

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Б. М. ГРАФОВ, Е. А. УКШЕ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ЦЕПИ
ПЕРЕМЕННОГО ТОКА**



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Б. М. Графов, Е. А. Укше

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ЦЕПИ
ПЕРЕМЕННОГО ТОКА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1973

Электрохимические цепи переменного тока. Графов Б. М., Укше Е. А. М., «Наука», 1973, стр. 128.

В книге изложено современное состояние теории электрохимических цепей переменного тока. Рассмотрены вопросы экспериментального определения электрохимического импеданса и дан обзор методов интерпретации результатов его измерения.

Книга предназначена для широкого круга научных работников и инженеров, работающих в области электрохимической кинетики, коррозии, электроосаждения металлов, аналитической химии и электрометаллургии, специалистов по электрохимическому приборостроению и биофизике, а также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Таблиц 1. Иллюстраций 63. Библ. 155 назв.

Ответственный редактор
академик А. Н. ФРУМКИН

Исследование поведения электрохимических систем в переменном токе является одним из наиболее мощных экспериментальных методов современной электрохимии. Этот метод позволяет решать большое число разнообразных задач, начиная с прецизионного исследования структуры границы электрод — электролит и кончая выяснением тонких деталей механизма электрохимических процессов. Именно поэтому число работ, в которых использовался или анализировался метод переменного тока, огромно. Начало количественному применению импедансного метода в электрохимии было положено советскими электрохимиками.

Переменноточковые методы рассматриваются в учебных пособиях по электрохимической кинетике или в монографиях по экспериментальным электрохимическим методам обычно наряду с другими нестационарными методами. Книга Б. М. Графова и Е. А. Укше представляет собой первую монографию, посвященную специально теории электрохимического импеданса. Она написана исследователями, известными своими работами в области теории и практики импедансного метода.

В книге впервые проведен последовательный анализ электрохимического импеданса для различных электродных процессов с учетом представления о невозможности априорного разделения фарадеевского и нефарадеевского токов при наличии явлений адсорбции, явившегося камнем преткновения для многих зарубежных ученых.

Для всей монографии в целом характерны оригинальный подход к затрагиваемым вопросам, широкое привлечение математического аппарата, строгое и вместе с тем доступное изложение материала.

Можно не сомневаться, что книга «Электрохимические цепи переменного тока» будет полезна всем интересующимся электрохимической кинетикой, проблемами коррозии, электрохимическим приборостроением и биоэлектрическими измерениями.

Академик А. Н. Фрумкин

Метод электрохимического импеданса впервые был использован в электрохимической кинетике Б. В. Эршлером, А. Н. Фрумкиным и П. И. Долиным в 1940 г.

В настоящее время цепи переменного тока находят самое широкое применение в разнообразных электрохимических исследованиях. Это обуславливает потребность в книге, в которой нашло бы отражение развитие современных представлений об электрохимических цепях переменного тока, имевшее место как в теоретическом, так и в экспериментальном плане.

Работа над книгой была начата по инициативе академика А. Н. Фрумкина, которому мы приносим свою глубокую благодарность за проявленное внимание и постоянный интерес на всех этапах подготовки рукописи.

Мы признательны также Н. Г. Букун, Б. Б. Дамаскину, И. А. Зайдеману, Б. Н. Кабанову, Д. И. Лейкис, Р. Ш. Нигматуллину, О. А. Петрию, В. Ю. Филиновскому, Б. И. Хайкину, Ю. А. Чизмаджеву, А. П. Шорыгину за полезное обсуждение отдельных вопросов, затрагиваемых в книге.

Первая попытка использовать переменный ток с целью изучения электрохимических реакций была предпринята еще в конце XIX в. [1, 2]. Однако признание метод переменного тока получил только после того, как в 1940 г. Фрумкиным, Долиным и Эршлером [3] он был применен для решения принципиальных вопросов электрохимической кинетики, связанных с выяснением механизма реального электродного процесса — разряда ионов водорода на платиновом электроде.

Метод переменного тока в экспериментальной электрохимии относится к обширной группе релаксационных методов низкого уровня. Последнее означает, что в основе метода лежит изучение реакции (отклика) электрохимической системы, находящейся в стационарном состоянии, на действие слабых возмущений (тока или напряжения). Связь между реакцией и возмущением в таких случаях описывается линейными уравнениями, т. е. электрохимическая система проявляет линейные свойства. Количественной характеристикой линейных цепей переменного тока вообще и в том числе линейных электрохимических цепей служит комплексное сопротивление (импеданс), которое определяется отношением вынужденной реакции системы к возмущению. Поэтому задачей теории является вычисление импеданса электрохимических систем.

Развитие электрохимии переменного тока можно разделить на два этапа.

Первый этап включает исследования относительно простых систем, в которых заряджение двойного электрического слоя и электрохимическая реакция протекают независимо друг от друга, так что цепь переменного тока, моделирующая границу электрод—электролит, содержит две ветви — частотно-независимую емкость двойного слоя и импеданс фарадеевского процесса. В этом случае предполагается, что величина емкости двойного слоя не изменяется при введении в электролит веществ, способных реагировать на электроде, или при изменении их концентрации.

Такой подход к анализу электрохимических систем в переменном токе в его современной форме был предложен в 1947 г. Эршлером и Рэндлсом [4, 5] и получил развитие в работах ряда

исследователей. В частности, на этом этапе были рассмотрены: импеданс реакции переноса заряда с учетом диффузионных затруднений по реагирующему веществу (Эршлер [4], Рэндлс [5], Грэм [6]); импеданс адсорбции (Фрумкин и Мелик-Гайказян [7], Лоренц и Мёкель [8]); импеданс реакции переноса заряда, осложненной сопутствующими химическими реакциями (Геришер [9], Хайкин и др. [10]); импеданс электрокристаллизации (Лоренц [11], Рангараян, Тирск и др. [12—14], Браунбургер [15]); импеданс электрохимической реакции, включающей адсорбционные стадии (Геришер [16], Льюис и др. [17], Сенда и Делахей [18], Кастенинг и др. [19]). Одновременно были проанализированы вопросы моделирования электрохимических систем цепями переменного тока (Эршлер [4], Баркер [20, 21], Нигматуллин [22]).

Начало второго этапа в развитии теории электрохимических цепей переменного тока связано с работами Сенда и Делахея [18], а также Лоренца и Салве [23], рассмотревшими электрохимическую реакцию, включающую три адсорбционные стадии, или, иначе говоря, реакцию, протекающую в адсорбированном состоянии. Принципиальной особенностью подобных реакций является то, что одни и те же частицы участвуют в заряджении двойного электрического слоя и в переносе заряда через границу фаз, так что оба эти процесса уже не могут считаться взаимно независимыми. Анализ возникающей ситуации привел в 1966 г. Делахея [24] к заключению о невозможности априорного разделения полного электрического тока, протекающего через электрод, на фарадеевскую и двойнослойную составляющие. Связь между заряджением двойного слоя и фарадеевским процессом была продемонстрирована на примере реакции переноса заряда, осложненной адсорбцией реагирующих веществ [25—29].

В это же время Фрумкиным [30—36] были начаты систематические исследования, которые привели к созданию термодинамической теории обратимого электрода. Главным моментом этой теории явился новый подход к понятию заряда электрода.

Обычно в электрохимии заряд определяли применительно к случаю идеально поляризуемого электрода, т. е. электрода, на котором не протекают электрохимические реакции, связанные с переносом заряда через границу фаз. Полный заряд идеально поляризуемого электрода можно определить как количество электричества, которое необходимо сообщить электроду при увеличении его поверхности на единицу для того, чтобы разность потенциалов электрод — электролит сохранилась неизменной. Химические потенциалы всех компонентов электролита и металлической фазы при этом также должны оставаться постоянными.

Такое определение заряда идеально поляризуемого электрода аналогично определению заряда обычного конденсатора.

Для обратимых электродов определение заряда оказывается не столь простым. Химические потенциалы окисленной и восста-

новленной форм электрохимически активного вещества (μ_{Ox} , μ_{Red}) связаны с электродным потенциалом уравнением Нернста:

$$nF d\varphi = d\mu_{Ox} - d\mu_{Red}.$$

Поэтому из трех параметров μ_{Ox} , μ_{Red} и φ лишь два являются независимыми. Увеличивая поверхность обратимого электрода, можно обеспечить сохранение постоянства электродного и химических потенциалов несколькими способами. Можно, например, добавить в раствор окисленную форму электрохимически активного вещества (Ox) и подвести электричество извне для обеспечения постоянства φ и μ_{Ox} . Другой путь состоит в том, что для поддержания постоянства значений φ и μ_{Red} к электролиту добавляется восстановленная форма (Red) и подводится некоторое количество электричества извне.

Количества электричества, подводимые к электроду через внешнюю цепь, в обоих случаях будут различны. Но они с полным правом могут рассматриваться как заряды электрода Q' и Q'' (полные или термодинамические заряды по терминологии А. Н. Фрумкина). Этим двум зарядам отвечают два уравнения Липпмана, две электрокапиллярные кривые и т. п.

Представления о заряде обратимых электродов, развитые Фрумкиным, Петрием и Дамаскиным [36], стимулировали разработку нового подхода в теории электродного импеданса. В результате был развит метод эквивалентного многополюсника [37], на базе которого в последнее время удалось создать более общую концепцию электрохимических цепей переменного тока, учитывающую взаимную связь заряджения двойного слоя и электрохимической реакции.

Наряду с развитием теоретических представлений, целью которых является установление количественной характеристики электродного импеданса и нахождение эквивалентных цепей, адекватно описывающих электрохимические системы, важную роль в развитии электрохимии переменного тока сыграло создание и совершенствование методов измерения импеданса. Простой перенос схем и приборов, используемых в электротехнике, на электрохимические объекты был затруднен рядом специфических требований, предъявляемых к аппаратуре для электрохимических измерений. В частности, эта аппаратура должна обеспечивать измерение составляющих импеданса в широком диапазоне частот от десятков и даже единиц герц до частот радиодиапазона (мегагерцы). При этом тангенс угла электрохимического импеданса (отношение емкостной и активной составляющих) также может изменяться в диапазоне нескольких порядков. Наконец, важнейшим из специфических требований, предъявляемых к аппаратуре для электрохимических измерений, является требование высокой чувствительности, которая необходима для обеспечения возможности проводить измерения импеданса с наложением на ячейку весьма малых колебаний потенциала. Как правило, чтобы обес-

печить линейность электрохимической системы, амплитуда напряжения на ячейке не должна превышать нескольких милливольт или даже долей милливольт.

Первой работой, в которой было обращено специальное внимание на создание надежной измерительной схемы для определения составляющих электрохимического импеданса, была работа Мелик-Гайказяна [38, 39]. Им был сконструирован мост переменного тока, позволявший проводить измерения в диапазоне частот от 20 гц до 200 кгу. Мост был изготовлен на основе специальных безреактивных резисторов и высококачественных конденсаторов с компенсацией собственной реактивности. Меликом-Гайказяном был решен также ряд других практических вопросов проектирования мостов для электрохимических измерений. В частности, он указал на необходимость использования согласующих трансформаторов, отделяющих измерительную схему от генератора.

Дальнейшее развитие техники экспериментального определения электрохимического импеданса было осуществлено Лейкис и Кабановым [40]. Эти экспериментальные разработки завершились созданием Будницкой, Лейкис и сотр. [41, 42] серийного моста переменного тока для электрохимических измерений Р-568, выпускаемого отечественной промышленностью с 1965 г. Мост Р-568 сыграл большую роль в повышении качества и увеличении надежности экспериментальных работ по электрохимическому импедансу.

Наряду с мостовыми методами измерения импеданса важное значение имеют методы, основанные на определении модуля и угла сдвига фаз или на измерении активной и реактивной составляющих напряжения фазочувствительными вольтметрами. В развитии этих методов и их применении для электрохимических измерений большую роль сыграли исследования украинских электрохимиков Делимарского, Городыского и сотр. [43, 44] и ряда других советских исследователей.

В результате проведенных исследований и конструкторских работ измерения электрохимического импеданса в настоящее время перестали быть привилегией отдельных энтузиастов, располагающих уникальным оборудованием. Фактически сейчас любая исследовательская лаборатория может применять приборы высокого класса для проведения электрохимических измерений в переменном токе.

Существенным моментом в развитии метода переменного тока является вопрос об определении конкретных значений параметров, характеризующих двойной электрический слой и кинетику электрохимических реакций, по экспериментальным данным о частотной зависимости составляющих импеданса ячейки (импедансная спектроскопия). Важность этой задачи была отмечена уже в работе Эршлера 1948 г. [4]. В последующем методы анализа результатов измерений рассматривались Геришером [9, 16], Слюйтерсом [45], Лейкис [46, 47], Новосельским [48, 49] и другими

исследователями. Но, разумеется, развитие этих методов тесно связано с состоянием теории электрохимического импеданса и не может идти в отрыве от последней. Поэтому появление новых представлений, о которых говорилось выше, ставит ряд новых задач и в области методического подхода к обработке экспериментальных данных.

В соответствии со сказанным настоящая книга разделена на три части — три главы, которые посвящены соответственно теории электрохимических цепей переменного тока, технике измерения электрохимического импеданса и обработке результатов измерений. При подготовке книги авторы отказались от исторического принципа изложения материала и не преследовали цели дать полный обзор опубликованных по затронутым вопросам работ. Задача книги — последовательное изложение современного состояния электрохимии переменного тока. Разумеется, это изложение отражает позицию авторов по затрагиваемым вопросам. Это относится как к существу и способу изложения, так и к отбору материала. В книге систематически используется широко известный в электротехнике метод математического описания гармонических функций — метод комплексных амплитуд. Физическую основу изложения составляют представления термодинамики неравновесных процессов, в особенности соотношения Онзагера. Кроме того, на протяжении всей первой главы проводится сопоставление импедансных и термодинамических параметров, что позволяет в принципе ориентироваться на комплексное изучение электрохимических процессов с использованием обоих методов. Наконец, при анализе свойств сложных электрохимических систем широко используется метод эквивалентного многополюсника [37]. Материалы второй главы посвящены наиболее современным измерительным схемам, нашедшим широкое применение для электрохимических исследований. Третья глава содержит изложение методов обработки экспериментальных данных по импедансу применительно к содержанию первой главы.

Авторы отдают себе отчет в том, что электрохимия переменных токов охватывает в действительности значительно более широкую область, чем об этом можно судить по содержанию настоящей работы. В частности, оказались не затронутыми такие важные направления, как исследование кинетики объемных химических реакций, свойства цепей переменного тока при наложении постоянной поляризации, процессы электрокристаллизации, коррозионные явления и другие теоретические вопросы. При рассмотрении измерительной техники не затрагивались специфические проблемы изготовления электрохимических ячеек, подготовки электродов и электролита, техники измерения при поляризации постоянным током и т. п. Все эти вопросы получили достаточное отражение в отечественной и зарубежной обзорной литературе [50—61].

Глава первая
ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ
ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

1. Метод комплексных амплитуд

Прежде чем рассматривать электрохимические системы, напомним некоторые общие свойства линейных цепей переменного тока и дадим описание математического аппарата, используемого при расчете таких цепей.

Переменный ток или переменное напряжение меняются во времени по закону, описываемому гармоническими функциями, т. е. функциями вида

$$u(t) = U_0 \sin(\omega t + \theta), \quad (1.1)$$

$$u(t) = U_0 \cos(\omega t + \theta), \quad (1.2)$$

где $u(t)$ — значение, которое функция принимает в момент времени t , т. е. мгновенное значение гармонической функции; U_0 — амплитуда гармонической функции; ω — угловая частота, связанная с частотой колебаний соотношением $\omega = 2\pi f$; θ — начальная фаза, определяемая величиной смещения гармонической функции относительно начала координат.

График гармонической функции показан на рис. 1. Ток в электрической цепи можно рассматривать как некоторое возмущение. Ответом (реакцией) цепи на это возмущение является напряжение на концах цепи. Для цепей постоянного тока связь между возмущением и реакцией определяется законом Ома

$$u = Ri. \quad (1.3)$$

В цепях переменного тока также действует закон Ома, связывающий линейным соотношением ток и напряжение. Однако математическая запись закона Ома в силу того, что гармонические функции характеризуются двумя параметрами: амплитудой и начальной фазой, оказывается более сложной. Любая пассивная (т. е. не содержащая источников энергии) цепь переменного тока может быть составлена из элементов трех типов. Если ток i протекает через активное сопротивление R , то функции $u(t)$ и $i(t)$ совпадают по фазе. Иными словами, задав ток функцией

$$i(t) = I_0 \sin \omega t, \quad (1.4)$$

получим на зажимах активного сопротивления напряжение

$$u(t) = U_0 \sin \omega t. \quad (1.5)$$

Соответственно связь между напряжением и током дается в этом случае уравнением (1.3) или

$$U_0 = I_0 R. \quad (1.6)$$

Если гармонический ток протекает через конденсатор емкостью C или через катушку, индуктивность которой есть L , то положение

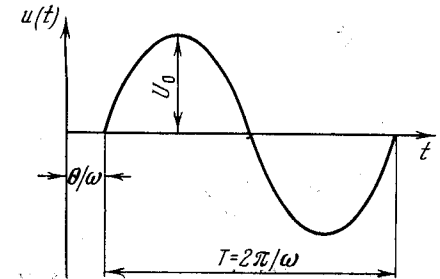


Рис. 1. График гармонической (синусоидальной) функции

U_0 — амплитуда; $T = 2\pi/\omega$ — период; θ — угол сдвига фазы (начальная фаза)

осложняется. В первом случае напряжение на обкладках конденсатора определяется их зарядом, т. е.

$$u = q/C. \quad (1.7)$$

Рассматривая ток как изменение заряда во времени dq/dt , можно написать

$$i = C \frac{du}{dt}. \quad (1.8)$$

Отсюда с учетом того, что ток задан уравнением (1.4), получим

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{C} \int i dt = \frac{1}{C} \int I_0 \sin \omega t \cdot dt = -\frac{I_0}{\omega C} \cos \omega t = \\ &= \frac{I_0}{\omega C} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) = U_0 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right). \end{aligned} \quad (1.9)$$

В итоге оказывается, что при прохождении переменного тока через емкость возникает сдвиг фазы между током и напряжением — ток опережает напряжение по фазе на угол $\pi/2$ (рис. 2). Амплитуды тока и напряжения на емкости, очевидно, связаны соотношением

$$U_0 = I_0/\omega C. \quad (1.10)$$

Аналогичным образом, если пропускать гармонический ток через катушку с индуктивностью L , то получим

$$u = L \frac{di}{dt} = L \frac{d}{dt} (I_0 \sin \omega t) = \omega L I_0 \cos \omega t = U_0 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right), \quad (1.11)$$

т. е. в этом случае ток отстает по фазе от напряжения на угол $\pi/2$, а амплитуды тока и напряжения связаны соотношением

$$U_0 = \omega LI_0. \quad (1.12)$$

Таким образом, если электрическая цепь содержит емкости и индуктивности, то записать закон Ома в простом виде для мгновенных значений тока и напряжения не удается. Кроме того,

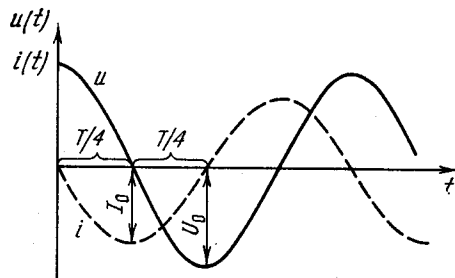


Рис. 2. Сдвиг фазы между напряжением и током в цепи конденсатора ($\theta/\omega = T/4$; $\theta = \pi/2$)

ясно, что вычисление реакции таких цепей на гармонические возмущения требует использования решения интегродифференциальных уравнений, так что подобные расчеты оказываются достаточно громоздкими. Чтобы избежать этих трудностей, при анализе свойств цепей переменного тока пользуются специальным приемом, который носит название метода комплексных символов или комплексных амплитуд. Метод основан на свойствах функций комплексного переменного.

Любое комплексное число, как известно, можно записать в алгебраической, тригонометрической или экспоненциальной форме

$$z = a + bj = r \cos \psi + jr \sin \psi = r \exp(j\psi), \quad (1.13)$$

где j — мнимая единица. Поэтому любую гармоническую функцию вида $u_1 = U_0 \cos(\omega t + \theta)$ можно рассматривать как вещественную часть комплексной функции $U = U_0 \exp[j(\omega t + \theta)]$. Это обстоятельство можно записать в виде

$$u_1 = \operatorname{Re}\{U\} = \operatorname{Re}\{U_0 \exp[j(\omega t + \theta)]\}. \quad (1.14)$$

Таким же образом функцию вида $u_2 = U_0 \sin(\omega t + \theta)$ можно рассматривать как мнимую часть той же комплексной функции

$$u_2 = \operatorname{Im}\{U\} = \operatorname{Im}\{U_0 \exp[j(\omega t + \theta)]\}. \quad (1.15)$$

Указанное обстоятельство позволяет рассматривать гармонические косинусоидальные или синусоидальные функции как действительные или мнимые части более общих экспоненциальных комплексных функций и все вычисления проводить не с синусоидальными токами $i(t)$ и напряжениями $u(t)$, а с соответствующими им комплексными символами или комплексными образами $I(t)$,

$U(t)$, записанными в экспоненциальной форме. Разумеется, в реальных электрических цепях текут реальные токи и действуют реальные напряжения. Комплексных токов и напряжений в природе не бывает. Однако использование этих величин в расчетах дает большие преимущества. В самом деле, очевидно, для комплексной функции $U = U_0 \exp[j(\omega t + \theta)]$

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= j\omega U_0 \exp[j(\omega t + \theta)] = j\omega U, \\ \int \frac{dU}{dt} &= \frac{U_0}{j\omega} \exp[j(\omega t + \theta)] = \frac{U}{j\omega}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Иными словами, дифференцирование комплексной функции сводится к ее умножению на $j\omega$, а интегрирование — к делению на $j\omega$. Соответственно, переход от синусоидальных функций к комплексным при вычислениях отвечает замене интегродифференциальных уравнений простыми алгебраическими уравнениями, решение которых представляет собой несравненно более легкую задачу.

Обратный переход от комплексных токов и напряжений к синусоидальным не представляет труда. Поскольку дифференцирование и интегрирование комплексных чисел производится независимо над их вещественными и мнимыми частями, то, очевидно, для функции $u = \operatorname{Im}\{U\}$

$$\frac{du}{dt} = \operatorname{Im}\left\{\frac{dU}{dt}\right\},$$

и так как $j = \exp(j\pi/2)$, то

$$\frac{du}{dt} = \operatorname{Im}\left\{\omega U \exp\left(j\frac{\pi}{2}\right)\right\}.$$

Точно так же

$$\int u dt = \operatorname{Im}\left\{\int U dt\right\} = \operatorname{Im}\left\{\frac{1}{\omega} U \exp\left(-j\frac{\pi}{2}\right)\right\}.$$

Комплексные функции, как очевидно из сказанного, обязательно включают множитель вида $\exp(j\omega t)$:

$$I = I_0 \exp[j\theta_i + j\omega t],$$

$$U = U_0 \exp[j\theta_u + j\omega t] \quad \text{и т. д.}$$

Этот множитель при исследовании свойств цепей переменного тока, питаемых от одного источника (когда частота ω считается постоянной), практически не несет никакой информации и сохраняется неизменным при любых линейных преобразованиях. С другой стороны, соответствующие гармонические функции полностью характеризуются константами типа $I_0 \exp(j\theta_i)$, $U_0 \exp(j\theta_u)$, называемыми комплексными амплитудами. Комплексные амплитуды принято обозначать соответствующими символами с точкой, т. е. комплексная амплитуда напряжения

$$\dot{U} = U_0 e^{j\theta_u},$$

а комплексная амплитуда тока —

$$I = I_0 e^{j\theta}.$$

Именно эти величины используются обычно в расчетах цепей переменного тока.

В качестве примера рассмотрим расчет цепи, состоящей из последовательно включенных активного сопротивления R_s , емкости C_s и индуктивности L_s . Пусть задан ток в цепи $i = I_0 \sin \omega t$. Тогда

$$u(t) = L_s \frac{di}{dt} + iR_s + \frac{1}{C_s} \int idt. \quad (1.17)$$

Заменяя реальные напряжения и токи соответствующими им комплексными символами, получаем

$$U = j\omega L_s I + R_s I + I/j\omega C_s \quad (1.18)$$

или, после сокращения на множитель $\exp j\omega t$,

$$\dot{U} = j\omega L_s I + R_s I + I/j\omega C_s, \quad (1.19)$$

где $I = I_0$, $\dot{U} = U_0 \exp(j\theta)$, а θ — угол сдвига фазы между напряжением и током.

