

$$\Gamma_i = - \left(\frac{d\sigma}{d\mu_i} \right)_{T,E,\mu_j(j \neq i)} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln a_i} \right)_{T,E,a_j(j \neq i)}. \quad (102)$$

Для отыскания Γ_i снимается серия электрокапиллярных кривых для разных концентраций i -го компонента. Для каждой кривой получают значение σ при некотором потенциале, а затем по наклону зависимости σ от $\ln a_i$ рассчитывают поверхностный избыток i -го компонента. Так находят адсорбцию органических веществ.

Определение адсорбции или поверхностных избытков отдельных ионов используется для симметричных электролитов. Тогда применяется основное термодинамическое соотношение

$$\Gamma_+ + \Gamma_- = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln a_{\pm}} \right)_{T,E} \quad (103)$$

в сочетании с условием электронейтральности: заряд поверхности электрода равен алгебраической сумме зарядов, которые несут поверхностные избытки катионов и анионов:

$$\Gamma_+ - \Gamma_- = \frac{q}{zF}. \quad (104)$$

Дифференциальную емкость двойного электрического слоя можно получить путем двукратного дифференцирования электрокапиллярной кривой:

$$C = \left(\frac{dq}{dE} \right)_{a_i} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right)_{a_i}. \quad (105)$$

Исходя из уравнения Липпмана, емкость не должна зависеть от потенциала. Вместе с тем, зависимость емкости от потенциала наблюдается при специфической адсорбции анионов.

Электрокапиллярные измерения

Принцип капиллярного поднятия жидкости. Поскольку поверхностный слой обладает избыточной энергией, а любая система в состоянии равновесия имеет минимальную энергию, то в системе, имеющей поверхность раздела двух фаз, равновесное состояние будет достигаться при минимальной площади поверхности раздела фаз. Поэтому, например, любая жидкость при отсутствии внешних сил стремится приобрести форму шара. Стремление системы уменьшить свою площадь поверхности приводит к появлению тангенциальной силы, действующей на поверхностный слой вещества – поверхностного натяжения.

При смачивании жидкостью внутренних стенок капилляра возникает искривление поверхности жидкости. Поверхность жидкости приобретает форму мениска. В капиллярах с круглым сечением мениск представляет собой сегмент поверхности шара. Появление мениска приводит к тому, что в состоянии равновесия давление с разных сторон мениска разное. Причем давление с вогнутой стороны поверхности всегда больше, чем с выпуклой, что можно проиллюстрировать рис. 49.

Разность давлений называется капиллярным давлением, которое выражается уравнением Лапласа – Юнга:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}, \quad (106)$$

где R – радиус кривизны поверхности мениска в капилляре. Капиллярное давление тем больше, чем больше поверхностное натяжение и чем меньше радиус кривизны мениска.

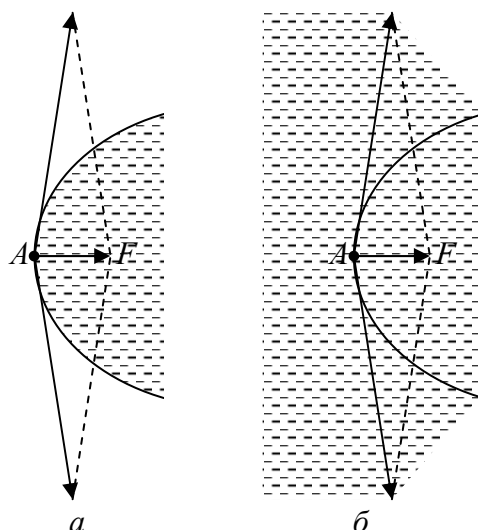


Рис. 49. Силы поверхностного натяжения, действующие на искривленную поверхность:
a – выпуклая поверхность жидкости; *б* – вогнутая поверхность жидкости

Если жидкость смачивает стенки капилляра (например, вода в стеклянном капилляре), то поверхность жидкости становится вогнутой со стороны жидкости и возникает выталкивающая сила, поднимающая жидкость в капилляре до тех пор, пока эта сила не уравновесится весом поднятой жидкости (рис. 50, *a*).

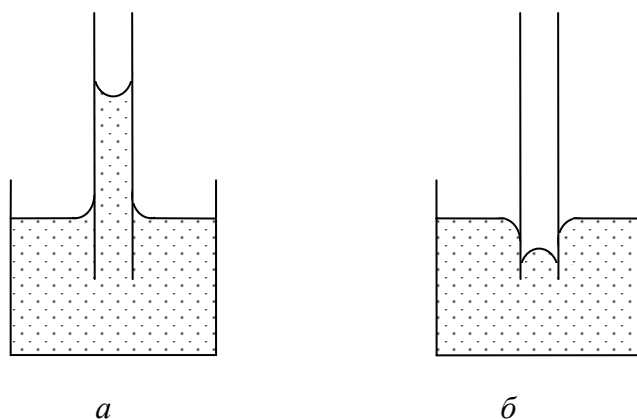


Рис. 50. Расположение в капилляре мениска на границе жидкость – воздух относительно уровня свободной поверхности жидкости:
a – жидкость смачивает стенки капилляра;
б – жидкость не смачивает стенки капилляра

Если жидкость не смачивает стенки капилляра (т. е. взаимодействие молекул жидкости между собой значительно больше, чем с материалом стенок капилляра), то стремление жидкости уменьшить свою

поверхность приведет к такому искривлению поверхности, что она станет выпуклой со стороны жидкости. Например, ртуть в стеклянном капилляре или вода в капилляре, внутренние стенки которого покрыты парафином. В этом случае возникает сила, направленная вниз и выталкивающая жидкость из капилляра (рис. 50, б). Жидкость будет опускаться до тех пор, пока выталкивающая сила не уравнивается весом слоя жидкости в большом сосуде.

Радиус кривизны мениска (R) связан с радиусом капилляра (r) соотношением

$$R = \frac{r}{\cos \theta}, \quad (107)$$

где θ – краевой угол (образуемый мениском со стенками капилляра, отсчитывается со стороны жидкости). Это соотношение получается в соответствии с геометрическим построением на рис. 51 для случая жидкости, смачивающей стенки капилляра.

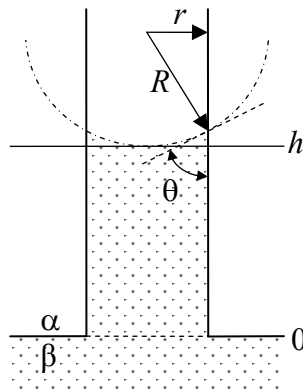


Рис. 51. Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости

Высоту поднятия жидкости в капилляре можно определить из условия равенства капиллярного давления гидростатическому давлению поднятой жидкости:

$$\frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta = \rho g h, \quad (108)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м^3 ; g – ускорение свободного падения, м/с^2 ; h – высота поднятия жидкости. Из последнего уравнения выразим h :

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r \rho g}. \quad (109)$$

Т. е. высота поднятия жидкости в капилляре прямо пропорциональна поверхностному натяжению жидкости и обратно пропорциональна радиусу капилляра и плотности жидкости. В случае полного смачивания ($\theta = 0$) формула упрощается:

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}. \quad (110)$$

Согласно данной формуле, для воды в капилляре радиусом 1 мкм высота поднятия составит 15 м.

В случае несмачивания $\theta > 90$ и, следовательно, $h < 0$.

В капиллярном электрометре капилляр со ртутью погружен в исследуемый раствор. Граница между электродом и раствором находится внутри капилляра (рис. 52).

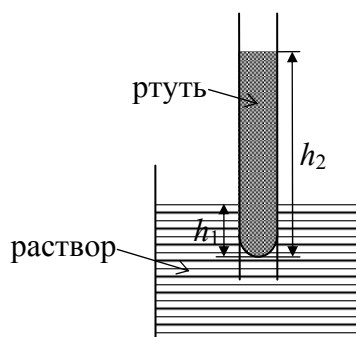


Рис. 52. Расположение в капилляре мениска на границе ртуть – водный раствор

В состоянии равновесия гидростатическое давление столба ртути высотой h_2 уравнивается гидростатическим давлением слоя раствора высотой h_1 и капиллярным давлением поверхности раздела:

$$h_2\rho_2g = h_1\rho_1g + \frac{2\sigma}{r}\cos\theta, \quad (111)$$

где ρ_1 , ρ_2 – плотности раствора и ртути соответственно. Отсюда можно выразить поверхностное натяжение σ :

$$\sigma = (h_2\rho_2 - h_1\rho_1)\frac{gr}{2\cos\theta}. \quad (112)$$

Если в последнем уравнении плотность ртути вынести за скобки, получим

$$\sigma = \left(h_2 - h_1\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)\frac{gr\rho_2}{2\cos\theta} = h_3k, \quad (113)$$

где $h_3 = h_2 - h_1 \frac{\rho_1}{\rho_2}$ – приведенная высота ртути в капилляре; $k = \frac{gr\rho_2}{2\cos\theta}$ –

капиллярная постоянная электрометра.

Таким образом, величина поверхностного натяжения прямо пропорциональна приведенной высоте ртути в капилляре. Капиллярная постоянная находится в предварительном эксперименте с использованием раствора, для которого поверхностное натяжение найдено независимым способом (например, методом стационарных капель).

В капиллярном электрометре используют конический капилляр. Схема капиллярного электрометра представлена на рис. 53.

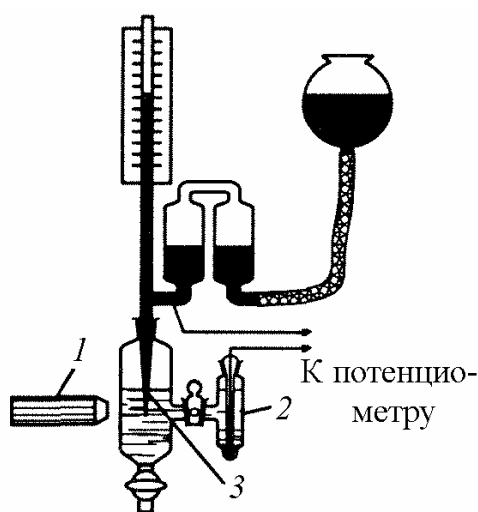


Рис. 53. Упрощенная схема капиллярного электрометра:
1 – горизонтальный микроскоп; 2 – каломельный электрод;
3 – конический капилляр

Изменение потенциала электрода или состава раствора приводит к изменению σ и к перемещению границы раздела внутри капилляра. Но если при помощи системы сообщающихся сосудов и подъемника так изменить высоту ртути в трубке, чтобы мениск в капилляре занял свое первоначальное положение, то, измеряя высоту столба ртути в капилляре h_2 , а также высоту раствора над мениском, можно рассчитать приведенную высоту и затем поверхностное натяжение. Значения h_1 и h_2 измеряют с точностью до 0,1 мм с помощью катетометра.

Точность измерения поверхностного натяжения с помощью капиллярного электрометра обычно не превышает 0,01%.

Измерение емкости двойного слоя

Емкость двойного слоя может быть рассчитана из электрокапиллярных кривых. Однако для этого требуется провести двойное дифференцирование этой кривой, что приводит к дополнительным расчетным погрешностям. Прямое измерение емкости двойного слоя может быть предпочтительным. Кроме того, его можно применять как к твердым, так и к жидким электродам.

Рассмотрим эквивалентную электрическую схему электрохимической ячейки с идеально поляризуемыми электродами (рис. 54, а). В схеме учитывается, что двойной электрический слой образуется не только на исследуемом, но и на вспомогательном электроде, и между двумя этими электродами образуется макроконденсатор катод – анод. Измеряемая емкость для такой цепи выразится:

$$C_{\text{изм}} = \frac{C_x C_{\text{в. э.}}}{C_x + C_{\text{в. э.}}} + C_{\text{к. а.}}, \quad (114)$$

где C_x – емкость двойного слоя на исследуемом электроде, Ф; $C_{\text{в. э.}}$ – емкость двойного слоя на вспомогательном электроде, Ф; $C_{\text{к. а.}}$ – емкость системы катод – анод, Ф.

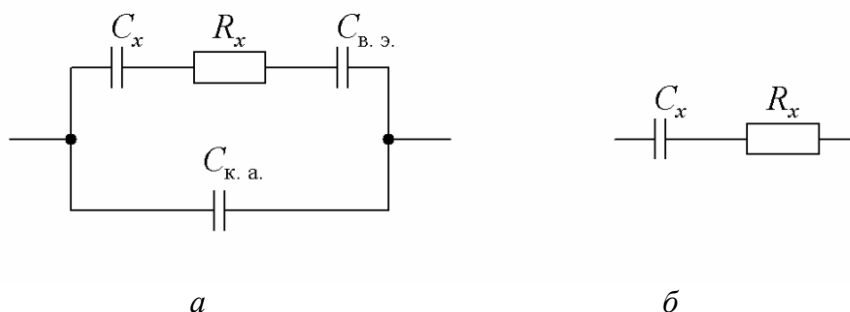


Рис. 54. Эквивалентные электрические схемы электрохимической ячейки при отсутствии электродных процессов

Поскольку расстояние между рабочим и вспомогательным электродами (несколько миллиметров) намного больше, чем толщина двойного слоя, составляющая не более нанометра, то $C_{\text{к. а.}}$ будет на несколько порядков меньше, чем C_x и $C_{\text{в. э.}}$ (так как $C = \epsilon \epsilon_0 / d$). Для того чтобы измеряемая емкость равнялась емкости исследуемого электрода, необходимо, чтобы $C_{\text{в. э.}} \gg C_x$. Для этого требуется, чтобы площадь поверхности вспомогательного электрода была более чем на два по-

рядка больше площади исследуемого электрода. Таким образом, при условиях $C_{в.э} \gg C_x$ и $C_x \gg C_{к.а}$ последнее уравнение будет иметь вид

$$C_{изм} \approx C_x, \quad (115)$$

а эквивалентная схема – вид рис. 54, б. Напряжение на концах такой цепи при прохождении тока величиной I выразится уравнением

$$U_t = IR_x + \frac{It}{C_x}, \quad (116)$$

где R_x – сопротивление раствора электролита, Ом; t – время, с.

Напряжение будет зависеть от времени действия тока. Если ток со временем изменяется, то напряжение в данный момент времени выразится следующим уравнением:

$$U_t = R_x I_t + \frac{1}{C_x} \int_0^t I dt. \quad (117)$$

Эта формула лежит в основе экспериментальных методов определения емкости двойного слоя. Принцип данных методов сводится к тому, что задается переменное напряжение на концах цепи и измеряется зависимость тока от времени или наоборот, задается переменный ток и измеряется зависимость напряжения от времени. Затем на основе этого уравнения рассчитывают неизвестные R и C . Общее сопротивление электрической цепи переменному току называется импедансом. Выражение импеданса для такой цепи имеет вид

$$Z = R_x - \frac{j}{C_x \omega}, \quad (118)$$

где $j = \sqrt{-1}$; ω – угловая частота переменного тока, рад/с.

Наиболее точным методом экспериментального измерения емкости электрода является мостовой метод на переменном токе (импедансный метод). Принципиальная схема моста переменного тока для измерения емкости представлена на рис. 55.

Синусоидальное напряжение задается генератором Г. Потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения задается с помощью потенциометра и вольтметра. Данная схема позволяет измерять импеданс при различных потенциалах электрода. При этом потенциал электрода совершает периодические колебания:

$$E = E_{cp} + \Delta U \sin \omega t. \quad (119)$$

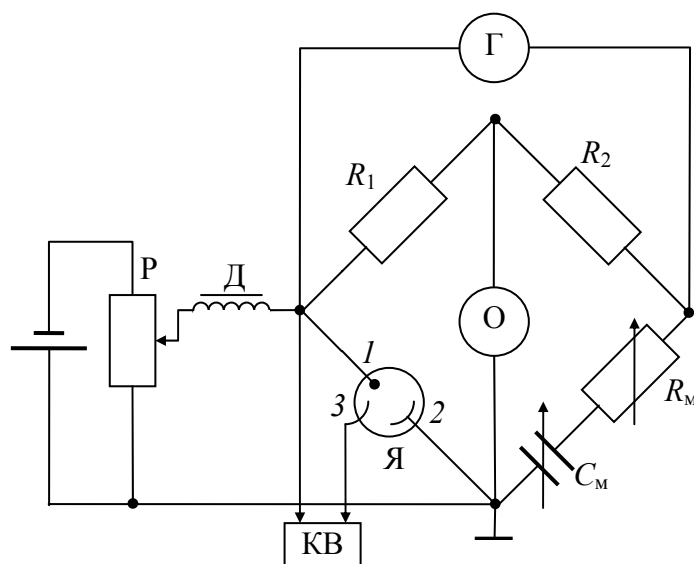


Рис. 55. Схема моста переменного тока для измерения емкости двойного слоя:

Г – генератор синусоидального напряжения;
 R_1 и R_2 – эталонные сопротивления; О – осциллограф;
 R_m и C_m – магазины сопротивления и емкости;
Я – электрохимическая ячейка; КВ – вольтметр; Д – дроссель;
Р – делитель напряжения; 1 – рабочий электрод;
2 – вспомогательный электрод; 3 – электрод сравнения

Амплитуда переменного напряжения ΔU составляет 1–5 мВ. Таким образом, измеряемая емкость представляет собой среднее значение для интервала потенциалов $E_{cp} \pm \Delta U$.

Дроссель препятствует протеканию переменного тока через потенциометр.

Баланса моста добиваются подбором сопротивления и емкости. Он наступает при условии

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_4. \quad (120)$$

При этом в измерительной диагонали отсутствует переменное напряжение, что определяют с помощью чувствительного нуль-инструмента. Обычно это осциллограф. Синусоида на экране осциллографа в момент наступления равновесия стягивается в прямую линию.

Если эталонные сопротивления одинаковы:

$$Z_1 = Z_2, \quad (121)$$

то импеданс электрохимической ячейки равен импедансу плеча сравнения моста:

$$Z_3 = R_x - \frac{j}{C_x \omega} = Z_4 = R_m - \frac{j}{C_m \omega}. \quad (122)$$

Неизвестные сопротивление электролита и емкость двойного слоя определяют непосредственно по показаниям магазинов сопротивления и емкости.

Измерения емкости можно проводить либо с помощью специальных приборов (например, импедансный мост Р-568), либо используя схему, смонтированную из отдельных приборов. При подборе частоты переменного тока следует избегать величин, кратных 50, с целью уменьшения помех от силовой сети. С этой же целью необходимо использовать экранированные провода с заземленным экраном, заземление мостовой схемы должно быть полностью независимым от других установок, длина проводов – минимальной. Очень важное значение имеет чистота реактивов, воды и посуды [1]. Только в этом случае удастся измерить емкость двойного слоя, которая совпадает с рассчитанной из электрокапиллярных кривых.

Современные установки для измерения импеданса автоматически регистрируют импеданс с разверткой по частоте (импедансная спектроскопия), т. е. зависимость импеданса от частоты переменного напряжения. Для определения составляющих импеданса в этих установках используется Фурье-преобразование возникающего в цепи синусоидального тока при наложении на ячейку синусоидального напряжения. Вся операция Фурье-преобразования осуществляется при помощи быстродействующего компьютера. Лучшие приборы этого типа позволяют регистрировать спектры электрохимического импеданса в интервале частот от 10^{-3} Гц до нескольких мегагерц. Измеряемая данным методом емкость представляет собой дифференциальную емкость.

Кривые зависимости емкости от потенциала в растворах неорганических солей асимметричны.

В концентрированных растворах ($\approx 0,1$ М), как правило, в катодной области значения емкости значительно меньше, чем в анодной области (рис. 56). Это обусловлено специфической адсорбцией анионов, которые сильнее взаимодействуют с поверхностью, чем катионы. В результате анионы ближе подходят к поверхности электрода, что приводит к уменьшению толщины двойного слоя и, следовательно, к увеличению емкости. В области отрицательных потенциалов анионы десорбируются с поверхности электрода и наблюдается слияние кривых для растворов солей одного и того же катиона.

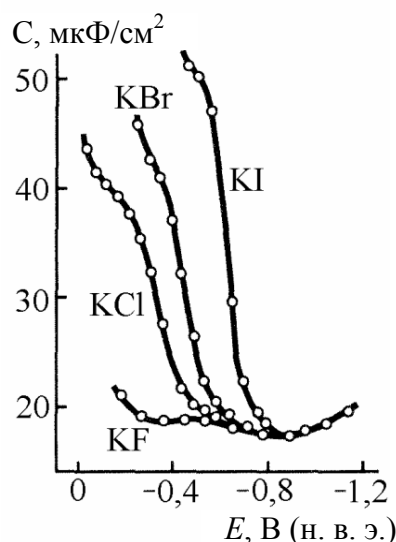


Рис. 56. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в 0,1 М растворах галогенидов калия

В разбавленных растворах (10^{-2} – 10^{-3} М) в области потенциала нулевого заряда наблюдается минимум, который тем больше, чем меньше концентрация электролита (рис. 57). Наличие минимума связано с тем, что вблизи потенциала нулевого заряда ионная обкладка двойного слоя наиболее сильно размывается тепловым движением, эффективное расстояние между обкладками конденсатора увеличивается и емкость падает. Поэтому данный минимум называют диффузным. При отсутствии специфической адсорбции аниона вблизи потенциала нулевого заряда (анионы F^-) этот минимум точно отвечает потенциалу нулевого заряда (п. н. з.) электрода.

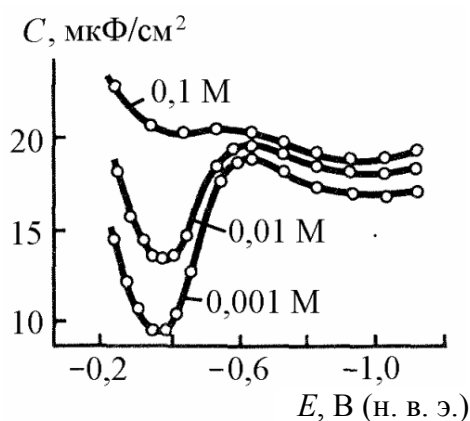


Рис. 57. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в водных растворах KF различной концентрации

Зная потенциал нулевого заряда, можно рассчитать заряд поверхности электрода при любом потенциале E :

$$q = \int_{E_{q=0}}^E C dE. \quad (123)$$

Практически заряд определяется как площадь под кривой дифференциальной емкости в интервале потенциалов от $E_{q=0}$ до E .

Для специфически адсорбирующегося электролита минимум на кривых дифференциальной емкости хотя и существует, но не отвечает потенциалу нулевого заряда. В этом случае для определения потенциала нулевого заряда используют метод обратного интегрирования (рис. 58).

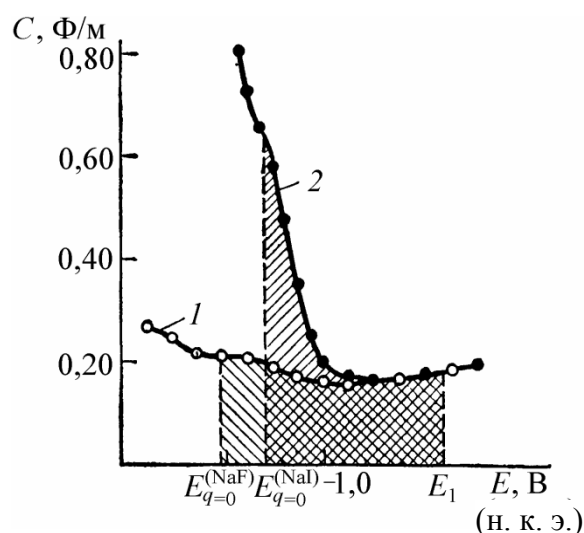


Рис. 58. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,1 М растворах NaF (1) и NaI (2).
Иллюстрация метода обратного интегрирования

В основе данного метода лежит предположение, что в той области потенциалов, где совпадают кривые, относящиеся к разным электролитам одной и той же концентрации с одним и тем же катионом, одновременно совпадают и заряды. Например, для кривых 0,1 М растворов NaF и NaI кривые совпадают при потенциале E_1 . Поскольку потенциал нулевого заряда для NaF известен, то потенциал нулевого заряда для NaI можно определить из условия

$$q(E_1) = \int_{E_{q=0}^{\text{NaF}}}^{E_1} C_{\text{NaF}} dE = \int_{E_{q=0}^{\text{NaI}}}^{E_1} C_{\text{NaI}} dE. \quad (124)$$

Практически производится последовательное вычитание площади под кривой для NaI, которая отсчитывается от потенциала E_1 из известного заряда $q(E_1)$ до тех пор, пока эта разность не станет равной 0.

В присутствии органических веществ форма кривых дифференциальной емкости существенно изменяется (рис. 59).

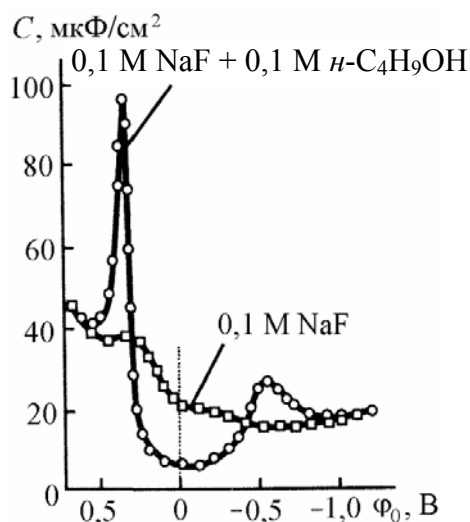


Рис. 59. Зависимость емкости двойного электрического слоя ртутного электрода от приведенного потенциала. Влияние адсорбции органического вещества

Характерные максимумы на этих кривых отражают процессы адсорбции – десорбции молекул органического вещества. В области потенциалов максимумов на кривых поверхностная концентрация и, следовательно, заряд электрода резко изменяются с потенциалом, а это вызывает значительное возрастание емкости (так как $C = dq/dE$). В области потенциалов вблизи п. н. з. наблюдается резкое падение емкости до величин около $0,04\text{--}0,06 \text{ Ф/м}^2$. Этот эффект объясняется вхождением в двойной слой молекул органического вещества, что приводит к уменьшению диэлектрической постоянной, увеличению расстояния между обкладками конденсатора и, следовательно, к уменьшению емкости в соответствии с формулой $C = \epsilon\epsilon_0/d$. При больших зарядах электрода наблюдается слияние кривых емкости в присутствии органического вещества с кривой в растворе фона, что указывает на десорбцию органических молекул с поверхности электрода. Совпадение кривых позволяет рассчитать заряд электрода при любом потенциале методом обратного интегрирования емкости и получить зависимость заряда от потенциала электрода (q , E -кривые). Затем последующее интегрирование q , E -кривых на основе уравнения Липпма-

на позволяет получить зависимость поверхностного натяжения от потенциала электрода:

$$\sigma = \sigma_0 - \int_{E_{q=0}}^E q dE, \quad (125)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение при потенциале нулевого заряда. В случае твердых электродов прямое определение σ_0 невозможно. Поэтому по измерениям емкости можно рассчитать лишь зависимость $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ от потенциала. Однако для нахождения адсорбции вещества на поверхности электрода согласно формуле

$$\Gamma_A \approx -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln c} \right) \approx -\frac{1}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta \ln c} \quad (126)$$

достаточно знать изменение поверхностного натяжения с изменением концентрации.

Итак, метод измерения емкости двойного слоя позволяет определить потенциал нулевого заряда, зависимость заряда электрода от потенциала, зависимость поверхностного натяжения от потенциала с точностью до константы интегрирования и определить поверхностные избытки специфически адсорбированных ионов и органических молекул.

Следует отметить, что равновесные значения дифференциальной емкости, особенно в случае специфической адсорбции компонентов раствора, получаются только при низких частотах переменного тока. При высоких частотах происходит уменьшение (дисперсия) измеряемой емкости из-за того, что синусоидальные колебания потенциала электрода вызывают соответствующие изменения адсорбции компонентов раствора. При низкой концентрации последних и при достаточно высокой частоте изменения адсорбции не успевают следовать за изменениями потенциала, что проявляется в уменьшении емкости. Вместе с тем, этот факт открывает возможность изучения кинетики адсорбции компонентов раствора, задаваясь определенными моделями.

ЛЕКЦИЯ 10. АДсорбЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Хотя импедансный метод изучения двойного электрического слоя является очень точным методом, для твердых электродов и в особенности для металлов платиновой группы он оказывается удовлетво-

рительным по двум причинам. Во-первых, поверхность твердого электрода имеет микроскопические шероховатости. Во-вторых, на твердых электродах редко достигается условие идеальной поляризуемости из-за протекания на их поверхности (особенно в случае благородных металлов) электрохимических реакций. Вследствие указанных причин емкость зависит от частоты. Поэтому для получения адекватных значений емкости требуется либо устранение данных причин, либо введение дополнительных модельных представлений о строении межфазной границы (усложнение эквивалентной электрической схемы ячейки). Все это приводит к снижению достоверности получаемых результатов.

Вольтамперометрические методы, хотя и менее точны по сравнению с импедансным, могут дать более достоверные результаты для твердых электродов.

Согласно Б. Б. Дамаскину, к вольтамперометрическим методам изучения строения межфазной границы в равновесных условиях относят методы, основанные на задании определенным образом изменяющегося во времени напряжения или тока на ячейку и измерении отклика ячейки в зависимости от времени (соответственно тока или напряжения). В соответствии с уравнениями, связывающими ток и напряжение, для упрощенной эквивалентной схемы ячейки в дифференциальной форме

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dI}{dt} R_x + \frac{I}{C_x} \quad (127)$$

и в интегральной форме

$$U = IR_x + \frac{1}{C} \int I dt \quad (128)$$

можно рассчитать величины сопротивления раствора и емкости двойного слоя.

При этом импедансный метод (задающий сигнал имеет синусоидальную форму) также следует отнести к вольтамперометрическим методам, хотя его обычно рассматривают отдельно.

Наибольшее распространение из вольтамперометрических методов получили метод кривых заряжения и потенциодинамический метод, известный также как метод линейной или циклической вольтамперометрии. Ими пользуются при изучении строения границы раздела на металлах платиновой группы.

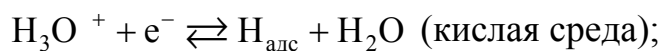
Метод кривых заряжения

Метод кривых заряжения можно отнести к группе гальваностатических методов. Через ячейку пропускается постоянный во времени ток и измеряется зависимость напряжения от времени. Чаще всего используют трехэлектродные ячейки и в этом случае измеряют зависимость потенциала электрода от времени. Поскольку ток со временем не меняется, то количество электричества, прошедшего через электрод (заряд электрода при условии идеальной поляризуемости), линейно изменяется со временем. Потому зависимость потенциала от времени фактически эквивалентна зависимости потенциала от заряда. Кривой заряжения называют зависимость потенциала электрода от количества электричества, сообщенного электроду. Емкость может быть получена из кривой заряжения на основе следующего соотношения:

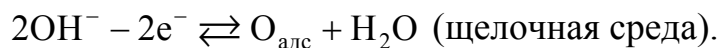
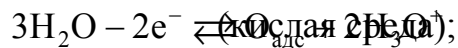
$$C = \frac{dq}{dE} = \frac{1}{\frac{dE}{dq}} = \frac{1}{b}, \quad (129)$$

где b – наклон кривой заряжения. Наклон кривой заряжения обратно пропорционален емкости электрода.

Кривые заряжения на металлах группы платины. Электроды из металлов группы платины не являются идеально поляризуемыми, так как на границе их с водными растворами электролитов могут протекать электрохимические реакции адсорбции атомарного водорода при катодной поляризации:

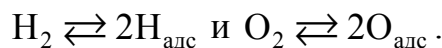


При анодной поляризации происходит адсорбция атомарного кислорода:



Однако в определенных условиях состояние поверхности электродов полностью определяется сообщенным электроду количеством электричества. Поэтому платиновые электроды называют «совершенно поляризуемыми». Условия для снятия кривых заряжения на металлах платиновой группы (чтобы электроды были совершенно поляризуемыми): 1) равновесие реакций адсорбции водорода и кислорода,

а также ионов из раствора должно полностью устанавливаться; 2) количество растворенных молекулярных водорода и кислорода, взаимодействующих с поверхностью электрода, должно быть пренебрежимо мало по сравнению с количеством адсорбированного водорода. Последнее означает, что необходимо создать такие условия, чтобы при получении кривых заряжения можно было пренебречь протеканием реакций:



Первое условие накладывает ограничения на использование плотности тока: она должна быть намного меньше плотности тока обмена электрохимических процессов адсорбции водорода и кислорода. Второе условие можно реализовать разными способами.

Первый способ – уменьшение объема раствора, приходящегося на единицу истинной поверхности. Фрумкин применял электроды с развитой поверхностью (платинированной платины или платиновой черни) – 10–15 см² видимой поверхности соответствует 1 м² истинной поверхности. При этом давление водорода должно составлять не более 0,1 атм, чтобы уменьшить количество растворенного водорода. В соответствии с уравнением Нернста такое давление отвечает потенциалу электрода 30 мВ относительно обратимого водородного электрода. Поэтому кривые заряжения можно снимать в этом случае при потенциалах больших 30 мВ.

Эршлер для уменьшения объема раствора использовал тонкослойную ячейку: платиновую проволоку, помещенную в стеклянную трубку, диаметр которой близок к диаметру проволоки.

Второй способ для снижения количества молекулярного водорода и кислорода, взаимодействующих с поверхностью, заключался в использовании импульсного метода с регистрацией кривых заряжения на экране осциллографа. В данном случае кривая заряжения снимается за очень короткие промежутки времени и молекулярный водород не успевает диффундировать к поверхности электрода. Для этого необходимо использовать токи большой плотности.

Характерный вид кривой заряжения платинового электрода представлен на рис. 60.

На кривых можно различить три области. Область от 0 до примерно 0,4 В характеризуется высокой емкостью (малый наклон кривой). Здесь подводимый к электроду заряд затрачивается в основном на десорбцию атомов водорода. Поэтому данная область названа водородной. В области от 0,4 до 0,9 В емкость гораздо ниже (большой

наклон кривой). Здесь подводимое к электроду количество электричества затрачивается на зарядку двойного слоя. Поэтому область II называют двойнослойная область. В области потенциалов больших 0,9 В наклон кривой заряжения опять уменьшается, что означает увеличение емкости. В данной области начинает протекать реакция адсорбции кислорода, поэтому она называется кислородной. Изменение направления тока в кислородной области приводит к возникновению гистерезиса, который указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

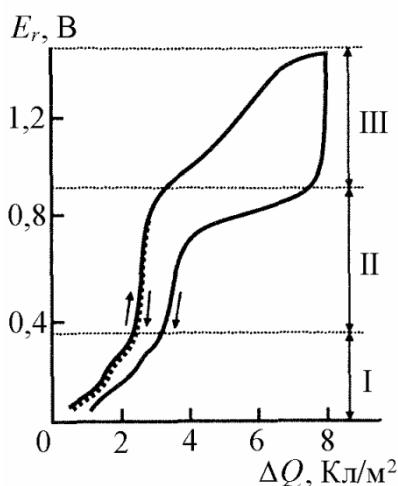


Рис. 60. Кривая заряжения платинового электрода в 0,5 М H_2SO_4 :
I – водородная область; II – область двойного слоя;
III – кислородная область

Заряд, сообщенный электроду в водородной области, затрачивается на изменение концентрации атомарного водорода и зарядку двойного слоя. Однако последняя составляющая обычно невелика:

$$\Delta Q = -\Delta A_{\text{H}}SF + \Delta qS \approx -\Delta A_{\text{H}}SF, \quad (130)$$

где ΔA_{H} – изменение количества адсорбированного водорода, моль/см²; S – истинная площадь поверхности электрода, см²; Δq – изменение свободного заряда поверхности, Кл/см².

Ход кривой заряжения в водородной области в первом приближении можно считать линейным:

$$\Delta Q = kE_r. \quad (131)$$

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода относительно обратимого водородного электрода в том же растворе зависит от давления водорода:

$$E_r = -0,029 \lg p_{\text{H}_2} . \quad (132)$$

Поскольку заряд в водородной области пропорционален количеству адсорбированного водорода, то

$$-\Delta A_{\text{H}} SFE_r \approx -k 0,029 \lg p_{\text{H}_2} . \quad (133)$$

Из последнего соотношения следует, что количество адсорбированного водорода прямо пропорционально логарифму от давления водорода:

$$A_{\text{H}} \approx a + b \lg p_{\text{H}_2} . \quad (134)$$

Это означает, что адсорбция водорода на платине приближенно описывается логарифмической изотермой. Такая изотерма была выведена теоретически М. И. Темкиным на основе представления об энергетической неоднородности поверхности, а именно о линейном убывании теплоты адсорбции со степенью заполнения поверхности:

$$\theta = \text{const} + \frac{2,303}{f} \lg p_{\text{H}_2} , \quad (135)$$

где f – фактор энергетической неоднородности поверхности (не путать с фактором шероховатости).

Расчеты f для платинового электрода по кривой заряжения дают величину примерно 12–14.

Метод линейной вольтамперометрии

В последнее время метод кривых заряжения потерял свое значение. Вместо него используют более чувствительный и удобный для интерпретации потенциодинамический метод, или метод линейной вольтамперометрии. Он состоит в наложении на электрод линейно изменяющегося во времени потенциала и измерении возникающего в цепи тока. Наиболее часто используют треугольную развертку потенциала, когда после достижения заданного значения потенциала направление развертки меняется на противоположное. В этом случае метод называется циклической вольтамперометрией.

При скоростях развертки потенциала до 50 мВ/с для записи I , E -кривых можно использовать потенциометрический самописец. При скоростях развертки более 100 мВ/с необходимо использовать либо осциллограф, либо автоматизированные системы сбора данных на основе компьютера.

При потенциодинамических измерениях потенциал электрода зависит от времени:

$$E = E_{\text{н}} + \upsilon t, \quad (136)$$

где $E_{\text{н}}$ – начальный потенциал, В; υ – скорость развертки потенциала, В/с.

Измеряемый ток в потенциодинамическом методе прямо пропорционален емкости электрода и скорости развертки потенциала:

$$I = C \frac{dE}{dt} = C\upsilon. \quad (137)$$

Потенциодинамические кривые эквивалентны дифференциалу кривых заряжения. Любой дифференциальный метод измерения является более чувствительным. Повышая скорость развертки, можно повысить чувствительность определения емкости.

Рассмотрим потенциодинамическую кривую платинового электрода в растворе серной кислоты (рис. 61). Условия снятия потенциодинамической кривой такие же, как и кривых заряжения. Но поскольку измерения проводятся в потенциостатических условиях, необходимо учитывать возможность искажения кривой вследствие омического падения потенциала между кончиком капилляра Луггина и рабочим электродом. Кончик капилляра должен быть максимально приближен к поверхности электрода и желательно использовать малые токи.

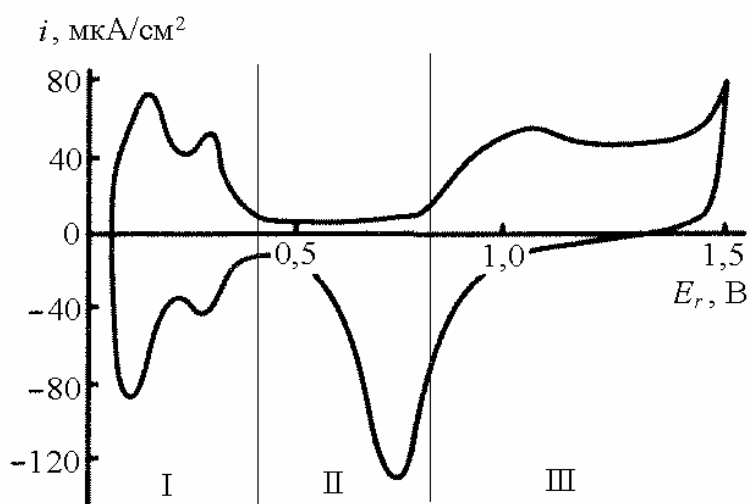


Рис. 61. Анодная и катодная потенциодинамические кривые поликристаллического платинового электрода в 0,5 М растворе H_2SO_4 при 50 мВ/с

Сопоставляя данную кривую с кривой заряжения, отмечаем значительно более четко те же три участка: I – водородная область; II – двойнослойная область; III – кислородная область. На анодной кривой видны два пика окисления адсорбированного водорода (до потенциалов 0,4 В). В двойнослойной области (0,4–0,8 В) ток мал и почти не зависит от потенциала на анодной кривой. Возрастание тока на анодной кривой при потенциалах больших 0,8 В связано с адсорбцией кислорода. Дальнейшее возрастание тока при потенциалах больших 1,45 В отвечает процессу выделения молекулярного кислорода. На катодной кривой наблюдается четкий максимум восстановления адсорбированного кислорода, слабо выраженная двойнослойная область и максимумы адсорбции водорода.

Здесь четко видно, что водородный участок имеет сложное строение: состоит из двух максимумов. Причем важно отметить, что катодные и анодные участки кривых в водородной области практически симметричны – это указывает на обратимый характер адсорбции водорода. Максимумы при менее анодном потенциале называют максимумами слабо связанного водорода, а более анодные максимумы соответствуют более прочно связанному водороду.

Максимумы адсорбции и десорбции кислорода сильно отличаются как по положению на оси потенциалов, так и по форме, что указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

Потенциодинамический метод широко используется для изучения образования адатомов на поверхности электродов (в основном электродов из металлов платиновой группы), а также для изучения адсорбции органических соединений и некоторых неорганических (например, СО). Данный метод нашел широкое применение при изучении электрокаталитических свойств разрабатываемых электродных материалов. Разработка новых электродных материалов для топливных элементов, первичных источников тока, электрохимического анализа и электрохимического синтеза является одной из важнейших задач прикладной электрохимии.

ЛЕКЦИЯ 11. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Электродными процессами называются протекающие на границе раздела электрод – электролит процессы превращения окисленной формы в восстановленную или восстановленной формы в окислен-

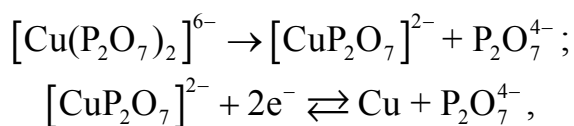
ную. Электродные процессы, как и химические реакции, включают несколько стадий. Природа, последовательность и условия протекания этих стадий определяют кинетику электродного процесса, т. е. характер зависимости скорости электродного процесса от таких параметров, как состав раствора, потенциал и материал электрода, температура и гидродинамические условия.

Характерной особенностью электродных процессов является наличие электрохимических стадий, при протекании которых происходит перенос электронов от электрода к восстанавливаемой частице или от окисляемой частицы к электроду.

Наряду с электрохимическими стадиями электродные процессы на катоде и аноде всегда включают стадию подвода к поверхности электрода частиц, вступающих в электродную реакцию, и отвод от поверхности электрода продуктов электродной реакции (если они растворимы в одной из контактирующих фаз). Подвод реагентов к поверхности электрода и отвод от нее продуктов реакции называют стадиями массопереноса.