Уравнение (1.19) показывает, что последовательная RCL -цепь может быть охарактеризована уравнением

$$\dot{U} = ZI, \quad (1.20)$$

представляющим собой закон Ома для комплексных амплитуд. Коэффициент Z в этом уравнении представляет собой комплексную величину и называется комплексным сопротивлением или импедансом цепи:

$$Z = R_s + j(\omega L_s - 1/\omega C_s). \quad (1.21)$$

В общем случае

$$Z = \frac{\dot{U}}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z| e^{j\theta}, \quad (1.22)$$

где $|Z| = U_0/I_0$ — модуль импеданса.

Величина, обратная импедансу, т. е.

$$Y = \frac{I}{\dot{U}} = \frac{I_0}{U_0} e^{-j\theta} = |Y| e^{-j\theta}, \quad (1.23)$$

называется комплексной проводимостью, или адмитансом. Ясно, что импеданс (или адмитанс) полностью характеризует поведение цепи при пропускании переменного тока. Поэтому эти параметры могут быть использованы для описания электрохимических цепей переменного тока. В электрохимии редко возникает необходимость использования индуктивности, поэтому электрохимический импеданс обычно представляют состоящим из активной (вещественной) компоненты R_s и емкостной (мнимой) компоненты

$$X_s = (\omega C_s)^{-1}, \text{ т. е.}$$

$$Z = R_s - j(\omega C_s)^{-1}. \quad (1.24)$$

R_s и C_s , как очевидно из сказанного, представляют собой активное сопротивление и емкость, соединенные последовательно. Аналогично электрохимический адмитанс можно записать в виде

$$Y = R_p^{-1} + j\omega C_p, \quad (1.25)$$

где R_p и C_p — активное сопротивление и емкость, соединенные параллельно.

Заметим еще, что емкости электрохимических цепей могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

2. Сопротивление переноса заряда

В теории электрохимических цепей переменного тока ставится задача определения импеданса системы, включающей границу электрод—электролит. При этом делаются те или иные предположения о свойствах этой границы и о составе электролита. В дальнейшем всюду будет предполагаться, что электролит содержит два типа ионов — индифферентные ионы фона, участвующие в переносе тока через объем электролита и определяющие его объемное сопротивление, но не принимающие участия в электрохимических реакциях, проходящих на границе электрод—электролит, и активные ионы (или молекулы), участвующие в электрохимических реакциях. Предполагается, что концентрация активных частиц мала по сравнению с концентрацией индифферентных ионов, так что их участием в переносе электрического тока через электролит можно пренебречь.

Анализ свойств электрохимических систем начнем с идеализированного случая, когда прохождение электрического тока через границу электрод—электролит осуществляется исключительно за счет электрохимической реакции. Будем считать также, что скорость этой реакции целиком определяется скоростью присоединения или отдачи электронов электрохимически активными частицами (скоростью переноса заряда). В этом случае зависимость между током¹ и потенциалом электрода дается уравнением теории замедленного разряда [56]:

$$i = i_0 \{ \exp[(1 - \alpha)nF\Delta\phi/RT] - \exp[-\alpha nF\Delta\phi/RT] \}, \quad (2.1)$$

где i_0 — ток обмена электрохимической реакции; $\Delta\phi$ — поляризация электрода, т. е. отклонение потенциала от равновесного значения $\Delta\phi = \phi - \phi_p$; α — коэффициент переноса ($0 \leq \alpha \leq 1$); n — число электронов, участвующих в элементарном акте реакции; $F = 96\,500 \text{ кл} \cdot \text{г-эке}$ — число Фарадея; $R = 8,315 \text{ дж/град} \cdot \text{моль}$ —

¹ Здесь и в дальнейшем, если не будет сделано специальной оговорки, величина поверхности электрода принимается равной единице.

универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. При написании (2.1) катодный ток считался отрицательным, анодный — положительным.

Уравнение (2.1) описывает нелинейную зависимость между током и напряжением. Однако если отклонение системы от равновесного состояния мало, то, разлагая экспоненциальные члены (2.1) в ряды вида

$$\exp x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

и суммируя члены с одинаковыми степенями $\Delta\phi$, получим

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \Delta\phi \left\{ 1 + \frac{1-2\alpha}{2!} \frac{nF}{RT} \Delta\phi + \frac{\alpha^3 + (1-\alpha)^3}{3!} \left(\frac{nF}{RT} \Delta\phi \right)^2 + \dots \right\}.$$

Пренебрегая ввиду малости $\Delta\phi$ всеми членами ряда в скобках по сравнению с единицей, можно написать

$$\Delta\phi = \frac{RT}{nFi_0} i. \quad (2.2)$$

Это соотношение аналогично закону Ома, так что параметр

$$R_F = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2.3)$$

можно рассматривать как активное сопротивление переноса заряда.

Ясно, что при пропускании через рассматриваемую электрохимическую систему переменного тока малой амплитуды ее свойства характеризуются сопротивлением переноса заряда и справедливо уравнение

$$\Delta\phi = R_F i, \quad (2.4)$$

где $\Delta\phi$ — комплексная амплитуда поляризации.

Интересно выяснить, сколь мало должно быть отклонение от равновесия, чтобы уравнение (2.1) могло быть линеаризовано без существенной ошибки. Так как ряд в разложении сходится достаточно быстро, можно считать, что реальные отклонения от линейности целиком связаны со вторым членом ряда $(1-2\alpha) \times \frac{nF}{2RT}$. При $\alpha = 0,5$, однако, этот член обращается в нуль, и отклонения от линейности определяются следующим, третьим членом. Таким образом, отклонения от уравнения (2.2) возрастают при отклонении коэффициента α от 0,5 и при уменьшении температуры. Если считать, что максимально допустимые отклонения от линейности не должны превышать 1%, то амплитуда поляризации (в мВ) ограничивается следующими значениями:

α	0,1	0,2	0,4	0,5
27° С	0,65/n	0,9/n	2,6/n	13/n
727° С	2,2/n	3,0/n	8,7/n	43/n

Иными словами, электрохимическая реакция, контролируемая переносом заряда, эквивалентна активному сопротивлению, определяемому соотношением (2.3), лишь при условии, что отклонения потенциала электрода от равновесного значения не превышают нескольких милливольт.

3. Диффузионный импеданс Варбурга

Рассмотрим теперь систему, аналогичную предыдущей, но при условии, что кинетика процесса переноса заряда полностью контролируется диффузией активных частиц к границе раздела электрод—электролит, что соответствует идеально обратимому электроду ($i_0 = \infty$). В этом случае отклонения потенциала электрода от равновесного значения определяются изменением концентрации электрохимически активного вещества вблизи поверхности электрода (c_s)² от ее равновесного значения (c_0)

$$\Delta\phi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_0}. \quad (3.1)$$

Так что очевидно, что $c_s = c_0 + \Delta c_s$ и

$$\frac{\Delta c_s}{c_0} = \exp \left(\frac{nF}{RT} \Delta\phi \right) - 1. \quad (3.2)$$

Как и раньше, можно разложить экспоненту в ряд

$$\frac{\Delta c_s}{c_0} = \exp \left(\frac{nF}{RT} \Delta\phi \right) - 1 = \frac{nF}{RT} \Delta\phi \left\{ 1 + \frac{1}{2!} \frac{nF \Delta\phi}{RT} + \frac{1}{3!} \left(\frac{nF \Delta\phi}{RT} \right)^2 + \dots \right\} \quad (3.3)$$

и, полагая отклонения от равновесия малыми, пренебречь всеми членами ряда, кроме первого. Тогда

$$\Delta c_s = c_0 \frac{nF}{RT} \Delta\phi. \quad (3.4)$$

Изменение концентрации в приэлектродном слое определяется уравнением диффузии

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial y^2}, \quad (3.5)$$

где D — коэффициент диффузии, а отклонения концентрации от равновесного значения Δc рассматриваются как функции времени и координаты y , направленной перпендикулярно к поверхности электрода.

Поток диффузии вещества непосредственно у поверхности электрода равен

$$V = -D \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial y} \right)_{y=0}. \quad (3.6)$$

² Под концентрацией вблизи поверхности электрода понимается концентрация вещества непосредственно за пределами двойного электрического слоя.

Кроме того, поскольку предполагается, что электрохимическая реакция, контролируемая диффузией, является единственным способом прохождения тока через границу электрод—электролит, то в соответствии с законом Фарадея

$$V = i/nF. \quad (3.7)$$

Знаки в уравнениях (3.6) и (3.7) определяются тем, что за положительное принято направление от электрода к электролиту (положительный анодный ток).

Уравнение (3.7) можно рассматривать как первое граничное условие для решения уравнения (3.5). Второе граничное условие вытекает из требования затухания отклонения концентрации от равновесного значения при бесконечном удалении от электрода, т. е.

$$\Delta c|_{y \rightarrow \infty} = 0. \quad (3.8)$$

Если отклонения от равновесия обусловлены гармоническими колебаниями потенциала

$$\Delta \phi = \Delta \phi \exp(j\omega t),$$

то в силу линейности системы колебания концентрации у поверхности, потока диффузии и тока также будут гармоническими, т. е. $\Delta c = \Delta \dot{c} \exp(j\omega t)$, $V = \dot{V} \exp(j\omega t)$ и т. д. Иными словами, уравнения (3.5) — (3.8) могут быть переписаны в форме

$$j\omega \Delta \dot{c} = D \frac{d^2 \Delta \dot{c}}{dy^2}, \quad (3.9)$$

$$\dot{V} = -D \left(\frac{d \Delta \dot{c}}{dy} \right)_{y=0}, \quad (3.10)$$

$$\dot{V} = \dot{I}/nF, \quad (3.11)$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \Delta \dot{c} = 0. \quad (3.12)$$

Причем, так как $\Delta \dot{c}$ не зависит от времени, частные производные в первых двух уравнениях заменяются полными. Решения (3.9) имеют вид [62]:

$$\Delta \dot{c} = K_1 \exp(-y \sqrt{j\omega/D}) + K_2 \exp(y \sqrt{j\omega/D}). \quad (3.13)$$

Из (3.12) следует, что $K_2 = 0$. Далее, очевидно,

$$\Delta \dot{c} = K_1 \exp(-y \sqrt{j\omega/D}) \quad (3.14)$$

и

$$\Delta \dot{c}_s = K_1 \quad (y = 0). \quad (3.15)$$

Дифференцируя (3.14) по y и полагая затем $y = 0$, находим с учетом (3.10)

$$\Delta \dot{c}_s = \frac{\dot{V}}{\sqrt{j\omega D}} = \frac{nF}{RT} c_0 \Delta \phi, \quad (3.16)$$

откуда следует

$$\Delta \phi = \frac{RT}{nF c_0 \sqrt{j\omega D}} \dot{V} \quad (3.17)$$

и

$$Z_W = \frac{\Delta \phi}{\dot{I}} = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{j\omega D}} \quad (3.18)$$

Импеданс Z_W называется диффузионным импедансом или импедансом Варбурга [1]. В силу соотношения

$$\frac{1}{\sqrt{j}} = \frac{1-j}{\sqrt{2}} \quad (3.19)$$

импеданс Варбурга можно представить в форме

$$Z_W = (1-j) W_F / \sqrt{\omega}, \quad (3.20)$$

где

$$W_F = RT / (nF)^2 c_0 \sqrt{2D} \quad (3.21)$$

называется постоянной Варбурга. Уравнение (3.20) фактически отвечает последовательному соединению активного сопротивления и емкости

$$R_W = W_F \sqrt{\omega}, \quad (3.22)$$

$$C_W = 1/W_F \sqrt{\omega}.$$

Причем, в отличие от обычных электрохимических элементов, R_W и C_W зависят от частоты, меняясь пропорционально $\omega^{-1/2}$.

Очевидно, описание диффузии с помощью импеданса Варбурга возможно лишь при малых амплитудах гармонических колебаний потенциала, а именно, при $nF \Delta \phi / 2RT \leq 0,01$. При 25°C это требование означает, что $\Delta \phi$ не должно превышать $0,5/n$ мв. Наибольшие отклонения от линейности связаны со вторым членом в разложении (3.3) и проявляются в появлении обертонов в цепи измерения импеданса. Устраняя обертоны с помощью узкополосных фильтров, можно повысить допустимую границу амплитуды потенциала примерно на порядок

4. Импеданс Эршлера — Рэндлса

Обратимся теперь к более сложной системе. Рассмотрим электрохимическую окислительно-восстановительную реакцию



протекающую без специфической адсорбции реагентов. Схема такой реакции графически показана на рис. 3. Здесь s_1 и s_2 обозначают активное вещество в окисленной форме (мы будем обозначать его индексом 1) и в восстановленной форме (индекс 2) у поверхности электрода. Аналогично v_1 и v_2 — активное вещество

в окисленной и восстановленной форме в глубине электролита. Линия v_1s_1 отвечает диффузионному переносу окисленной формы к поверхности электрода, линия s_1s_2 — превращению окисленной формы в восстановленную, а линия v_2s_2 — диффузии восстановленной формы в глубь электролита. Полагая по-прежнему, что единственной причиной прохождения электрического тока через

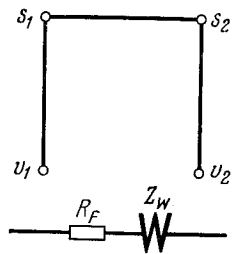


Рис. 3. Графическая схема электрохимической реакции в отсутствие адсорбции и соответствующая цепь переменного тока

границу электрод — электролит является реакция (4.1), можем написать уравнение замедленного разряда в форме

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_{2s}}{c_{20}} \exp[(1 - \alpha)nF\Delta\varphi/RT] - \frac{c_{1s}}{c_{10}} \exp[-\alpha nF\Delta\varphi/RT], \quad (4.2)$$

При этом

$$\begin{aligned} c_{1s} &= c_{10} + \Delta c_1, \\ c_{2s} &= c_{20} + \Delta c_2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Величины Δc_1 и Δc_2 соответствуют концентрационным колебаниям у поверхности электрода, но для краткости индексы s опущены. Разлагая (4.2) в ряд, получим

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_0} &= \frac{\Delta c_2}{c_{20}} - \frac{\Delta c_1}{c_{10}} + \frac{nF}{RT} (1 - \alpha) \Delta\varphi \left(1 + \frac{\Delta c_2}{c_{20}}\right) + \\ &+ \frac{nF}{RT} \alpha \Delta\varphi \left(1 + \frac{\Delta c_1}{c_{10}}\right) + \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

Отбрасывая при малых $\Delta\varphi$ члены ряда более высоких порядков, чем первый, суммируя подобные члены и переходя к комплексным амплитудам, находим

$$\frac{i}{i_0} = \frac{nF}{RT} \Delta\varphi - \frac{\Delta c_1}{c_{10}} + \frac{\Delta c_2}{c_{20}}. \quad (4.5)$$

Отсюда импеданс равен

$$Z = \frac{\Delta\varphi}{I} = \frac{RT}{nFi_0} + \frac{RT}{nFc_{10}} \frac{\Delta c_1}{I} - \frac{RT}{nFc_{20}} \frac{\Delta c_2}{I}, \quad (4.6)$$

Комплексные амплитуды гармонических составляющих концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода могут быть найдены, как и в предыдущем случае, путем

решения уравнения диффузии, поэтому

$$\begin{aligned} \Delta c_1 &= \frac{\dot{V}_1}{\sqrt{j\omega D_1}}, \\ \Delta c_2 &= \frac{\dot{V}_2}{\sqrt{j\omega D_2}}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Кроме того, теперь

$$I = nF\dot{V}_1 = -nF\dot{V}_2 \quad (4.8)$$

и, таким образом, находим

$$Z = \frac{RT}{nFi_0} + \frac{RT}{(nF)^2 c_{10} \sqrt{j\omega D_1}} + \frac{RT}{(nF)^2 c_{20} \sqrt{j\omega D_2}} \quad (4.9)$$

или

$$Z = R_F + (1 - j) \frac{W_{11} + W_{22}}{\sqrt{\omega}}, \quad (4.10)$$

где $W_{11} = RT/(nF)^2 c_{10} \sqrt{2D_1}$; $W_{22} = RT/(nF)^2 c_{20} \sqrt{2D_2}$, так что

$$W_F = W_{11} + W_{22} = \frac{RT}{(nF)^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_{10} \sqrt{D_1}} + \frac{1}{c_{20} \sqrt{D_2}} \right). \quad (4.11)$$

Таким образом, импеданс окислительно-восстановительной реакции, не осложненной адсорбционными явлениями, может быть представлен как импеданс цепи, составленной из последовательно включенных активного сопротивления R_F , характеризующего перенос заряда и импеданса Варбурга $Z_W = (1 - j) W_F / \sqrt{\omega}$, характеризующего диффузионный процесс (см. рис. 3). Эта схема так же, как и практическое выражение для импеданса (4.10), были впервые получены Эршлером [4] и Рэндлсом [5] и обычно называются схемой и импедансом Эршлера — Рэндлса.

5. Обобщенный вывод импеданса Эршлера — Рэндлса

Выше при выводе выражения для электрохимического импеданса мы использовали зависимость $i(\varphi)$, получаемую в теории замедленного разряда. При этом мы скорее отдавали дань электрохимической традиции, поскольку в последующих вычислениях исходным пунктом служило предположение о малости отклонений от равновесия и о возможности линеаризации уравнения (4.2). Нарушение условий, при которых возможна линеаризация, в процессе измерений повело бы к тому, что в измерительной цепи помимо основного сигнала, имеющего частоту ω , появились высшие гармоники, а результаты измерений стали зависеть от амплитуды налагаемого на ячейку напряжения.

С другой стороны, принцип линейности является основным в неравновесной термодинамике. Согласно этому принципу, вблизи состояния термодинамического равновесия потока необра-

тимых процессов, имеющих место в данной системе, связаны с обобщенными силами линейными уравнениями [63, 64].

Представляется естественным при описании поведения электрохимических систем в условиях слабых гармонических отклонений от равновесия использовать представления неравновесной термодинамики. Такой подход является более общим и позволяет обойтись без знания кинетических соотношений, аналогичных уравнению замедленного разряда. Чтобы проиллюстрировать обобщенный метод, обратимся вновь к электрохимической реакции (4.1). Ток, протекающий через электрод, можно выразить через потоки диффузии окисленной и восстановленной форм V_1 и V_2 или через обобщенный поток реакции переноса заряда V . Для схемы реакции рис. 3, очевидно,

$$i = nFV_1 = -nFV_2 = nFV. \quad (5.1)$$

На основе термодинамики необратимых процессов в линейном приближении можно написать

$$V = H(\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1), \quad (5.2)$$

где $\tilde{\mu}_1$, $\tilde{\mu}_2$ — электрохимические потенциалы вещества в окисленной и восстановленной формах, а $\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1$ рассматривается как обобщенная сила процесса. Так как при равновесии

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_p, \quad (5.3)$$

то уравнение (5.2) можно переписать в вид

$$V = H(\Delta\tilde{\mu}_2 - \Delta\tilde{\mu}_1), \quad (5.4)$$

где

$$\Delta\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_p, \quad \Delta\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_p. \quad (5.5)$$

Для раствора электролита, пренебрегая отличием активности от концентрации, можно написать $\tilde{\mu} = \mu_0 + RT \ln c - zF\phi$ и, стало быть, если отклонения от равновесия малы, то

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_1 &= RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} - z_1 F \Delta\phi, \\ \Delta\tilde{\mu}_2 &= RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}} - z_2 F \Delta\phi, \end{aligned} \quad (5.6)$$

причем

$$z_1 - z_2 = n, \quad (5.7)$$

где z_1 , z_2 — зарядности частиц в окисленной и восстановленной формах. С учетом (5.6) и (5.7) уравнение (5.4) принимает вид

$$V = H \left(RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}} - RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} + nF\Delta\phi \right), \quad (5.8)$$

а в случае гармонических возмущений

$$\dot{V} = H \left(RT \frac{\Delta \dot{c}_2}{c_{20}} - RT \frac{\Delta \dot{c}_1}{c_{10}} + nF\Delta \dot{\phi} \right). \quad (5.9)$$

Используя соотношения (4.7) и (5.1), легко получить

$$Z = \frac{\Delta \dot{\phi}}{i} = \frac{\Delta \dot{\phi}}{nF\dot{V}} = \frac{1}{(nF)^2 H} + (1-j) \frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}} + (1-j) \frac{W_{22}}{\sqrt{\omega}}. \quad (5.10)$$

При этом, очевидно, кинетический коэффициент для реакции переноса заряда равен

$$H = \frac{i_0}{nFRT} = \frac{V_0}{RT},$$

где

$$V_0 = \frac{i_0}{nF}. \quad (5.11)$$

Величина V_0 может быть названа потоком обмена реакции переноса заряда по аналогии с током обмена i_0 . Таким образом, обозначая $W_F = W_{11} + W_{22}$, получаем

$$Z = \frac{RT}{(nF)^2 V_0} + (1-j) \frac{W_F}{\sqrt{\omega}}. \quad (5.12)$$

6. Учет емкости двойного электрического слоя

До сих пор мы полагали, что единственной причиной прохождения электрического тока через границы электрод—электролит является электрохимическая окислительно-восстановительная реакция (фарадеевский процесс). Такое допущение было бы справедливо, если бы на электроде не существовало двойного электрического слоя. В действительности, если даже электролит не содержит электрохимически-активных частиц, т. е. представляет собой чистый фон, переменный ток через границу электрод — электролит все же проходит за счет изменения заряда обкладок молекулярного конденсатора — двойного слоя. Поэтому, рассматривая электрохимические системы в переменном токе, обычно различают фарадеевский ток или ток электрохимической реакции i_F и ток заряжения двойного слоя (емкостный ток) i_c .

Если электролит содержит только индифферентные ионы, электрохимические реакции не происходят и электрод ведет себя как идеально поляризуемый, т. е. его электрические свойства полностью определяются зарядом q . В дальнейшем увидим, что понимание поведения электрохимических систем в переменном токе требует четкого и однозначного определения понятия заряда. Для идеально поляризуемого электрода заряд q можно определить как количество электричества, которое необходимо сообщить электроду через внешнюю цепь, чтобы при образовании единицы новой поверхности раздела электрод—электролит потенциал электрода остался неизменным. При этом предполагается, что химические потенциалы компонентов индифферентного электролита также не изменяются.

Заряд идеально поляризуемого электрода зависит только от его потенциала

$$q = q(\varphi). \quad (6.1)$$

Поэтому ток заряжения идеально поляризуемого электрода

$$i_C = \frac{dq}{dt} = q_\varphi \frac{d\varphi}{dt}, \quad (6.2)$$

где

$$q_\varphi = \frac{dq}{d\varphi} = C_d \quad (6.3)$$

— емкость двойного электрического слоя.

Как известно, емкость двойного электрического слоя в общем случае может зависеть от потенциала достаточно сложным образом. Однако при наложении переменного потенциала весьма малой амплитуды этой зависимостью можно пренебречь и рассматривать величину C_d как константу. Такой подход соответствует принятому выше линейному приближению.

В том случае, когда на электроде протекает электрохимическая реакция, т. е. в присутствии электрохимически-активных ионов, через границу электрод—электролит ток может проходить двумя способами: за счет фарадеевского процесса и за счет заряжения двойного слоя. Наиболее просто такая система описывается, если активные вещества не могут адсорбироваться на поверхности электрода. При этом поток окисленной формы от электрода в точности равен потоку восстановленной формы на электрод, т. е.

$$V_1 = -V_2, \quad (6.4)$$

а фарадеевский ток и ток заряжения протекают независимо, так что полный ток через границу электрод—электролит определяется в виде суммы

$$i = i_F + \frac{dq}{dt} = i_F + q_\varphi \frac{d\varphi}{dt}. \quad (6.5)$$

Иными словами, свойства двойного электрического слоя определяются исключительно ионами фона и не меняются при введении в электролит электрохимически-активных частиц. Для гармонических токов уравнение (6.5) можно записать в форме

$$I = I_F + j\omega q_\varphi \Delta\phi. \quad (6.6)$$

Причем фарадеевский ток

$$I_F = \frac{V_0}{RT} \left[RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}} - RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} + nF\Delta\phi \right]. \quad (6.7)$$

В этом случае независимы также импеданс двойного слоя $Z_d = 1/j\omega C_d$ и фарадеевский импеданс Z_F , а полная эквивалентная схема электрода имеет вид, показанный на рис. 4. Здесь C_d — емкость двойного слоя, R_0 — активное сопротивление электролита, R_F — сопротивление переноса заряда, Z_{W11} , Z_{W22} — импедансы

Варбурга для окисленной и восстановленной форм электрохимически-активного вещества. Включение емкости двойного слоя и фарадеевского импеданса $Z_F = R_F + Z_{W11} + Z_{W22}$ параллельно друг другу отвечает уравнению (6.5), в котором токи заряжения и фарадеевской реакции складываются в общий ток. Сопротивление

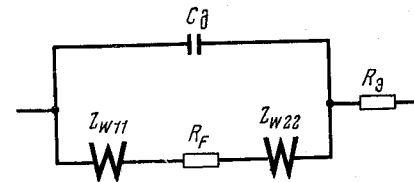


Рис. 4. Цепь переменного тока электрохимической системы, в которой не происходит адсорбции

электролита R_0 должно учитываться как сопротивление, включаемое последовательно с электродным импедансом, для всех реальных электрохимических ячеек. Схема рис. 4 отвечает уравнению полного импеданса ячейки

$$Z_{я} = Z_{эл} + R_0 = R_0 + \left(j\omega C_d + \frac{1}{R_F + Z_W} \right)^{-1}, \quad (6.8)$$

где $Z_{эл}$ — импеданс электрода или, точнее, импеданс границы электрод—электролит; а $Z_W = (1 - j) \left[\frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}} + \frac{W_{22}}{\sqrt{\omega}} \right] = (1 - j) \frac{W_F}{\sqrt{\omega}}$.

Уравнение (6.8) легко получается из (6.6) с учетом (6.7), (6.3), (5.2) и (4.7).

Схема рис. 4 и уравнение (6.8) долгое время рассматривались как единственное адекватное описание свойств электрохимической ячейки при наложении переменного напряжения малой амплитуды. Поэтому в дальнейшем будем называть схему рис. 4 классической схемой, а отвечающий ей импеданс $Z_{я}$ (или $Z_{эл}$) — классическим импедансом. Однако в реальных условиях всегда можно ожидать, что хотя бы одна из форм электрохимически-активного вещества — окисленная или восстановленная или даже обе формы — адсорбируются на электроде. В результате возникают два осложнения. Во-первых, в условиях наложения меняющегося во времени напряжения потоки V_1 и $-V_2$ не будут совпадать, поскольку становится возможным накопление или убыль вещества в адсорбированном состоянии. Во-вторых, что не менее существенно, при введении в электролит поверхностно-активных веществ, способных участвовать в фарадеевской реакции, происходит изменение свойств двойного электрического слоя. Более того, сама электрохимическая реакция может протекать через адсорбированное состояние. В результате заряд поверхности электрода приобретает значение, отличное от того, которое он имел бы в чистом фоновом электролите при сохранении потенциала неизменным. И, наконец, заряд будет зависеть от степени адсорбции веществ, реагирующих на электроде.

Возникающая в рассматриваемом случае ситуация отличается от той, которая соответствует классическому импедансу. Поскольку одни и те же частицы участвуют и в фарадеевском процессе и в зарядении двойного слоя, невозможно заранее четко разделить ток зарядения и ток фарадеевской реакции. Эти процессы оказываются взаимосвязанными и, по существу, можно говорить лишь об едином электрохимическом процессе, результатом которого является как изменение заряда поверхности электрода, так и протекание окислительно-восстановительной реакции.

Указанное обстоятельство было впервые отмечено в работах Делахейя и сотр. [24—29]. В 1966—1968 гг. ими была опубликована серия статей, посвященных невозможности априорного разделения полного тока на фарадеевскую и двойнослойную составляющие. Аналитический расчет электродного импеданса с учетом адсорбции электрохимически-активных веществ в простейшем случае весьма быстрой адсорбции (сохранения адсорбционного равновесия) привел к чрезвычайно сложному выражению, содержащему свыше десяти неизвестных параметров. Вычисление этих параметров из экспериментальных данных по электродному импедансу обычными методами оказалось затруднительным. В итоге проблема применения метода переменного тока для определения характеристик двойного слоя и электрохимических реакций в известном смысле зашла в тупик.

Разрешить указанные трудности оказалось возможным на основе метода эквивалентного многополюсника, развитого в Советском Союзе [37].

7. Импеданс электрода в случае адсорбции электрохимически индифферентного вещества

Рассмотрим электрод в электролите, содержащем поверхностно-активное вещество. Если последнее не может электрохимически окисляться или восстанавливаться в определенной области потенциалов, то состояние электрода в этой области однозначно определяется количеством электричества, сообщенным ему через внешнюю цепь. Однако, в отличие от рассмотренного выше идеально поляризуемого электрода, его заряд будет зависеть не только от потенциала, но и от количества адсорбированных частиц. Это обусловлено перераспределением электрического заряда между адсорбированными ионами или молекулами и поверхностью металла. Кроме того, внедрение поверхностно-активных частиц в двойной слой приводит к изменению его свойств из-за изменения эффективной диэлектрической постоянной.

Таким образом, в рассматриваемом случае (рис. 5) заряд электрода

$$q = q(\Phi, A), \quad (7.1)$$

где A — адсорбированное количество поверхностно-активного вещества, которое в данном случае совпадает с его гиббсовской ад-

сорбцией³. Электрод, для которого справедливо уравнение (7.1), можно назвать совершенно поляризуемым [30, 31, 65]. Прохождение тока через электрод целиком определяется изменением его заряда, т. е.

$$i = \frac{dq}{dt} = q_{\Phi} \frac{d\Phi}{dt} + q_A \frac{dA}{dt}. \quad (7.2)$$

Для гармонических токов

$$\dot{I} = j\omega q_{\Phi} \Delta\Phi + j\omega q_A \Delta\dot{A}, \quad (7.3)$$

где

$$q_{\Phi} = \left(\frac{\partial q}{\partial \Phi} \right)_A, \quad q_A = \left(\frac{\partial q}{\partial A} \right)_{\Phi}. \quad (7.4)$$

С другой стороны, скорость появления вещества в адсорбированном состоянии равна потоку этого вещества на электрод, т. е.

$$\frac{dA}{dt} = -V \quad (7.5)$$

или

$$j\omega \Delta\dot{A} = -\dot{V}. \quad (7.6)$$

В линейном приближении поток V можно записать в форме

$$V = H (\tilde{\mu} - \tilde{\mu}_s), \quad (7.7)$$

где $\tilde{\mu}$ — электрохимический потенциал вещества в адсорбированном состоянии, а $\tilde{\mu}_s$ — электрохимический потенциал в «объемном»

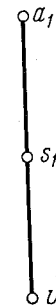


Рис. 5. Графическая схема процесса адсорбции—десорбции поверхностно-активных веществ

состоянии у поверхности электрода. Постоянная H , по аналогии с уравнением (5.12), может быть представлена как V_0/RT , где V_0 в данном случае — поток обмена для процесса адсорбции—десорбции.

³ Под гиббсовской адсорбцией понимается количество поверхностно-активного вещества, которое необходимо добавить в раствор, чтобы при образовании единицы новой поверхности раздела электрод—электролит не произошло изменения химических потенциалов компонентов раствора и электродного потенциала.

Поскольку, очевидно, для рассматриваемых условий электрохимический потенциал адсорбированного вещества является функцией электрического потенциала и адсорбции, т. е.

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(\varphi, A), \quad (7.8)$$

то

$$\Delta\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_\varphi \Delta\varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A, \quad (7.9)$$

причем $\tilde{\mu}_\varphi$ и $\tilde{\mu}_A$ обозначают частные производные $(\partial\tilde{\mu}/\partial\varphi)_A$ и $(\partial\tilde{\mu}/\partial A)_\varphi$.

При малых отклонениях от равновесия также

$$\Delta\tilde{\mu}_s = RT \frac{\Delta c}{c_0} - zF\Delta\varphi \quad (7.10)$$

и, таким образом,

$$\dot{V} = \frac{V_0}{RT} \left[\tilde{\mu}_\varphi \Delta\varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A - RT \frac{\Delta c}{c_0} + zF\Delta\varphi \right]. \quad (7.11)$$

С учетом равенства (7.6) это выражение приводится к виду

$$\dot{V} = V_0 \left[\frac{\tilde{\mu}_\varphi + zF}{RT} \Delta\varphi - \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega RT} \dot{V} - \frac{\Delta c}{c_0} \right]. \quad (7.12)$$

Далее, выражая Δc через \dot{V} по аналогии с уравнением (3.16) и используя соотношения (7.3) и (7.6), получаем для комплексной амплитуды полного тока

$$\dot{I} = j\omega q_\varphi \Delta\varphi - q_A \dot{V} = \left[j\omega q_\varphi - \frac{q_A (\tilde{\mu}_\varphi + zF)}{\tilde{\mu}_A / j\omega + RT/c_0 \sqrt{j\omega D} + RT/V_0} \right] \Delta\varphi. \quad (7.13)$$

Это выражение можно упростить, воспользовавшись адсорбционным уравнением Гиббса (см., например, [66])

$$-d\sigma = A d\mu + q d\varphi, \quad (7.14)$$

где $d\sigma$ — изменение поверхностного натяжения (или свободной поверхностной энергии в случае твердого электрода) границы электрод—электролит, а μ — химический потенциал. Поскольку

$$d(\mu A) = A d\mu + \mu dA, \quad (7.15)$$

то, очевидно,

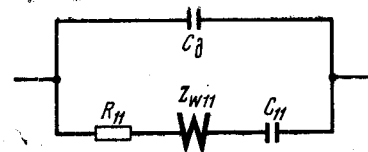
$$-d(\sigma + \mu A) = q d\varphi - \mu dA, \quad (7.16)$$

причем

$$\mu = \tilde{\mu} + zF\varphi. \quad (7.17)$$

Левая часть (7.16) представляет собой сумму полных дифференциалов $-d\sigma$ и $-\mu dA$ и поэтому сама является полным дифферен-

Рис. 6. Цепь переменного тока для электрода при десорбции поверхностно-активного вещества



циалом. Поэтому можно написать, используя равенство перекрестных производных⁴

$$\left(\frac{\partial q}{\partial A} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \right)_A \quad (7.18)$$

или

$$-q_A = \tilde{\mu}_\varphi + zF. \quad (7.19)$$

Заменяя в (7.13) $\tilde{\mu}_\varphi + zF$ на $-q_A$, находим

$$\dot{I} = \left[j\omega q_\varphi + \frac{q_A^2}{\tilde{\mu}_A / j\omega + RT/c_0 \sqrt{j\omega D} + RT/V_0} \right] \Delta\varphi \quad (7.20)$$

и, стало быть, импеданс рассматриваемого электрода равен

$$Z_{\text{эл}} = \left[j\omega q_\varphi + \frac{1}{(\tilde{\mu}_A / j\omega q_A^2) + (RT/c_0 q_A^2 \sqrt{j\omega D}) + (RT/V_0 q_A^2)} \right]^{-1}, \quad (7.21)$$

что соответствует эквивалентной схеме электрода, показанной на рис. 6 и включающей следующие параметры:

$$\begin{aligned} C_0 &= q_\varphi, \\ R_{11} &= RT/q_A^2 V_0, \\ Z_{W11} &= (1-j) \frac{RT}{q_A^2 c_0 \sqrt{j\omega D}}, \\ C_{11} &= q_A^2 / \tilde{\mu}_A. \end{aligned} \quad (7.22)$$

В отличие от импеданса Эршлера — Рэндлса здесь в выражении для активного сопротивления R_{11} и импеданса Варбурга Z_{W11} входит не $(nF)^2$, а $(\partial q/\partial A)_\varphi^2$. Кроме того, появляется дополнительная емкость C_{11} .

⁴ Если выражение $d\Phi = M(x, y) dx + N(x, y) dy$ является полным дифференциалом функции $\Phi(x, y)$, то, очевидно,

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y, \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x.$$

Дифференцируя M по y и N по x , получим условие Эйлера

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right),$$

т. е. равенство перекрестных производных как свойство полного дифференциала.

Задача об импедансе адсорбции впервые была решена в работе Фрумкина и Мелик-Гайказяна [7], поэтому импеданс

$$Z = \frac{\tilde{\mu}_A}{i\omega q_A^2} + \frac{RT}{c_0 q_A^2 V i\omega D} + \frac{RT}{V_0 q_A^2} \quad (7.23)$$

может быть назван импедансом Фрумкина—Мелик-Гайказяна. В последующей работе Лоренца и Мёкеля [8] аналогичные результаты были получены для случая, когда адсорбционный процесс соответствует модели Лэнгмюра.

8. Метод эквивалентного многополюсника

Рассмотрим теперь систему, аналогичную предыдущей и отличающуюся от нее лишь в одном отношении — будем считать, что электролит содержит два поверхностно-активных вещества, способных одновременно адсорбироваться на электроде. Случай адсорбции двух веществ впервые был рассмотрен Белоколом [67]. В последующем на примере этой системы были продемонстрированы возможности метода эквивалентного многополюсника в приложении к анализу импеданса в условиях протекания двух взаимно влияющих процессов [37].

Схема процесса, протекающего на электроде при одновременной адсорбции двух веществ и в отсутствие фарадеевской реакции, показана на рис. 7. Каждому из адсорбционных процессов отвечают две линии vs и sa . Линии v_1s_1 и v_2s_2 соответствуют стадии транспорта поверхностно-активных веществ к поверхности электрода

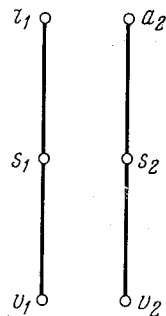


Рис. 7. Графическая схема процесса адсорбции—десорбции двух поверхностно-активных веществ

из объема раствора. Линии s_1a_1 и s_2a_2 соответствуют собственно адсорбционной стадии, когда вещество, находящееся у поверхности электрода, переходит в адсорбированное состояние. Эта стадия адсорбционного процесса сопровождается протеканием через электрод определенного количества электричества.

Заряд поверхности электрода является в рассматриваемом случае функцией трех переменных: потенциала электрода φ , количества первого вещества, находящегося в адсорбированном состо-

янии, A_1 , и количества второго вещества, находящегося в адсорбированном состоянии, A_2 . Таким образом

$$q = q(\varphi, A_1, A_2). \quad (8.1)$$

Соответственно полный ток через электрод можно представить в виде сумм трех слагаемых

$$i = i_c + i_1 + i_2 = q_\varphi \frac{d\varphi}{dt} + q_{A_1} \frac{dA_1}{dt} + q_{A_2} \frac{dA_2}{dt}. \quad (8.2)$$

Как и раньше, здесь нижние индексы обозначают частные производные по соответствующему аргументу, т. е.

$$q_\varphi = \left(\frac{\partial q}{\partial \varphi} \right)_{A_1, A_2}, \quad q_{A_1} = \left(\frac{\partial q}{\partial A_1} \right)_{\varphi, A_2}, \quad q_{A_2} = \left(\frac{\partial q}{\partial A_2} \right)_{\varphi, A_1}.$$

Первое слагаемое в (8.2) представляет собой чисто емкостный ток и отвечает частотно-независимой емкости

$$C_\kappa = q_\varphi = \left(\frac{\partial q}{\partial \varphi} \right)_{A_1, A_2}, \quad (8.3)$$

которую мы будем называть емкостью двойного слоя.

Второе слагаемое в (8.2) представляет собой электрический ток, связанный с адсорбцией первого вещества (линия s_1a_1 на рис. 7). Изменение количества вещества, находящегося в адсорбированном состоянии, целиком определяется потоком этого вещества, поскольку окислительно-восстановительные процессы отсутствуют. Таким образом, можно написать

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dt} &= -V_1, \\ \frac{dA_2}{dt} &= -V_2. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Электрические токи, отвечающие первому и второму адсорбционным процессам, можно записать в виде

$$\begin{aligned} i_1 &= -q_{A_1} V_1 = n_1 F V_1, \\ i_2 &= -q_{A_2} V_2 = n_2 F V_2, \end{aligned} \quad (8.5)$$

где использованы обозначения

$$\begin{aligned} q_{A_1} &= -n_1 F, \\ q_{A_2} &= -n_2 F. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Величина n_1 представляет собой число электронов, подводимое через внешнюю цепь к электроду при каждом элементарном акте перехода вещества 1 из состояния вблизи поверхности электрода (положение s_1 , рис. 7) в адсорбированное состояние (положение a_1 , рис. 7) в условиях постоянства потенциала электрода и в отсутствие

переходов во втором адсорбционном процессе. Аналогично можно определить и n_2 .

Будем считать, что вещества 1 и 2 не взаимодействуют друг с другом в рассмотренном состоянии. Если бы они не взаимодействовали также и на поверхности электрода, находясь в адсорбированном состоянии, то, очевидно, такая система могла бы быть описана электрической схемой, представляющей собой параллельное соединение емкости двойного слоя и импедансов Фрумкина—Мелик-Гайказяна — для адсорбции первого и второго веществ. Однако если на поверхности электрода частицы разных сортов, адсорбируясь, взаимодействуют (т. е., если адсорбция вещества 1 и адсорбция вещества 2 взаимно зависимы), то токи i_1 и i_2 также зависят друг от друга, а импедансы адсорбции обоих веществ нельзя представить как две параллельные цепочки.

Для описания систем, в которых протекает несколько взаимодействующих процессов, целесообразно использовать представление об электрическом многополюснике. Многополюсником в электротехнике называют любую схему, имеющую несколько пар зажимов. К числу таких схем относятся, например, мостовая схема или трансформатор и т. п. Каждая пара зажимов характеризуется отвечающим ей напряжением и током. В принципе мы можем ничего не знать о внутренней схеме многополюсника, представляя его в виде закрытого ящика. Но для рассматриваемых условий на его внутреннюю схему можно наложить два ограничения. Во-первых, можно считать, что все процессы, влияющие на свойства многополюсника, удовлетворяют условию линейности. Во-вторых, в схеме многополюсника, какой бы сложной она не была, не должно содержаться источников энергии. Такие многополюсники называются линейными пассивными многополюсниками.

Связь между токами и напряжениями на зажимах любого линейного пассивного многополюсника описывается так называемыми уравнениями передачи:

$$I_i = \sum_{k=1}^m Y_{ik} \dot{U}_k \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (8.7)$$

где I_i — комплексная амплитуда тока, протекающего между парой зажимов i, i' (в цепи i, i') многополюсника; \dot{U}_k — комплексная амплитуда напряжения на зажимах k, k' ; коэффициенты Y_{ik} имеют размерность проводимости и называются коэффициентами проводимости, или кинетическими коэффициентами. Уравнения (8.7) отвечают многополюснику, имеющему m пар зажимов. Эти уравнения обычно выводят путем применения законов Кирхгофа к N -контурным цепям [68—70]. Мы не будем рассматривать этот вывод, который излагается в любом курсе по теории линейных электрических цепей. Обратим лишь внимание читателя на абсолютное сходство уравнения передачи многополюсника (8.7) с основным феноменологическим законом неравновесной термо-

динамики. Это сходство не является неожиданным, коль скоро в обоих случаях рассматриваются линейные системы, а взаимодействие токов внутри многополюсника по существу есть частный случай взаимодействия необратимых процессов в стационарном состоянии. В данном случае токи играют роль потоков, а напряжения — роль обобщенных сил, а коэффициенты проводимости представляют собой частный случай кинетических коэффициентов.

Уравнения (8.7) могут быть переписаны таким образом, чтобы выразить связь напряжений на отдельных парах зажимов с токами, т. е.

$$\dot{U}_k = \sum_{i=1}^m Z_{ki} I_i \quad (k = 1, 2, \dots, m). \quad (8.8)$$

В этом случае параметры Z_{ik} имеют размерность сопротивления и называются импедансными или кинетическими коэффициентами.

Для наглядности запишем уравнения передачи для четырехполюсника (две пары зажимов):

$$\begin{aligned} \dot{U}_1 &= Z_{11} I_1 + Z_{12} I_2, \\ \dot{U}_2 &= Z_{21} I_1 + Z_{22} I_2, \end{aligned} \quad (8.9)$$

и для шестиполюсника (три пары зажимов):

$$\begin{aligned} \dot{U}_1 &= Z_{11} I_1 + Z_{12} I_2 + Z_{13} I_3, \\ \dot{U}_2 &= Z_{21} I_1 + Z_{22} I_2 + Z_{23} I_3, \\ \dot{U}_3 &= Z_{31} I_1 + Z_{32} I_2 + Z_{33} I_3. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Заметим, что если в многополюснике ток проходит только через одну пару зажимов, например через пару $1, 1'$, то уравнения передачи автоматически обращаются в закон Ома. В самом деле, если $I_2 = I_3 = 0$, то по (8.9) и (8.10)

$$\dot{U}_1 = Z_{11} I_1.$$

Таким образом, диагональные импедансные коэффициенты с двумя одинаковыми индексами (Z_{11}, Z_{22}, Z_{33}) отражают свойства «чистых» процессов в системе. Коэффициенты же с двумя разными индексами (Z_{12}, Z_{23} и т. д.) отражают взаимодействие процессов при их одновременном протекании. Они называются перекрестными коэффициентами.

Из сказанного следует, что поскольку импедансные коэффициенты в приложении к электрохимической системе представляют собой характеристические параметры процессов, протекающих в этой системе при малых отклонениях от равновесия, применение представлений неравновесной термодинамики является в данном случае совершенно обоснованным. Что касается рассмотрения уравнений типа (8.9) или (8.10) как уравнений передачи электрических многополюсников, то такой подход представляет собой формальный прием и имеет смысл, главным образом, для целей на-

глядности. Так же как в случае более простых систем, например в случае классического импеданса, мы описываем их поведение в переменном токе с помощью резисторов, конденсаторов и импедансов Варбурга, хотя граница электрод—электролит не содержит подобных электротехнических элементов, также и в случае более сложных систем мы можем формально описывать их свойства с помощью электрических многополюсников.

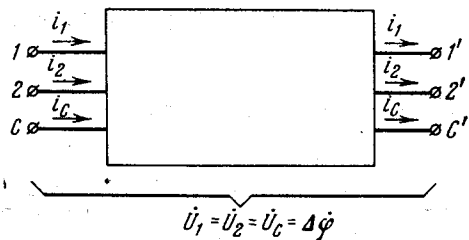


Рис. 8. Схема эквивалентного шестиполюсника для электрода, на котором одновременно адсорбируются два вещества

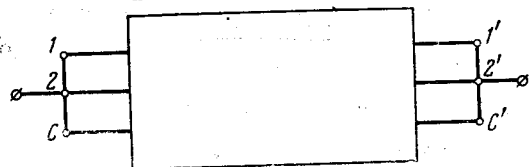


Рис. 9. Электрический двухполюсник, образованный из шестиполюсника замыканием зажимов

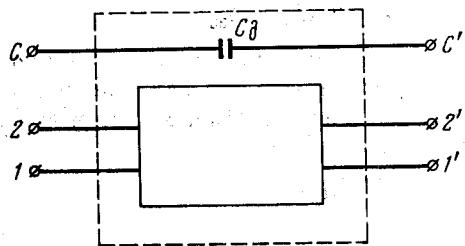


Рис. 10. Представление эквивалентного шестиполюсника в виде параллельных емкости двойного слоя и электрического четырехполюсника

В неравновесной термодинамике выполняются так называемые соотношения взаимности Онзагера для перекрестных кинетических коэффициентов [63, 64, 71, 72]. В рассматриваемом случае они имеют вид

$$Z_{ik} = Z_{ki}, \quad (8.11)$$

т. е. имеет место равенство перекрестных коэффициентов. Соотношение взаимности является следствием того фундаментального факта, что все микроскопические законы, которые определяют движение отдельных частиц, симметричны относительно прошлого и будущего, т. е. инвариантны в отношении преобразования времени (переход от t к $-t$).

С учетом сказанного выше, вернемся к рассмотрению импеданса электрода, на котором адсорбируются частицы двух сортов. Поскольку полный ток через такой электрод складывается из трех токов i_1 , i_2 , i_C , его можно представить в виде шестиполюсника (рис. 8). Отличительной особенностью электрохимической системы является то, что токи i_1 , i_2 , i_C протекают через один и тот же электрод и вызваны одним и тем же переменным потенциалом, отклоняющим систему от равновесия. Это означает, что для электрохимической системы $U_1 = U_2 = U_C = \Delta\phi$; а шестиполюсник, показанный на рис. 8, может быть назван эквивалентным электрохимической системе в том случае, если при замыкании между собой зажимов 1, 2, C и соответственно 1', 2' и C' возникнет двухполюсник, эквивалентный по своим электрическим свойствам этой системе (рис. 9). При таком замыкании зажимов переменные напряжения, действующие во всех трех цепях шестиполюсника, становятся одинаковыми.