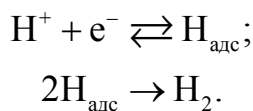
Электродные процессы могут включать химические стадии, в результате которых из исходных частиц образуются промежуточные продукты, из промежуточных продуктов – конечные продукты реакции или происходит образование других промежуточных продуктов. Если химическая реакция предшествует электрохимической стадии, то ее называют предшествующей химической стадией. Если химическая реакция следует за электрохимической стадией, ее называют последующей химической стадией.

Примерами предшествующих химических стадий являются процессы отщепления части лигандов (в том числе и молекул воды) при катодном восстановлении (электроосаждении) металлов, например для пирофосфатного комплекса меди:



или процессы адсорбции свободных лигандов на металлах, которые предшествуют ионизации атомов металлов. Процессы электровосстановления и электроокисления органических соединений часто включают химические реакции, в которых участвуют ионы водорода или происходят димеризация и другие превращения первичных продуктов электрохимической стадии.

Пример замедленной последующей поверхностной химической реакции – рекомбинация атомов водорода в молекулу H_2 , причем атомы образовались за счет катодного разряда ионов водорода:



В более сложных случаях могут иметь место параллельно и последовательно протекающие поверхностные и объемные химические стадии.

Помимо массопереноса, электрохимических и химических стадий могут иметь место и другие стадии электродного процесса. В частности, при электроосаждении твердых металлов в некоторых случаях наиболее медленной стадией может быть диффузия разрядившихся ионов металла по поверхности электрода к участкам роста кристаллической решетки, называемая поверхностной диффузией адсорбированных атомов.

Выяснение числа, природы и последовательности стадий, из которых складывается электродный процесс, и количественное описание зависимости скорости электрохимической реакции от концентрации и природы веществ, температуры, потенциала электрода – основные задачи кинетических исследований.

Скорость электрохимической реакции

Как и для гетерогенных химических реакций, скорость электрохимической реакции v – это изменение массы m или количества вещества в единицу времени τ на поверхности единичной площади S . С другой стороны, изменение массы вещества Δm прямо пропорционально количеству протекшего электричества $I\tau$, в соответствии с первым законом Фарадея.

$$v = \frac{d(\Delta m)}{S d\tau} = \frac{d(qI\tau)}{S d\tau} = \frac{qI}{S} = qi. \quad (138)$$

Поэтому *скорость электрохимической реакции – это плотность тока i для этой реакции* (парциальная плотность тока) на электроде.

Известно, что скорость реакции, состоящей из ряда последовательных стадий, определяется кинетикой самой медленной стадии, а из нескольких параллельных путей наиболее вероятен путь с наименьшими энергетическими затруднениями. Следовательно, плотность тока на электроде в стационарных условиях фактически пред-

ставляет собой скорость самой медленной стадии наиболее быстрой из протекающих реакций.

Стадия, которая определяет собой скорость электрохимической реакции, называется *лимитирующей* (замедленной) стадией.

Если в условиях равновесия возможная скорость рассматриваемой стадии хотя бы на два порядка превосходит плотность поляризующего тока, то при электролизе ее равновесие практически нарушаться не будет. Подобные стадии называют обратимыми или *быстрыми*.

Так как четкой границы между понятиями «быстро» и «медленно» нет, для оценочного сравнения скоростей анализируют численные значения (порядки) констант скоростей процессов. Например, если коэффициент диффузии разряжающегося иона D намного меньше константы скорости электрохимической реакции его разряда k_s (выраженной в соответствующих единицах, см/с), можно предположить, что лимитирующей стадией будет стадия диффузии, а стадия разряда ионизации будет обратимой. Если константы близки по значениям, обе стадии будут находиться в неравновесных условиях.

Особенностью кинетики электрохимических процессов, в сравнении с химическими процессами, является *зависимость их скорости от величины электродного потенциала (поляризации электрода)*.

Это связано с тем, что нарушение равновесия одной или нескольких стадий приводит к отклонению потенциала электрода от стационарного значения, т. е. от значения, которое наблюдается при отсутствии поляризующего тока. Этот сдвиг потенциала называют поляризацией электрода (ΔE). Характер зависимости поляризации электрода от электродной плотности тока определяется природой медленной стадии (стадий), а также условиями электролиза.

Таким образом, получить информацию о механизме и кинетике сложных электрохимических реакций становится возможным, если установлена взаимосвязь между скоростью электродного процесса (парциальной плотностью тока процесса) и потенциалом электрода при различных концентрациях реагирующих веществ и температуре реализации процесса.

Так как число возможных лимитирующих стадий очень велико и их природа различна, то в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только двух важнейших стадий: стадии переноса электрона (разряда – ионизации) и стадии диффузии (молекулярной, конвективной) разряжающейся частицы. Подробную информацию о поведении других систем можно найти в учебной литературе по дисциплине «Теоретическая электрохимия» [2, 17].

Закономерности стадии массопереноса

Существует три способа массопереноса в растворах электролитов: молекулярная диффузия, конвекция и миграция.

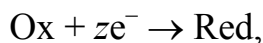
Поток молекулярной диффузии направлен от областей с большей концентрацией вещества к областям с меньшей концентрацией того же вещества и приводит к выравниванию химического потенциала диффундирующих частиц. Стадия молекулярной диффузии присутствует в любом электрохимическом процессе, обеспечивая транспорт участников электродной реакции между поверхностным (приэлектродным) слоем и объемом электролита (амальгамы) в случае быстрой последующей (предшествующей) стадии.

Конвекция заключается в перемещении макроколичеств жидкости друг относительно друга. Конвективное движение жидкости возникает при ее перемешивании, например мешалкой, или при вращении электрода. При отсутствии искусственного перемешивания имеет место естественная конвекция, обусловленная различной плотностью раствора в приэлектродном слое и в его объеме на некотором удалении от поверхности электрода. Она может вызываться также выделяющимися на электродах газами, вибрациями ячейки, местным разогревом электролита. Конвекция, как и молекулярная диффузия, способствует выравниванию концентраций участников реакции в приэлектродном слое и в объеме раствора. В то же время явления конвекции не могут полностью устранить необходимость диффузионного переноса вещества к поверхности электрода. Это связано с тем, что как бы ни были направлены потоки жидкости, их скорость у поверхности электрода равна нулю, что подразумевает существование слоя ламинарного течения жидкости с направлением потока, параллельным поверхности.

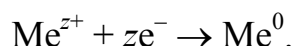
Миграцией (электромиграцией) называют перемещение ионов в растворе под действием электрического поля. Если пропускать через раствор электролита электрический ток, то катионы под действием электрического поля будут двигаться к катоду, а анионы – к аноду. Поскольку на данном электроде в электродной реакции могут участвовать как катионы, так и анионы, то миграция может либо уменьшать различие между концентрациями ионов в приэлектродном слое и в объеме раствора, либо увеличивать его. Вклад процесса миграции ионов в массоперенос электрохимически активных частиц может быть резко уменьшен, если к раствору с небольшой концентрацией реагирующих на электроде ионов добавить большой избыток индифферентного

«фонового» электролита. В этом случае перенос электричества в растворе осуществляется в основном ионами фонового электролита.

Рассмотрим закономерности массопереноса в случае простейшей реакции:



на примере простого одностадийного разряда катиона металла с образованием твердой фазы (активность восстановленной формы не меняется):



Пусть в растворе присутствует избыток фонового электролита, который устраняет миграционный перенос ионов – участников электродной реакции и обеспечивает плотное строение двойного электрического слоя, и отсутствует конвективный перенос. Очевидно, что в такой системе концентрация ионов металла в поверхностном слое электролита C_s в сравнении с объемной концентрацией C_v вследствие их разряда будет снижаться. Возникнет градиент концентрации, следствие которого – диффузионный перенос вещества (рис. 62).

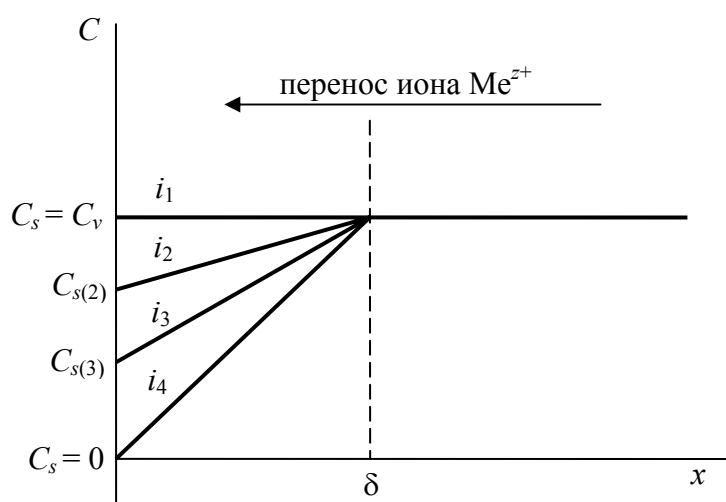


Рис. 62. Зависимость концентрации иона Me^{z+} от расстояния до поверхности электрода при разных плотностях тока: $i_1 = 0$; $i_2 < i_3 < i_4 = i_d$

Следует отметить, что поверхностная концентрация – это концентрация ионов на внешней границе двойного электрического слоя. Если же концентрация электролита больше либо равна 0,1 моль-экв/л, то толщина диффузной части двойного слоя будет значительно меньше

диффузионного слоя. Тогда можно принять, что поверхностная концентрация – это концентрация ионов при $x = 0$. Также при дальнейшем рассмотрении примем, что с момента включения поляризующего тока прошло достаточно времени, чтобы установился стационарный режим диффузии ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$).

Предположим, что молекулярная диффузия протекает только в направлении, перпендикулярном поверхности плоского электрода (координата x на рис. 62). В этих условиях количество вещества, диффундирующее через единичную площадку в единицу времени, т. е. поток диффузии J_d , в соответствии с первым законом Фика определяется формулой

$$J_d = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (139)$$

где D – коэффициент диффузии ионов металла Me^{z+} , cm^2/s .

Если все ионы, создающие поток диффузии, по достижении поверхности электрода сразу же восстанавливаются (электрохимическая стадия – быстрая), то плотность тока i составит

$$i = -zF(J_d)_{x=0} = -zFD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (140)$$

Для нахождения градиента концентрации необходимо знать функцию $C(x)$. Обычно полагают, что изменение концентрации от объемной до поверхностной носит линейный характер, а неравновесную область электролита называют *диффузионным слоем* с толщиной δ (см. рис. 62). Тогда

$$i = -zFD \frac{C_v - C_s}{\delta}. \quad (141)$$

По теории Нернста (без учета конвективной составляющей массопереноса) при постоянном режиме перемешивания жидкости δ – величина постоянная, не зависящая от плотности тока. Согласно уравнению (139), возрастание плотности катодного тока при $\delta = \text{const}$ возможно только до тех пор, пока величина C_s не станет много меньше C_v . Если же $C_s = 0$, достигается плотность *предельного диффузионного катодного тока* i_d , величина которой определяется уравнением

$$i_d = -\frac{zFDC_v}{\delta}. \quad (142)$$

Толщина диффузионного слоя δ , рассчитанная с помощью уравнения (2) по определенным экспериментальным значениям плотности предельных диффузионных токов, имеет порядок 10^{-6} – 10^{-4} м (при обычно используемых гидродинамических условиях).

Разделив правую и левую части уравнения (141) на правую и левую части уравнения (142), получаем

$$\frac{i}{i_d} = 1 - \frac{C_s}{C_v}, \quad (143)$$

или

$$C_s = C_v \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (144)$$

Знание поверхностной концентрации позволяет рассчитать диффузионное перенапряжение η_d , так как оно является следствием концентрационных изменений электролита и может быть рассчитано на основании уравнения Нернста. Для рассматриваемого случая (электрод 1-го рода) равновесный потенциал:

$$E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^p = E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_v, \quad (145)$$

а потенциал электрода под током

$$E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^T = E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_s. \quad (146)$$

Тогда диффузионное перенапряжение

$$\eta_d = E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^T - E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^p = \frac{RT}{zF} (\ln C_s - \ln C_v) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_v}. \quad (147)$$

С учетом уравнения (142) можно записать:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (148)$$

В соответствии с этой функцией, на поляризационной кривой катодного процесса, контролируемого диффузией вещества, в области плотностей тока, близких к предельной диффузионной плотности тока, будет фиксироваться так называемая площадка предельного тока – участок, где происходит резкий сдвиг потенциала электрода в отрицательную сторону (рис. 63, кривая 1). Однако на практике теоретиче-

ский вариант (сдвиг потенциала до бесконечно большой отрицательной величины) не наблюдается, так как на катоде начинает протекать другая реакция, с более отрицательной величиной обратимого потенциала, чем у первоначальной реакции (кривая 2, рис. 63).

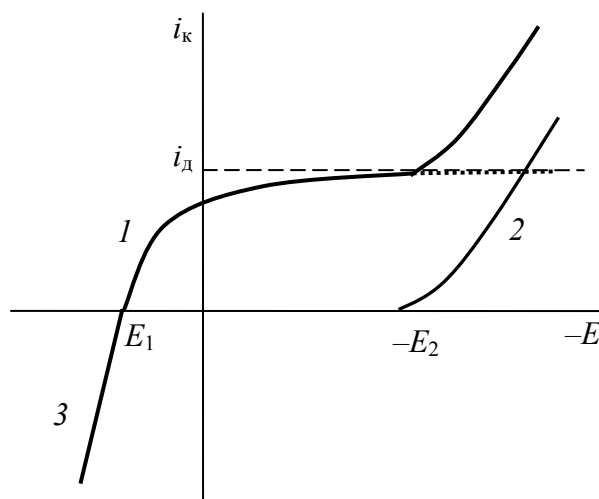


Рис. 63. Общий вид поляризационных кривых осаждения – растворения металла в случае замедленной стадии диффузии

Выведенное аналогичным образом уравнение поляризационной кривой для анодного процесса растворения металла

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_d} \right) \quad (149)$$

показывает, что перенапряжение монотонно возрастает с повышением плотности тока и поэтому, в отличие от катодного процесса, здесь не должна обнаруживаться предельная плотность тока (кривая 3, рис. 63). Однако в большинстве случаев предельные токи на анодных кривых присутствуют. Основные причины их появления:

- достижение предела растворимости образующегося на аноде соединения (например, соли металла) с последующей пассивацией поверхности и резким сдвигом потенциала в анодную сторону;
- практически полное связывание молекул воды (или других лигандов) в комплексные ионы растворяющегося металла.

Таким образом, диффузионное перенапряжение η_d зависит от коэффициента диффузии разряжающихся частиц, их заряда, объемной концентрации и толщины диффузионного слоя. Наименее определен-

ной величиной является здесь толщина диффузионного слоя, которая не может быть рассчитана в рамках рассматриваемой теории неподвижного электролита. Как упоминалось выше, экспериментальные величины составляют 10^{-7} – 10^{-4} м и определяются, в основном, режимом движения электролита в ячейке. Такие величины δ несовместимы с представлением о полной неподвижности раствора в диффузионном слое, следовательно, необходимы поправки на конвективный перенос вещества в системе.

Согласно гидродинамической теории Прандтля, скорость движения жидкости u у поверхности твердого тела (в так называемом граничном слое Прандтля $\delta_{\text{гр}}$) возрастает постепенно от нуля у поверхности тела ($x = 0$) до постоянного значения в толще жидкости u_v (рис. 64). Таким образом, диффузия реагирующих частиц происходит не в неподвижном диффузионном слое, а в движущемся слое жидкости.

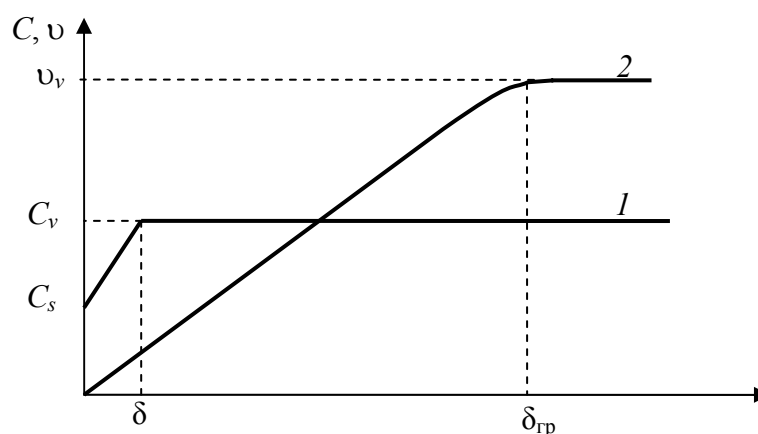


Рис. 64 Схема изменения концентрации вещества (1) и скорости движения жидкости (2) у поверхности электрода

Передача движения от одного слоя к другому определяется кинематической вязкостью жидкости ν (отношение динамической вязкости жидкости к ее плотности).

Было показано, что существует следующее соотношение между толщиной слоя Прандтля и толщиной диффузионного слоя:

$$\frac{\delta}{\delta_{\text{гр}}} \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (150)$$

Кинематическая вязкость жидкости и коэффициент диффузии имеют одинаковую размерность, однако в водных растворах $\nu \approx 10^{-2}$ см²/с, а для большинства ионов $D \approx 10^{-5}$ см²/с. Тогда толщина диффузионно-

го слоя в водных растворах составляет около 10% от толщины граничного слоя, т. е. $\delta/\delta_{\text{гр}} \approx 0,1$.

Толщина граничного слоя, а следовательно, и толщина диффузионного слоя зависят от скорости движения жидкости и направления ее движения относительно электрода.

Для случая естественной конвекции, обусловленной наличием градиента плотности раствора (донный нагрев) или градиента концентраций, для вертикально расположенного пластинчатого электрода было выведено уравнение

$$\delta = 1,67 \left(\frac{D y u}{\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dC} \Delta C g} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (151)$$

где y – расстояние, отсчитываемое по вертикали от нижнего края электрода, м (рис. 65, *a*); ρ – плотность раствора, кг/м³; ΔC – разность концентраций внутри слоя δ , моль/м³; g – ускорение свободного падения, м²/с. Видно, что по мере удаления от нижнего края электрода толщина диффузионного слоя увеличивается.

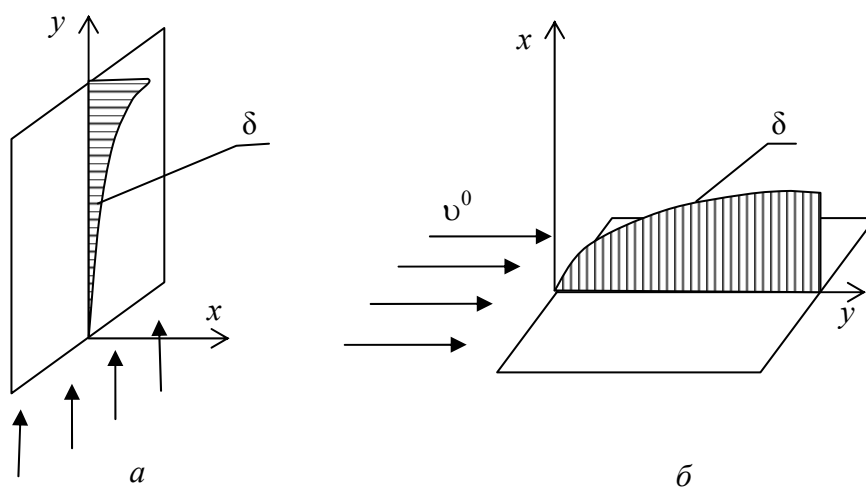


Рис. 65. Некоторые случаи конвективной диффузии:
a – вертикальный пластинчатый электрод
 в условиях естественной конвекции; *б* – горизонтальный
 пластинчатый электрод, обтекаемый электролитом

Такой электрод неравнодоступен в диффузионном отношении, и для процессов, скорость которых лимитируется стадией диффузии,

плотности токов в верхней части электрода будут меньше средней величины, а в нижней – больше, в соответствии с уравнением (141).

Для другого важного случая, когда ламинарный поток жидкости набегаёт с одной стороны на пластинчатый электрод (рис. 65, б), получено соотношение

$$\delta_{\text{гр}} = 3 \sqrt{\frac{vy}{v^0}}. \quad (152)$$

С учетом уравнения (147)

$$\delta = 3y^{\frac{1}{2}}(v^0)^{-\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{6}}D^{\frac{1}{3}}, \quad (153)$$

здесь y – расстояние, отсчитываемое по горизонтали от ребра электрода, на которое набегаёт электролит, м.

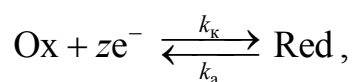
Подстановка таких уточненных формул в уравнение для расчета предельной диффузионной плотности тока позволяет рассчитать ее величину в любой точке поверхности рассмотренных электродов. В то же время очевидна невозможность учета всех факторов, нарушающих в условиях реального эксперимента предложенные модельные ситуации.

Наиболее точно теория стационарной конвективной диффузии разработана для ртутного капельного электрода (см. лекцию 13) и вращающегося дискового электрода в его различных модификациях (см. лекцию 16 и [4]).

Закономерности стадии разряда – ионизации

Специфическими стадиями электродных процессов являются стадии, связанные с переносом заряженных частиц через границу раздела фаз. Для описания кинетических закономерностей таких стадий применимы основные соотношения теории замедленного разряда, которые могут быть получены на теоретическом уровне следующим образом.