Емкостный ток i_C зависит только от падения напряжения в цепи C, C'. Поэтому он не взаимодействует с остальными двумя токами и фактически электрический шестиполюсник в рассматриваемом случае распадается на электрический четырехполюсник, через который протекают адсорбционные токи i_1 и i_2 , и емкость C_d , включенные параллельно (рис. 10).

9. Импеданс одновременной адсорбции двух поверхностно-активных веществ

Продолжим рассмотрение процесса одновременной адсорбции двух поверхностно-активных веществ. Будем исходить из линейного уравнения замедленной адсорбции, скажем, для первого вещества

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} (\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_s), \quad (9.1)$$

где $\tilde{\mu}_1$, $\tilde{\mu}_s$ — электрохимические потенциалы вещества 1 в адсорбированном состоянии и вблизи поверхности электрода соответственно.

Как и в случае адсорбции одного вещества, (9.1) можно заметить на

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} (\Delta\tilde{\mu}_1 - \Delta\tilde{\mu}_s), \quad (9.2)$$

где знак Δ обозначает линейное приращение. Электрохимический потенциал в адсорбированном состоянии можно рассматривать как функцию потенциала электрода ϕ и адсорбированных количеств веществ 1 и 2, соответственно A_1 и A_2

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_1(\phi, A_1, A_2). \quad (9.3)$$

Поэтому в линейном приближении

$$\Delta\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_{1\phi}\Delta\phi + \tilde{\mu}_{1A_1}\Delta A_1 + \tilde{\mu}_{1A_2}\Delta A_2. \quad (9.4)$$

Аналогичные выражения можно написать и для комплексных амплитуд приращений

$$\Delta \tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_{1\varphi} \Delta \dot{\varphi} + \tilde{\mu}_{1A_1} \Delta \dot{A}_1 + \tilde{\mu}_{1A_2} \Delta \dot{A}_2. \quad (9.5)$$

Электрохимический потенциал вещества 1 вблизи поверхности электрода зависит только от потенциала φ и концентрации этого вещества c_1 (по предположению вещества 1 и 2 в объеме не взаимодействуют), так что

$$\Delta \tilde{\mu}_{1s} = RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} - z_1 F \Delta \dot{\varphi}, \quad (9.6)$$

где z_1 — зарядность частиц вещества 1. По (9.2), (9.5) и (9.6)

$$\dot{V}_1 = \frac{V_{10}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) \Delta \dot{\varphi} + \tilde{\mu}_{1A_1} \Delta \dot{A}_1 + \tilde{\mu}_{1A_2} \Delta \dot{A}_2 - RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} \right]. \quad (9.7)$$

Воспользуемся теперь полученными выше связями между приращениями концентраций и потоками

$$\Delta \dot{A}_1 = -\frac{\dot{V}_1}{j\omega}, \quad \Delta \dot{A}_2 = -\frac{\dot{V}_2}{j\omega}, \quad \Delta \dot{c}_1 = \frac{\dot{V}_1}{\sqrt{j\omega D_1}}, \quad (9.8)$$

а также связями между адсорбционными токами и потоками

$$\dot{I}_1 = -q_{A_1} \dot{V}_1, \quad \dot{I}_2 = -q_{A_2} \dot{V}_2. \quad (9.9)$$

Тогда вместо (9.7) получим

$$\Delta \dot{\varphi} = Z_{11} \dot{I}_1 - \frac{\tilde{\mu}_{1A_2}}{q_{A_2} (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) j\omega} \dot{I}_2, \quad (9.10)$$

где

$$Z_{11} = -\frac{RT}{V_{10} q_{A_1} (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)} - \frac{\tilde{\mu}_{1A_1}}{j\omega q_{A_1} (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)} - \frac{RT}{c_{10} q_{A_1} (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) \sqrt{j\omega D_1}} \quad (9.11)$$

импеданс первого адсорбционного процесса в отсутствие второго адсорбционного процесса. Этот импеданс был ранее получен для случая системы с одним поверхностно-активным веществом.

Совершенно аналогичным образом, исходя из линейного уравнения замедленной адсорбции вещества 2, получим

$$\Delta \dot{\varphi} = Z_{22} \dot{I}_2 - \frac{\tilde{\mu}_{2A_1}}{q_{A_2} (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) j\omega} \dot{I}_1, \quad (9.12)$$

причем Z_{22} — импеданс адсорбции вещества 2 в отсутствие

адсорбции вещества 1.

$$Z_{22} = \frac{-RT}{V_{20} q_{A_2} (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)} - \frac{\tilde{\mu}_{2A_2}}{j\omega q_{A_2} (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)} - \frac{RT}{c_{20} q_{A_2} (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) \sqrt{j\omega D_2}}. \quad (9.13)$$

Сопоставляя теперь уравнения (9.10) и (9.12) с системой уравнений передачи четырехполюсника [уравнения (8.9)], получим следующие выражения для перекрестных импедансных коэффициентов:

$$Z_{12} = -\frac{\tilde{\mu}_{1A_2}}{j\omega q_{A_2} (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)}, \quad Z_{21} = -\frac{\tilde{\mu}_{2A_1}}{j\omega q_{A_1} (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)}. \quad (9.14)$$

Согласно соотношению взаимности Онзагера, эти коэффициенты должны быть равны между собой. Поскольку соотношения взаимности должны выполняться при любой частоте переменного тока, следовало ожидать, что коэффициенты Z_{12} и Z_{21} будут одинаковым образом зависеть от частоты. Из уравнений (9.14) вытекает, что это действительно так, причем оба коэффициента имеют характер емкостных импедансов. При $Z_{12} = Z_{21}$ очевидно

$$\frac{\tilde{\mu}_{1A_2}}{q_{A_2} (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)} = \frac{\tilde{\mu}_{2A_1}}{q_{A_1} (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)}. \quad (9.15)$$

Покажем теперь, что равенство (9.15) может быть получено независимым путем, исходя из адсорбционного уравнения Гиббса, которое в рассматриваемом случае имеет вид

$$-d\sigma = qd\varphi + A_1 d\mu_1 + A_2 d\mu_2. \quad (9.16)$$

Вычтем из левой и правой частей (9.16) дифференциалы $d(A_1 \mu_1)$ и $d(A_2 \mu_2)$:

$$-d(\sigma + A_1 \mu_1 + A_2 \mu_2) = qd\varphi - \mu_1 dA_1 - \mu_2 dA_2.$$

Заменим химические потенциалы поверхностно-активных веществ μ_1 и μ_2 на их электрохимические потенциалы для адсорбированного состояния $\tilde{\mu}_1$ и $\tilde{\mu}_2$, пользуясь равенством

$$\mu_1 = \tilde{\mu}_1 + z_1 F \varphi, \quad \mu_2 = \tilde{\mu}_2 + z_2 F \varphi. \quad (9.17)$$

Тогда

$$-d(\sigma + A_1 \mu_1 + A_2 \mu_2) = dq\varphi - (\tilde{\mu}_1 + z_1 F \varphi) dA_1 - (\tilde{\mu}_2 + z_2 F \varphi) dA_2. \quad (9.18)$$

Это выражение представляет собой полный дифференциал некоторой величины, зависящей от электрического потенциала электрода φ и адсорбированных количеств A_1 и A_2 . Для него должно выполняться равенство перекрестных производных, т. е.

$$-q_{A_1} = \tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F, \quad -q_{A_2} = \tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F, \quad \tilde{\mu}_{1A_2} = \tilde{\mu}_{2A_1}, \quad (9.19)$$

откуда непосредственно следует равенство (9.15), полученное из соотношения взаимности Онзагера.

Несколько неожиданный факт существования связи между соотношением Онзагера и адсорбционным уравнением Гиббса несомненно интересен в общем методическом отношении. Непосредственно для теории электродного импеданса значение этой связи состоит в том, что удастся проверить на конкретном примере термодинамическую непротиворечивость метода эквивалентного многополюсника.

Получим теперь выражение для импеданса электрода, на котором происходит одновременная адсорбция двух веществ. Из сказанного следует, что для четырехполюсника, отвечающего токам адсорбции, можно написать

$$\Delta\phi = Z_{11}I_1 + Z_{12}I_2 = Z_{22}I_2 + Z_{12}I_1. \quad (9.20)$$

При этом учтено равенство $U_1 = U_2 = \Delta\phi$ и соотношение Онзагера $Z_{12} = Z_{21}$. Поэтому

$$I_1 = \Delta\phi \frac{Z_{22} - Z_{12}}{Z_{11}Z_{22} - Z_{12}^2}, \quad (9.21)$$

$$I_2 = \Delta\phi \frac{Z_{11} - Z_{12}}{Z_{11}Z_{22} - Z_{12}^2}.$$

Отсюда входной адмитанс двухполюсника, получаемого при замыкании зажимов эквивалентного четырехполюсника (см. рис. 9), равен

$$Y = \frac{I_1 + I_2}{\Delta\phi} = \frac{Z_{11} + Z_{22} - 2Z_{12}}{Z_{11}Z_{22} - Z_{12}^2}. \quad (9.22)$$

Кроме адсорбционного адмитанса эквивалентная цепь переменного тока должна содержать емкость двойного слоя и сопротивление электролита (рис. 11).

Полный импеданс системы равен

$$Z = R_3 + \left(j\omega C_\beta + \frac{Z_{11} + Z_{22} - 2Z_{12}}{Z_{11}Z_{22} - Z_{12}^2} \right)^{-1}. \quad (9.23)$$

Величины Z_{11} , Z_{12} и Z_{22} находятся по уравнениям (9.11) (9.13) и (9.14).

Выше мы представляли импеданс электрохимических систем с помощью цепей переменного тока, построенных из активных сопротивлений, емкостей и импедансов Варбурга. Такая цепь может быть построена и в рассматриваемом случае. Уравнения (9.20) показывают, что адмитанс адсорбционного процесса соответствует двухконтурной цепи (отвечающей протеканию токов I_1 и I_2 по различным путям), содержащей три различных импеданса X_1 , X_2 и X_3 (что соответствует трем коэффициентам Z_{11} , Z_{22} и Z_{12}). Простейшая цепь, удовлетворяющая этим условиям, показана на

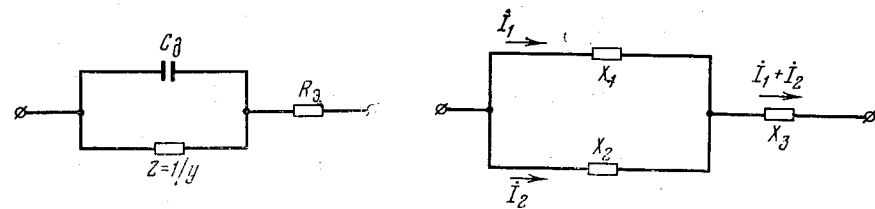


Рис. 11. Цепь переменного тока для адсорбции двух веществ
 Y — входной адмитанс адсорбционных процессов

Рис. 12. Двухконтурная цепь, содержащая три импеданса

рис. 12. Первый контур, отвечающий току I_1 , включает импедансы X_1 и X_3 , а второй контур — импедансы X_2 и X_3 . В соответствии с законами Кирхгофа для этой цепи можно написать два уравнения

$$\Delta\phi = I_1X_1 + (I_1 + I_2)X_3 = (X_1 + X_3)I_1 + X_3I_2, \quad (9.24)$$

$$\Delta\phi = I_2X_2 + (I_2 + I_1)X_3 = (X_2 + X_3)I_2 + X_3I_1.$$

Сопоставляя эти выражения с (9.20), находим

$$Z_{11} = X_1 + X_3, \quad (9.25)$$

$$Z_{22} = X_2 + X_3,$$

$$Z_{12} = Z_{21} = X_3,$$

или

$$X_1 = Z_{11} - Z_{12}, \quad (9.26)$$

$$X_2 = Z_{22} - Z_{12},$$

$$X_3 = Z_{12}.$$

Таким образом, эквивалентная цепь переменного тока для электрода, на котором адсорбируются два вещества, может быть получена как параллельное соединение емкости двойного слоя и

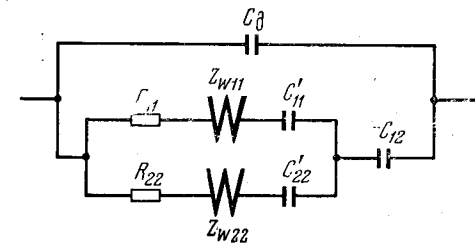


Рис. 13. Эквивалентная цепь переменного тока электрода, на котором протекает процесс одновременной адсорбции двух поверхностно-активных веществ

двухконтурной цепи, показанной на рис. 12 при условии, что импедансы X_1 , X_2 и X_3 определяются соотношениями (9.26). Учитывая выражения (9.11), (9.13) и (9.14), эквивалентная цепь может

быть приведена к виду, представленному на рис. 13. Параметры этой цепи определяются уравнениями

$$\begin{aligned} Z_{11} &= R_{11} + Z_{W11} + \frac{1}{j\omega C_{11}}, \\ Z_{22} &= R_{22} + Z_{W22} + \frac{1}{j\omega C_{22}}, \\ Z_{12} &= Z_{21} = \frac{1}{j\omega C_{12}}, \\ \frac{1}{C'_{11}} &= \frac{1}{C_{11}} - \frac{1}{C_{12}}, \quad \frac{1}{C'_{22}} = \frac{1}{C_{11}} - \frac{1}{C_{12}}, \end{aligned} \quad (9.27)$$

где

$$\begin{aligned} R_{11} &= \frac{RT}{n_1^2 F^2 V_{10}}, \quad W_{11} = \frac{RT}{n_1^2 F^2 c_{10} \sqrt{2D_1}}, \quad C_{11} = \frac{n_1^2 F^2}{\mu_{1A_1}}, \\ R_{22} &= \frac{RT}{n_2^2 F^2 V_{20}}, \quad W_{22} = \frac{RT}{n_2^2 F^2 c_{20} \sqrt{2D_2}}, \quad C_{22} = \frac{n_2^2 F^2}{\mu_{2A_2}}, \\ C_{12} &= \frac{n_1 n_2 F^2}{\mu_{2A_1}} = \frac{n_1 n_2 F^2}{\mu_{1A_2}}. \end{aligned} \quad (9.28)$$

Эти выражения записаны с учетом введенных ранее соотношений

$$\begin{aligned} Z_{W11} &= (1 - j) \frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}}, \quad -q_{A_1} = n_1 F, \\ Z_{W22} &= (1 - j) \frac{W_{22}}{\sqrt{\omega}}, \quad -q_{A_2} = n_2 F. \end{aligned} \quad (9.29)$$

Как уже отмечалось, импеданс электрода при одновременной адсорбции двух веществ был впервые вычислен Белоколом [67]. Затем аналогичные расчеты были повторены в работах Морейры и де Леви [73] и Рейнмуса [74]. Полученные этими авторами выражения чрезвычайно громоздки и содержат девять параметров вместо восьми, как это имеет место в нашем случае (см. рис. 13). Эквивалентная электрическая схема электрода на основании этих расчетов не могла быть построена. Объясняется это различие тем, что в указанных работах не учитывалась дополнительная связь между элементами импеданса, вносимая соотношениями Онзагера, и не использовались представления об эквивалентном многополюснике.

10. Электрохимическая реакция, включающая две адсорбционные стадии

В ряде важных случаев электрохимическая реакция не сводится к простому переносу заряда, а включает несколько последовательных адсорбционных стадий. Наименьшее число таких стадий равно двум. Схематическое изображение электродного процесса, включающего две адсорбционные стадии, приведено на рис. 14.

Суммарная окислительно-восстановительная реакция



распадается в этом случае на два адсорбционных акта. Линия $s_1 a$ рис. 14 отвечает переходу вещества в окисленной форме из состояния вблизи поверхности электрода в адсорбированное состояние. Линия $s_2 a$ отвечает переходу вещества в восстановленной форме из состояния вблизи поверхности электрода в адсорбированное состояние. Линии $v_1 s_1$ и $v_2 s_2$ отвечают процессу подвода веществ 1 и 2 к электроду за счет молекулярной диффузии.

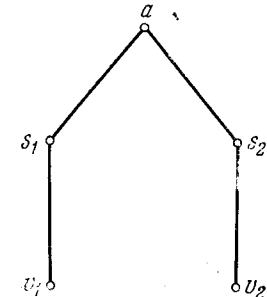


Рис. 14. Графическая схема электрохимической реакции, включающей две адсорбционные стадии

В рассматриваемой схеме электродного процесса в явном виде используется предположение о неразличимости веществ окисленной и восстановленной форм в адсорбированном состоянии.

Согласно современным представлениям феноменологической электрохимической кинетики, полный электрический ток, проходящий через границу электрод-электролит, содержит две составляющие: фарадеевскую i_F и ток заряжения dq/dt

$$i = i_F + \frac{dq}{dt}. \quad (10.2)$$

Причем в рассматриваемом случае заряд электрода (назовем его эффективным зарядом) является функцией электродного потенциала φ и количества вещества A , находящегося в адсорбированном состоянии (положение a на рис. 14)

$$q = q(\varphi, A). \quad (10.3)$$

Однако, как уже отмечалось, здесь процессы переноса заряда и заряжения двойного слоя оказываются внутренне связанными, и физический смысл в релаксационных условиях и, в частности, при наложении гармонических возмущений, имеет только полный ток i . Разделение его на фарадеевскую и двойнослойную составляющие носит условный характер. Можно, например, условиться, что фарадеевским является ток, связанный с потоком адсорбции окисленной формы V_1 , т. е.

$$i_F = nFV_1, \quad (10.4)$$

где n — число электронов, приходящихся на элементарный акт суммарного электродного процесса в стационарных условиях при пропускании постоянного тока. В этом случае полный ток через электрод совпадает с фарадеевским током. В релаксационных условиях такой выбор фарадеевского тока носит произвольный характер. Но коль скоро он уже сделан, это определяет величину эффективного заряда q , так как полный ток в (10.2) является вполне определенной величиной. Обозначим эффективный заряд, отвечающий выбору фарадеевского тока в виде (10.4), через q_1 . С тем же основанием можно определить фарадеевский ток через поток адсорбции восстановленной формы

$$i_F = \dot{q}_1 - nFV_2. \quad (10.5)$$

Такому выбору фарадеевского тока будет отвечать другой эффективный заряд электрода, который мы обозначим через q_2 .

Полный ток через электрод не зависит от того, каким способом мы разбивали его на фарадеевскую и двойнослойную компоненты. Поэтому должно соблюдаться равенство

$$i = nFV_1 + \frac{dq_1}{dt} = -nFV_2 + \frac{dq_2}{dt}. \quad (10.6)$$

Но скорость уменьшения количества адсорбированного вещества $-dA/dt$ определяется потоками двух адсорбционных стадий

$$-\frac{dA}{dt} = V_1 + V_2, \quad (10.7)$$

так что

$$\frac{d}{dt}(q_1 - q_2 - nFA) = 0. \quad (10.8)$$

Решением этого дифференциального уравнения является равенство

$$q_1 = q_2 + nFA. \quad (10.9)$$

Постоянная интегрирования в (10.8) может быть положена равной нулю или, что то же самое, включена в заряд q_2 .

Введем в рассмотрение очень важную величину, которую назовем интегральным зарядом электрода. Определим интегральный заряд электрода Q , как количество электричества, пропущенное через электрод за все время его существования, т. е.

$$Q = \int_{t_0}^t idt. \quad (10.10)$$

Нижний предел интегрирования t_0 при необходимости может быть устремлен к минус бесконечности. Из определения интегрального заряда непосредственно следует, что электрический ток, протекающий через электрод, равен производной от Q по времени

$$i = \frac{dQ}{dt}. \quad (10.11)$$

Введем еще две интегральные величины B_1 и B_2 . Определим величину B_1 как количество вещества, перешедшее за время существования электрода в адсорбированное состояние за счет протекания первой адсорбционной стадии, т. е.

$$B_1 = \int_{t_0}^t (-V_1) dt. \quad (10.12)$$

Аналогично величина B_2 определяется как количество вещества, перешедшее за все время существования электрода в адсорбированное состояние за счет протекания второй адсорбционной стадии

$$B_2 = \int_{t_0}^t (-V_2) dt. \quad (10.13)$$

В соответствии с терминологией, принятой в неравновесной термодинамике, будем называть величины B_1 и B_2 обобщенными координатами соответствующих адсорбционных стадий.

Вещество, находящееся в адсорбированном состоянии, может попасть в него только за счет протекания первой или второй адсорбционной стадии. Поэтому количество вещества в адсорбированном состоянии всегда будет совпадать с суммой величин B_1 и B_2 , т. е.

$$A = B_1 + B_2. \quad (10.14)$$

Из определений (10.12) и (10.13) следует, кроме того, что

$$\begin{aligned} -\frac{dB_1}{dt} &= V_1, \\ -\frac{dB_2}{dt} &= V_2. \end{aligned} \quad (10.15)$$

С использованием обобщенных координат B_1 и B_2 , выражение для полного электрического тока можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} i = \frac{dQ}{dt} &= nFV_1 + \frac{dq_1}{dt} = -nF\frac{dB_1}{dt} + q_{1\varphi}\frac{d\varphi}{dt} + q_{1A}\frac{dA}{dt} = \\ &= q_{1\varphi}\frac{d\varphi}{dt} + (q_{1A} - nF)\frac{dB_1}{dt} + q_{1A}\frac{dB_2}{dt}. \end{aligned} \quad (10.16)$$

Умножив обе части этого уравнения на dt , получим

$$dQ = q_{1\varphi}d\varphi + (q_{1A} - nF)dB_1 + q_{1A}dB_2. \quad (10.17)$$

Согласно (10.17), интегральный заряд электрода можно рассматривать как функцию трех переменных, в число которых время в явном виде не входит. Этими переменными являются потенциал электрода φ и обобщенные координаты первой и второй адсорбционной стадии

$$Q = Q(\varphi, B_1, B_2). \quad (10.18)$$

Кроме того, из (10.17) вытекают следующие связи между частными производными от интегрального заряда и частными производными от эффективного заряда электрода:

$$Q_\varphi = q_{1\varphi}; \quad Q_{B_1} = q_{1A} - nF; \quad Q_{B_2} = q_{1A}, \quad (10.19)$$

где $Q_\varphi = (\partial Q/\partial \varphi)_{B_1, B_2}$, $Q_{B_1} = (\partial Q/\partial B_1)_{\varphi, B_2}$ и т. д.

Из (10.19), в свою очередь, следует, что

$$Q(\varphi, B_1, B_2) = q_1(\varphi, B_1 + B_2) - nFB_1. \quad (10.20)$$

Постоянная интегрирования в (10.20) включена в эффективный заряд электрода q_1 . Учитывая (10.9), выражение интегрального заряда можно записать в виде

$$Q(\varphi, B_1, B_2) = q_2(\varphi, B_1 + B_2) + nFB_2. \quad (10.21)$$

Согласно (10.15), (10.16) и (10.19) имеем

$$i = Q_\varphi \frac{d\varphi}{dt} - Q_{B_1} V_1 - Q_{B_2} V_2. \quad (10.22)$$

Наконец, введем еще понятие о числах электронов, эффективно переносимых в каждой из адсорбционных стадий. Определим эти числа n_1 и n_2 , так, чтобы выполнялись равенства

$$\begin{aligned} -Q_{B_1} &= n_1 F, \\ Q_{B_2} &= n_2 F. \end{aligned} \quad (10.23)$$

Тогда полный ток через электрод можно представить в форме

$$i = i_C + i_1 + i_2, \quad (10.24)$$

где

$$i_C = Q_\varphi \frac{d\varphi}{dt}, \quad i_1 = n_1 F V_1, \quad i_2 = -n_2 F V_2. \quad (10.25)$$

Ток i_C — это чисто емкостный ток заряжения емкости $C_d = Q_\varphi$, которую можно рассматривать как емкость двойного слоя в условиях протекания электрохимической реакции. Токи i_1 и i_2 — это токи, отвечающие первой и второй адсорбционным стадиям, составляющим фарадеевскую реакцию (10.1). Отметим, что согласно (10.19) и (10.23) сумма эффективных чисел электронов, переносимых в адсорбционных стадиях, как и следовало быть, совпадает с полным числом электронов

$$n_1 + n_2 = n. \quad (10.26)$$

11. Импеданс и цепь переменного тока электрохимической реакции, включающей две адсорбционные стадии

Полный электрический ток электрохимической реакции, включающей две адсорбционные стадии, как видно из уравнения (10.24), содержит три составляющих — емкостный ток и два адсорбционных тока. Поэтому рассматриваемая система должна моделиро-

ваться эквивалентным шестиполосником. Однако, как и в предыдущем случае, емкостный ток не зависит от адсорбционных токов, и шестиполосник распадается на параллельные ветви, одна из которых содержит емкость двойного слоя Q_φ , а другая — эквивалентный четырехполосник, через который протекают адсорбционные токи. Вычислим импедансные коэффициенты для четырехполосника.

Линейное уравнение замедленной адсорбции для первой адсорбционной стадии запишем в уже известной форме

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} (\tilde{\mu} - \tilde{\mu}_1). \quad (11.1)$$

Отклонение электрохимического потенциала вещества в адсорбированном состоянии от равновесного значения равно

$$\Delta \tilde{\mu} = \tilde{\mu}_\varphi \Delta \varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A. \quad (11.2)$$

Отклонение же электрохимического потенциала вещества 1 вблизи поверхности электрода в линейном приближении имеет вид

$$\Delta \tilde{\mu}_1 = \Delta \mu_1 - z_1 F \Delta \varphi = RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} - z_1 F \Delta \varphi. \quad (11.3)$$

Подставляя (11.2) и (11.3) в (11.1), найдем

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) \Delta \varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A - \frac{RT}{c_{10}} \Delta c_1 \right]. \quad (11.4)$$

Переходя к комплексным амплитудам и используя соотношения $\dot{V}_1 + \dot{V}_2 = -j\omega \Delta A$ и $\Delta c_1 = \dot{V}_1 / \sqrt{j\omega D_1}$, где D_1 — коэффициент диффузии вещества 1, приходим к уравнению

$$\dot{V}_1 = \frac{V_{10}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) \Delta \dot{\varphi} - \tilde{\mu}_A \frac{\dot{V}_1 + \dot{V}_2}{j\omega} - \frac{RT}{c_{10} \sqrt{j\omega D_1}} \dot{V}_1 \right]. \quad (11.5)$$

Аналогичным образом, исходя из уравнения замедленной адсорбции для второй адсорбционной стадии, можно получить

$$\dot{V}_2 = \frac{V_{20}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_\varphi + z_2 F) \Delta \dot{\varphi} - \tilde{\mu}_A \frac{\dot{V}_1 + \dot{V}_2}{j\omega} - \frac{RT}{c_{20} \sqrt{j\omega D_2}} \dot{V}_2 \right], \quad (11.6)$$

где D_2 — коэффициент диффузии вещества 2.

На основании (11.5) и (11.6) находятся импедансные коэффициенты. Не проводя этих несложных выкладок, сразу выпишем результат

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{RT}{n_1 F V_{10} (\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F)} + \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega n_1 F (\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F)} + \\ &+ \frac{RT}{n_1 F c_{10} (\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) \sqrt{j\omega D_1}}, \end{aligned} \quad (11.7)$$

$$Z_{22} = \frac{-RT}{n_2 F V_{20} (\tilde{\mu}_\Phi + z_2 F)} + \frac{-\tilde{\mu}_A}{j\omega n_2 F (\tilde{\mu}_\Phi + z_2 F)} + \frac{-RT}{n_2 F c_{20} (\tilde{\mu}_\Phi + z_2 F) V j\omega D_2}, \quad (11.8)$$

$$Z_{12} = \frac{-\tilde{\mu}_A}{j\omega n_2 F (\tilde{\mu}_\Phi + z_1 F)} = Z_{21} = \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega n_1 F (\tilde{\mu}_\Phi + z_2 F)}. \quad (11.9)$$

При выводе (11.7) — (11.9) использованы соотношения $I_1 = n_1 F \dot{V}_1$ и $I_2 = -n_2 F \dot{V}_2$.

Согласно (11.9), частотная зависимость перекрестных импедансных коэффициентов Z_{12} и Z_{21} одинакова, и для выполнения соотношения Онзагера требуется соблюдение равенства

$$(\tilde{\mu}_\Phi + z_1 F) n_2 F = -(\tilde{\mu}_\Phi + z_2 F) n_1 F, \quad (11.10)$$

из которого, учитывая $n_1 + n_2 = n$ и $z_1 - z_2 = n$, находим, что соотношение взаимности Онзагера фактически эквивалентно выполнению условия

$$\tilde{\mu}_\Phi + z_1 F = n_1 F \quad (\tilde{\mu}_\Phi + z_2 F = -n_2 F). \quad (11.11)$$

Соотношения (11.11) могут быть получены на основе адсорбционного уравнения Гиббса обратимого электрода. Это значит, что и в рассматриваемом случае существует связь между соотношением Онзагера и основным уравнением термодинамики поверхности.

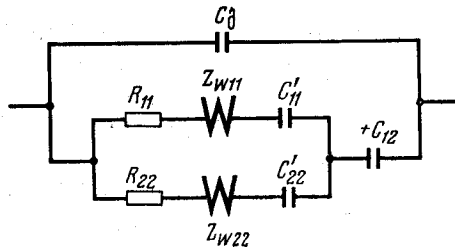


Рис. 15. Эквивалентная цепь переменного тока электрохимической реакции, включающей две адсорбционные стадии

Эквивалентная цепь переменного тока может быть получена уже знакомым способом и имеет вид, показанный на рис. 15.

Связь между параметрами этой цепи и импедансными коэффициентами следующая:

$$\begin{aligned} Z_{11} &= R_{11} + \frac{1}{j\omega C_{11}} + (1-j) \frac{W_{11}}{V\omega}, \\ Z_{22} &= R_{22} + \frac{1}{j\omega C_{22}} + (1-j) \frac{W_{22}}{V\omega}, \\ Z_{12} &= Z_{21} = -\frac{1}{j\omega C_{12}}, \end{aligned} \quad (11.12)$$

причем

$$Z_{W_{11}} = (1-j) \frac{W_{11}}{V\omega}, \quad Z_{W_{22}} = (1-j) \frac{W_{22}}{V\omega}. \quad (11.13)$$

$$R_{11} = \frac{RT}{V_{10} n_1^2 F^2}, \quad C_{11} = n_1^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad W_{11} = \frac{RT}{n_1^2 F^2 c_{10} V j\omega D_1},$$

$$R_{22} = \frac{RT}{V_{20} n_2^2 F^2}, \quad C_{22} = n_2^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad W_{22} = \frac{RT}{n_2^2 F^2 c_{20} V j\omega D_2}, \quad (11.14)$$

$$C_{12} = n_1 n_2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad \frac{1}{C_{11}} = \frac{1}{C_{11}} + \frac{1}{C_{12}}, \quad \frac{1}{C_{22}} = \frac{1}{C_{22}} + \frac{1}{C_{12}}.$$

Следует обратить внимание на то, что в эквивалентной цепи перед емкостью C_{12} имеется знак минус. Это обстоятельство приводит к тому, что в условиях, когда эффективные числа электронов n_1 и n_2 положительны, общая для двух адсорбционных токов емкость является отрицательной величиной.

12. Полные заряды обратимого электрода и эффективный перенос заряда на отдельных адсорбционных стадиях

При протекании на электроде электрохимической реакции образование границы электрод—электролит не обязательно связано с необходимостью подвода какого-либо количества электричества через внешнюю цепь для поддержания постоянного потенциала. Это объясняется тем, что заряд двойного электрического слоя может изменяться за счет перехода электронов между металлом и адсорбированными электрохимически-активными частицами.

Пусть гиббсовские адсорбции реагирующих веществ, отвечающие образованию границы электрод—электролит без подвода электричества извне, равны Γ_1 и Γ_2 соответственно для окисленной и восстановленной форм. Равновесному состоянию электрода, которое было достигнуто без подвода электричества извне, отвечают определенные значения обобщенных координат первой и второй адсорбционных стадий. Причем, очевидно, что

$$B_1^e|_{Q^e=0} = \Gamma_1, \quad B_2^e|_{Q^e=0} = \Gamma_2. \quad (12.1)$$

Верхний индекс e обозначает, что данная величина относится к равновесному состоянию.

Ниже нам потребуется выражение для интегрального заряда электрода, находящегося в равновесном состоянии. На основании формул (10.20) и (10.21) имеем

$$Q^e = Q(\varphi, B_1^e, B_2^e) = q_1(\varphi, B_1^e + B_2^e) - nFB_1^e, \quad (12.2)$$

$$Q^e = Q(\varphi, B_1^e, B_2^e) = q_2(\varphi, B_1^e + B_2^e) + nFB_2^e. \quad (12.3)$$

Положив в (12.2) и (12.3) интегральный заряд [с учетом (12.1)] равным нулю, получим

$$\begin{aligned} q_1(\varphi, A^e) &= nF\Gamma_1, \\ q_2(\varphi, A^e) &= -nF\Gamma_2, \end{aligned} \quad (12.4)$$

где $A^e = B_1^e + B_2^e$ — количество вещества, находящегося в адсорбированном состоянии в равновесных условиях.

Пусть образование границы электрод—электролит проводится в условиях, когда запрещены переходы в первой адсорбционной стадии (для схемы рис. 14). Ясно, что в этих условиях образование поверхностного слоя с теми же самыми физическими свойствами невозможно без подвода электричества извне. Фрумкин и сотр. [36] это количество электричества, которое необходимо сообщить электроду через внешнюю цепь, чтобы при образовании единицы новой поверхности раздела электрод—электролит с нулевой гиббсовской адсорбцией окисленной формы не произошло изменения химических потенциалов, а также изменения потенциала электрода, названо полным зарядом электрода Q'' . На основании (12.2) можно написать выражение

$$Q'' = Q^e \Big|_{B_1^e=0} = q_1(\varphi, A^e), \quad (12.5)$$

которому с учетом первого соотношения (12.4) можно придать вид

$$Q'' = nF\Gamma_1. \quad (12.6)$$

Аналогичным образом, согласно Фрумкину, может быть определен другой полный заряд обратимого равновесного электрода, отвечающий образованию границы электрод—электролит в условиях, когда запрещены переходы во второй адсорбционной стадии. Согласно (12.3) и (12.4)

$$Q' = Q^e \Big|_{B_2^e=0} = q_2(\varphi, A^e) = -nF\Gamma_2. \quad (12.7)$$

Гиббсовские адсорбции окисленной и восстановленной форм входят в адсорбционное уравнение обратимого равновесного электрода

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (12.8)$$

и являются экспериментально определяемыми величинами. С учетом уравнения Нернста для потенциала электрода, которое можно записать в форме

$$nF d\varphi = d\mu_1 - d\mu_2, \quad (12.9)$$

непосредственно получают два уравнения

$$\begin{aligned} Q'' &= - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{\mu_2}, \\ Q' &= - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{\mu_1}, \end{aligned} \quad (12.10)$$

представляющие собой уравнения Липмана для обратимого электрода.

В термодинамической теории обратимого электрода [36] выражения (12.6) и (12.7) для полных зарядов электрода, а также отвечающие этим зарядам уравнения Липмана (12.10), получаются без каких-либо предположений относительно конкретного механизма протекания электрохимической реакции, т. е. они являются совершенно общими, хотя выше были получены в предположении о том, что электрохимическая реакция включает две адсорбционные стадии.

Покажем теперь, что для рассматриваемого конкретного механизма протекания электрохимической реакции такие важные параметры электродного импеданса, как эффективные числа электронов n_1 и n_2 , переносимых на отдельных адсорбционных стадиях, а также производная от электрохимического потенциала вещества в адсорбционном состоянии по адсорбированному количеству $\bar{\mu}_A$ могут быть определены независимым от импедансных измерений путем, а именно на основе термодинамических адсорбционных данных для обратимого электрода.

Эффективное число электронов, отвечающее, скажем второй адсорбционной стадии, связано с производной Q_{B_2} от интегрального заряда электрода:

$$n_2 = \frac{Q_{B_2}}{F} = \frac{q_{1A}}{F}. \quad (12.11)$$

Значение частной производной $(\partial q_1 / \partial A)_\varphi$ не зависит от того, находился или нет электрод в равновесии с электролитом. В условиях, когда такое равновесие имело место, можно написать

$$\left(\frac{\partial q_1}{\partial A} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial q_1}{\partial A^e} \right)_\varphi = nF \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial A^e} \right)_\varphi. \quad (12.12)$$

Дальнейшие выкладки проще всего провести, используя понятие якобиана⁵. Очевидно

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial A^e} \right)_\varphi &= \frac{\partial(\Gamma_1, \varphi)}{\partial(A^e, \varphi)} = \frac{\partial(\Gamma_1, \varphi)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} \Big/ \frac{\partial(A^e, \varphi)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} = \\ &= \begin{vmatrix} \Gamma_{1\mu_1} & \Gamma_{1\mu_2} \\ \varphi_{\mu_1} & \varphi_{\mu_2} \end{vmatrix} \Big/ \begin{vmatrix} A_{\mu_1}^e & A_{\mu_2}^e \\ \varphi_{\mu_1} & \varphi_{\mu_2} \end{vmatrix} = \frac{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{1\mu_2}}{A_{\mu_1}^e + A_{\mu_2}^e} = \frac{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{1\mu_2}}{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{2\mu_2} + 2\Gamma_{1\mu_2}}. \end{aligned} \quad (12.13)$$

⁵ Якобианом называют определитель [75]

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y.$$

Основные свойства якобианов выражаются следующими соотношениями:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}.$$

При получении (12.13) было учтено, что

$$\varphi_{\mu_1} = 1/nF, \quad \varphi_{\mu_2} = -1/nF, \quad A^e = \Gamma_1 + \Gamma_2,$$

а также равенство частных производных

$$\Gamma_{1\mu_2} = \Gamma_{2\mu_1}, \quad (12.14)$$

которое непосредственно вытекает из адсорбционного уравнения Гиббса (12.7) и теоремы о полном дифференциале.

Подстановка (12.3) в (12.11) дает

$$n_2 = n \frac{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{1\mu_2}}{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{2\mu_2} + 2\Gamma_{1\mu_2}}. \quad (12.15)$$

Аналогичным образом может быть вычислено и эффективное число электронов, отвечающее первой адсорбционной стадии. Наиболее просто оно получается, если учесть, что $n_1 + n_2 = n$, тогда

$$n_1 = n - n_2 = n \frac{\Gamma_{2\mu_2} + \Gamma_{1\mu_2}}{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{2\mu_2} + 2\Gamma_{1\mu_2}}. \quad (12.16)$$

Вычисление производной от электрохимического потенциала, соответствующего адсорбированному состоянию, также проведем, считая, что электрод находится в равновесии с электролитом. Используя равенство электрохимических потенциалов, находим

$$\tilde{\mu}_A = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial A} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}^e}{\partial A^e} \right)_\varphi = \frac{\partial}{\partial A^e} (\mu_1 - z_1 F \varphi) = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial A^e} \right)_\varphi.$$

Вводя якобианы, имеем

$$\tilde{\mu}_A = \frac{\partial (\mu_1, \varphi)}{\partial (A^e, \varphi)} = \frac{\partial (\mu_1, \varphi) / \partial (\mu_1, \mu_2)}{\partial (A^e, \varphi) / \partial (\mu_1, \mu_2)} = \varphi_{\mu_2} / \begin{vmatrix} A_{\mu_1}^e & A_{\mu_2}^e \\ \varphi_{\mu_1} & \varphi_{\mu_2} \end{vmatrix} = \frac{1}{A_{\mu_1}^e + A_{\mu_2}^e}.$$

В итоге получаем искомое выражение:

$$\tilde{\mu}_A = \frac{1}{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{2\mu_2} + 2\Gamma_{1\mu_2}}. \quad (12.17)$$

Наконец, найдем выражение для емкости двойного слоя, как параметра электродного импеданса, через термодинамически определяемые величины. Пишем

$$C_d = Q_\varphi = q_{1\varphi}^e = nF \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi} \right)_{A^e}$$

опять-таки в предположении, что имеет место равновесие электрода с электролитом. Вновь используем якобианы

$$\begin{aligned} C_d &= nF \frac{\partial (\Gamma_1, A^e)}{\partial (\varphi, A^e)} = nF \frac{\partial (\Gamma_1, A^e)}{\partial (\mu_1, \mu_2)} / \frac{\partial (\varphi, A^e)}{\partial (\mu_1, \mu_2)} = \\ &= nF \begin{vmatrix} \Gamma_{1\mu_1} & \Gamma_{1\mu_2} \\ A_{\mu_1}^e & A_{\mu_2}^e \end{vmatrix} / \begin{vmatrix} \varphi_{\mu_1} & \varphi_{\mu_2} \\ A_{\mu_1}^e & A_{\mu_2}^e \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Окончательный результат такой:

$$C_d = n^2 F^2 \frac{\Gamma_{1\mu_1} \Gamma_{2\mu_2} - \Gamma_{1\mu_2}^2}{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{2\mu_2} + 2\Gamma_{1\mu_2}}. \quad (12.18)$$

Таким образом, величины n_1 , n_2 , $\tilde{\mu}_A$ и C_d могут быть найдены на основе термодинамических данных по адсорбции реагирующих на электроде веществ.

Можно поставить и обратную задачу: по экспериментально измеренным параметрам электродного импеданса определить термодинамические характеристики обратимого электрода. Несложные вычисления с использованием уравнений (12.15)–(12.18) приводят к следующим выражениям, являющимся обращением системы уравнений (12.15)–(12.18):

$$\begin{aligned} \Gamma_{1\mu_1} &= \frac{n_2^2}{n^2} \tilde{\mu}_A^{-1} + \frac{C_d}{n^2 F^2} = \frac{C_{22} + C_d}{n^2 F^2}, \\ \Gamma_{2\mu_2} &= \frac{n_1^2}{n^2} \tilde{\mu}_A^{-1} + \frac{C_d}{n^2 F^2} = \frac{C_{11} + C_d}{n^2 F^2}, \\ \Gamma_{1\mu_2} &= \frac{n_1 n_2}{n^2} \tilde{\mu}_A^{-1} - \frac{C_d}{n^2 F^2} = \frac{C_{12} - C_d}{n^2 F^2}. \end{aligned} \quad (12.19)$$

Уравнения (12.19) свидетельствуют о том, что метод измерения электродного импеданса может быть использован в качестве весьма тонкого инструмента для исследования свойств двойного электрического слоя в случае достаточно сложных электрохимических систем, подобно тому как метод измерения адсорбционной емкости является инструментом изучения адсорбции поверхностно-активных веществ на идеально поляризуемых электродах [51].

Используя (12.19), можно получить следующие полезные выражения для эффективных чисел электронов через параметры электродного импеданса

$$\begin{aligned} n_1 &= n \frac{C_{11} + C_{12}}{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}}, \\ n_2 &= n \frac{C_{22} + C_{12}}{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}}. \end{aligned} \quad (12.20)$$

Соответствующее выражение для производной $\tilde{\mu}_A$ имеет вид

$$\tilde{\mu}_A = \frac{n^2 F^2}{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}}. \quad (12.21)$$

В заключение этого параграфа приведем вывод соотношения взаимности Онзагера на основе адсорбционного уравнения Гиббса.

Пусть электрод находится в равновесии с электролитом. Тогда

$$\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F = \frac{\partial}{\partial \varphi} (\tilde{\mu})_{A^e} + z_1 F = \frac{\partial}{\partial \varphi} (\mu_1 - z_1 F \varphi)_{A^e} + z_1 F = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi} \right)_{A^e}. \quad (12.22)$$

Далее

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi}\right)_{A^e} &= \frac{\partial(\mu_1, A^e)}{\partial(\varphi, A^e)} = \frac{\partial(\mu_1, A^e)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} \bigg/ \frac{\partial(\varphi, A^e)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} = \\ &= \frac{A_{\mu_2}^e}{\begin{vmatrix} \Phi_{\mu_1} & \Phi_{\mu_2} \\ A_{\mu_1}^e & A_{\mu_2}^e \end{vmatrix}} = \frac{nFA_{\mu_2}^e}{A_{\mu_1}^e + A_{\mu_2}^e}. \end{aligned}$$

Отсюда с учетом равенства перекрестных производных в адсорбционном уравнении Гиббса (12.14), получаем

$$\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F = nF \frac{\Gamma_{2\mu_2} + \Gamma_{1\mu_2}}{\Gamma_{1\mu_1} + \Gamma_{2\mu_2} + 2\Gamma_{1\mu_2}}.$$

Последняя величина, согласно уравнению (12.16), совпадает с $n_1 F$. Следовательно, из адсорбционного уравнения Гиббса для обратимого электрода вытекает соотношение

$$\tilde{\mu}_{\varphi} + z_1 F = n_1 F,$$

эквивалентное соотношению Онзагера в тех же условиях.

13. Реакция электроосаждения металла

В теории электрохимического импеданса важную роль играет система: металлический электрод в растворе своих ионов. Интерес к этой системе объясняется прикладным значением реакции электроосаждения металлов. Рассмотрим процесс электроосаждения металлов при двух упрощающих условиях. Во-первых, будем считать, что в растворе имеются ионы металла только одной валентности z_1 , а суммарная реакция



протекает без образования долгоживущих ионов промежуточных валентностей. Во-вторых, будем считать, что отсутствуют какие-либо затруднения при вхождении атома металла в кристаллическую решетку, т. е. отсутствует эффект замедленной кристаллизации [11—15].

Положим, что реакция электроосаждения металла (13.1) включает две адсорбционные стадии, и электродный процесс можно представить в виде графической схемы рис. 16. Линия vs отвечает подводу ионов металла из объема раствора к поверхности электрода, линия sa — переходу ионов металла из состояния вблизи поверхности электрода (s) в адсорбированное состояние (a). Наконец, линия am соответствует переходу иона металла из адсорбированного состояния в металлическое (m). Реакцию электроосаждения, протекающую по такому механизму, можно рассматривать как частный случай электрохимической реакции, включаю-

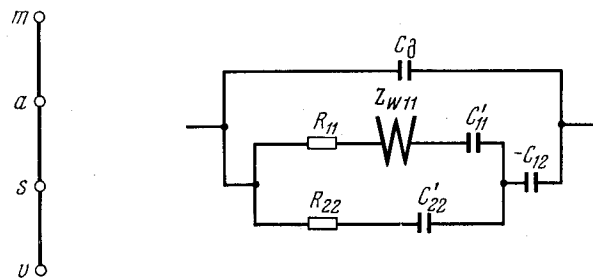


Рис. 16. Графическая схема реакции электроосаждения металла, включающей две адсорбционные стадии

Рис. 17. Эквивалентная электрическая схема реакции электроосаждения, включающей две адсорбционные стадии

щей две адсорбционные стадии. Однако здесь не возникают диффузионные ограничения по веществу в восстановленной форме, т. е. по атомам металла. С учетом этого обстоятельства можно сразу написать конечные выражения для импедансных коэффициентов четырехполюсника, через который протекают адсорбционные токи, соответствующие адсорбционным стадиям sa и ma . Ниже индекс 1 относится к стадии sa , а индекс 2 — к стадии ma :

$$\begin{aligned} Z_{11} &= R_{11} + \frac{1}{j\omega C_{11}} + (1-j) \frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}}, \\ Z_{22} &= R_{22} + \frac{1}{j\omega C_{22}}, \\ Z_{12} &= Z_{21} = -\frac{1}{j\omega C_{12}}, \end{aligned} \quad (13.2)$$

причем

$$\begin{aligned} R_{11} &= \frac{RT}{n_1^2 F^2 V_{10}}, & C_{11} &= \frac{n_1^2 F^2}{\tilde{\mu}_A}, & W_{11} &= \frac{RT}{n_1^2 F^2 c_{10} \sqrt{2D_1}}, \\ R_{22} &= \frac{RT}{n_2^2 F^2 V_{20}}, & C_{22} &= \frac{n_2^2 F^2}{\tilde{\mu}_A}, & C_{12} &= \frac{n_1 n_2 F^2}{\tilde{\mu}_A}, \end{aligned} \quad (13.3)$$

где V_{10} и V_{20} — потоки обмена адсорбционных стадий sa и ma ; n_1 и n_2 — эффективные числа электронов, отвечающие отдельным адсорбционным стадиям (очевидно, $n_1 + n_2 = z_1$), $\tilde{\mu}_A = (\partial \tilde{\mu} / \partial A)_\varphi$ — производная от электрохимического потенциала в адсорбированном состоянии по количеству вещества, находящемуся в этом состоянии; D_1 — коэффициент диффузии ионов металла.

Эквивалентная цепь переменного тока, отвечающая уравнениям (13.2), показана на рис. 17. Общая для двух адсорбционных

процессов емкость будет отрицательна, если эффективные числа электронов n_1 и n_2 положительны.