Рассмотрим простую электродную реакцию



предполагая, что в электрохимической стадии катодного и анодного процессов одновременно переносится z электронов (это выполняется при $z = 1$, а иногда, по-видимому, и при $z = 2$).

Для рассматриваемой реакции в электрохимической стадии катодного процесса участвуют частицы присутствующей в растворе окисленной формы Ox , а в электрохимической стадии анодного процесса – частицы присутствующей в растворе восстановленной формы Red . При введении в раствор большого избытка фонового электролита поддерживаются постоянными коэффициенты активности частиц. Наличие избытка фонового электролита обеспечивает более плотное строение двойного электрического слоя (ДЭС), что при отсутствии в растворе специфически адсорбирующихся частиц позволяет не учитывать влияние строения ДЭС на кинетику электродных реакций. Кроме того, в этих условиях концентрация частиц у поверхности электрода при прохождении поляризующего тока практически не изменяется, что дает возможность оперировать при выводе основных количественных соотношений объемными концентрациями реагирующих частиц.

Скорости катодного и анодного процессов в рассматриваемом случае можно выразить уравнениями:

$$i_k = -zFk_k C_{Ox}; \quad (154)$$

$$i_a = zFk_a C_{Red}. \quad (155)$$

где F – число Фарадея; k_k и k_a – константы скорости электрохимических стадий катодного и анодного процессов при некотором потенциале электрода E ; C_{Ox} и C_{Red} – концентрации окисленной и восстановленной форм в объеме раствора. При записи уравнений (154) и (155) катодные токи принимаются отрицательными, а анодные – положительными. Подобная система обозначений, согласно которой положительными считаются анодные токи, а отрицательными – катодные, рекомендована Международным союзом по чистой и прикладной химии.

Плотность проходящего через электрод тока i , A/cm^2 , при некотором постоянном потенциале электрода E равна алгебраической сумме скоростей анодного и катодного процессов:

$$i = i_a + i_k = zFk_a C_{Red} - zFk_k C_{Ox}. \quad (156)$$

Если скорость катодного процесса больше скорости анодного процесса, т. е. $i_k > i_a$ и $i < 0$, на электроде протекает отрицательный катодный ток. Если $i_a > i_k$, то $i > 0$ и на электроде протекает положительный анодный ток.

При медленном протекании электрохимической стадии с увеличением плотности катодного тока потенциал электрода E будет становиться все более электроотрицательным, а при увеличении плотности

анодного тока – более электроположительным. С изменением потенциала будет изменяться работа, которая затрачивается на перенос электронов через границу раздела фаз электрод – раствор. Поэтому с изменением потенциала электрода будут изменяться значения констант скорости электродной реакции k_k и k_a , что и определяет взаимосвязь между плотностью поляризующего тока i и потенциалом электрода E .

Согласно правилу Бренстеда, изменение теплового эффекта в ряду однотипных реакций приводит к изменению их энергии активации на величину, равную некоторой доле от наблюдаемого изменения теплового эффекта реакции (в более общем случае вместо теплового эффекта необходимо использовать свободную энергию). Применимость правила Бренстеда к электродным реакциям была показана А. Н. Фрумкиным на примере реакции катодного восстановления ионов гидроксония. Учитывая сказанное, константу скорости электрохимической стадии катодного процесса можно выразить следующим образом:

$$k_k = k \exp\left(-\frac{A_{0(k)} + \alpha_k zFE}{RT}\right) = k_k^0 \exp\left(-\frac{\alpha_k zFE}{RT}\right), \quad (157)$$

где $A_{0(k)}$ – энергия активации катодного процесса при $E = 0$, т. е. при потенциале электрода сравнения, относительно которого измеряется потенциал E рассматриваемого электрода; α_k – коэффициент переноса катодного процесса, величина которого может изменяться от 0 до 1; k_k^0 – константа скорости электрохимической стадии катодного процесса при $E = 0$.

Согласно уравнению (157), изменение запаса энергии в пределах ДЭС на величину zFE при переносе zF кулонов через границу раздела фаз электрод – раствор сопровождается изменением энергии активации катодного процесса на величину $\alpha_k zFE$. Таким образом, коэффициент переноса катодного процесса характеризует влияние потенциала электрода на энергию активации электрохимической стадии катодного процесса. При этом предполагается, что скачок потенциала на границе электрод – раствор локализован между поверхностью электрода и внешней плоскостью Гельмгольца, на которой находятся центры участвующих в электрохимической стадии частиц.

Из уравнения (157) также следует, что при смещении потенциала электрода в катодном процессе в сторону более электроотрицательных значений, например от $E = 0$ до $E_i < 0$, константа скорости будет

возрастать. Это связано с дополнительным выигрышем энергии zFE , наблюдаемым при катодном восстановлении одного моля вещества Ох в Red и сопровождающим его переносе zF кулонов через двойной электрический слой. При смещении потенциала в положительном направлении k_k уменьшается.

Аналогичным образом получаем зависимость между константой скорости электрохимической стадии анодного процесса и потенциалом электрода:

$$k_a = k \exp\left(-\frac{A_{0(a)} - \alpha_a zFE}{RT}\right) = k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha_a zFE}{RT}\right), \quad (158)$$

где $A_{0(a)}$ – энергия активации анодного процесса при $E = 0$; α_a – коэффициент переноса анодного процесса, который характеризует влияние потенциала электрода на величину энергии активации электрохимической стадии анодного процесса и может иметь значение в пределах от 0 до 1; k_a^0 – константа скорости электрохимической стадии анодного процесса при $E = 0$. Из уравнения (158) следует, что при смещении E в более электроположительном направлении k_a увеличивается.

На основании уравнений (155)–(158) получается выражение для плотности внешнего поляризующего тока:

$$i = i_a + i_k = zF \left[C_{\text{Red}} k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha_a zFE}{RT}\right) - C_{\text{Ox}} k_k^0 \exp\left(-\frac{\alpha_k zFE}{RT}\right) \right]. \quad (159)$$

Из уравнения (159) видно, что знак и величина i определяются соотношением скоростей катодного и анодного процессов, которое зависит от величины потенциала электрода. При равновесном потенциале электрода E_p результирующая скорость электродной реакции равна нулю, так как в состоянии равновесия скорости анодного и катодного процессов одинаковы по абсолютному значению:

$$C_{\text{Red}} zF k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha_a zFE_p}{RT}\right) = C_{\text{Ox}} zF k_k^0 \exp\left(-\frac{\alpha_k zFE_p}{RT}\right) = i_o. \quad (160)$$

Скорость электрохимической реакции при равновесном потенциале i_o , определяемая уравнением (160), называется плотностью тока обмена. Решение уравнения (160) относительно E_p приводит к выражению

$$E_p = \frac{RT}{(\alpha_k + \alpha_a)zF} \ln \frac{k_k^0}{k_a^0} + \frac{RT}{(\alpha_k + \alpha_a)zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}. \quad (161)$$

Уравнение (161) совпадает с уравнением Нернста, если выполняется условие

$$\alpha_{\kappa} + \alpha_a = 1. \quad (162)$$

Совокупность имеющихся экспериментальных данных свидетельствует о том, что для ряда электродных реакций равенство (162) выполняется. Оно может нарушаться при различных механизмах катодного и анодного процессов, а также в случаях, когда α_{κ} и α_a определяют при существенно отличающихся значениях потенциала, при изменениях которого коэффициенты переноса могут изменяться.

Из уравнения (161) следует, что стандартный потенциал окислительно-восстановительной системы E° определяется отношением констант скоростей катодного и анодного процессов:

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_{\kappa}^0}{k_a^0}. \quad (163)$$

При $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ моль/дм³ на электроде устанавливаются стандартный потенциал E° и отвечающая ему стандартная плотность тока обмена i_o° . Из уравнения (163) следует, что

$$i_o^\circ = zFC_{\text{Red}} k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha_a zFE^\circ}{RT}\right) = zFC_{\text{Ox}} k_{\kappa}^0 \exp\left(-\frac{\alpha_{\kappa} zFE^\circ}{RT}\right). \quad (164)$$

Учитывая (164), уравнение (159) можно записать следующим образом:

$$i = i_o^\circ \left[\exp\left(\frac{\alpha_a zF(E - E^\circ)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\kappa} zF(E - E^\circ)}{RT}\right) \right]. \quad (165)$$

Уравнение (165) описывает вольтамперную кривую $i - E$ при замедленном протекании стадии переноса заряда. Стандартную плотность тока обмена i_o° и коэффициент переноса α называют параметрами электрохимической кинетики. Если в правой части уравнения (165) вынести за скобки плотность тока обмена в изучаемом растворе i_o , определяемую при равновесном потенциале E_p , получим

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_a zF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\kappa} zF\eta}{RT}\right) \right], \quad (166)$$

где

$$\eta = E - E_p. \quad (167)$$

Величину смещения потенциала электрода η , В, от его *равновесного* значения, определяемую уравнением (167), называют перенапряжением. Из уравнения (166) следует, что

$$i_k = -i_o \exp\left(\frac{\alpha_k z F \eta_k}{RT}\right), \quad i_a = i_o \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta_a}{RT}\right), \quad (168)$$

т. е. скорости катодного и анодного процессов экспоненциально зависят от перенапряжения η (рис. 66, а)

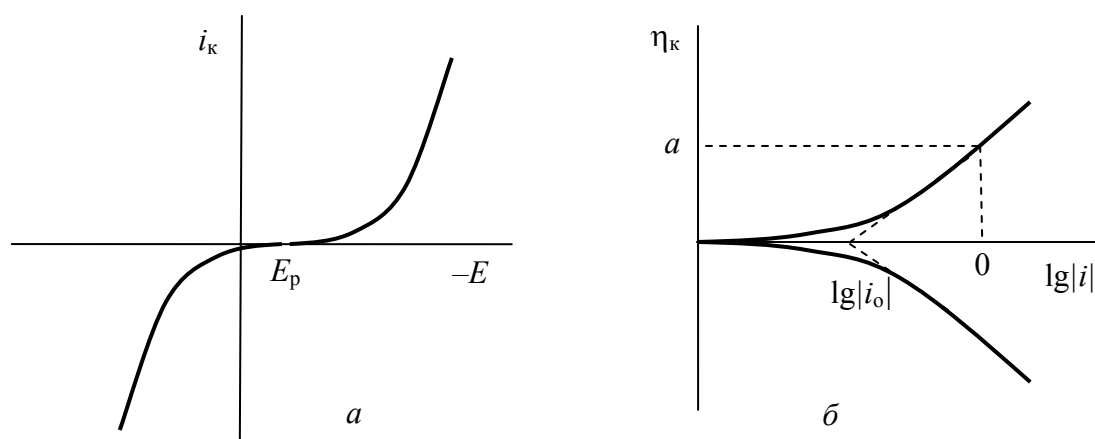


Рис. 66. Форма поляризационных кривых для замедленной стадии разряда – ионизации:
а – в обычных координатах; б – в полулогарифмических координатах (Тафеля)

Отношение скоростей анодного и катодного процессов определяется величиной

$$\frac{i_a}{|i_k|} = \exp\left(\frac{zF\eta}{RT}\right) = 10^{\frac{zF\eta}{2,3RT}}. \quad (169)$$

Если $\eta_a \geq 2 \cdot 2,3RT/zF$, то $i_a/|i_k| \geq 100$ и скорость анодного процесса намного выше скорости катодного процесса. При $|\eta_k| \geq 2 \cdot 2,3RT/zF$ $i_a/|i_k| \leq 0,01$ и в этих условиях скорость катодного процесса намного выше скорости анодного процесса.

Для случая, когда $|\eta_k| \geq 2 \cdot 2,3RT/zF$, в правой части уравнения (166) можно пренебречь первым слагаемым, что дает

$$\eta_k = \frac{2,3RT}{\alpha_k z F} \lg i_o - \frac{2,3RT}{\alpha_k z F} \lg |i_k| = a_k + b_k \lg |i_k|, \quad (170)$$

где

$$a_k = \frac{2,3RT}{\alpha_k zF} \lg i_o, \quad b_k = -\frac{2,3RT}{\alpha_k zF}. \quad (171)$$

Линейная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока, описываемая уравнением (170), называется уравнением Тафеля. Тафель (1905 г.) впервые установил указанную зависимость, изучая процесс катодного процесса выделения водорода на металлах подгруппы платины.

Уравнение Тафеля справедливо и для анодных процессов. Действительно, при $\eta_a \geq 2 \cdot 2,3RT/zF$ из уравнения (166) следует, что

$$\eta_a = -\frac{2,3RT}{\alpha_a zF} \lg i_o = \frac{2,3RT}{\alpha_a zF} \lg i_a = a_a + b_a \lg i_a, \quad (172)$$

где

$$a_a = -\frac{2,3RT}{\alpha_a zF} \lg i_o, \quad b_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a zF}. \quad (173)$$

Из определенных экспериментально значений b_k и b_a можно рассчитать величину коэффициента переноса, а из констант a_k и a_a – плотность тока обмена.

При небольших значениях η , составляющих несколько милливольт, уравнение (166) существенно упрощается. Если разложить в ряд экспоненциальные функции в этом уравнении и пренебречь членами второго порядка малости, то для небольших перенапряжений получаем

$$\eta = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{i}{i_o}. \quad (174)$$

Таким образом, вблизи равновесного потенциала величина перенапряжения пропорциональна плотности поляризующего тока. Сопротивление электрода при равновесном потенциале, равное производной $|\partial\eta/\partial i|_{\eta \rightarrow 0}$, в случае медленной электрохимической стадии обратно пропорционально плотности тока обмена:

$$\left| \frac{\partial\eta}{\partial i} \right| = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_o}. \quad (175)$$

Соотношение (175) используют для определения плотности тока обмена.

Плотность тока обмена зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм в растворе. Эту зависимость можно найти, если подставить в уравнение (160) выражение для E_p из (161). Тогда для скорости катодного процесса получаем

$$i_o = zFk_k^0 C_{Ox} \left(\frac{k_k C_{Ox}}{k_a C_{Red}} \right)^{-\alpha_k} = i_o^0 C_{Ox}^{\alpha_a} C_{Red}^{\alpha_k}, \quad (176)$$

где

$$i_o^0 = zF(k_k^0)^{\alpha_a} (k_a^0)^{\alpha_k}. \quad (177)$$

Из уравнения (177) следует, что стандартная плотность тока обмена i_o^0 является функцией констант скорости k_k^0 и k_a^0 и коэффициента переноса α . Для характеристики скорости электрохимической стадии при стандартном потенциале наряду со стандартной плотностью тока обмена часто используют гетерогенную константу скорости k_s . В случае электрохимической реакции первого порядка эти две величины связаны соотношением

$$i_o^0 = zFk_s. \quad (178)$$

Уравнения (165), (166) и их частные случаи, описывающие зависимость между плотностью поляризующего тока и потенциалом электрода (перенапряжением) в случае медленной электрохимической стадии, называются уравнениями теории замедленного разряда.

Основные кинетические уравнения в условиях смешанного контроля

Если при прохождении поляризующего тока нарушается не только равновесие электрохимической стадии, но и баланс процессов массопереноса частиц Ox и Red между объемом раствора и приэлектродным слоем, то концентрации окисленной $C_{Ox(s)}$ и восстановленной форм $C_{Red(s)}$ у поверхности электрода будут отличаться от их значений в объеме раствора $C_{Ox(v)}$ и $C_{Red(v)}$. В этом случае зависимость между током i и потенциалом электрода E , наблюдаемая при протекании на электроде реакции $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$, будет описываться уравнением

$$i = i_o \left[\frac{C_{Red(s)}}{C_{Red(v)}} \exp\left(\frac{\alpha_a zF(E - E_p)}{RT}\right) - \frac{C_{Ox(s)}}{C_{Ox(v)}} \exp\left(-\frac{\alpha_k zF(E - E_p)}{RT}\right) \right], \quad (179)$$

которое можно получить, если заменить в уравнении (166) C_{Ox} на $C_{Ox(s)}$, C_{Red} на $C_{Red(s)}$ и использовать соотношения (164) и (167). В уравнении (179) E_p – равновесный потенциал электрода при $i = 0$; E – потенциал электрода, величина которого определяется медленным протеканием электрохимической стадии и диффузии. В уравнении (179), которое справедливо при медленном протекании электрохимической стадии и диффузии, величина η определяет параметрами как электрохимической, так и диффузионной кинетики. В этом случае величину η целесообразно назвать перенапряжением электродного процесса, поскольку электродный процесс наряду с электрохимической стадией включает и стадии диффузии окисленной и восстановленной форм. Термин «перенапряжение электродной реакции» целесообразно использовать только в том случае, когда имеет место медленное протекание электродной реакции, которая может включать как электрохимические, так и химические стадии.

Подставив выражения для $C_{Ox(s)}$ и $C_{Red(s)}$ из соотношения для предельного тока (144) в уравнение (179), получим

$$i = i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{i}{i_{d,k}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_k z F \eta}{RT} \right) \right], \quad (180)$$

где $i_{d,a}$, $i_{d,k}$ – плотность предельного тока соответственно анодного и катодного процессов, A/m^2 . Перенапряжение η , входящее в уравнения (166) и (180), равно смещению потенциала электрода от равновесного значения E_p при $i = 0$. Однако физический смысл величины η в уравнениях (166) и (180) различен. В уравнении (166), справедливом при медленном протекании одной электрохимической стадии, величина η определяется параметрами электрохимической кинетики i_o , α , a и может быть названа перенапряжением электрохимической реакции.

Уравнение (180) описывает вольтамперную кривую в случае медленного протекания электрохимической стадии и диффузии окисленной и восстановленной форм. Входящую в уравнения (166), (180) величину η можно найти с помощью уравнения (167), если измеряемый относительно неполяризуемого электрода сравнения потенциал исследуемого электрода не включает омическое падение напряжения в растворе $I\Delta R$. В более общем случае

$$\eta = E_i - E_p - I\Delta R, \quad (181)$$

где E_i – потенциал электрода, поляризуемого током; E_p – равновесный потенциал электрода при $I = 0$; ΔR – сопротивление слоя раствора

электролита между исследуемым электродом и капилляром электролитического мостика электрода сравнения.

Если плотности тока i очень малы по сравнению с предельными токами $i_{d,к}$ и $i_{d,а}$, но соизмеримы с плотностью тока обмена или больше ее, то предэкспоненциальными множителями в уравнении (180) можно пренебречь и оно превращается в уравнение (166).

В случае окислительно-восстановительных систем с большой плотностью тока обмена, у которых соотношение $|i| \ll |i_0|$ сохраняется при значениях $|i|$, соизмеримых с $i_{d,к}$ и $i_{d,а}$, будут иметь место лишь диффузионные ограничения электродного процесса. Разделив в этом случае правую и левую части уравнения (180) на i_0 и пренебрегая небольшой величиной i/i_0 , получаем

$$\left(1 - \frac{i}{i_{d,а}}\right) \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) = \left(1 - \frac{i}{i_{d,к}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_k z F \eta}{RT}\right), \quad (182)$$

откуда

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - (i / i_{d,к})}{1 - (i / i_{d,а})}. \quad (183)$$

Уравнение (183) описывает сдвиг равновесного потенциала электродной реакции, обусловленный изменением концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода. Оно не включает параметры электрохимической кинетики, так как при рассматриваемых чисто диффузионных ограничениях равновесие электрохимической стадии не нарушается. Если перенапряжение электродного процесса определяется медленным протеканием как электрохимической стадии, так и диффузии окисленной и восстановленной форм, то для расчета плотности тока обмена и коэффициента переноса по уравнению (180) необходимо знать плотности предельных диффузионных токов. Их определяют экспериментальным путем, достигая таких значений потенциала, при которых увеличение $|\eta|$ не сказывается на величине плотности поляризующего тока. Однако непосредственное определение предельных диффузионных токов не всегда возможно в связи с тем, что при больших $|\eta|$ наряду с исследуемой электродной реакцией часто начинают протекать побочные электродные реакции. Кроме того, предельные токи, величина которых не зависит от потенциала электрода, могут определяться медленным протеканием не только диффузии, но и химических стадий. Поэтому количественные исследования кинетики

электродных процессов, ограниченных диффузией, следует проводить в таких условиях, при которых плотность предельного диффузионного тока и ее зависимость от условий электролиза можно рассчитать. Такие условия обеспечивают ртутный капаяющий электрод и вращающийся дисковый электрод.

В случае больших отрицательных значений η , когда можно пренебречь скоростью анодного процесса, уравнение (180) принимает вид

$$i = -i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_{d,k}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_k z F \eta}{RT} \right) \right], \quad (184)$$

откуда

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha_k z F} \lg i_o - \frac{2,3RT}{\alpha_k z F} \lg \frac{|i|}{1 - (i / i_{d,k})}. \quad (185)$$

Уравнение (185) отличается от классического уравнения Тафеля (170) множителем $(1 - (i/i_{d,k}))$, учитывающим диффузионные ограничения.

Точно так же для больших положительных значений η , когда скорость анодного процесса намного превосходит скорость катодного процесса, из уравнения (180) получаем

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha_a z F} \lg i_o + \frac{2,3RT}{\alpha_a z F} \lg \frac{i}{1 - (i / i_{d,a})}. \quad (186)$$

Уравнения (185) и (186) удобны для проверки соответствия экспериментальных вольтамперных кривых, полученных при больших η , уравнениям теории замедленного разряда, учитывающим диффузионные ограничения.