В силу того, что химический потенциал восстановленной формы в данном случае является постоянной величиной (чистый металл), сведения, которые можно получить из экспериментальных термодинамических данных по адсорбции, существенно беднее, чем сведения, которые могут быть извлечены из результатов измерения импеданса. В самом деле, адсорбционное уравнение Гиббса для обратимого металлического электрода в растворе своих ионов имеет вид

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1, \quad (13.4)$$

где μ_1 — химический потенциал ионов металла в электролите; Γ_1 — гиббсовская адсорбция ионов металла, отвечающая образованию границы раздела металл—электролит без подвода электричества. Согласно (13.4) из термодинамических данных может быть определена только гиббсовская адсорбция ионов металла и ее производная по химическому потенциалу ионов металла $\Gamma_{1\mu_1}$.

Импедансные измерения позволяют получить также сведения о гиббсовской адсорбции атомов металла Γ_2 , отвечающей образованию границы металл—электролит без подвода электричества через внешнюю цепь. В самом деле, соотношения (12.19) и (12.20) сохраняют свою силу и в рассматриваемом случае. Поэтому на основе импедансных измерений может быть получен полный набор сведений о свойствах двойного электрического слоя на металлическом электроде, находящемся в растворе своих ионов. Ввиду важности этих соотношений, выпишем их вновь:

$$\Gamma_{1\mu_1} = \frac{C_{22} + C_d}{n^2 F^2}, \quad \Gamma_{2\mu_2} = \frac{C_{11} + C_d}{n^2 F^2}, \quad \Gamma_{1\mu_2} = \frac{C_{12} - C_d}{n^2 F^2}. \quad (13.5)$$

Первое из них допускает сравнение с термодинамическими данными.

Эффективные числа электронов, отвечающие адсорбционным стадиям sa и ta , определяются по формулам

$$n_1 = n \frac{C_{11} + C_{12}}{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}}, \quad (13.6)$$

$$n_2 = n \frac{C_{12} + C_{22}}{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}}.$$

14. Реакция переноса заряда, осложненная адсорбцией реагирующих веществ

Реакция переноса заряда, осложненная адсорбцией реагирующих веществ, неоднократно рассматривалась в работах по теории электрохимического импеданса. Именно на примере этой реакции Делахей [24] сформулировал положение о невозможности априорного разделения тока заряджения и фарадеевского тока. При вычислении импеданса реакции традиционными методами конечные

выражения получаются чрезвычайно громоздкими, а сами расчеты весьма трудоемкими. Поэтому обычно принимается, что процесс протекает в условиях адсорбционного равновесия, т. е. скорость элементарного акта адсорбции полагается бесконечно большой [24—29] (см. также [60, 76]). Ниже анализ будет проведен для общего случая с учетом конечной скорости адсорбционных стадий.

Графическая схема электродного процесса показана на рис. 18. Линия $s_1 s_2$ отвечает собственно реакции переноса заряда. Индекс 1

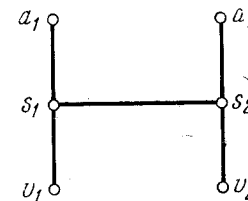


Рис. 18. Графическая схема реакции переноса заряда, осложненной адсорбцией реагирующих веществ

относится, как и раньше, к окисленной, а индекс 2 — к восстановленной форме. Линия $u_1 s_1$ соответствует подводу вещества в окисленной форме из объема раствора (положение u_1) к поверхности электрода (s_1). Находясь в состоянии вблизи поверхности электрода, окисленная форма может либо принять участие в реакции переноса заряда и перейти в восстановленную форму (s_2), либо адсорбироваться на электроде (a_1). Последнему процессу отвечает линия $s_1 a_1$. Вещество в восстановленной форме также может адсорбироваться на электроде (линия $s_2 a_2$). Наконец, линия $u_2 s_2$ отвечает подводу вещества в восстановленной форме к поверхности электрода. Подвод реагирующих веществ предполагается, как и раньше, идущим путем молекулярной диффузии. Соответствующие коэффициенты диффузии обозначаются D_1 и D_2 .

В рассматриваемом случае можно однозначно определить фарадеевский ток, связав его, естественно, с потоком электрохимической реакции переноса заряда. Выберем за положительное направление потока реакции V_F направление из s_2 в s_1 . Тогда

$$i_F = nFV_F. \quad (14.1)$$

За положительное направление адсорбционных потоков выберем направление из адсорбированного состояния в состояние вблизи поверхности электрода, т. е. направление as . Тогда скорость уменьшения количества вещества, находящегося в адсорбированном состоянии, будет равна величине потока соответствующей адсорбционной стадии

$$-\frac{dA}{dt} = V_1, \quad -\frac{dA_2}{dt} = V_2, \quad (14.2)$$

где A_1 и A_2 — количества вещества, находящиеся в адсорбированных состояниях a_1 и a_2 соответственно. Заряд поверхности элект-

рода является функцией трех переменных: потенциала электрода и адсорбированных количеств A_1 и A_2 , которые в данном случае играют роль обобщенных координат адсорбционных процессов

$$q = q(\varphi, A_1, A_2). \quad (14.3)$$

В результате полный электрический ток содержит четыре слагаемых

$$i = i_C + i_F + i_1 + i_2, \quad (14.4)$$

где

$$i_C = q_\varphi \frac{d\varphi}{dt}, \quad i_1 = -q_{A_1} V_1, \quad i_2 = -q_{A_2} V_2. \quad (14.5)$$

Поэтому многополюсник, эквивалентный рассматриваемой электрохимической системе, является восьмиполюсником. Однако, так как ток i_C — это чисто емкостный ток, то фактически электрический восьмиполюсник распадается на частотно-независимую емкость $C_d = q_\varphi$ и шестиполюсник, через который протекают ток фарадеевского процесса i_F и два адсорбционных тока i_1 и i_2 .

Свойства шестиполюсника определяются системой уравнений

$$\begin{aligned} U_F &= Z_{FF} i_F + Z_{F1} i_1 + Z_{F2} i_2, \\ U_1 &= Z_{1F} i_F + Z_{11} i_1 + Z_{12} i_2, \\ U_2 &= Z_{2F} i_F + Z_{21} i_1 + Z_{22} i_2, \end{aligned} \quad (14.6)$$

причем в соответствии с соотношением Онзагера должны выполняться следующие равенства:

$$\begin{aligned} Z_{F1} &= Z_{1F}, \\ Z_{F2} &= Z_{2F}, \\ Z_{12} &= Z_{21}. \end{aligned} \quad (14.7)$$

Диагональные кинетические коэффициенты в (14.6), т. е. Z_{FF} , Z_{11} и Z_{22} , представляют собой импедансы одного какого-либо процесса, отвечающего току i_F , i_1 или i_2 при условии, что два других процесса не происходят. Эти импедансы были вычислены ранее. Поэтому сразу напишем результирующие выражения. Фарадеевский импеданс в отсутствие адсорбции реагирующих веществ равен

$$Z_{FF} = \frac{RT}{n_2 F^2 V_{F0}} + \frac{RT}{c_{10} n_1^2 F^2 \sqrt{j\omega D_1}} + \frac{RT}{c_{20} n_2^2 F^2 \sqrt{j\omega D_2}}, \quad (14.8)$$

где V_{F0} — поток обмена реакции переноса заряда.

Адсорбционный импеданс в отсутствие реакции переноса заряда, а также в отсутствие другого адсорбционного процесса дается выражением

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{RT}{n_1 F V_{10} (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)} + \frac{RT}{c_{10} n_1 F (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) \sqrt{j\omega D_1}} + \\ &+ \frac{\tilde{\mu}_{1A_1}}{j\omega n_1 F (\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)}. \end{aligned} \quad (14.9)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} Z_{22} &= \frac{RT}{n_2 F V_{20} (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)} + \frac{RT}{c_{20} n_2 F (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) \sqrt{j\omega D_2}} + \\ &+ \frac{\tilde{\mu}_{2A_2}}{j\omega n_2 F (\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)}, \end{aligned} \quad (14.10)$$

где V_{10} и V_{20} — потоки обмена адсорбционных процессов; n_1 и n_2 — эффективные числа электронов, соответствующие двум адсорбционным процессам, причем $n_1 F = -q_{A_1}$ и $n_2 F = -q_{A_2}$, $\tilde{\mu}_1$ и $\tilde{\mu}_2$ — электрохимические потенциалы, отвечающие адсорбционным состояниям, при этом

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_1(\varphi, A_1, A_2), \quad \tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_2(\varphi, A_1, A_2), \quad (14.11)$$

т. е. эти потенциалы являются функциями электродного потенциала и обобщенных координат адсорбционных процессов.

Для вычисления перекрестных кинетических коэффициентов Z_{1F} , Z_{12} и Z_{2F} воспользуемся линейными уравнениями замедленного переноса заряда и замедленной адсорбции, т. е.

$$\begin{aligned} V_F &= \frac{V_{F0}}{RT} (\Delta\tilde{\mu}_{2s} - \Delta\tilde{\mu}_{1s}), \\ V_1 &= \frac{V_{10}}{RT} (\Delta\tilde{\mu}_1 - \Delta\tilde{\mu}_{1s}), \\ V_2 &= \frac{V_{20}}{RT} (\Delta\tilde{\mu}_2 - \Delta\tilde{\mu}_{2s}). \end{aligned} \quad (14.12)$$

Приращения электрохимических потенциалов расписываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_1 &= \tilde{\mu}_{1\varphi} \Delta\varphi + \tilde{\mu}_{1A_1} \Delta A_1 + \tilde{\mu}_{1A_2} \Delta A_2, \\ \Delta\tilde{\mu}_2 &= \tilde{\mu}_{2\varphi} \Delta\varphi + \tilde{\mu}_{2A_1} \Delta A_1 + \tilde{\mu}_{2A_2} \Delta A_2, \\ \Delta\tilde{\mu}_{2s} &= \Delta\mu_2 - z_2 F \Delta\varphi = RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}} - z_2 F \Delta\varphi, \\ \Delta\tilde{\mu}_{1s} &= \Delta\mu_1 - z_1 F \Delta\varphi = RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} - z_1 F \Delta\varphi, \end{aligned} \quad (14.13)$$

где z_1 и z_2 — зарядности ионов окисленной и восстановленной форм; c_{10} и c_{20} — исходные концентрации этих ионов. Подставляя (14.13) в (14.12), получаем

$$\begin{aligned} V_F &= \frac{V_{F0}}{RT} \left[nF \Delta\varphi + RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}} - RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} \right], \\ V_1 &= \frac{V_{10}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) \Delta\varphi + \tilde{\mu}_{1A_1} \Delta A_1 - RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}} + \tilde{\mu}_{1A_2} \Delta A_2 \right], \\ V_2 &= \frac{V_{20}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) \Delta\varphi + \tilde{\mu}_{2A_2} \Delta A_2 - RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}} + \tilde{\mu}_{2A_1} \Delta A_1 \right]. \end{aligned} \quad (14.14)$$

Отсюда, учитывая

$$\begin{aligned} \Delta \dot{c}_1 &= \frac{\dot{V}_1 + \dot{V}_F}{\sqrt{j\omega D_1}}, & \Delta \dot{c}_2 &= \frac{\dot{V}_2 - \dot{V}_F}{\sqrt{j\omega D_2}}, \\ \Delta \dot{A}_1 &= -\dot{V}_1/j\omega, & \Delta \dot{A}_2 &= -\dot{V}_2/j\omega, & n_1 F &= -q_{A_1}, \\ n_2 F &= -q_{A_2}, \\ I_1 &= n_1 F \dot{V}_1, & I_2 &= n_2 F \dot{V}_2, \end{aligned} \quad (14.15)$$

получаем для комплексных амплитуд токов и потенциала следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{\phi} &= Z_{FF} I_F + \frac{RT}{nn_1 F^2 c_{10} \sqrt{j\omega D_1}} I_1 - \frac{RT}{nn_2 F^2 c_{20} \sqrt{j\omega D_2}} I_2, \\ \Delta \dot{\phi} &= Z_{11} I_1 + \frac{RT}{nF(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) c_{10} \sqrt{j\omega D_1}} I_F + \frac{\tilde{\mu}_{1A_2}}{j\omega n_2 F(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)} I_2, \\ \Delta \dot{\phi} &= Z_{22} I_2 + \frac{-RT}{nF(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) c_{20} \sqrt{j\omega D_2}} I_F + \frac{\tilde{\mu}_{2A_1}}{j\omega n_1 F(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)} I_1. \end{aligned} \quad (14.16)$$

Сопоставляя (14.16) и (14.6), находим выражения для недиагональных импедансных коэффициентов:

$$\begin{aligned} Z_{1F} &= \frac{RT}{nF(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) c_{10} \sqrt{j\omega D_1}}, & Z_{F1} &= \frac{RT}{nn_1 F^2 c_{10} \sqrt{j\omega D_1}}, \\ Z_{2F} &= \frac{-RT}{nF(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) c_{20} \sqrt{j\omega D_2}}, & Z_{F2} &= \frac{-RT}{nn_2 F^2 c_{20} \sqrt{j\omega D_2}}, \\ Z_{12} &= \frac{\tilde{\mu}_{1A_2}}{j\omega n_2 F(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)}, & Z_{21} &= \frac{\tilde{\mu}_{2A_1}}{j\omega n_1 F(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)}. \end{aligned}$$

Из соотношений Онзагера (14.7), учитывая одинаковую частотную зависимость перекрестных коэффициентов, получаем

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F &= n_1 F, & \tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F &= n_2 F, \\ \frac{\tilde{\mu}_{1A_2}}{n_2 F(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F)} &= \frac{\tilde{\mu}_{2A_1}}{n_1 F(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F)}. \end{aligned} \quad (14.17)$$

В силу (14.17) третье соотношение Онзагера приводится к виду

$$\tilde{\mu}_{1A_2} = \tilde{\mu}_{2A_1}.$$

Симметричность перекрестных импедансных коэффициентов позволяет найти схему замещения короткозамкнутого шестиполюсника, составленную из шести импедансов и имеющую три не-

зависимых контурных тока. Такая цепь может быть построена в виде мостовой схемы, показанной на рис. 19. Каждый из шести двухполюсников, включенных в схему замещения, характеризуется некоторым импедансом. Вид этих импедансов зависит от выбора отдельных контуров. Таким образом можно построить несколько схем замещения, содержащих по шесть независимых двухполюсников. Симметричная схема получается, если выбрать токи так, как это изображено на рис. 19. Ток i_1 проходит через

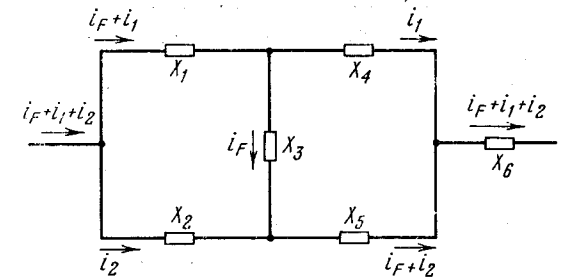


Рис. 19. Схема замещения короткозамкнутого шестиполюсника

двухполюсники X_1 , X_4 и X_6 , ток i_2 — через двухполюсники X_2 , X_5 , X_6 и ток i_F — через двухполюсники X_1 , X_3 , X_5 и X_6 . Такому выбору контурных токов отвечает система уравнений Кирхгофа:

$$\begin{aligned} U_F &= X_1(I_1 + I_F) + X_3 I_F + X_5(I_2 + I_F) + X_6(I_F + I_1 + I_2) = \\ &= (X_1 + X_3 + X_5 + X_6) I_F + (X_1 + X_6) I_1 + (X_5 + X_6) I_2, \end{aligned} \quad (14.19)$$

$$U_1 = (X_1 + X_6) I_F + (X_1 + X_4 + X_6) I_1 + X_6 I_2,$$

$$U_2 = (X_5 + X_6) I_F + X_6 I_1 + (X_2 + X_5 + X_6) I_2.$$

Сопоставление (14.19) с системой уравнений (14.6) позволяет найти следующие связи между кинетическими коэффициентами и импедансами двухполюсников:

$$\begin{aligned} Z_{FF} &= X_1 + X_3 + X_5 + X_6, \\ Z_{11} &= X_1 + X_4 + X_6, & Z_{22} &= X_2 + X_5 + X_6, \\ Z_{1F} &= F_{F1} = X_1 + X_6, & Z_{2F} &= Z_{F2} = X_5 + X_6, \\ Z_{12} &= Z_{21} = X_6. \end{aligned} \quad (14.20)$$

Ясно, что представление схемы замещения короткозамкнутого шестиполюсника в виде цепи, составленной из двухполюсников, возможно лишь в силу симметрии перекрестных импедансных коэффициентов. Из (14.20) находим

$$\begin{aligned} X_1 &= Z_{F1} - Z_{12}, & X_4 &= Z_{11} - Z_{F1}, \\ X_2 &= Z_{22} - Z_{F2}, & X_5 &= Z_{F2} - Z_{12}, \\ X_3 &= Z_{FF} - Z_{F1} - Z_{F2} + Z_{12}, & X_6 &= Z_{12}. \end{aligned} \quad (14.21)$$

Схема рис. 19 с учетом уравнений (14.21) допускает переход к различным предельным случаям. Пусть, например, сопротивление реакции переноса заряда бесконечно велико. Это означает, что реакция переноса заряда запрещена и на электроде идет только одновременная адсорбция двух поверхностно-активных веществ. В этом случае связь через двухполюсник X_3 разрывается, импеданс последовательно соединенных двухполюсников $X_1 + X_4$ равен $Z_{11} - Z_{12}$, а импеданс двухполюсников $X_2 + X_5$ равен $Z_{22} - Z_{12}$. В итоге приходим к схеме, полностью совпадающей с рис. 13 для процесса одновременной адсорбции двух веществ.

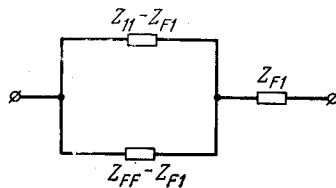


Рис. 20. Схема замещения в отсутствие адсорбции восстановленной формы

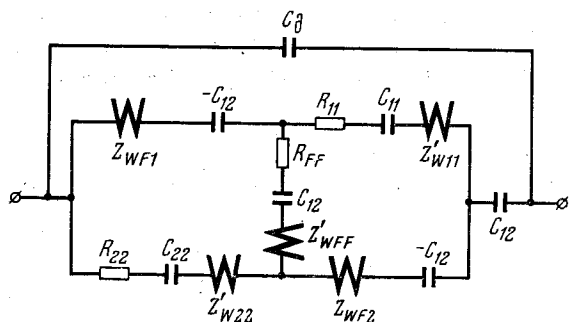


Рис. 21. Эквивалентная цепь переменного тока для электрохимической реакции переноса заряда, осложненной адсорбцией реагирующих веществ

Пусть теперь бесконечно велики сопротивления адсорбции R_{11} и R_{22} обеих адсорбционных стадий. Это значит, что схема рис. 19 разрывается в местах, где находятся импедансы X_2 и X_4 . Импеданс последовательного соединения двухполюсников $X_4 + X_3 + X_5 + X_6$ равен Z_{FF} , т. е., как и должно быть, получаем фарадеевский импеданс переноса заряда, не осложненный адсорбцией.

Наконец, если отсутствует адсорбция только одного из реагирующих веществ, например восстановленной формы ($R_{22} = \infty$), то схема замещения разрывается в одном месте, в данном случае в месте включения импеданса X_2 , и приобретает вид, показанный на рис. 20.

Используя схему рис. 19 и выражения (14.8) — (14.10), (14.15) и (14.21), можно построить эквивалентную цепь переменного тока для реакции переноса заряда, осложненную адсорбцией реагирующих веществ. Она показана на рис. 21.

Параметры этой цепи определяются следующими соотношениями:

$$R_{FF} = \frac{RT}{n^2 F^2 V_{F0}}, \quad R_{11} = \frac{RT}{n_1^2 F^2 V_{10}}, \quad R_{22} = \frac{RT}{n_2^2 F^2 V_{20}}. \quad (14.22)$$

$$C_{11} = n_1^2 F^2 \tilde{\mu}_{1A_1}^{-1}, \quad C_{22} = n_2^2 F^2 \tilde{\mu}_{2A_2}^{-1}, \quad C_{12} = n_1 n_2 F^2 \tilde{\mu}_{1A_2}^{-1}. \quad (14.23)$$

$$Z_{WF1} = \frac{W_{F1}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad Z_{WF2} = \frac{W_{F2}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad (14.24)$$

$$W_{F1} = \frac{RT}{n n_1 F^2 c_{10} \sqrt{2D_1}}, \quad W_{F2} = \frac{-RT}{n n_2 F^2 c_{20} \sqrt{2D_2}}.$$

$$Z_{WFF} = \frac{W_{FF}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad Z_{W11} = \frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad Z_{W22} = \frac{W_{22}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad (14.25)$$

$$W_{FF} = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_{10} \sqrt{D_1}} + \frac{1}{c_{20} \sqrt{D_2}} \right),$$

$$W_{11} = \frac{RT}{n_1^2 F^2 c_{10} \sqrt{2D_1}}, \quad W_{22} = \frac{RT}{n_2^2 F^2 c_{20} \sqrt{2D_2}}.$$

$$Z'_{WFF} = \frac{W'_{FF}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad Z'_{W11} = \frac{W'_{11}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad Z'_{W22} = \frac{W'_{22}}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad (14.26)$$

$$W'_{FF} = W_{FF} - W_{F1} - W_{F2}, \quad W'_{11} = W_{11} - W_{F1}, \quad W'_{22} = W_{22} - W_{F2}.$$

Эффективные числа электронов, отвечающие отдельным адсорбционным процессам, могут быть вычислены по формулам

$$n_1 = n \frac{W_{11}}{W_{F1}}, \quad n_2 = -n \frac{W_{22}}{W_{F2}}. \quad (14.27)$$

Поэтому, если из экспериментальных данных удастся определить параметры, входящие в кинетические коэффициенты многополюсника, то все характеристики двойного слоя, а также потоки обмена находятся достаточно просто.

15. Реакция разряда—ионизации водорода

В последние годы Фрумкиным и сотр. [36] была развита термодинамическая теория платино-водородного электрода. Были поставлены многочисленные эксперименты по изучению термодинамических свойств обратимого водородного электрода и проведена обработка полученных результатов в соответствии с новыми теоретическими представлениями [30—35]. В итоге этих исследова-

ний накоплен экспериментальный материал, достаточный для определения ряда параметров импеданса платинового электрода, и возникает возможность сопоставить значения одних и тех же параметров, найденных совершенно различными методами.

В этом смысле представляется интересным на базе развитого выше метода проанализировать импеданс обратимого водородного электрода. Ниже мы рассмотрим две схемы электродного процесса, различающиеся тем, что одна из стадий суммарной реакции является либо стадией электрохимической десорбции водорода, либо стадией замедленной рекомбинации.

а. Электрохимическая десорбция

Электродный процесс, отвечающий электрохимической реакции



включает две адсорбционные стадии и может быть представлен схемой, показанной на рис. 22. Индекс 1 будет относиться к ионам водорода, индекс 2 — к молекулярному водороду. Линия s_1a рис. 22 отвечает первой адсорбционной стадии, когда ион водорода

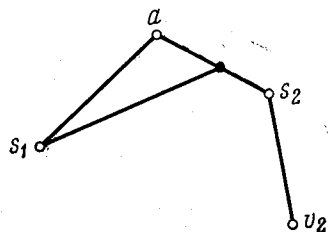


Рис. 22. Графическая схема электрохимической реакции разряда-ионизации водорода при наличии стадии электрохимической десорбции

из состояния вблизи электродной поверхности (s_1) переходит в адсорбированное состояние a . Линия as_2 отвечает процессу электрохимической десорбции, когда адсорбированный водород реагирует с ионом водорода при одновременном переносе заряда и переходит в виде молекулы водорода в состояние вблизи поверхности электрода s_2 . Реакция между ионом и атомом водорода отмечается дополнительной линией, соединяющей точку s_1 с линией as_2 . Линия s_2v_2 соответствует процессу отвода молекулярного водорода от электрода в глубь раствора за счет молекулярной диффузии. Транспортные затруднения по иону водорода отсутствуют.

Примем, что фарадеевский ток электрода связан только с потоком образования молекул водорода так, что

$$i_F = -2FV_2. \quad (15.2)$$

Положительное направление для потоков соответствует уходу водорода из адсорбированного состояния. Полный электрический

ток в этом случае равен

$$i = -2FV_2 + \frac{dq}{dt}, \quad (15.3)$$

где q — эффективный заряд электрода, зависящий от его потенциала и количества водорода, находящегося в адсорбированном состоянии A :

$$q = q(\varphi, A). \quad (15.4)$$

Убыль адсорбированного водорода однозначно определяется потоками V_1 и V_2 :

$$-\frac{dA}{dt} = V_1 + V_2. \quad (15.5)$$

С учетом (15.4) и (15.5) находим, что полный электрический ток содержит три составляющие

$$i = i_C + i_1 + i_2, \quad (15.6)$$

где

$$i_C = q \frac{d\varphi}{dt}, \quad i_1 = -q_A V_1, \quad i_2 = -(2F + q_A) V_2. \quad (15.7)$$

Введем эффективное число электронов n_1 , отвечающее стадии разряда иона водорода, полагая

$$n_1 F = -q_A. \quad (15.8)$$

Тогда выражения для токов отдельных стадий примут вид

$$i_1 = n_1 F V_1, \quad i_2 = -(2 - n_1) F V_2. \quad (15.9)$$

Чтобы получить кинетические коэффициенты, воспользуемся линейными уравнениями замедленной адсорбции. В рассматриваемом случае их будет два:

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} (\tilde{\mu}(\varphi, A) - \tilde{\mu}_{1s}), \quad V_2 = \frac{V_{20}}{RT} (\tilde{\mu}(\varphi, A) + \tilde{\mu}_{1s} - \tilde{\mu}_{2s}), \quad (15.10)$$

где V_{10} и V_{20} — потоки обмена; $\tilde{\mu}$ — электрохимический потенциал адсорбированного водорода; $\tilde{\mu}_{1s}$ — электрохимический потенциал иона водорода вблизи поверхности электрода; $\tilde{\mu}_{2s}$ — химический потенциал молекулярного водорода вблизи поверхности электрода. Линейные приращения электрохимических потенциалов равны

$$\Delta \tilde{\mu} = \tilde{\mu}_\varphi \Delta \varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A, \quad \Delta \tilde{\mu}_{1s} = -F \Delta \varphi, \quad \Delta \tilde{\mu}_{2s} = RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}}, \quad (15.11)$$

так что

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} [(\tilde{\mu}_\varphi + F) \Delta \varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A], \quad (15.12)$$

$$V_2 = \frac{V_{20}}{RT} [(\tilde{\mu}_\varphi - F) \Delta \varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A - RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}}],$$

где c_{20} — исходная концентрация молекулярного водорода в растворе.

Для вычисления импеданса Z_{11} , соответствующего стадии разряда, положим поток V_2 равным нулю. Тогда.

$$\Delta \dot{A} = -\dot{V}/j\omega$$

и, следовательно,

$$\dot{V}_1 = \frac{V_{10}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_\varphi + F) \Delta \dot{\phi} - \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega} \dot{V}_1 \right]. \quad (15.13)$$

Отсюда с учетом (15.9) приходим к выражению

$$Z_{11} = \frac{RT}{n_1 F (\tilde{\mu}_\varphi + F) V_{10}} + \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega n_1 F (\tilde{\mu}_\varphi + F)}. \quad (15.14)$$

Для определения импеданса Z_{22} , отвечающего стадии электрохимической десорбции, положим поток V_1 равным нулю, тогда

$$\Delta \dot{A} = -\dot{V}_2/j\omega; \quad \Delta \dot{c}_2 = \dot{V}_2/\sqrt{j\omega D_2},$$

где D_2 — коэффициент диффузии молекулярного водорода. В итоге второе уравнение из (15.12) принимает вид

$$\dot{V}_2 = \frac{V_{20}}{RT} \left[(\tilde{\mu}_\varphi - F) \Delta \dot{\phi} - \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega} \dot{V}_2 - \frac{RT}{c_{20} \sqrt{j\omega D_2}} \dot{V}_2 \right]. \quad (15.15)$$

и, стало быть, с учетом (15.9), получаем

$$Z_{22} = \frac{-RT}{(\tilde{\mu}_\varphi - F)(2 - n_1) F V_{20}} - \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega (\tilde{\mu}_\varphi - F)(2 - n_1) F} - \frac{RT}{c_{20} (\tilde{\mu}_\varphi - F)(2 - n_1) F \sqrt{j\omega D_2}}. \quad (15.16)$$

В общем случае, согласно (15.5), комплексная амплитуда гармонических колебаний количества адсорбированного водорода равна $\Delta \dot{A} = -(\dot{V}_1 + \dot{V}_2)/j\omega$, а комплексная амплитуда колебаний объемной концентрации вблизи поверхности электрода по-прежнему равна $\Delta \dot{c} = \dot{V}_2/\sqrt{j\omega D_2}$. Поэтому в общем случае (15.12) дает

$$\Delta \dot{\phi} = Z_{11} \dot{I}_1 - \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega (\tilde{\mu}_\varphi + F)(2 - n_1) F} \dot{I}_2, \quad (15.17)$$

$$\Delta \dot{\phi} = Z_{22} \dot{I}_2 + \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega (\tilde{\mu}_\varphi - F) n_1 F} \dot{I}_2,$$

где Z_{11} и Z_{22} определяются уравнениями (15.14) и (15.16). Согласно (15.17), перекрестные кинетические коэффициенты имеют одну

и ту же частотную зависимость. Поэтому из соотношения Онзагера $Z_{12} = Z_{21}$ вытекает равенство

$$-(\tilde{\mu}_\varphi + F)(2 - n_1) = (\tilde{\mu}_\varphi - F) n_1,$$

откуда

$$\tilde{\mu}_\varphi + F = n_1 F, \quad \tilde{\mu}_\varphi - F = -(2 - n_1) F. \quad (15.18)$$

С учетом (15.17) эквивалентная цепь переменного тока получается известным способом и имеет вид, показанный на рис. 23.

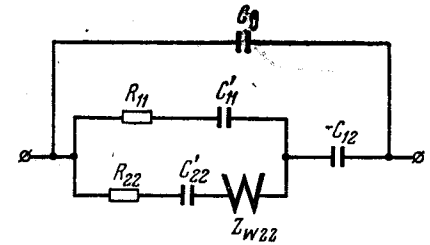


Рис. 23. Эквивалентная цепь переменного тока для реакции разряда — ионизации водорода

Связь параметров эквивалентной схемы и кинетических коэффициентов дается следующими соотношениями:

$$Z_{11} = R_{11} + \frac{1}{j\omega C_{11}}; \quad Z_{22} = R_{22} + \frac{1}{j\omega C_{22}} + Z_{W22}, \quad (15.19)$$

$$Z_{12} = -\frac{1}{j\omega C_{12}}, \quad (15.20)$$

$$\frac{1}{C_{11}} = \frac{1}{C_{11}} + \frac{1}{C_{12}}, \quad \frac{1}{C_{22}} = \frac{1}{C_{22}} + \frac{1}{C_{12}},$$

причем

$$R_{11} = \frac{RT}{V_{10} n_1^2 F^2}, \quad R_{22} = \frac{RT}{V_{20} (2 - n_1)^2 F^2}, \quad (15.21)$$

$$C_{11} = n_1^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad C_{22} = (2 - n_1)^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad (15.22)$$

$$C_{12} = n_1 (2 - n_1) F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad W_{22} = \frac{RT}{c_{20} \sqrt{2D_2} (2 - n_1)^2 F^2}, \quad Z_{W22} = \frac{W_{22}}{\sqrt{\omega}} (1 - j). \quad (15.23)$$

6. Замедленная рекомбинация

Графическая схема электродного процесса при рекомбинационном механизме показана на рис. 24. Первая адсорбционная стадия в этом случае остается неизменной (линия as_1). Вторая стадия as_2 частично изображена двойной линией, чтобы показать, что в ходе этой стадии две адсорбированные частицы переходят в состоянии вблизи поверхности электрода в виде одной частицы. Обозначим через V_2 поток, отвечающий этой стадии, и сохраним

определение фарадеевского тока (15.2). Тогда уравнения (15.7) и (15.8) и первое из уравнений (15.9) остаются справедливыми и для рассматриваемого случая. Вместо уравнения (15.5) теперь напишем

$$-\frac{dA}{dt} = V_1 + 2V_2, \quad (15.24)$$

поскольку в одном элементарном акте стадии рекомбинации участвуют два адсорбированных атома водорода. Поэтому вместо вто-

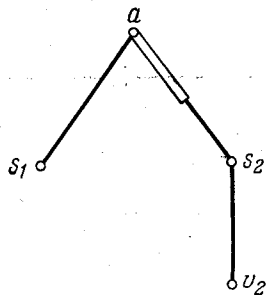


Рис. 24. Графическая схема реакции разряда-ионизации водорода в случае рекомбинационного механизма

рого уравнения (15.9) для рекомбинационного механизма получим

$$i_2 = -2(F + q_A)V_2 = -2(1 - n_1)FV_2. \quad (15.25)$$

Выражение (15.14) для импеданса стадии разряда сохранится. Что касается импеданса стадии рекомбинации, то для его вывода используем линейное уравнение замедленной адсорбции, которое в данном случае будет иметь вид

$$V_2 = \frac{V_{20}}{RT} [2\tilde{\mu}(\varphi, A) - \mu_{2s}]. \quad (15.26)$$

Известный уже теперь путь вычислений приводит к результату

$$Z_{22} = \frac{-RT}{4V_2\tilde{\mu}_\varphi(1 - n_1)F} + \frac{-\mu_A}{\tilde{\mu}_\varphi(1 - n_1)Fj\omega} + \frac{-RT}{4c_{20}\tilde{\mu}_\varphi(1 - n_1)F\sqrt{j\omega D_2}}. \quad (15.27)$$

Рассматривая теперь уравнение (15.24) совместно с первым из уравнений (15.10), приходим к следующим выражениям для перекрестных кинетических коэффициентов:

$$Z_{12} = \frac{-\tilde{\mu}_A}{j\omega(\tilde{\mu}_\varphi + F)(1 - n_1)F}; \quad Z_{21} = \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega n_1 F \tilde{\mu}_\varphi}. \quad (15.28)$$

Соотношение Онзагера ($Z_{12} = Z_{21}$) в этом случае дает

$$-(\tilde{\mu}_\varphi + F)(1 - n_1)F = \tilde{\mu}_\varphi n_1 F \quad (15.29)$$

и

$$\tilde{\mu}_\varphi + F = n_1 F, \quad -\tilde{\mu}_\varphi = (1 - n_1)F. \quad (15.30)$$

Эквивалентная цепь переменного тока для механизма замедленной рекомбинации формально будет совпадать с эквивалентной цепью в случае механизма электрохимической десорбции. При этом останутся справедливыми выражения (15.19), (15.21), но вместо уравнений (15.21) — (15.23) будем иметь

$$R_{11} = \frac{RT}{V_{10}n_1^2 F^2}, \quad R_{22} = \frac{RT}{4V_{20}(1 - n_1)^2 F^2},$$

$$C_{11} = n_1^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad C_{22} = (1 - n_1)^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad C_{12} = n_1(1 - n_1) F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad (15.31)$$

$$W_{22} = \frac{RT}{4c_{20}\sqrt{2D_2}(1 - n_1)^2 F^2}.$$

Таким образом, только по частотной зависимости импеданса водородного электрода невозможно различить механизм электрохимической реакции и сказать, через какую стадию — электрохимической десорбции или рекомбинации — протекает реакция разряда — ионизации водорода. Но с привлечением дополнительных данных по гиббсовским адсорбциям реагирующих веществ этот вопрос может быть решен однозначно. Дело в том, что функциональная зависимость электрохимического потенциала адсорбированного водорода от потенциала электрода и количества адсорбированного водорода не зависит от характера второй адсорбционной стадии. При этом такие параметры, определяющие импеданс электрода и его кинетические коэффициенты, как n_1 — эффективное число электронов стадии разряда, а также $\tilde{\mu}_A$ — производная от электрохимического потенциала по адсорбированному количеству, могут быть рассчитаны непосредственно из термодинамических данных по гиббсовским адсорбциям реагирующих веществ. Расчет проводится по формулам (12.16) и (12.17).

16. Реакция электроосаждения металла с участием ионов металла разной валентности

Практический интерес представляет ситуация, при которой металл находится в равновесии с соответствующими ионами разной валентности. Проанализируем импеданс такой системы, считая, что в электролите присутствуют ионы металла двух сортов: с большей валентностью z_1 и с меньшей валентностью z_2 . Относительно самого процесса электроосаждения будем предполагать, что он идет через одно и то же промежуточное состояние независимо от валентности иона металла. Графическая схема такого процесса приведена на рис. 25. Линия $v_1s_1(v_2s_2)$ отвечает подводу из объема раствора к поверхности электрода посредством молекулярной диффузии ионов с валентностью $z_1(z_2)$. Линия s_1a отвечает адсорбционной стадии перехода иона большей валентности из состояния вблизи поверхности электрода в адсорбированное сос-

тояние a . Линия s_2a отвечает адсорбционной стадии перехода иона меньшей валентности из состояния вблизи поверхности электрода в то же самое адсорбированное состояние a . Наконец, линия ma отвечает третьей адсорбционной стадии — перехода атома металла из металлического состояния m в адсорбированное a .

Запишем полный электрический ток в виде

$$i = z_1 F V_1 + z_2 F V_2 + \frac{dq(\varphi, A)}{dt}, \quad (16.1)$$

где V_1 и V_2 — потоки ионов высшей и низшей валентности из адсорбированного состояния в состояние вблизи поверхности

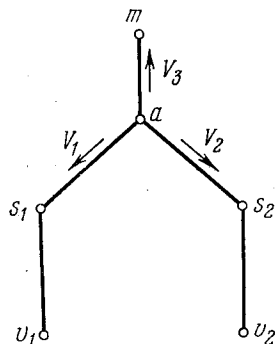


Рис. 25. Графическая схема процесса электроосаждения металла с участием ионов разной валентности

электрода; q — эффективный заряд электрода, являющийся функцией потенциала и количества вещества в адсорбированном состоянии

$$q = q(\varphi, A). \quad (16.2)$$

Убыль веществ из адсорбированного состояния определяется суммой всех трех потоков адсорбционных стадий

$$-\frac{dA}{dt} = V_1 + V_2 + V_3, \quad (16.3)$$

где V_3 — поток атомов металла из адсорбированного состояния.

Учитывая (16.2) и (16.3), находим, что полный электрический ток содержит четыре составляющие

$$i = i_C + i_1 + i_2 + i_3, \quad (16.4)$$

где

$$\begin{aligned} i_C &= q_\varphi \frac{d\varphi}{dt}, & i_1 &= (z_1 F - q_A) V_1, \\ i_2 &= (z_2 F - q_A) V_2, & i_3 &= -q_A V_3. \end{aligned} \quad (16.5)$$

Составляющая i_C — это чисто емкостный ток. Составляющие i_1 , i_2 и i_3 — токи первой, второй и третьей адсорбционных стадий соответственно. Введем, как и раньше, для каждой стадии эффективные числа переносимых электронов. Пусть

$$z_1 F - q_A = n_1 F, \quad z_2 F - q_A = n_2 F, \quad q_A = n_3 F, \quad (16.6)$$

В результате полный ток запишется в виде

$$i = C_d \frac{d\varphi}{dt} + n_1 F V_1 + n_2 F V_2 - n_3 F V_3, \quad (16.7)$$

где $C_d = q_\varphi$ — емкость двойного электрического слоя в рассматриваемых условиях. Согласно (16.7) многополюсник, эквивалентный рассматриваемой электрохимической системе, является восьмиполюсником, который, однако, распадается на параллельно соединенные емкость двойного электрического слоя C_d и шестиполюсник. Кинетические коэффициенты шестиполюсника находятся в соответствии с процедурой, которая выше уже была применена несколько раз. Поэтому выпишем результат сразу, опуская промежуточные выкладки. Исходные уравнения — линейные уравнения замедленной адсорбции

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} [\Delta\tilde{\mu} - \Delta\tilde{\mu}_{1s}], \quad V_2 = \frac{V_{20}}{RT} [\Delta\tilde{\mu} - \Delta\tilde{\mu}_{2s}], \quad V_3 = \frac{V_{30}}{RT} \Delta\tilde{\mu}, \quad (16.8)$$

где $\Delta\tilde{\mu}$ — отклонение от равновесного значения электрохимического вещества в адсорбированном состоянии; $\Delta\tilde{\mu}_{1s}$ и $\Delta\tilde{\mu}_{2s}$ — отклонения от равновесного значения электрохимических потенциалов ионов валентности z_1 и z_2 , находящихся вблизи поверхности электрода.

Электрохимический потенциал адсорбированного состояния является функцией электродного потенциала и количества вещества, находящегося в адсорбированном состоянии

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(\varphi, A). \quad (16.9)$$

Поэтому для линейного приращения можно написать

$$\Delta\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_\varphi \Delta\varphi + \tilde{\mu}_A \Delta A. \quad (16.10)$$

Приращения $\Delta\tilde{\mu}_{1s}$ и $\Delta\tilde{\mu}_{2s}$ могут быть представлены в виде

$$\Delta\tilde{\mu}_{1s} = -z_1 F \Delta\varphi + RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}}, \quad \Delta\tilde{\mu}_{2s} = -z_2 F \Delta\varphi + RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}}, \quad (16.11)$$

причем

$$\Delta\dot{c}_1 = \frac{\dot{V}_1}{V j \omega D_1}, \quad \Delta\dot{c}_2 = \frac{\dot{V}}{V j \omega D_2}, \quad (16.12)$$

где c_{10} и c_{20} — исходные концентрации, а D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии ионов металла валентности z_1 и z_2 соответственно.

В результате вычислений находим:

$$\begin{aligned}
 Z_{11} &= \frac{RT}{V_{10}(\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) n_1 F} + \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega(\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) + n_1 F} + \\
 &+ \frac{RT}{(\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) n_1 F c_{10} \sqrt{j\omega D_1}}, \\
 Z_{12} &= \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega(\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) n_2 F}, \quad Z_{13} = \frac{-\tilde{\mu}_A}{j\omega(\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F) n_3 F}, \\
 Z_{22} &= \frac{RT}{V_{20}(\tilde{\mu}_\varphi + z_2 F) n_2 F} + \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega(\tilde{\mu}_\varphi + z_2 F) n_2 F} + \frac{RT}{(\tilde{\mu}_\varphi + z_2 F) n_2 F c_{20} \sqrt{j\omega D_2}}, \\
 Z_{21} &= \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega(\tilde{\mu}_\varphi + z_2 F) n_1 F}, \quad Z_{23} = \frac{-\tilde{\mu}_A}{j\omega(\tilde{\mu}_\varphi + z_2 F) n_3 F}, \\
 Z_{33} &= \frac{-RT}{V_{30} \tilde{\mu}_\varphi n_3 F} + \frac{-\tilde{\mu}_A}{j\omega \tilde{\mu}_\varphi n_3 F}, \\
 Z_{31} &= \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega \tilde{\mu}_\varphi n_1 F}, \quad Z_{32} = \frac{\tilde{\mu}_A}{j\omega \tilde{\mu}_\varphi n_2 F}.
 \end{aligned} \tag{16.13}$$

Соотношения взаимности Онзагера

$$Z_{12} = Z_{21}, \quad Z_{13} = Z_{31}, \quad Z_{23} = Z_{32}$$

удовлетворяются при выполнении условий

$$\tilde{\mu}_\varphi + z_1 F = n_1 F; \quad \tilde{\mu}_\varphi + z_2 F = n_2 F; \quad \tilde{\mu}_\varphi = -n_3 F, \tag{16.14}$$

причем каждая пара из этих трех равенств вытекает как следствие из третьего.

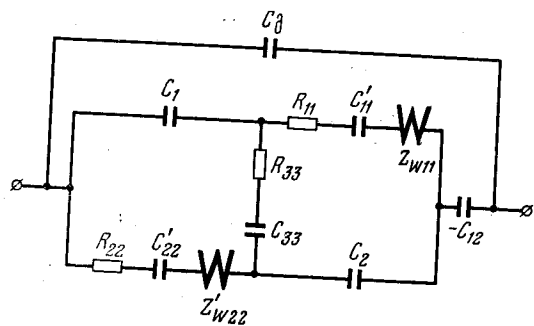


Рис. 26. Эквивалентная цепь переменного тока для процесса электроосаждения с участием ионов металла разной валентности

С учетом конкретного вида кинетических коэффициентов эквивалентная рассматриваемой электрохимической системе цепь переменного тока может быть представлена в форме, показанной на рис. 26. Связь между параметрами этой цепи и кинетическими

коэффициентами дается соотношениями:

$$Z_{11} = R_{11} + \frac{1}{j\omega C_{11}} + Z_{W11}, \quad Z_{12} = \frac{1}{j\omega C_{12}}, \quad Z_{13} = -\frac{1}{j\omega C_{13}}, \tag{16.15}$$

$$Z_{22} = R_{22} \frac{1}{j\omega C_{22}} + Z_{W22}, \quad Z_{23} = -\frac{1}{j\omega C_{23}},$$

$$Z_{33} = R_{33} + \frac{1}{j\omega C_{33}},$$

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_{23}} + \frac{1}{C_{12}}, \quad \frac{1}{C_2} = \frac{1}{C_{13}} + \frac{1}{C_{12}}, \quad \frac{1}{C'_{11}} = \frac{1}{C_{11}} + \frac{1}{C_{13}}, \tag{16.16}$$

$$\frac{1}{C'_{22}} = \frac{1}{C_{22}} + \frac{1}{C_{13}}, \quad \frac{1}{C'_{33}} = \frac{1}{C_{33}} + \frac{1}{C_{12}} + \frac{1}{C_{13}} + \frac{1}{C_{23}},$$

причем

$$\begin{aligned}
 R_{11} &= \frac{RT}{V_{10} n_1^2 F^2}, & R_{22} &= \frac{RT}{V_{20} n_2^2 F^2}, & R_{33} &= \frac{RT}{V_{30} n_3^2 F^2}, \\
 C_{11} &= n_1^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, & C_{22} &= n_2^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, & C_{33} &= n_3^2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1},
 \end{aligned} \tag{16.17}$$

$$W_{11} = \frac{RT}{n_1^2 F^2 c_{10} \sqrt{2D_1}}, \quad W_{22} = \frac{RT}{n_2^2 F^2 c_{20} \sqrt{2D_2}},$$

$$C_{12} = n_1 n_2 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad C_{13} = n_1 n_3 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad C_{23} = n_2 n_3 F^2 \tilde{\mu}_A^{-1},$$

$$C_1 = n_1 n_2 n_3 F^2 z_1^{-1} \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad C_2 = n_1 n_2 n_3 F^2 z_2^{-1} \tilde{\mu}_A^{-1}, \tag{16.18}$$

$$C'_{11} = n_1^2 n_3 F^2 z_1^{-1} \tilde{\mu}_A^{-1}, \quad C'_{22} = n_2^2 n_3 F^2 z_2^{-1} \tilde{\mu}_A^{-1},$$

$$C'_{33} = n_1 n_2 n_3^2 F^2 z_1^{-1} z_2^{-1} \tilde{\mu}_A^{-1}.$$

Используя экспериментально найденные параметры электродного импеданса, можно провести вычисления основных свойств двойного слоя и рассчитать потоки обмена отдельных адсорбционных стадий. Этот расчет выполняется на основе соотношений (16.17). Из них, в частности, можно получить

$$n_1 = z_1 \frac{C_{11} + C_{13}}{C_{11} + C_{33} + 2C_{13}}, \quad \tilde{\mu}_A = \frac{z_1^2 F^2}{C_{11} + C_{33} + 2C_{13}}. \tag{16.19}$$

Определение производных от гиббсовских адсорбций проводится сложнее. Используя соотношения (12.19), можно написать

$$\Gamma_{1^{\nu_1}} = \frac{C_{33} + C_{12}}{z_1^2 F^2}, \quad \Gamma_{3^{\nu_1}} = \frac{C_{13} - C_{12}}{z_1^2 F^2}, \tag{16.20}$$

где Γ_1 — гиббсовская адсорбция ионов валентности z_1 , отвечающая образованию поверхности электрода без подвода электричества извне и при нулевой гиббсовской адсорбции ионов валент-

ности z_3 ; Γ_3 — гиббсовская адсорбция атомов металла, отвечающая образованию поверхности электрода в тех же условиях; μ_1 — химический потенциал ионов валентности z_1 .

Интересно отметить, что из импедансных измерений могут быть найдены производные от гиббсовских адсорбций по химическому потенциалу металла, которые нельзя определить из адсорбционных измерений, так как на опыте изменять химический потенциал чистого металла нельзя. В частности, имеем

$$\Gamma_{3\mu_3} = \frac{C_{11} + C_D}{z_1^2 F^2}, \quad (16.21)$$

где μ_3 — химический потенциал металла.

17. Электрохимическая реакция, включающая три адсорбционные стадии

Если электрохимическая реакция протекает через адсорбцию окисленной и восстановленной форм, причем окисленная и восстановленная формы в адсорбированном состоянии различимы между собой, то графическая схема электродного процесса принимает вид, показанный на рис. 27.