При небольших значениях η , составляющих несколько милливольт, после разложения в ряд экспонент уравнения (180) можно ограничиться учетом членов первого порядка:

$$\begin{aligned} i &= i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right) \left(1 + \frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{i}{i_{d,k}} \right) \left(1 - \frac{\alpha_k z F \eta}{RT} \right) \right] = \\ &= i_o \left[\frac{i}{i_{d,k}} - \frac{i}{i_{d,a}} + \frac{z F \eta}{RT} - \frac{i}{i_{d,a}} \cdot \frac{\alpha_a z F \eta}{RT} + \frac{i}{i_{d,k}} \cdot \frac{\alpha_k z F \eta}{RT} \right]. \end{aligned} \quad (187)$$

При малых значениях η имеем $|i| \ll i_{d,k}$, $|i| \ll i_{d,a}$ и $\eta \ll RT/zF$, в связи с чем двумя последними слагаемыми в правой части уравнения (187) можно пренебречь и тогда

$$\eta = \frac{RT}{zF} \left[\frac{1}{i_o} + \frac{1}{i_{d,a}} - \frac{1}{i_{d,k}} \right] i. \quad (188)$$

В рассматриваемом случае величина перенапряжения пропорциональна плотности поляризующего тока и обратно пропорциональна сумме обратных значений плотностей тока обмена и предельных диффузионных токов. Таким образом, при стационарном режиме сопротивление электрода вблизи равновесного потенциала $|\partial\eta/\partial i|_{\eta \rightarrow 0}$ складывается из электрохимического сопротивления (RT/zFi_o) и диффузионного сопротивления (RT/zF) ($|i_{d,k}|^{-1} + i_{d,a}^{-1}$). Если $i_o \gg |i|$, то

$$\eta = \frac{RT}{zF} \left[\frac{1}{i_{d,a}} + \frac{1}{|i_{d,k}|} \right] i. \quad (189)$$

Таким образом, при чисто диффузионных ограничениях перенапряжение вблизи равновесного потенциала пропорционально плотности поляризующего тока. Наклон указанной зависимости может быть использован для расчета плотности предельных диффузионных токов.

ЛЕКЦИЯ 12. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Суть всех методов исследования электрохимической кинетики сводится к тому, что на электрохимическую систему оказывают внешнее воздействие путем изменения тока или потенциала электрода. Ток или потенциал задаются как функция времени. Одновременно регистрируется отклик системы (соответственно потенциал электрода или ток, протекающий через ячейку) в зависимости от времени. Затем на основе кинетических уравнений рассчитывают кинетические параметры реакции. Кинетические уравнения выбирают на основе предположения о механизме процесса и лимитирующей стадии.

В зависимости от типа и формы задающего сигнала выделяют различные методы исследования электрохимической кинетики (табл. 5). Их можно разделить на стационарные и нестационарные. В *стационарных* методах как задающий сигнал, так и отклик системы не зависят от времени. В *нестационарных* методах задающий сигнал и отклик системы изменяются со временем. Задающий сиг-

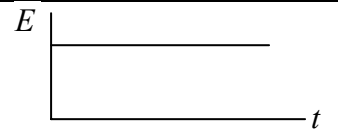
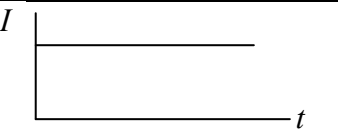
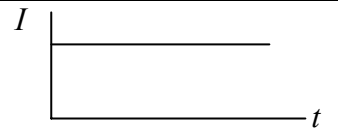
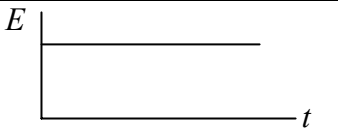
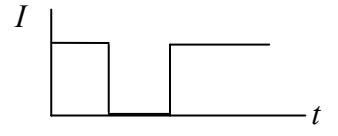
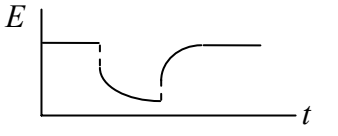
нал может меняться со временем плавно или скачкообразно. В последнем случае методы исследования называют *импульсными*.

К стационарным методам можно отнести прямой потенциостатический, прямой гальваностатический и непрямой гальваностатический. В последнем методе для учета омического падения потенциала используют прерывание тока с быстрой регистрацией зависимости потенциала от времени. Стационарными методами можно изучать относительно медленные реакции с измеримой константой скорости, не превышающей 0,01 см/с.

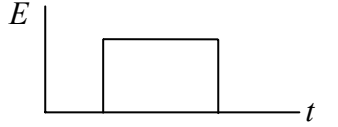
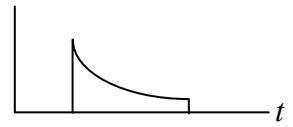
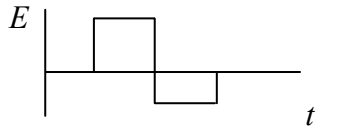
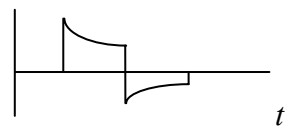
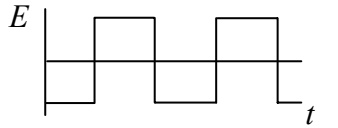
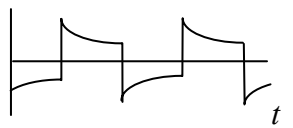
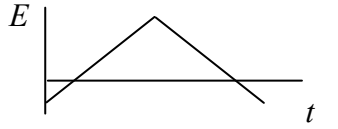
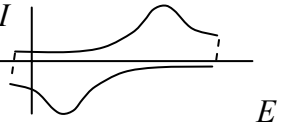
Нестационарные методы позволяют изучать более быстрые реакции. Максимальная измеримая константа скорости, которую можно определить данным методом представлена в табл. 5 для каждого из методов и не превышает 10 см/с. К нестационарным методам можно отнести: импульсный гальваностатический, импульсный потенциостатический, двойной импульс тока, двойная ступенька потенциала, прямоугольная зависимость потенциала от времени, циклическая вольт-амперометрия с линейной разверткой потенциала, импеданс при обратимом потенциале и при линейной развертке потенциала. Краткая общая характеристика, особенности, достоинства и недостатки этих методов, а также необходимое оборудование представлены в табл. 5 в графе «Особенности».

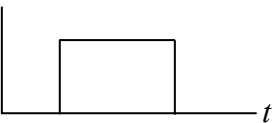
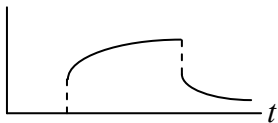
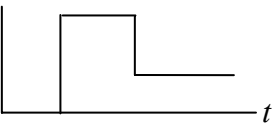

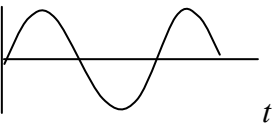
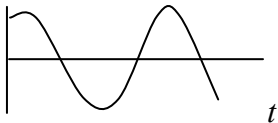
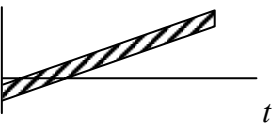
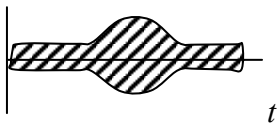
Таблица 5

Методы исследования электрохимической кинетики

Метод	Задаваемая величина	Отклик системы	Макс. $k_s^{\text{изм}}$, см/с	Особенности
Стационарные				
1. Прямой потенциостатический			0,01	Простота аппаратуры; для твердых электродов не всегда применим (изменяется состояние поверхности), может применяться при медленной развертке потенциала
2. Прямой гальваностатический			0,01	Простота аппаратуры; часто неприменим для твердых электродов (изменения поверхности); не рекомендуется для систем с предельным током или максимумами на вольтамперных кривых
3. Непрямой гальваностатический			0,01	То же, что и предыдущий; может применяться для получения кривых $E(t)$ при прерывании тока; можно учесть поправку на омические потери без капилляра Луггина

Продолжение табл. 5

Метод	Задаваемая величина	Отклик системы	Макс. $k_s^{\text{изм}}$, см/с	Особенности
Нестационарные				
4. Одиночная ступенька потенциала			1	Омические потери должны быть малы; требуется поправка на зарядку ДЭС; необходимы быстродействующие потенциостат и осциллограф
5. Двойная ступенька потенциала			1	Легко разделяются фарадеевская и нефарадеевская компоненты емкости; позволяет изучать короткоживущие промежуточные соединения, участвующие в реакции
6. Прямоугольная зависимость потенциала от времени			1	Позволяет изучать параллельные электродные реакции и реакции с неустойчивыми промежуточными соединениями
7. Циклическая вольтамперометрия с линейной разверткой			0,1	Позволяет изучать кинетику адсорбции и истинную поверхность; омические потери необходимо минимизировать; для быстрой развертки требуются быстродействующие потенциостат и осциллограф

Метод	Задаваемая величина	Отклик системы	Макс. $k_s^{\text{изм}}$, см/с	Особенности
8. Одиночный импульс тока			1	Простое оборудование (импульсный потенциостат и осциллограф); легко учесть омические потери; требуется поправка на зарядку двойного слоя
9. Двойной импульс тока			10	Высота и ширина первого импульса подбираются так, чтобы в начале второго импульса $dE/dt = 0$; не надо учитывать вклада ДЭС; просто учесть омические потери
10. Импеданс при обратимом потенциале			10	Требует измерений при различных частотах; низкая амплитуда переменного напряжения; сложность оборудования (генератор и мост переменного тока и осциллограф)
11. Импеданс при линейной развертке потенциала			10	Может дать информацию об адсорбционных изменениях в двойном слое; сложность приборов (быстродействующий потенциостат с генератором синусоидальных волн, измеритель фазы, детектор и осциллограф)

ЛЕКЦИЯ 13. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Кинетические закономерности как для отдельных стадий электрохимического процесса, так и для сложных многостадийных процессов имеют наиболее простой вид в случае использования стационарных методов исследования. Кроме этого, стационарные методы доступнее по аппаратному оформлению. Однако их можно использовать, если реакция протекает в стационарных условиях. Это означает постоянство во времени не только плотности тока и потенциала электрода, но и структуры поверхности электрода и непосредственно примыкающих к ней областей. Постоянство структуры поверхности электрода в условиях протекания электрохимической реакции для твердых электродов практически невозможно обеспечить. Поэтому для исследования электрохимической кинетики широкое распространение получил ртутный капельный электрод, поверхность которого идеально обновляется. Кроме того, его поверхность является однородной энергетически и геометрически.

Зависимость тока от потенциала на ртутном капающем электроде была названа полярограммой, а метод получения поляризационных кривых – полярографическим. Этот метод впервые был предложен в 1922 г. Я. Гейровским и получил широкое распространение, особенно в аналитической химии для качественного и количественного анализа растворов. Было предложено очень много модификаций этого метода, позволяющих повысить его чувствительность и разрешающую способность. В 1959 г. за открытие и развитие полярографического метода Я. Гейровский был удостоен Нобелевской премии по химии.

Ртутный капельный электрод (рис. 67) состоит из длинного узкого капилляра, на конце которого периодически образуются и отрываются небольшие ртутные капли (диаметром около 1–2 мм). Поляризация капли осуществляется относительно большого ртутного электрода на дне ячейки, а потенциал измеряется по отношению к электроду сравнения (обычно используется нормальный или насыщенный каломельный электрод).

Ток в цепи капельного электрода оказывается функцией времени (рис. 68). Поэтому при измерениях ток усредняют по периоду капанья.

Рассмотрим основные соотношения полярографического метода. Метод используется в основном для анализа растворов по величине предельного диффузионного тока. Поэтому здесь применимы закономерности диффузионной кинетики.

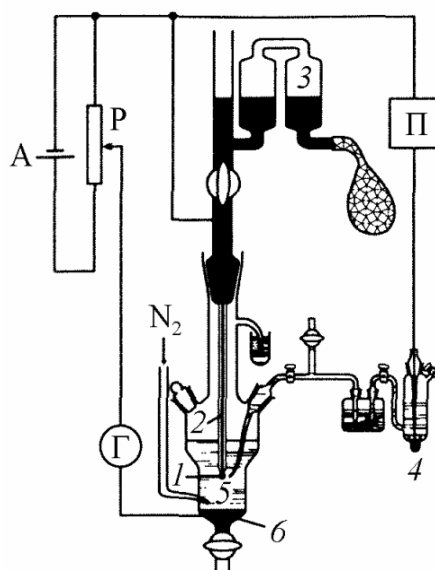


Рис. 67. Схема полярографической установки:
 А – источник тока; Р – делитель напряжения; П – потенциометр;
 Г – гальванометр; 1 – ртутная капля; 2 – капилляр;
 3 – резервуар со ртутью; 4 – электрод сравнения;
 5 – раствор электролита; 6 – вспомогательный ртутный электрод

Пусть на поверхности ртутного капающего электрода протекает следующая электрохимическая реакция:

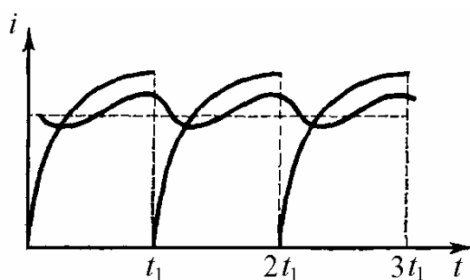
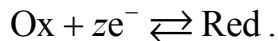


Рис. 68. Зависимость мгновенного и среднего тока от времени

Рассмотрим большой плоский электрод при наличии избытка фоновых электролитов. При избытке фона миграцией реагирующих частиц к поверхности электрода можно пренебречь. Это модель полубесконечной одномерной диффузии. Начало координат расположено у поверхности электрода. Координата x представляет собой расстояние от поверхности электрода вглубь раствора. Плотность тока определя-

ется потоком частиц Ox к поверхности электрода. Протеканием обратной реакции окисления частиц Red пренебрежем, предполагая, что их концентрация в начальный момент равна нулю (обычная ситуация в условиях проведения полярографического анализа). Поток частиц Ox к поверхности электрода определяется первым законом Фика:

$$i = -zFJ_{Ox} = zFD_{Ox} \left(\frac{dC_{Ox}}{dx} \right)_{x=0}. \quad (190)$$

Градиент концентраций у поверхности электрода можно найти из решения дифференциального уравнения нестационарной диффузии:

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2}. \quad (191)$$

Решением данного уравнения можно получить функцию зависимости концентрации от координаты x и от времени t ($C_{Ox}(t,x)$). Это дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка. Для его однозначного решения необходимо задать три условия: одно условие по переменной t , так как в дифференциальное уравнение входит первая производная по этой переменной, и два условия по переменной x , так как в уравнение входит вторая производная. Одно условие по переменной t (времени) получило название начальное условие, а два других условия по переменной x (пространственной координате) называли граничными (или краевыми) условиями. Эти условия определяются условиями проведения электрохимического процесса или используемыми методами исследования (потенциостатические, гальваностатические, потенциодинамические и т. д.). Начальное условие для всех методов идентично – в начальный момент времени концентрация в растворе везде (во всех точках x) одинакова:

$$C_{Ox}(0,x) = C_{Ox}^0. \quad (192)$$

Граничные условия задают значения концентрации на границах рассматриваемой области. Границами области являются $x = 0$ (поверхность электрода) и $x = \infty$ (бесконечно большое расстояние от электрода). Граничное условие при $x = \infty$ для всех методов также идентично – на бесконечно большом расстоянии от поверхности электрода концентрация равна начальной концентрации при любом времени:

$$C_{\text{Ox}}(t, \infty) = C_{\text{Ox}}^0. \quad (193)$$

Это условие выполняется для большинства используемых электрохимических ячеек, в которых объем раствора велик по сравнению с площадью поверхности электрода, и неприменимо для тонкослойных электрохимических ячеек. В данном случае необходимо учитывать реальные размеры ячеек и искать решение дифференциального уравнения в ограниченной области пространства.

Граничное условие при $x = 0$ (на поверхности электрода) полностью определяется условиями проведения электрохимического эксперимента и используемым методом.

Рассмотрим условия протекания процесса на предельном диффузионном токе. В этом случае концентрация у поверхности равна нулю сразу же после начала электролиза:

$$C_{\text{Ox}}(t, 0) = 0, \quad t > 0. \quad (194)$$

Такие условия реализуются в потенциостатическом методе, если задать достаточно отрицательный потенциал электрода. Сразу же после начала электролиза концентрация вещества Ох у поверхности станет равной нулю.

Решение дифференциального уравнения при данных условиях имеет следующий вид:

$$C_{\text{Ox}}(t, x) = C_{\text{Ox}}^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}t}}} e^{-z^2} dz. \quad (195)$$

Дифференцируя полученное выражение по x , получим

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}t}} e^{-\frac{x^2}{4D_{\text{Ox}}t}}. \quad (196)$$

При $x = 0$ получим

$$\left(\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}t}}. \quad (197)$$

Эффективная толщина диффузионного слоя в потенциостатических условиях:

$$\delta_{\text{эф}} = \sqrt{\pi D_{\text{Ox}}t}. \quad (198)$$

С течением времени толщина диффузионного слоя увеличивается (рис. 69). Плотность предельного диффузионного тока будет задаваться выражением

$$i_d = zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}}. \quad (199)$$

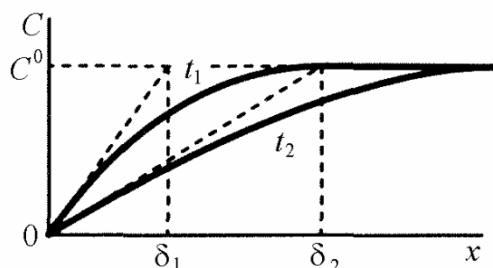


Рис. 69. Изменение распределения концентрации у поверхности электрода и толщины диффузионного слоя со временем

Впервые это уравнение вывел Коттрель. При времени, стремящемся к бесконечности, плотность тока стремится к нулю (рис. 70).

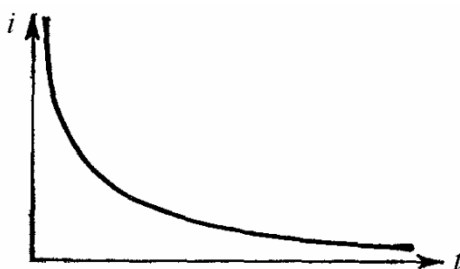


Рис. 70. Зависимость плотности тока от времени для плоского электрода в потенциостатических условиях

На основе данного уравнения было выведено уравнение, описывающее предельный ток, наблюдаемый в условиях полярографии. Мгновенный ток в полярографии растет со временем, а согласно уравнению Коттреля, он должен падать. Это связано с ростом поверхности ртутной капли. Массу капли в определенный момент времени от начала ее роста можно выразить через радиус капли, предполагая ее шарообразность, и через массовую скорость вытекания ртути из капилляра:

$$\rho \frac{4}{3} \pi r^3 = mt, \quad (200)$$

где ρ – плотность ртути, кг/м³; r – радиус капли, м; m – скорость вытекания ртути, кг/с; t – время жизни капли, с. Отсюда можно выразить радиус растущей капли:

$$r = \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (201)$$

Зная радиус, можно найти площадь поверхности растущей капли:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (202)$$

Тогда предельный ток, текущий на сферический электрод, будет равен:

$$\begin{aligned} I_d = i_d S &= zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}} \cdot 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} = \\ &= 4\sqrt{\pi} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} zFD_{\text{Ox}}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C_{\text{Ox}}^0. \end{aligned} \quad (203)$$

Эта формула приближенная, так как не учитывает движения растущей капли навстречу фронту диффузии. Учет данного явления приводит к возрастанию тока на коэффициент $\sqrt{7/3} \approx 1,525$. После подстановки данного коэффициента и плотности ртути при 25°C (13,534 кг/м³) получится следующее выражение для мгновенного тока текущего на ртутный капающий электрод

$$I_d = 7,34 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C_{\text{Ox}}^0, \quad (204)$$

где размерности приведены в единицах СИ. Это – известное уравнение Ильковича.

Средний предельный ток за период капания можно найти по формуле

$$\begin{aligned} \bar{I}_d &= \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I_d dt = 7,34 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} C_{\text{Ox}}^0 \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} t^{\frac{1}{6}} dt = \\ &= 7,34 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} C_{\text{Ox}}^0 \frac{6\tau^{\frac{7}{6}}}{7\tau} = 6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} C_{\text{Ox}}^0 \tau^{\frac{1}{6}}. \end{aligned} \quad (205)$$

Как видно из последней формулы, величина среднего предельного тока на ртутном капающем электроде зависит от концентрации

вещества Ox , что используется для проведения количественного анализа растворов. Полярографию, как классическую, так и различные варианты, широко используют для определения содержания ионов металлов (цинка, кадмия, ртути, свинца и др.) в растворе.

В том случае, когда концентрация вещества Ox у поверхности не равна нулю (потенциал электрода недостаточно отрицателен), средний ток, текущий на ртутный капельный электрод, будет равен

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} z F D_{Ox}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} (C_{Ox}^0 - C_{Ox}^s), \quad (206)$$

где C_{Ox}^s – концентрация вещества Ox у поверхности электрода.

Аналогичная зависимость получится для вещества Red после решения дифференциального уравнения линейной диффузии:

$$\frac{\partial C_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial x^2}, \quad (207)$$

с граничным условием на бесконечном удалении от электрода

$$C_{Red}(t, \infty) = 0, \quad (208)$$

что соответствует отсутствию восстановленной формы перед началом электролиза в растворе или в капле ртути. При восстановлении ионов металла образуется раствор атомов данного металла в ртути.

Средний ток будет равен

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} z F D_{Red}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} C_{Red}^s, \quad (209)$$

где C_{Red}^s – концентрация вещества Red у поверхности электрода.

Выражения для среднего тока, связанного с восстановлением Ox и с образованием Red , можно приравнять в силу непрерывности основного электрохимического процесса (сколько вступило в реакцию частиц Ox , столько же частиц Red должно образоваться в единицу времени):

$$6,29 \cdot 10^{-3} z F D_{Red}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} C_{Red}^s = 6,29 \cdot 10^{-3} z F D_{Ox}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} (C_{Ox}^0 - C_{Ox}^s). \quad (210)$$

Из последнего уравнения, а также используя уравнение для предельного тока, найдем отношение концентраций Ox и Red у поверхности электрода:

$$\bar{I} = \bar{I}_d - 6,29 \cdot 10^{-3} z F D_{Ox}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} C_{Ox}^s \quad (211)$$

или

$$6,29 \cdot 10^{-3} n F D_{Ox}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} C_{Ox}^s = \bar{I}_d - \bar{I}. \quad (212)$$

Разделим обе части уравнения на выражение для среднего тока:

$$\frac{6,29 \cdot 10^{-3} z F D_{Ox}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} C_{Ox}^s}{6,29 \cdot 10^{-3} z F D_{Red}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} C_{Red}^s} = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} = \frac{D_{Ox}^{\frac{1}{2}} C_{Ox}^s}{D_{Red}^{\frac{1}{2}} C_{Red}^s}. \quad (213)$$

Откуда можно выразить отношение концентраций:

$$\frac{C_{Ox}^s}{C_{Red}^s} = \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}. \quad (214)$$

Отношение концентраций определяет потенциал электрода согласно уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{Ox}^s}{C_{Red}^s} \right) = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) = \\ &= E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right). \end{aligned} \quad (215)$$

В последнем уравнении величина $E_{1/2}$ называется потенциалом полуволны и выражается следующим образом:

$$E_{\frac{1}{2}} = E^\circ + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{Red}}{D_{Ox}}. \quad (216)$$

Выразив из последнего соотношения ток, получим уравнение

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + e^{\frac{zF}{RT} \left(E - E_{\frac{1}{2}} \right)}} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P(E)}, \quad (217)$$

которое называется уравнением *обратимой катодной полярографической волны Гейровского – Ильковича*. Идеальная полярограмма имеет вид волны (рис. 71).

Как следует из уравнения (217), при $E = E_{1/2}$ ток равен половине предельного диффузионного тока. Таким образом, по полярограмме определяется предельный ток и потенциал полуволны. Потенциал полуволны не зависит от концентрации веществ, а определяется химиче-

ской природой веществ, образующих данную редокс-пару. Поэтому потенциал полуволны используется для качественного анализа.

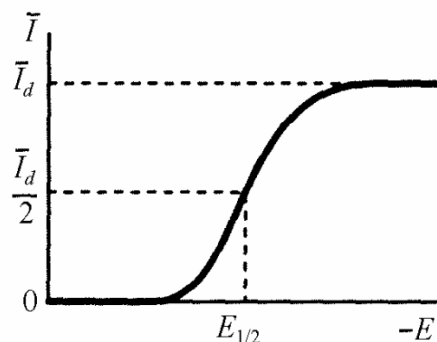


Рис. 71. Идеальная форма полярограммы

Ограничение аналитических возможностей полярографического метода связано с током заряжения двойного электрического слоя, вызванного увеличением поверхности капли во времени.

Полярографический метод может быть использован для выяснения природы лимитирующей стадии. Масса отрывающейся капли равна $m\tau = \text{const}$ для данного капилляра и состава раствора. Следовательно, период капанья обратно пропорционален скорости вытекания ртути:

$$\tau \approx \frac{1}{m}. \quad (218)$$

Средний предельный ток, согласно уравнению Ильковича, прямо пропорционален произведению m и τ в соответствующих степенях:

$$\overline{I_d} \approx m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}}, \quad (219)$$

и, следовательно, пропорционален скорости вытекания ртути в степени $1/2$:

$$\overline{I_d} \approx m^{\frac{2}{3}} m^{-\frac{1}{6}} \approx m^{\frac{1}{2}}. \quad (220)$$

Скорость вытекания ртути из капилляра прямо пропорциональна высоте столба ртути в капилляре, поэтому предельный ток прямо пропорционален корню квадратному из высоты столба ртути:

$$h \approx m \Rightarrow \overline{I_d} \approx h^{\frac{1}{2}}. \quad (221)$$

Таким образом, если в эксперименте получается прямая пропорциональность между величиной предельного тока и корнем квадратным из высоты столба ртути, то скорость процесса определяется ста-

дией массопереноса, в противном случае лимитирующей стадией не является стадия массопереноса.

Уравнение Ильковича получено для линейной диффузии к плоскому электроду, а ртутный электрод имеет форму, близкую к шару. Поэтому данное уравнение является приближенным. После Гейровского многие исследователи уточняли уравнение для тока на капельном ртутном электроде. Первое и основное уточнение связано с учетом сферичности диффузии. Кратко рассмотрим постановку задачи и основные результаты. Если поверхность электрода представляет собой сферу, то начало координат можно поместить в центр сферы. В декартовой системе координат необходимо решать уравнение нестационарной диффузии с учетом всех трех пространственных переменных:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (222)$$

что трудно сделать. Однако можно учесть сферическую симметрию процесса диффузии. Для идеального шара в случае равномерного распределения концентрации реагирующего вещества в растворе вокруг шарообразного электрода после включения тока концентрация у поверхности равномерно уменьшится, что вызовет поток диффузии к поверхности. Этот поток тоже должен быть равномерным и, следовательно, распределение концентрации реагирующего вещества на одном и том же расстоянии от центра в любом направлении будет одинаковым. Говорят, что диффузия обладает сферической симметрией. Поэтому в уравнении диффузии можно использовать одну пространственную координату r – расстояние от центра шара. Дифференциальное уравнение нестационарной диффузии будет иметь вид

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right). \quad (223)$$

Решением данного уравнения необходимо найти распределение концентрации при $r \geq r_0$, где r_0 – радиус шара. Рассмотрим протекание процесса в условиях предельного тока. Начальные и граничные условия запишутся аналогично линейной диффузии, только с учетом того, что решение уравнения ищется в диапазоне $r_0 \leq r < \infty$:

$$\left. \begin{aligned} C(r, 0) &= C_0 && \text{начальное условие,} \\ C(r_0, t) &= 0 \\ C(\infty, t) &= C_0 \end{aligned} \right\} \text{граничные условия.} \quad (224)$$

Решение данного уравнения будет иметь следующий вид:

$$C(r, t) = C_0 \left(1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right). \quad (225)$$

Зависимость концентрации от расстояния при разной продолжительности электролиза представлена на рис. 72.

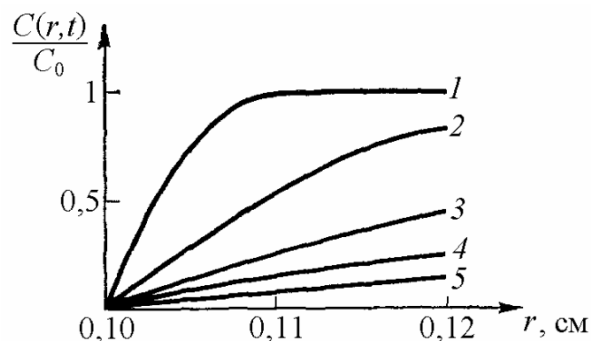


Рис. 72. Зависимость концентрации в растворе от расстояния от электрода в потенциостатических условиях на предельном токе (радиус электрода 0,1 см; коэффициент диффузии 10^{-5} см²/с) при разной продолжительности электролиза:
1 – 1 с; 2 – 10 с; 3 – 100 с;
4 – 1000 с; 5 – в течение бесконечного времени

Зависимость плотности предельного тока от времени будет иметь вид

$$i_d = zFDC_0 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right). \quad (226)$$

Сопоставляя данное уравнение с аналогичным уравнением для линейной диффузии к плоскому электроду (199), можно видеть, что в случае сферической диффузии плотность тока больше на величину $zFDC_0/r_0$. Существенным отличием диффузии к сферическому электроду от диффузии к плоскому электроду является то, что в случае плоского электрода ток со временем стремиться к нулю, а в случае сферического электрода – к постоянной величине (рис. 73).

Сферическая диффузия будет совпадать с линейной при условии

$$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \gg \frac{1}{r_0}. \quad (227)$$

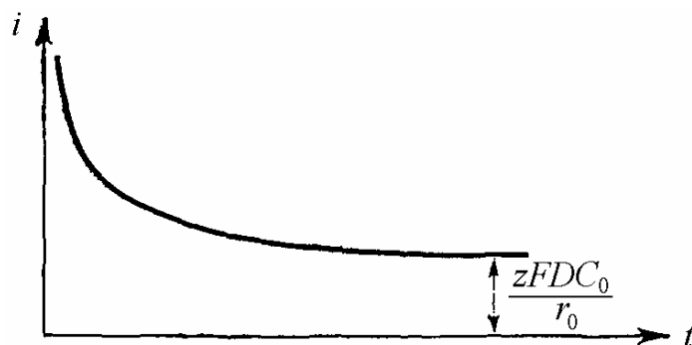


Рис. 73. Схема зависимости плотности предельного тока от времени на сферическом электроде в потенциостатических условиях

Данное условие можно реализовать при использовании сферических электродов большого размера или при проведении электролиза в течение очень короткого времени (импульсные методы). Например, если радиус электрода равен 0,1 см, то при типичном значении коэффициента диффузии $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и требовании, чтобы сферичность диффузии вносила погрешность в 1%, допустимое время электролиза составит

$$\frac{1}{\sqrt{3,14 \cdot 10^{-5} t}} = \frac{100}{0,1} \Rightarrow t \approx 0,03 \text{ с.} \quad (228)$$

Точное уравнение для среднего предельного тока на ртутном капляющем электроде, учитывающее сферичность диффузии, вывели независимо друг от друга Мацуда и Коутецкий:

$$\bar{I}_d = 607 z D^{\frac{1}{2}} C^0 m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} \left(1 + \frac{34 D^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{6}}}{m^{\frac{1}{3}}} + 100 \left(\frac{D^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{6}}}{m^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \right). \quad (229)$$

Это уравнение не исчерпывает всех возможных поправок к уравнению Ильковича. Многие исследователи вывели уравнения, учитывающие дополнительные поправки. Эти поправки основаны на следующих отклонениях капельного электрода от идеальности: 1) эффект обеднения раствора реагирующим веществом в результате электролиза на предшествующей капле; 2) экранирование капель ртути стеклом капилляра; 3) нецентрический рост капли; 4) неравномерное распределение плотности тока и потенциала по поверхности растущей капли; 5) отличие формы растущей капли от сферической и т. д.

ЛЕКЦИЯ 14. ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ, ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Импульсный потенциостатический метод (хроноамперометрия), а также импульсный гальваностатический метод (хронопотенциометрия) относятся к нестационарным методам исследования, следовательно, они могут применяться для исследования параметров быстрых электрохимических стадий, определения емкости ДЭС, омических падений напряжений в теле электрода и в слое электролита, находящемся между электродом и капилляром Луггина, расчета коэффициента диффузии электроактивного вещества.

Хроноамперометрия

Фактор возбуждения – потенциал электрода; временная функция фактора возбуждения – прямоугольный импульс продолжительностью τ . Фиксируемая функция отклика – зависимость плотности тока i от времени в процессе поляризации (хроноамперограмма). Общий вид зависимостей потенциала и плотности тока от времени изображен на рис. 74.

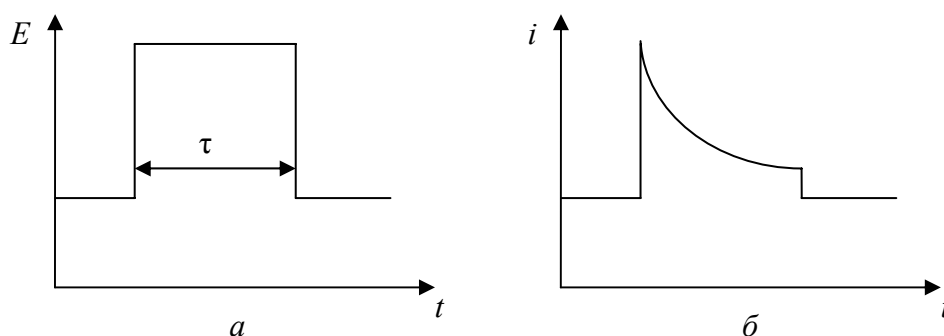


Рис. 74. Общий вид зависимостей потенциала (а) и плотности тока (б) от времени в методе хроноамперометрии

Величина тока в хроноамперометрии определяется скоростью главным образом диффузионного переноса веществ, участвующих в электродном процессе, и (или) кинетикой электрохимической реакции. Если электрохимическая реакция протекает настолько быстро, что на электродах достигается электрохимическое равновесие, то процессы обратимы и лимитирующей стадией является диффузия. Тогда для вычисления электродного потенциала применимо уравнение Нернста. Если электроактивное вещество со стандартным электродным потенциалом E° восстанавливается, то при менее отрицательном

потенциале, чем E° , электрохимическая реакция не происходит и ток практически равен 0. Сдвиг потенциала к более отрицательным значениям приводит к увеличению равновесной концентрации восстановленной формы, ток возрастает и достигает предельной величины, определяемой диффузией электроактивного вещества. Зависимость плотности предельного тока от объемной концентрации окисленной формы электроактивного вещества описывается уравнением Коттреля (199).

Скорость диффузии зависит главным образом от геометрии поверхности раздела электрод – раствор. Если рабочий электрод имеет форму пластинки или цилиндра, то в процессе электролиза при достаточно отрицательном потенциале плотность тока в течение времени падает до 0 (причем в случае цилиндрического электрода ток падает значительно медленнее, чем в случае плоского). При использовании электрода сферической формы значение тока уменьшается до некоторой постоянной, отличной от 0 величины (226). При использовании плоских перемещающихся в растворе электродов величина предельного тока возрастает в $7/3$ раза; при этом с помощью уравнения Коттреля можно вычислить значения мгновенного диффузионного тока.

Если электродные процессы необратимы и лимитирующей стадией является электрохимическая реакция, зависимость плотности тока от концентрации электроактивного вещества C описывается уравнением:

$$i = zFCkf(\lambda), \quad (230)$$

где k – константа скорости прямой электрохимической реакции; f – функция, зависящая от λ и изменяющаяся от 1 до 0;

$$\lambda = k\sqrt{t/D}. \quad (231)$$

Тогда при $t = 0$ ток имеет конечную величину. В случае сферического электрода с большим радиусом при $t \rightarrow 0$ зависимость тока от времени такая же, как в случае плоского электрода.

Если электродным процессам предшествует химическая реакция первого порядка, в результате которой образуется электроактивное вещество, зависимость i от t и C напоминает такую же зависимость для необратимых электродных процессов:

$$i = zFC\sqrt{DKk_1}f(\rho), \quad (232)$$

где K – константа равновесия химической реакции; k_1 – константа скорости прямой химической реакции; f – функция, зависящая от ρ и изменяющаяся от 1 до 0;

$$\rho = \sqrt{Kk_1 t}. \quad (233)$$

Хроноамперометрия используется главным образом для изучения кинетики электродных реакций, а также для определения количества электричества при электролизе.

Хронопотенциометрия

Фактор возбуждения – плотность тока i ; временная функция фактора возбуждения – прямоугольный импульс продолжительностью τ . Фиксируемая функция отклика – зависимость потенциала от времени в процессе поляризации (хронопотенциограмма). Общий вид зависимостей плотности тока и потенциала от времени изображен на рис. 75.

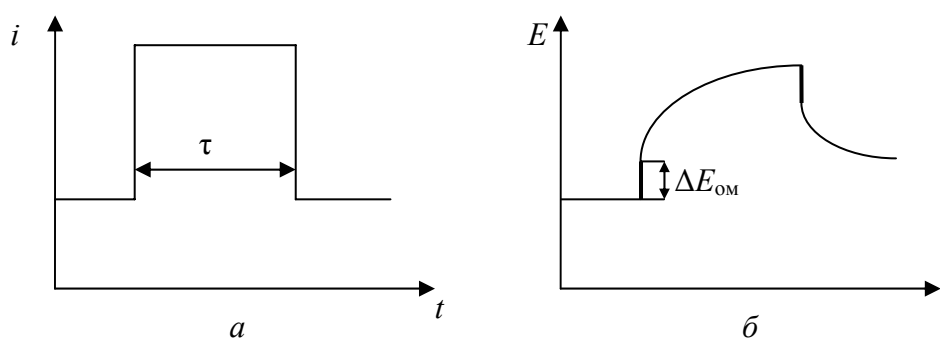
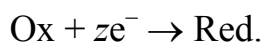


Рис. 75. Общий вид зависимостей плотности тока (а) и потенциала электрода (б) от времени в методе хронопотенциометрии

При включении поляризующего тока в величину измеряемого электродного потенциала моментально включаются *омические падения напряжения* IR . Сопротивление можно рассчитать, определив величину $\Delta E_{\text{ом}}$ в момент начала импульса по графику зависимости потенциала электрода от времени (рис. 75, б).

Повышение потенциала электрода, связанное с заряджением двойного электрического слоя и установлением стационарного фарадеевского процесса, не происходит мгновенно. Математическое описание функциональной зависимости $E = f(t)$ зависит от механизма электродного процесса и состояния поверхности электрода.

Пусть на исследуемом электроде протекает реакция, в которой участвуют находящиеся в электролите вещества Ox и Red, в присутствии избытка фоновых электролитов:



Присутствие фонового электролита обеспечивает постоянство ионной силы и высокую электропроводность раствора и позволяет пренебречь изменением потенциала на диффузной части двойного электрического слоя.

Для процессов, *контролируемых диффузией*, в условиях обратимого протекания электрохимической стадии изменение потенциала электрода происходит в соответствии с уравнением Нернста вследствие обеднения приэлектродного слоя электролита электроактивными частицами Ox и обогащения частицами Red.

Решение дифференциального уравнения второго закона Фика, описывающего нестационарную диффузию в направлении оси X для электрода, линейные размеры которого значительно больше толщины диффузионного слоя ($\gg 10^{-4}$ см), предложили Сэнд и Караогланов, определив зависимость концентрации электроактивного вещества от времени после включения поляризующего тока с $i = \text{const}$ на разном расстоянии от поверхности электрода. Для граничного условия, когда плотность тока равна или больше предельной диффузионной плотности тока:

$$i = zFD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \text{const}, \quad (234)$$

получено решение

$$C^s = C - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}}, \quad (235)$$

где C^s – концентрация разряжающихся частиц Ox у поверхности электрода, моль/л; t – время, прошедшее с момента включения тока, с; D – коэффициент диффузии частиц Ox, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При этом возрастает катодная концентрационная поляризация (область I, рис. 76).

Через некоторое время τ поверхностная концентрация C^s станет равной нулю, при этом потенциал электрода, в соответствии с уравнением Нернста, начнет резко смещаться в сторону более электроотрицательных значений, что иллюстрируется рис. 76. По достижении равновесного потенциала некоей другой электродной реакции E_x (например, разложения растворителя) скорость уменьшения потенциала вновь снижается (область II, рис. 76).

Время τ , по достижении которого наблюдается переход от одного электродного процесса к другому (или, другими словами, концентрация разряжающихся частиц у поверхности снижается до нуля), называется *переходным временем*.

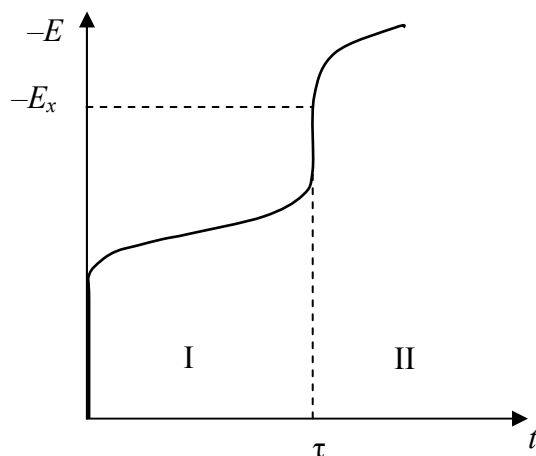


Рис. 76. Схема потенциометрической кривой:
 τ – переходное время; область I – возрастание катодной
 концентрационной поляризации, обусловленное
 уменьшением поверхностной концентрации частиц Ox до 0;
 область II – область начала протекания другой электродной реакции
 (например, разложение растворителя)

Поскольку в момент достижения переходного времени $C^s = 0$, то из уравнения (235) получим

$$i\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{zFC\sqrt{\pi D}}{2}. \quad (236)$$

Из уравнения (236) следует, что *при диффузионных ограничениях* произведение плотности тока импульса на корень квадратный из переходного времени – *постоянная величина*.

Для анодного процесса окисления вещества Red, аналогично рассмотренному выше, можно записать выражение

$$-i\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{zFC_{Red}\sqrt{\pi D_{Red}}}{2}. \quad (237)$$

Уравнения (236) и (237) при известных концентрациях C_{Ox} или C_{Red} используются для расчетов коэффициентов диффузии веществ.

Пропорциональность между произведением $i\tau^{1/2}$ и концентрация-ми электроактивных веществ лежит в основе электроаналитических определений неизвестных значений концентрации по величине переходного времени. Для определения неизвестной концентрации C_x следует приготовить ряд растворов аналогичного состава, но с известным содержанием определяемого вещества. Определив экспериментально для каждого раствора $i\tau^{1/2}$ и построив калибровочный график в координатах $i\tau^{1/2} - C$, можно определить C_x .

Определим общий вид катодных хронопотенциограмм для различных электрохимических процессов (в условиях линейной нестационарной диффузии).

Для процессов, скорость которых лимитируется стадией диффузии в условиях обратимого протекания быстрой электрохимической стадии ($D_{\text{Ox}} \ll k_s$), изменение потенциала электрода происходит в соответствии с уравнением Нернста вследствие обеднения приэлектродного слоя электролита электроактивными частицами Ox и обогащения частицами Red . Общий вид зависимости хронопотенциограммы такого процесса приведен на рис. 77, кривая 1.

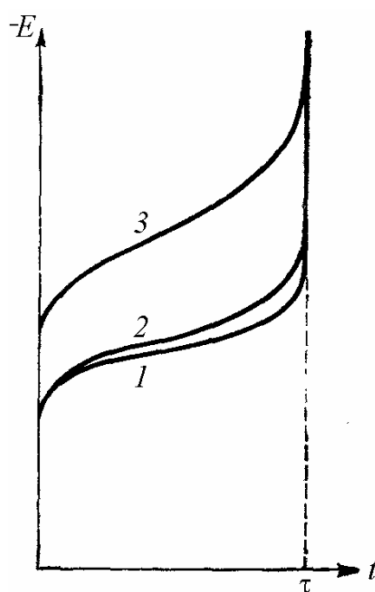


Рис. 77. Схемы хронопотенциометрических кривых:
1 — обратимый процесс; 2 — квазиобратимый процесс;
3 — необратимый процесс.

Подставив в уравнение Нернста

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^s}{C_{\text{Red}}^s} \quad (238)$$

функциональные зависимости поверхностных концентраций веществ от времени (235) и выразив исходную концентрацию окисленной формы через переходное время по уравнению (236) (исходная концентрация восстановителя равна нулю), получим общий вид катодной хронопотенциограммы для процессов, контролируемых стадией диффузии (обратимой стадией переноса электрона), без учета явлений заряжения двойного электрического слоя:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\sqrt{\frac{\tau}{t}} - 1 \right) = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\sqrt{\frac{\tau}{t}} - 1 \right), \quad (239)$$

где

$$E_{\frac{1}{2}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \quad (240)$$

является потенциалом полярографической полуволны для данной окислительно-восстановительной системы.

Выражение (237) можно представить в виде обратной зависимости

$$\frac{1}{t^{\frac{1}{2}}} = \frac{\tau^{\frac{1}{2}}}{\frac{zF}{RT \left(E - E_{\frac{1}{2}} \right)}}, \quad (241)$$

которая будет иметь форму, аналогичную полярографической волне.

Если активность восстановленной формы принимается равной единице, как в случае, например, осаждения металла, аналогичная подстановка даст выражение

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \left(\ln C_{\text{Ox}} + \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right). \quad (242)$$

Примерами подобных процессов являются процессы электроосаждения свинца, серебра, кадмия из растворов их простых солей. Выделения водорода на Pb и Cd не происходит вследствие высокого перенапряжения, и изменение потенциала при изменении плотности тока определяется процессами нестационарной диффузии разряжающихся ионов к поверхности электрода.

Для необратимых процессов, скорость которых определяется электрохимической стадией ($D_{\text{Ox}} \gg k_s$), взаимосвязь электродного потенциала и плотности поляризующего тока выражается уравнением Батлера – Фольмера. Для катодного процесса в случае больших перенапряжений ($(E_k - E^\circ) \gg RT/zF$) анодной составляющей уравнения можно пренебречь, тогда

$$i_k = zFk_s C_{\text{Ox}}^s e^{-\frac{\alpha zF \Delta E_k}{RT}}. \quad (243)$$

Выразив поверхностную концентрацию вещества Ох из уравнения (234) через τ , получим

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha z F} \left[\ln \left(2k \sqrt{\frac{\tau}{\pi D}} \right) + \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right]. \quad (244)$$

Из этого выражения видно, что по сравнению с обратимой электрохимической реакцией значения потенциала более высокие. Потенциал электрода при включении поляризующего тока изменяется скачком (без учета омического сопротивления системы и заряжения ДЭС) от равновесного электродного потенциала до величины, равной сумме первых двух слагаемых в формуле (244). Если переходное время необратимого процесса очень велико (низкие $i_{\text{имп}}$, высокая концентрация вещества), величина третьего слагаемого очень мало меняется со временем, т. е. на хронопотенциограммах регистрируется горизонтальный участок (рис. 77, кривая 3).

Подставив во второе слагаемое выражение (236) для переходного времени, получим

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(\frac{i_0}{i} \right) + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right). \quad (245)$$

Согласно этому уравнению, полные катодные хронопотенциограммы, полученные при необратимом протекании электрохимической реакции, в координатах $\Delta E - \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right)$ должны представлять

собой прямые линии, угол наклона которых позволит рассчитать коэффициент переноса электрохимической стадии разряда, а экстраполяция на ось ординат – ток обмена (так как $i = \text{const}$).

Хронопотенциометрическая кривая для квазиобратимого процесса ($D_{\text{Ох}} \approx k_s$) занимает промежуточное положение между кривыми для обратимой и необратимой реакции (рис. 77, кривая 3), а математическое описание предполагает совместное решение уравнений Батлера – Фольмера и Санда с учетом и катодного, и анодного процессов.

Достоинствами метода являются простота аппаратного обеспечения (стабилизация тока реализуется проще, чем стабилизация электродного потенциала) и несложность теоретических соотношений. Знание теории импульсного гальваностатического метода позволит лучше понимать природу нестационарности потенциалов, возникающей при снятии гальваностатических поляризационных кривых, когда в процессе исследований плотность тока на электроде повышается ступенчато, а потенциал электрода при этом меняется плавно и нелинейно.

К недостаткам метода можно отнести сложность учета или компенсации процесса заряжения ДЭС в разбавленных электролитах и трудность интерпретации хронопотенциограмм для многостадийных процессов.

Для исследования кинетики электродного процесса нужно подобрать условия гальваностатической поляризации так, чтобы длительность импульса была больше переходного времени исследуемого процесса. Следует также принимать во внимание методические ограничения по длительности непрерывного электролиза: нижний предел ограничен временем заряжения ДЭС (~1 мс) (если исследуется строение ДЭС или диагностируется состояние электродной поверхности), а верхним пределом служит время, при котором начинает сказываться конвективное перемешивание раствора (~100 с).

ЛЕКЦИЯ 15. ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Потенциодинамический метод (хроновольтамперометрия) относится к нестационарным методам исследования и может применяться для установления лимитирующей стадии процесса, обнаружения и количественного определения промежуточных и короткоживущих продуктов электрохимических реакций, исследования параметров быстрых электрохимических стадий, определения емкости ДЭС, расчета коэффициента диффузии электроактивного вещества.

Фактор возбуждения – электродный потенциал E , временная функция фактора возбуждения – линейная:

$$E = E_i - \nu t, \quad (246)$$

где E_i – начальный потенциал электрода, В; ν – скорость развертки потенциала, В/с.

Фиксируемая функция отклика – динамическая зависимость плотности тока на электроде от потенциала (хроновольтамперограмма). При этом ось потенциалов одновременно является и осью времени, поскольку скорость развертки постоянна. Часто вольтамперограммы регистрируются в условиях, когда развертка потенциала идет сначала в одном, а затем в обратном направлении с одинаковой по величине скоростью (например, анодно-катодная развертка). Такую разновидность метода называют циклической вольтамперометрией. Формы развертки и соответствующие им условные вольтамперограммы для обратимых электрохимических реакций изображены на рис. 78.

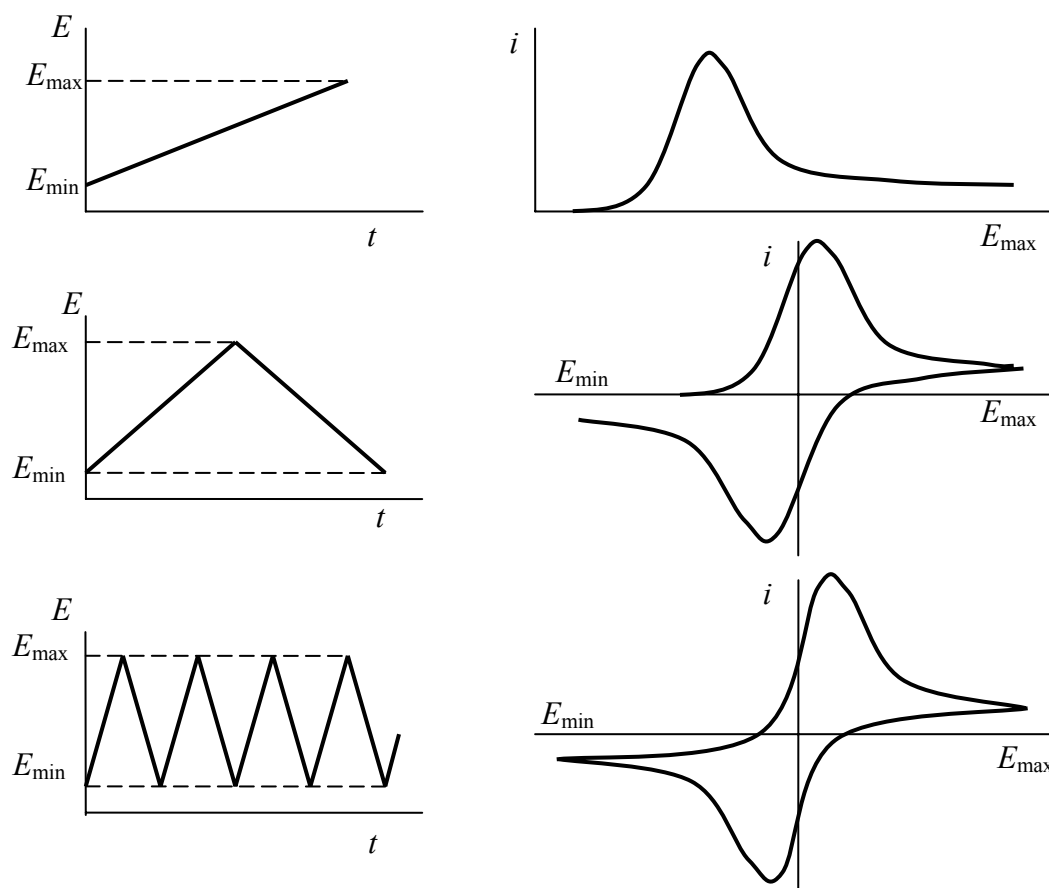


Рис. 78. Формы развертки потенциала и соответствующие им вольтамперограммы для обратимых электрохимических реакций

Рассмотрим основные математические зависимости, описывающие вольтамперограммы некоторых электрохимических процессов, воспользовавшись приведенным ранее описанием отдельных кинетических стадий.

Для процессов, скорость которых лимитируется стадией диффузии к бесконечно большому плоскому электроду в условиях обратимого протекания быстрой электрохимической стадии ($D_{\text{Ox}} \ll k_s$), в отсутствие миграции (избыток фонового электролита) и конвективного переноса поверхностные концентрации веществ Ox и Red не будут равны нулю. Для задания граничного условия у поверхности электрода необходимо знать поверхностные концентрации. В условиях лимитирующей стадии массопереноса эти концентрации определяются уравнением Нернста. Поскольку в уравнение Нернста входят концентрации как окисленной, так и восстановленной формы, то в задачу нужно включить и уравнение, опи-

сывающее процесс диффузии восстановленной формы. Таким образом, нужно решить систему из двух дифференциальных уравнений. Для каждого уравнения необходимо задать по одному начальному и по два граничных условия. Начальные условия определяются просто начальной концентрацией реагирующих веществ до электролиза.

Примем, что перед началом электролиза в растворе присутствует только окисленная форма с концентрацией C_{Ox}^0 , а восстановленная форма отсутствует, т. е. $C_{\text{Red}}(x, 0) = 0$. Граничное условие на бесконечно большом расстоянии от электрода формулируется достаточно просто: поскольку в процессе электролиза концентрации веществ начинают изменяться только вблизи электрода, то на бесконечно большом расстоянии концентрации веществ будут равны начальным. С граничными условиями у поверхности электрода дело обстоит немного сложнее. Как уже говорилось выше, эти условия определяются условиями проведения электролиза. В методе вольтамперометрии задается потенциал электрода, поэтому задаются концентрации веществ у поверхности электрода в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}(0, t)}{C_{\text{Red}}(0, t)}. \quad (247)$$

При этом потенциал электрода линейно меняется во времени (244). Предполагается, что потенциал уменьшается, т. е. смещается в катодном направлении, что соответствует протеканию катодного процесса восстановления.

Но уравнение Нернста дает нам одно граничное условие, а необходимо два (одно для окисленной формы, другое для восстановленной формы). Второе условие берется из уравнения электродного процесса, в соответствии с которым должен выполняться закон сохранения массы: сколько моль вещества Ox вступило в реакцию в единицу времени, столько же моль вещества Red образовалось. Это условие математически выражается равенством потоков окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода.

Таким образом, задача теоретического описания вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала может быть записана в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} &= D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} &= D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}, \end{aligned} \right\} \quad (248)$$

начальные условия:

$$t = 0, \quad x \geq 0, \quad C_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}}^0, \quad C_{\text{Red}} = 0; \quad (249)$$

граничные условия:

$$x \rightarrow \infty, \quad t \geq 0, \quad C_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}}^0, \quad C_{\text{Red}} = 0; \quad (250)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_{\text{Ox}}(0, t)}{C_{\text{Red}}(0, t)} &= e^{\frac{zF(E - E^\circ)}{RT}} = e^{\frac{zF(E_i - \psi t - E^\circ)}{RT}} = \theta e^{-at}, \\ D_{\text{Ox}} \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} &= -D_{\text{Red}} \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x}, \end{aligned} \right\} \quad (251)$$

где

$$\theta = e^{\frac{zF(E_i - E^\circ)}{RT}}, \quad a = \frac{zF}{RT} \psi. \quad (252)$$

Решение данной задачи найдено в виде зависимости тока от потенциала и имеет следующий вид:

$$i = zFC_{\text{Ox}}^0 \sqrt{\pi D_{\text{Ox}} a} \chi(at), \quad (253)$$

где функция $\chi(at)$ не имеет точного аналитического выражения. Она является решением следующего интегрального уравнения:

$$\int_0^{at} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{at - z}} = \frac{1}{1 + \gamma \theta e^{-at}}, \quad (254)$$

где

$$\gamma = \sqrt{\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Red}}}}. \quad (255)$$

Различные авторы получили приближенные аналитические решения интегрального уравнения:

– Рейнмут, 1961:

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j} e^{-\frac{jzF}{RT}(E - E_{1/2})}; \quad (256)$$

– Мацуда и Аябе, 1955; Гохштейн, 1959:

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi\sqrt{at}(1+\gamma\theta)} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{at} \frac{dz}{\sqrt{at-z} \operatorname{ch}^2\left(\frac{\ln \gamma\theta - z}{2}\right)}; \quad (257)$$

– Де Врис и Ван Дален, 1963:

$$\chi(at) = -\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n\left(at^{\frac{1}{2}} - at\right)} \sqrt{n} \operatorname{erf} \sqrt{nat}. \quad (258)$$

Уравнение (254) было также численно решено Никольсоном и Шейном (1964) и результаты табулированы в виде зависимости величины $\sqrt{\pi}\chi(at)$ от $(E - E_{1/2})z$. График этой зависимости повторяет зависимость тока от потенциала (потенциодинамическую кривую) (рис. 79). Величина $E_{1/2}$ определяется формулой

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \gamma. \quad (259)$$

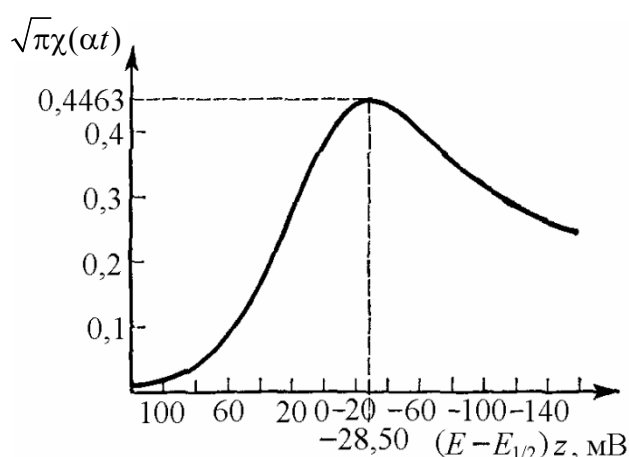


Рис. 79. Форма зависимости тока от потенциала для обратимого электродного процесса в условиях линейной диффузии и вольтамперометрического метода

Характеристическими величинами в вольтамперометрическом методе являются потенциал и ток пика. Уравнение для тока пика имеет вид

$$i_p = 0,446 C_{\text{Ox}}^0 \sqrt{\frac{(zF)^3}{RT}} D_{\text{Ox}} v. \quad (260)$$

Это уравнение Рэндлса – Шевчика. Потенциал максимума тока равен

$$E_p = E_{1/2} - \frac{1,1RT}{zF} \quad (261)$$

и смещен на 28,5 мВ в катодную область относительно потенциала полуволны. Потенциал максимума не зависит от скорости развертки. Это может служить проверкой обратимости процесса. Если потенциал максимума не зависит от скорости развертки, значит лимитирующая стадия – массоперенос.

Если потенциал максимума смещается в катодном направлении с увеличением скорости развертки, то это указывает на необратимость процесса. Скорость процесса лимитируется стадией переноса электрона. В этом случае зависимость потенциала пика от скорости развертки потенциала можно использовать для нахождения кинетических параметров – коэффициента переноса и константы скорости:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha zF} \left(\ln \sqrt{\frac{\alpha \nu z F D_{Ox}}{RT}} - \ln k_{Ox} + 0,78 \right). \quad (262)$$

Кроме того, для необратимого процесса ток пика связан с потенциалом пика следующим соотношением:

$$i_p = 0,227 z F C_{Ox}^0 k_{Ox} e^{-\frac{\alpha z F}{RT} (E_p - E^0)}. \quad (263)$$

По зависимости потенциала пика от логарифма плотности тока пика можно также определить кинетические параметры. Причем наклон этой зависимости дает коэффициент переноса, а точка пересечения с осью – константу скорости.

ЛЕКЦИЯ 16. ОСОБЕННОСТИ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) широко используется для изучения закономерностей электрохимических реакций, если медленной стадией является стадия массопереноса или же процесс происходит в условиях смешанной кинетики.

Основные достоинства:

– высокая скорость установления стационарного потока конвективной диффузии и, как следствие, высокая воспроизводимость результатов измерений;

– равнодоступность поверхности (постоянство толщины диффузионного слоя на поверхности электрода и равенство величин средней плотности тока и действительной плотности тока для любой точки поверхности электрода);

– возможность значительного повышения скорости массопереноса и, как следствие, возможность определения кинетических параметров стадии разряда – ионизации без коррекции на диффузионные торможения (возможность определять параметры более быстрых электрохимических реакций).

Обычно ВДЭ представляет собой диск из исследуемого материала, укрепленный на вертикальной оси, которая одновременно служит токоотводом. Нерабочая поверхность (ось, боковая и тыльная стороны диска) изолируется, как показано на рис. 80.

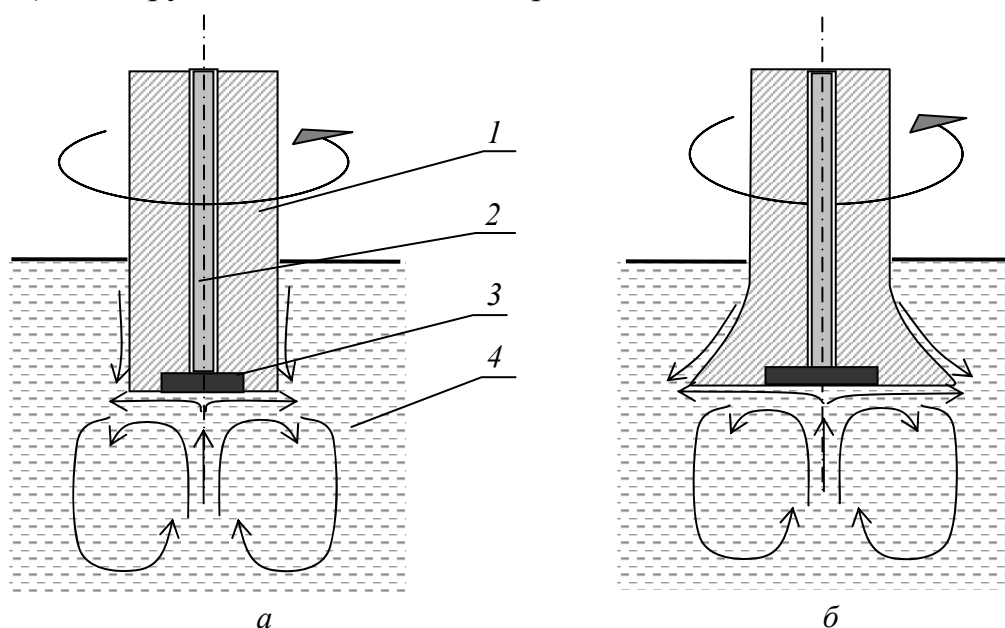


Рис. 80. Различные типы вращающихся электродов в разрезе:
а – ВДЭ с цилиндрической рубашкой: 1 – изолирующая рубашка (тефлон);
2 – токоотвод и ось вращения; 3 – материал электрода;
4 – электролит; б – ВДЭ по Риддифорду

В качестве материала для изоляции электрода наиболее пригодны фторопласт-4 (тефлон) и полиэтилен вследствие их химической инертности. Используют также и другие пластические массы (полистирол, полиметилакрилат, эпоксидные смолы). Микродисковый платиновый электрод можно изготовить, впаяв платиновую проволоку диаметром ≈ 1 мм в стекло и отшлифовав нижний конец перпендикулярно оси вращения.

Важную роль играет форма изолирующей рубашки. Вблизи краев диска уже при небольших скоростях вращения может происходить турбулизация жидкости из-за смещения боковых и поверхностных потоков электролита, что приводит к локальному снижению толщины диффузионного слоя и ошибкам в расчетах, основанных на принципе равнодоступности поверхности в диффузионном отношении. С целью исключения связанных с этим эффектом ошибок применяют два типа электродов: с цилиндрической формой изолирующей рубашки (рис. 80, а) (диаметр рабочей поверхности диска 3–5 мм, диаметр цилиндра 15–30 мм) и с конической рубашкой (или более сложной формы, как, например, у ВДЭ по Риддифорду, см. рис. 80, б). В случае цилиндрического электрода с достаточно толстой рубашкой зоны возможной турбулизации потока пространственно отделены от рабочей поверхности диска, а во втором случае перекрещивание (слияние) потоков происходит более плавно, объемы жидкости, лежащие выше и ниже плоскости вращения диска, оказываются как бы взаимно изолированными.

Важно также, чтобы совпадали оси вращения и ось электрода, плоскость диска должна быть строго перпендикулярна оси вращения. Нарушение гидродинамического режима может вызвать также слишком близко и не по центру подведенный кончик капилляра Луггина.

Другое важное обстоятельство – необходимость сохранения ламинарного течения жидкости правильным подбором скорости вращения электрода: число Рейнольдса не должно превышать 10 000.

Поясним основные достоинства ВДЭ.

При вращении дискового электрода жидкость, соприкасающаяся с центральными частями диска, отбрасывается центробежной силой к его краям. Вследствие этого в центре диска создается разрежение и струя жидкости направляется из объема раствора к центру диска, т. е. центр оказывается точкой набегания струи (см. лекцию 11). Положение любой точки поверхности электрода можно определить расстоянием от нее до центра диска r , а линейную скорость ее движения v_0 – через угловую скорость ω : $v_0 = r\omega$.

Поэтому, как видно из соотношения (150):

$$\delta_{\text{гр}} \approx \sqrt{\frac{vy}{v_0}} \approx \sqrt{\frac{vr}{\omega r}} \approx \sqrt{\frac{v}{\omega}}, \quad (264)$$

толщина граничного слоя не зависит от местоположения точки на поверхности электрода, а определяется только скоростью вращения электрода и вязкостью электролита. Тогда толщина диффузионного слоя, в соответствии с уравнением (153):

$$\delta = 1,61 y^{\frac{1}{2}} (v^0)^{-\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} = 1,61 v^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (265)$$

и плотность тока

$$i_d = 0,62 z F v^{-\frac{1}{6}} D^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \quad (266)$$

во всех точках поверхности диска одинакова, что подтверждается, в частности, одинаковой толщиной слоя металла, осажденного на катодно поляризуемом ВДЭ.

Коэффициенты 1,61 и 0,62 соответствуют размерностям плотности тока – А/м², коэффициента диффузии и кинематической вязкости – м²/с, концентрации вещества – моль/м³, угловой скорости вращения – рад/с.

Применение вращающегося дискового электрода

Вращающийся дисковый электрод применяется для *аналитических* целей: по угловому коэффициенту прямой $i_d - \sqrt{\omega}$ (см. уравнение 266) легко определить C_0 .

Аналогичным образом можно найти *коэффициент диффузии* D электроактивного вещества при известной его концентрации.

ВДЭ используется и для определения *природы замедленной стадии*. Если процесс чисто диффузионный, то зависимость $i_d - \sqrt{\omega}$ линейна и экстраполируется в начало координат (зависимость 1 на рис. 81). При замедленном разряде плотность тока не зависит от скорости вращения (зависимость 2). Если скорости диффузии и разряда соизмеримы (смешанная кинетика), наблюдается нелинейный участок 3 на рис. 81.

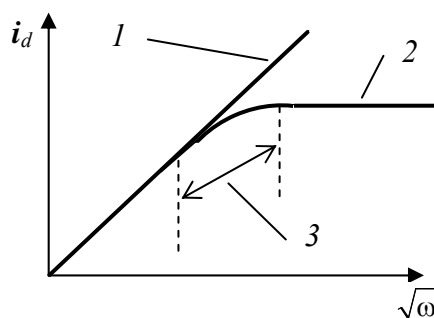


Рис. 81. Зависимость плотности предельного диффузионного тока для вращающегося дискового электрода от $\sqrt{\omega}$

Для определения природы замедленной стадии в выбранном диапазоне потенциалов снимают серию потенциостатических поля-

ризационных кривых при разных скоростях вращения дискового электрода.

В случае смешанной кинетики можно определить *порядок реакции* (рис. 82) – показатель степени при концентрации в кинетическом уравнении.

Пусть предельный кинетический ток (не связанный с доставкой вещества) для реакции порядка p выражается уравнением

$$i_k = kC_0^p, \quad (267)$$

где k – константа скорости реакции. В тех же условиях измеренный ток будет равен:

$$i = kC_s^p. \quad (268)$$

При стационарной диффузии концентрацию вещества у поверхности можно выразить через предельный диффузионный ток:

$$C_s = C_0 \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (269)$$

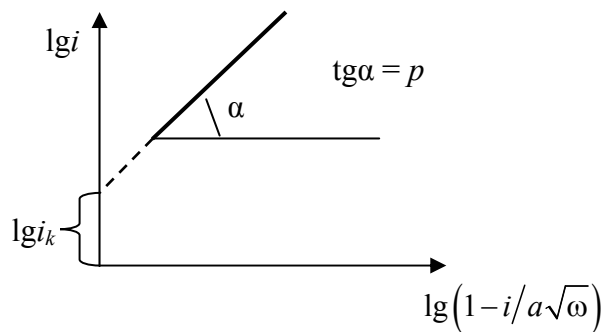


Рис. 82. Определение порядка реакции при смешанной кинетике

Подставим выражение (269) в уравнение (268) и получим

$$i = kC_0^p \left(1 - \frac{i}{i_d} \right)^p = i_k \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}} \right)^p, \quad (270)$$

где

$$a = 0,62zFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_0. \quad (271)$$

Логарифмируя уравнение (270), получим

$$\lg i = \lg i_k + p \lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}} \right). \quad (272)$$

Далее, построив зависимость $\lg i$ от $\lg \left(1 - i/a\sqrt{\omega} \right)$ (рис. 82), находим порядок реакции p как угловой коэффициент этой прямой, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает $\lg i_k$.

ЛЕКЦИЯ 17. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В большинстве случаев основными результатами электрохимических измерений являются поляризационные кривые. Причем получают данные кривые в потенциодинамических условиях. До недавнего времени основным способом регистрации потенциодинамических поляризационных кривых был самописец и поляризационные кривые регистрировали на миллиметровой бумаге. Иногда при изучении быстрых электрохимических процессов для регистрации поляризационных кривых использовали осциллографы с фиксацией поляризационных кривых на фотопленке. В обоих случаях получаемые результаты было неудобно использовать для дальнейшей математической обработки.

Применение цифровых приборов и ЭВМ

В настоящее время математическая обработка результатов измерений проводится с использованием ЭВМ. Для обработки поляризационных кривых требуется переводить их в цифровую форму. Для этого использовались разные методы. Самый простой, но и самый трудоемкий метод – ручной ввод на клавиатуре таблицы токов и соответствующих потенциалов для поляризационной кривой. Другой способ – использование специального прибора для ручного ввода графиков – дигитайзера. Третий способ – сканирование изображения поляризационных кривых с последующей обработкой отсканированных изображений с помощью специальных программ. Причем в большинстве случаев такая обработка сводится к ручному вводу графика с помощью манипулятора «мышь». Все эти способы оцифровки изображений графиков довольно трудоемки.

Для преобразования измеряемой аналоговой величины в цифровую форму и ввода оцифрованных данных непосредственно в память

ЭВМ можно использовать платы сопряжения с компьютером, содержащие аналого-цифровой преобразователь. В настоящее время выпускаются сравнительно недорогие платы АЦП. Однако для их использования часто необходимо согласование диапазона измеряемого напряжения со входным диапазоном платы АЦП, который в недорогих платах можно регулировать только ограниченно (например ± 1 В; ± 2 В и ± 5 В). Выбор излишне большого входного диапазона приведет к потере точности преобразованного в цифровой код аналогового сигнала, которую можно достичь с использованием установленного на плате АЦП данной разрядности. Кроме того, такие платы позволяют измерять только напряжение. Для измерения тока необходим преобразователь ток – напряжение.

В последнее время все вновь выпускаемые приборы, в том числе и потенциостаты, являются цифровыми измерительными приборами и обеспечивают непосредственное представление измеряемых величин в цифровой форме. Для этого они оборудуются средствами сопряжения с персональными ЭВМ. Такие средства сопряжения чаще всего в последнее время реализуются для подключения приборов к стандартным портам, присутствующим в персональных ЭВМ: последовательному порту (COM или RS-232) либо порту универсальной последовательной шины (USB). Следует отметить, что такие стандартные порты не всегда обеспечивают необходимую гибкость управления приборами со стороны ЭВМ и скорость обмена данными. Поэтому приборы могут комплектоваться специальными платами сопряжения с персональными ЭВМ. Одна из наиболее распространенных плат сопряжения реализует стандартизированную схему обмена данными между цифровыми приборами и компьютером, которая позволяет подключать одновременно в одну измерительную систему до 14 приборов. Данная схема или стандарт описывает необходимые электрические разъемы в приборах и плате сопряжения и назначение каждого контакта в разъеме. Этот стандарт в зарубежной литературе называется GPIB (General Purpose Interface Bus – приборная шина общего назначения) или IEEE-488, а в отечественной и бывшей советской литературе – КОП (канал общего пользования).

Основы статистической обработки данных

Отклонение результата измерения от его истинного значения называется погрешностью измерения. Погрешность измерения бывает абсолютная и относительная. Абсолютная погрешность измерения ве-

личины X обозначается с использованием значка Δ и находится как модуль разности между измеренным и истинным значениями:

$$\Delta X = |X_{\text{изм}} - X_{\text{ист}}|. \quad (273)$$

Относительная погрешность – отношение абсолютной погрешности к модулю истинного значения, выражается в процентах:

$$\delta = \frac{\Delta X}{|X_{\text{изм}}|} \cdot 100\%. \quad (274)$$

Поскольку истинное значение измеряемой величины остается неизвестным, то погрешность измерения можно определить только приближенно.

Погрешности измерений по происхождению делятся на систематические, грубые и случайные. Систематические погрешности повторяются многократно при измерениях и вызваны дефектами или недостаточной чувствительностью измерительной аппаратуры, а также приближенным характером используемых моделей при определении тех или иных характеристик процесса.

Грубые погрешности редко проявляются в виде сильного отклонения от ожидаемого значения и вызваны, как правило, ошибками в проведении эксперимента. Статистическая обработка выявляет грубые погрешности для отбрасывания результатов, вызывающих эти погрешности.

Случайные погрешности при повторных измерениях проявляются по-разному и вызваны различными причинами, учесть которые заранее невозможно. Случайные погрешности можно уменьшить статистической обработкой и проведением достаточно большого числа измерений.

Оценка случайных погрешностей основана на понятии *случайной величины*, вводимой в разделе математики – теории вероятностей. Если выражаться не строгим математическим языком, то можно сказать, что случайная величина – это некоторое число, принимающее случайные значения. Случайная величина ξ может быть конечной (дискретной) или непрерывной. Конечная случайная величина может принимать конечное число значений и определяется таблицей, в которой каждому значению случайной величины соответствует ее вероятность:

$$\xi = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{pmatrix}, \quad p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1. \quad (275)$$

Подобную таблицу называют также законом распределения конечной случайной величины.

При описании случайных величин большую роль играет возможность нахождения вероятности того, что случайная величина примет значение меньшее некоторого заданного числа x . При различных значениях x эта вероятность будет принимать различные значения, т. е. данная вероятность является некоторой функцией от действительного числа x . Эта функция называется *функцией распределения* случайной величины ξ :

$$F(x) = P(\xi < x). \quad (276)$$

Функция распределения случайной величины ξ позволяет легко вычислить вероятность того, что данная случайная величина примет значения в некотором интервале действительных чисел a и b :

$$P(a \leq \xi < b) = F(b) - F(a). \quad (277)$$

Непрерывная случайная величина ξ определяется наличием функции, называемой *плотностью вероятности* или *плотностью распределения* $p(x)$, которая позволяет найти вероятность попадания случайной величины в полуинтервал $[a, b)$ по формуле

$$P(a \leq \xi < b) = \int_a^b p(x) dx. \quad (278)$$

Плотность вероятности обладает следующими свойствами:

$$p(x) \geq 0; \quad (279)$$

$$p(x) = F'(x); \quad (280)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1. \quad (281)$$

Функция распределения непрерывной случайной величины может быть выражена через плотность вероятности:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x p(t) dt. \quad (282)$$

Основными числовыми характеристиками случайных величин являются математическое ожидание и дисперсия.

Математическое ожидание называется также средним значением или центром распределения. Для дискретной случайной величины математическое ожидание находится по формуле

$$M\xi = \sum_{i=1}^n p_i x_i. \quad (283)$$

Для непрерывной случайной величины, все значения которой находятся в интервале $[a, b]$, математическое ожидание можно найти по формуле

$$M\xi = \int_a^b xp(x)dx. \quad (284)$$

Математическое ожидание обладает следующими свойствами:

$$M(c\xi) = cM\xi; \quad (285)$$

$$M(\xi + c) = M\xi + c, \quad (286)$$

где c – константа;

$$M(\xi + \eta) = M\xi + M\eta. \quad (287)$$

Для независимых случайных величин

$$M(\xi\eta) = M\xi M\eta. \quad (288)$$

Дисперсия представляет собой математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины от своего среднего значения:

$$D\xi = M(\xi - M\xi)^2. \quad (289)$$

Для дискретной случайной величины дисперсию можно вычислить по формуле

$$D\xi = \sum_{i=1}^n (x_i - M\xi)^2 p_i. \quad (290)$$

Для непрерывной случайной величины, все значения которой находятся в интервале $[a, b]$, расчет дисперсии можно провести по формуле

$$D\xi = \int_a^b (x - M\xi)^2 p(x)dx. \quad (291)$$

Дисперсия обладает следующими свойствами:

$$D(c\xi) = c^2 D\xi; \quad (292)$$

$$M(\xi + c) = D\xi, \quad (293)$$

где c – константа.

Для независимых случайных величин

$$D(\xi + \eta) = D\xi + D\eta. \quad (294)$$

Для расчета дисперсии можно воспользоваться формулой «средний квадрат минус квадрат среднего»:

$$D\xi = M\xi^2 - (M\xi)^2. \quad (295)$$

Квадратный корень из дисперсии называют *среднеквадратичным отклонением* (СКО):

$$\sigma = \sqrt{D\xi}. \quad (296)$$

Случайная величина имеет нормальное (гауссово) распределение (или распределена по нормальному закону), если ее плотность распределения имеет вид:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}, \quad (297)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение; a – математическое ожидание случайной величины. Нормальное распределение с параметрами $a = 0$ и $\sigma = 1$ называется стандартным и задается плотностью:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}. \quad (298)$$

Функция распределения стандартной нормальной случайной величины обозначается $\Phi(x)$:

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^x \varphi(t) dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (299)$$

и задается с помощью таблиц. Иногда вместо функции $\Phi(x)$ табулируется функция $\Phi_0(x)$:

$$\Phi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x e^{-\frac{t^2}{2}} dt. \quad (300)$$

Эта функция нечетна, т. е.

$$\Phi_0(-x) = -\Phi_0(x), \quad (301)$$

поэтому табулируются ее значения только при $x > 0$.

Любая нормальная случайная величина может быть приведена к стандартному виду заменой переменной x на t по формуле

$$t = \frac{x-a}{\sigma}. \quad (302)$$

Для любой случайной величины, распределенной по нормальному закону, вероятность ее попадания в интервал $[x_1, x_2]$ может быть рассчитана по формуле

$$P(x_1 < \xi < x_2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{t_1}^{t_2} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = \Phi(t_2) - \Phi(t_1), \quad (303)$$

где t_1 и t_2 найдены по формуле (300).

Практически все значения нормальной случайной величины находятся в промежутке $[a - 3\sigma, a + 3\sigma]$ – правило «трех сигм».

Важная роль нормального распределения объясняется центральной предельной теоремой вероятностей, утверждающей, что распределение случайных погрешностей будет близко к нормальному всякий раз, когда результаты наблюдений формируются под действием большого числа независимо действующих факторов, каждый из которых оказывает лишь незначительное действие по сравнению с суммарным действием всех остальных.

Среднее арифметическое нескольких независимых измерений

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \approx M\xi \quad (304)$$

является приближенным значением измеряемой величины. С ростом n это приближение становится все более надежным. Данное значение называют выборочной оценкой математического ожидания случайной величины. Аналогично выборочной оценкой дисперсии будет

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \approx D\xi. \quad (305)$$

Однако эта оценка является смещенной. Чаще используют несмещенную оценку дисперсии:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \approx D\xi. \quad (306)$$

Выборочной несмещенной оценкой среднеквадратичного отклонения будет

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \approx \sigma. \quad (307)$$

Приближенное равенство (304) можно описать доверительным интервалом, который с доверительной вероятностью p_0 накрывает истинное значение измеренной величины. Обычно задаются вероятностью 0,95. При расчете доверительных интервалов возможно два случая в зависимости от того, известна или нет дисперсия исходной случайной величины.

Если дисперсия известна и равна σ , то доверительный интервал будет равен

$$\bar{x} \pm t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (308)$$

где t находится по табличной функции распределения по заданной доверительной вероятности из условия

$$p_0 = \Phi_0(t). \quad (309)$$

Если дисперсия неизвестна, то используют несмещенную оценку дисперсии (306). Однако в этом случае доверительный интервал должен быть расширен, причем в тем большей степени, чем меньше число измерений n . Для этого используют критерий Стьюдента. Коэффициенты Стьюдента приводятся в таблицах для разных доверительных вероятностей и разного числа измерений. Доверительный интервал в этом случае записывается так:

$$\bar{x} \pm t(p_0, n-1) \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (310)$$

где $t(p_0, n-1)$ – коэффициент Стьюдента. При $n \rightarrow \infty$ коэффициенты Стьюдента стремятся к соответствующим значениям t (309).

ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по электрохимии: учеб. пособие для вузов / Б. Б. Дамаскин [и др.]; под ред. Б. Б. Дамаскина. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
2. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб. для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2006. – 624 с.
3. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
4. Плесков, Ю. В. Вращающийся дисковый электрод / Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1972. – 344 с.
5. Плэмбек, Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение / Дж. Плэмбек. – М.: Мир, 1985. – 320 с.
6. Методы измерения в электрохимии: в 2 т. / под ред. Э. Егера, А. Залкинда. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 585 с.
7. Фрог, Б. Н. Водоподготовка: учеб. пособие для вузов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М.: Издательство МГУ. – 1996. – 680 с.
8. Трасатти, С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О. А. Петрий // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 557–574.
9. Тюрин, Р. С. Тонкослойная электрохимия / Р. С. Тюрин, Ю. С. Ляликов, С. И. Жданов / Успехи химии. – 1972. – Т. XLI, вып. 12. – С. 2272–2299.
10. Сухотин, А. М. Справочник по электрохимии / А. М. Сухотин. – Л.: Химия. – 1981. – 488 с.
11. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы / Дж. Ньюмен. – М.: Мир. – 1977. – 464 с.
12. Мейзда, Ф. Электронные измерительные приборы и методы измерений / Ф. Мейзда. – М.: Мир, 1990. – 535 с.
13. Китунович, Ф. Г. Электротехника / Ф. Г. Китунович, Ю. П. Илюкевич. – Минск: Народная асвета, 1982. – 279 с.
14. Борисов, Ю. М. Электротехника / Ю. М. Борисов, Д. Н. Липатов, Ю. Н. Зорин. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 552 с.
15. Сопряжение датчиков и устройств ввода данных с компьютерами IBM PC / под ред. У. Томпкинса и Дж. Уэбстера. – М.: Мир, 1992. – 592 с.
16. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов. – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
17. Дамаскин, Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1983. – 400 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	2
Лекция 1. Техника электрохимического эксперимента.....	3
Лекция 2. Методы очистки воды.....	10
Лекция 3. Истинная поверхность и пористость электродов	15
Лекция 4. Ячейки, электроды сравнения, капилляры Луггина... .	27
Лекция 5. Приборы для электрических измерений.....	35
Лекция 6. Методы измерения электрических величин.....	43
Лекция 7. Аналоговые преобразователи	49
Лекция 8. Аналого-цифровые преобразователи	66
Лекция 9. Поверхностное натяжение и емкость двойного слоя	72
Лекция 10. Адсорбционный метод изучения двойного слоя на металлах платиновой группы	89
Лекция 11. Общая характеристика кинетических особенностей электрохимических процессов.....	96
Лекция 12. Классификация методов электрохимической кинетики	118
Лекция 13. Полярография	123
Лекция 14. Хроноамперометрия, хронопотенциометрия	135
Лекция 15. Хроновольтамперометрия	143
Лекция 16. Особенности вращающегося дискового электрода... .	148
Лекция 17. Обработка результатов электрохимических измерений.....	153
Литература	161