Линия $v_1 s_1$ отвечает подводу окисленной формы из объема раствора к поверхности электрода посредством молекулярной диффу-

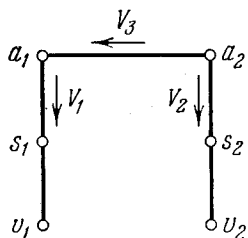


Рис. 27. Графическая схема электрохимической реакции, включающей три стадии адсорбции

зии. Линия $s_1 a_1$ отвечает первой адсорбционной стадии, когда вещество в окисленной форме из состояния вблизи поверхности электрода переходит в адсорбированное состояние (положение a_1). Линия $v_2 s_2$ отвечает подводу к электроду восстановленной формы посредством молекулярной диффузии. Линия $s_2 a_2$ соответствует переходу вещества в восстановленной форме в адсорбированное состояние (положение a_2). Наконец, переход реагирующего вещества из одного адсорбированного состояния в другое обозначен линией $a_1 a_2$. Положим условно, что фарадеевский ток равен

$$i_F = nFV_1, \quad (17.1)$$

где V_1 — поток вещества окисленной формы из адсорбированного состояния в состояние вблизи поверхности электрода.

В полном токе

$$i = nFV_1 + \frac{dq}{dt} \quad (17.2)$$

эффективный заряд электрода зависит от потенциала, количества вещества, находящегося в первом адсорбированном состоянии A_1 , и количества вещества, находящегося во втором адсорбированном состоянии A_2 :

$$q = q(\varphi, A_1, A_2). \quad (17.3)$$

Убыль вещества в первом адсорбированном состоянии определяется потоками V_1 и V_2 , а во втором адсорбированном состоянии — потоками V_2 и V_3 :

$$\frac{dA_1}{dt} = -V_1 + V_3, \quad \frac{dA_2}{dt} = -V_2 - V_3, \quad (17.4)$$

где V_2 — поток вещества восстановленной формы из адсорбированного состояния в состояние вблизи поверхности электрода; V_3 — поток реагирующего вещества, направленный из второго адсорбированного состояния в первое.

Подстановка (17.3) и (17.4) в (17.2) дает

$$i = n_1 F V_1 - n_2 F V_2 + n_3 F V_3 + q_\varphi \frac{d\varphi}{dt}, \quad (17.5)$$

где

$$n_1 F = nF - q_{A_1}, \quad n_2 F = q_{A_2}, \quad n_3 F = q_{A_1} - q_{A_2}, \quad (17.6)$$

так что сумма всех трех эффективных чисел электронов, отвечающих отдельным адсорбционным стадиям, как и должно быть, равна полному числу электронов

$$n = n_1 + n_2 + n_3. \quad (17.7)$$

Полный электрический ток содержит четыре составляющие. Поэтому эквивалентным многополюсником служит восьмиполюсник, который, однако, распадается на параллельно соединенные емкость двойного слоя $C_D = q_\varphi$ и шестиполюсник. Через шестиполюсник протекают три адсорбционных тока:

$$\begin{aligned} i_1 &= n_1 F V_1, \\ i_2 &= -n_2 F V_2, \\ i_3 &= n_3 F V_3. \end{aligned} \quad (17.8)$$

Нахождение кинетических коэффициентов шестиполюсника осуществляется на основе линейных уравнений замедленной адсорбции:

$$V_1 = \frac{V_{10}}{RT} (\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_{1s}); \quad V_3 = \frac{V_{30}}{RT} (\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1); \quad V_2 = \frac{V_{20}}{RT} (\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_{2s}), \quad (17.9)$$

где $\tilde{\mu}_1$ и $\tilde{\mu}_2$ — электрохимические потенциалы реагирующего вещества в первом и втором адсорбционных состояниях соответственно; $\tilde{\mu}_{1s}$ и $\tilde{\mu}_{2s}$ — электрохимические потенциалы восстановленной и окисленной форм вблизи поверхности электрода. Линейные приращения расписываются в виде:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_1 &= \tilde{\mu}_{1\varphi} \Delta\varphi + \tilde{\mu}_{1A_1} \Delta A_1 + \tilde{\mu}_{1A_2} \Delta A_2, \\ \Delta\tilde{\mu}_2 &= \tilde{\mu}_{2\varphi} \Delta\varphi + \tilde{\mu}_{2A_1} \Delta A_1 + \tilde{\mu}_{2A_2} \Delta A_2, \end{aligned} \quad (17.10)$$

$$\Delta\tilde{\mu}_{1s} = -z_1 F \Delta\varphi + RT \frac{\Delta c_1}{c_{10}},$$

$$\Delta\tilde{\mu}_{2s} = -z_2 F \Delta\varphi + RT \frac{\Delta c_2}{c_{20}},$$

где z_1 и z_2 — зарядности ионов окисленной и восстановленной форм, а c_{10} и c_{20} — исходные значения их концентраций, причем

$$\Delta\dot{c}_1 = \frac{\dot{V}_1}{V\sqrt{j\omega D_1}}, \quad \Delta\dot{c}_2 = \frac{\dot{V}_2}{V\sqrt{j\omega D_2}}.$$

Используя эти соотношения, можно получить следующие выражения для кинетических коэффициентов шестиполюсника:

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{RT}{V_{10}(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) n_1 F} + \frac{\tilde{\mu}_{1A_1}}{j\omega(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) n_1 F} + \\ &+ \frac{RT}{c_{10}(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) n_1 F \sqrt{j\omega D_1}}, \\ Z_{12} &= \frac{-\tilde{\mu}_{1A_2}}{j\omega(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) n_2 F}, \quad Z_{13} = \frac{-(\tilde{\mu}_{1A_1} - \tilde{\mu}_{1A_2})}{j\omega(\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F) n_3 F}; \end{aligned} \quad (17.11)$$

$$\begin{aligned} Z_{22} &= \frac{-RT}{V_{20}(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) n_2 F} + \frac{-\tilde{\mu}_{2A_2}}{j\omega(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) n_2 F} + \\ &+ \frac{-RT}{c_{20}(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) n_2 F \sqrt{j\omega D_2}}, \end{aligned} \quad (17.12)$$

$$Z_{21} = \frac{\tilde{\mu}_{2A_1}}{j\omega(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) n_1 F}, \quad Z_{23} = \frac{\tilde{\mu}_{2A_2} - \tilde{\mu}_{2A_1}}{j\omega(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) n_3 F};$$

$$\begin{aligned} Z_{33} &= \frac{RT}{V_{30}(\tilde{\mu}_{2\varphi} - \tilde{\mu}_{1\varphi}) n_3 F} + \frac{\tilde{\mu}_{2A_2} - \tilde{\mu}_{2A_1}}{j\omega(\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F) n_3 F}, \\ Z_{31} &= \frac{-(\tilde{\mu}_{1A_1} - \tilde{\mu}_{2A_1})}{j\omega(\tilde{\mu}_{2\varphi} - \tilde{\mu}_{1\varphi}) n_1 F}, \quad Z_{32} = \frac{-(\tilde{\mu}_{2A_2} - \tilde{\mu}_{1A_1})}{j\omega(\tilde{\mu}_{2\varphi} - \tilde{\mu}_{1\varphi}) n_2 F}. \end{aligned} \quad (17.13)$$

Из соотношений Онзагера $Z_{12} = Z_{21}$, $Z_{13} = Z_{31}$ и $Z_{32} = Z_{23}$ вытекают равенства:

$$-\frac{\tilde{\mu}_{1A_2}}{\tilde{\mu}_{2A_1}} = \frac{\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F}{\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F} \frac{n_2 F}{n_1 F}, \quad (17.14)$$

$$\frac{\tilde{\mu}_{1A_1} - \tilde{\mu}_{1A_2}}{\tilde{\mu}_{1A_1} - \tilde{\mu}_{2A_1}} = \frac{\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F}{\tilde{\mu}_{2\varphi} - \tilde{\mu}_{1\varphi}} \frac{n_3 F}{n_1 F}, \quad \frac{\tilde{\mu}_{2A_2} - \tilde{\mu}_{2A_1}}{\tilde{\mu}_{2A_2} - \tilde{\mu}_{1A_2}} = -\frac{\tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F}{\tilde{\mu}_{2\varphi} - \tilde{\mu}_{1\varphi}} \frac{n_3 F}{n_2 F}.$$

Эти равенства удовлетворяются, если имеют место соотношения

$$\tilde{\mu}_{1\varphi} + z_1 F = n_1 F; \quad \tilde{\mu}_{2\varphi} + z_2 F = -n_2 F; \quad \tilde{\mu}_{1A_2} = \tilde{\mu}_{2A_1}. \quad (17.15)$$

Из первых двух равенств (17.15) следует еще одно последнее соотношение

$$\tilde{\mu}_{2\varphi} - \tilde{\mu}_{1\varphi} = n_3 F. \quad (17.16)$$

Учет (17.15) и (17.16) несколько упрощает выражения для кинетических коэффициентов.

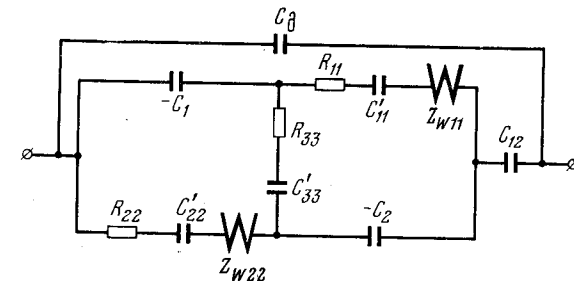


Рис. 28. Эквивалентная цепь переменного тока для процесса, идущего через три адсорбционные стадии

Эквивалентная цепь переменного тока может быть аналогична цепи, полученной в предыдущем параграфе, и показана на рис. 28. Связь между параметрами этой цепи и кинетическими коэффициентами определяется соотношениями

$$Z_{11} = R_{11} + \frac{1}{j\omega C_{11}} + \frac{W_{11}}{V\sqrt{j\omega}} \sqrt{2}, \quad Z_{22} = R_{22} + \frac{1}{j\omega C_{22}} + \frac{W_{22}}{V\sqrt{j\omega}} \sqrt{2}, \quad (17.17)$$

$$Z_{33} = R_{33} + \frac{1}{j\omega C_{33}},$$

$$Z_{12} = -\frac{1}{j\omega C_{12}}, \quad Z_{13} = \frac{1}{j\omega C_{13}}, \quad Z_{23} = -\frac{1}{j\omega C_{23}};$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{C'_{11}} &= \frac{1}{C_{11}} - \frac{1}{C_{13}}, & \frac{1}{C'_{22}} &= \frac{1}{C_{22}} + \frac{1}{C_{23}}, \\ \frac{1}{C'_{33}} &= \frac{1}{C_{33}} + \frac{1}{C_{23}} - \frac{1}{C_{12}} - \frac{1}{C_{13}}, \\ \frac{1}{C_1} &= \frac{1}{C_{13}} + \frac{1}{C_{12}}, & \frac{1}{C_2} &= \frac{1}{C_{12}} - \frac{1}{C_{23}}, \end{aligned} \quad (17.18)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

причем

$$R_{11} = \frac{RT}{V_{10} n_1^2 F^2}, \quad R_{22} = \frac{RT}{V_{20} n_2^2 F^2}, \quad R_{33} = \frac{RT}{V_{30} n_3^2 F^2}, \quad (17.19)$$

$$W_{11} = \frac{RT}{n_1^2 F^2 c_{10} \sqrt{2D_1}}, \quad W_{22} = \frac{RT}{n_2^2 F^2 c_{20} \sqrt{2D_2}}, \quad (17.20)$$

$$C_{11} = \frac{n_1^2 F^2}{\tilde{\mu}_{1A_1}}, \quad C_{22} = \frac{n_2^2 F^2}{\tilde{\mu}_{2A_2}}, \quad C_{33} = \frac{n_3^2 F^2}{\tilde{\mu}_{1A_1} + \tilde{\mu}_{2A_2} - 2\tilde{\mu}_{1A_2}}, \quad (17.21)$$

$$C_{12} = \frac{n_1 n_2 F^2}{\tilde{\mu}_{1A_2}}, \quad C_{13} = \frac{n_1 n_3 F^2}{\tilde{\mu}_{1A_1} - \tilde{\mu}_{1A_2}}, \quad C_{23} = \frac{n_2 n_3 F^2}{\tilde{\mu}_{2A_2} - \tilde{\mu}_{1A_2}}. \quad (17.22)$$

Из электрической цепи, показанной на рис. 28, как частный случай получается цепь переменного тока для процесса адсорбции поверхностно-активного вещества в двух адсорбционных стадиях. Графическая схема данного процесса дана на рис. 29. Соответствующая цепь переменного тока получается из цепи рис. 28

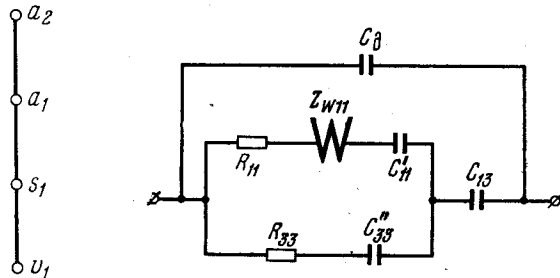


Рис. 29. Графическая схема адсорбционного процесса с двумя адсорбционными состояниями

Рис. 30. Цепь переменного тока для адсорбционного процесса с двумя адсорбционными состояниями

размыканием ее в месте расположения сопротивления R_{22} (т. е. $R_{22} = \infty$). Она показана на рис. 30. Емкость C_{33}'' в этом случае определяется выражением

$$\frac{1}{C_{33}''} = \frac{1}{C_{33}} - \frac{1}{C_{13}}. \quad (17.23)$$

Остальные элементы цепи рис. 30 имеют значения, даваемые уравнениями (17.17) — (17.22).

18. Импеданс электрохимической ячейки

В реальных условиях измерения в переменном токе позволяют определить не электродный импеданс, а входной импеданс электрохимической ячейки в целом $Z_{\text{я}}$, включающий импедансы двух электродов и сопротивление электролита ($Z'_{\text{эл}}$, $Z''_{\text{эл}}$ и $R_{\text{э}}$). Поскольку электрический ток проходит через эти элементы ячейки последовательно, входной импеданс равен сумме

$$Z_{\text{я}} = R_{\text{э}} + Z'_{\text{эл}} + Z''_{\text{эл}}. \quad (18.1)$$

Чтобы из результатов измерений получить импеданс определенного электрода, на практике используют два приема. Либо оба электрода делают совершенно одинаковыми, т. е. $Z'_{\text{эл}} = Z''_{\text{эл}} = Z_{\text{эл}}$ и тогда

$$Z_{\text{я}} = R_{\text{э}} + 2Z_{\text{эл}}, \quad (18.2)$$

либо ячейку конструируют таким образом, чтобы величина поверхности одного из электродов (индикаторного) была существенно меньше величины поверхности второго электрода (вспомогательного). Поскольку электродный импеданс обратно пропорционален поверхности S , т. е.

$$Z_{\text{эл}} = \bar{Z}_{\text{эл}} S^{-1}, \quad (18.3)$$

где $\bar{Z}_{\text{эл}}$ — импеданс единицы поверхности, то, очевидно, в случае, если $S' \ll S''$, $Z'_{\text{эл}} \gg Z''_{\text{эл}}$ и, стало быть,

$$Z_{\text{я}} = R_{\text{э}} + Z'_{\text{эл}} (1 + S'/S'') \simeq R_{\text{э}} + Z'_{\text{эл}}. \quad (18.4)$$

Первый из описанных приемов используется обычно при измерениях с твердыми электролитами. Второй — при определениях электрохимического импеданса в растворах электролитов и в расплавленных солях.

При конструировании электрохимической ячейки и определении формы и расположения электродов следует считаться с возможностью возникновения паразитной частотной зависимости составляющих электрохимического импеданса, обусловленной не-

равномерным распределением тока по поверхности электрода [53, 61, 77—81]. Чтобы пояснить это явление, рассмотрим ячейку с идеально поляризуемым индикаторным электродом. Для такого электрода $Z_{эл} = 1/j\omega C_d$ и поэтому

$$Z_{я} = R_o - j/\omega C_d, \quad (18.5)$$

так что сопротивление электролита должно совпадать с входным сопротивлением ячейки R_s , а емкость двойного слоя — с входной емкостью C_s , если импеданс ячейки представить последовательной R_s, C_s -схемой [см. уравнение (1.24)]. Поскольку R_o и C_d частотно-независимы, не должны меняться с частотой и измеряемые параметры R_s и C_s . Однако это требование может быть выполнено лишь при соблюдении одного важного условия.

Разобьем поверхность индикаторного электрода на n участков. Каждому из них можно приписать определенную емкость двойного слоя и определенное сопротивление электролита, т. е. $C_{si} = C_{di}$ и $R_{si} = R_{oi}$. Ясно, что электрические свойства электрода отвечают параллельному соединению n последовательных C_{si}, R_{si} -цепочек (рис. 31, а). Проводимость электрода может быть вычислена как суммарная проводимость n выделенных участков.

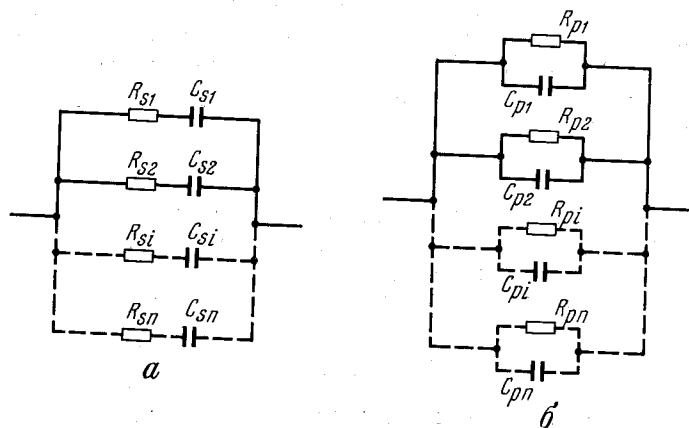


Рис. 31. Цепь переменного тока для неоднородной электрохимической системы

Пусть участки настолько малы, что в пределах каждого участка C_{si} и R_{si} можно считать постоянными. Импеданс i -го участка, очевидно, равен $Z_i = R_{si} - j/\omega C_{si}$. Тот же импеданс можно получить, соединяя параллельно емкость C_{pi} и сопротивление R_{pi} . Из условия

$$Z_i = R_{si} - j/\omega C_{si} = [R_{pi}^{-1} + j\omega C_{pi}]^{-1} \quad (18.6)$$

после разделения вещественных и мнимых слагаемых получаем

$$\begin{aligned} R_{pi} &= (1 + \beta_i^2) R_{si}, \\ C_{pi} &= \beta_i^2 (1 + \beta_i^2)^{-1} C_{si}, \\ \beta_i &\equiv (\omega C_{si} R_{si})^{-1} = \omega C_{pi} R_{pi}, \end{aligned} \quad (18.7)$$

где коэффициент β_i , очевидно, представляет собой тангенс угла сдвига фаз i -го импеданса. Проводимость цепи, составленной из параллельного соединения n параллельных C_{pi}, R_{pi} -цепочек, может быть найдена простым суммированием активных ($1/R_{pi}$) и емкостных (ωC_{pi}) проводимостей отдельных участков (рис. 31, б) т. е.

$$Y = \sum_i^n R_{pi}^{-1} + j\omega \sum_i^n C_{pi}. \quad (18.8)$$

Если R_{si} и C_{si} для всех участков одинаковы, то получаем

$$\begin{aligned} R_p^{-1} &= \sum_i^n R_{pi}^{-1} = \frac{n}{R_{pi}} = \frac{n}{(1 + \beta_i^2) R_{si}}, \\ C_p &= \sum_i^n C_{pi} = n C_{pi} = \beta_i^2 (1 + \beta_i^2)^{-1} n C_{si}. \end{aligned} \quad (18.9)$$

С другой стороны,

$$\beta \equiv \omega C_p R_p = \frac{\beta_i^2}{1 + \beta_i^2} n C_{si} (1 + \beta_i^2) \frac{R_{si}}{n} = \beta_i. \quad (18.10)$$

Используя (19.7), можно написать выражения для полной последовательной емкости

$$C_s = \frac{1 + \beta^2}{\beta^2} C_p = n C_{si} \quad (18.11)$$

и полного последовательного сопротивления

$$R_s = (1 + \beta^2)^{-1} R_p = R_{si}/n. \quad (18.12)$$

Оба эти параметра не зависят от частоты. Однако в общем случае, когда C_{si} и R_{si} не постоянны, т. е. зависят от номера участка i , составляющие импеданса C_s и R_s оказываются частотно-зависимыми.

Фактически ложная частотная дисперсия составляющих импеданса электрода может быть связана либо с химической неоднородностью поверхности, либо с различием длины пути тока до разных участков электрода, приводящих к различию сопротивлений электролита.

Фактически равномерное распределение тока можно получить лишь для полностью симметричных систем электродов, показан-

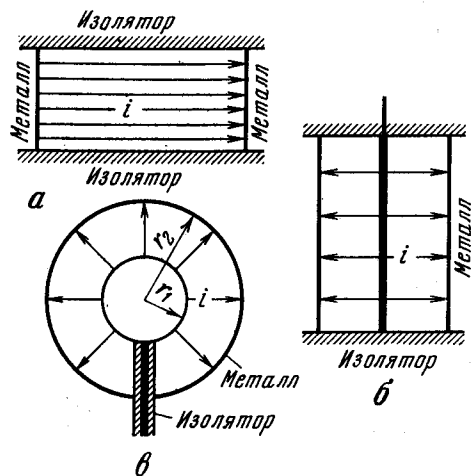


Рис. 32. Симметричные пары электродов, дающие практически равномерное распределение тока

а — плоскопараллельные электроды; б — коаксиальные цилиндрические электроды; в — концентрические сферические электроды

ных на рис. 32 [61]. Это система двух одинаковых плоскопараллельных электродов, при условии, что электролит между ними ограничен изолирующими плоскопараллельными или цилиндрическими стенками (рис. 32, а). Далее — это система коаксиальных цилиндрических электродов, также ограниченных со стороны торцов изоляторами (рис. 32, б). И наконец, это система концентрических сферических электродов (рис. 32, в). Все другие типы

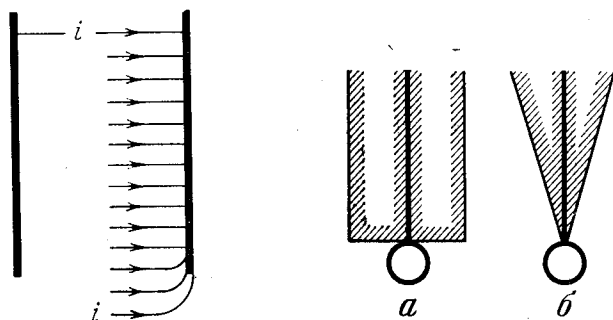


Рис. 33. Распределение линий тока на поверхности плоского электрода, когда его края не ограничены изолятором

Рис. 34. Конструкции капельного ртутного электрода

а — торец капилляра экранирует электрод, нарушая сферическую симметрию; б — искажающее действие капилляра сведено к минимуму

электродов, и в частности индикаторный электрод в форме диска, не обеспечивают равномерного распределения линий тока по поверхности, и измерения импеданса с такими электродами неизбежно приводят к сложной дисперсии, обычно проявляющейся при повышенных частотах [61, 82].

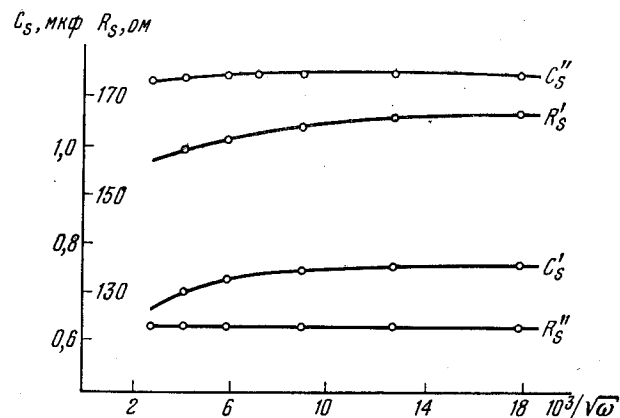


Рис. 35. Дисперсия активного сопротивления и емкости капельного ртутного электрода [84] в 0,1 М КСl, 20° С

R_s, C_s' — диаметр торца капилляра 1 мм, диаметр капли 0,76 мм; R_s'', C_s'' — диаметр торца капилляра 0,2 мм, диаметр капли 0,94 мм. Вспомогательный электрод — цилиндрическая сетка диаметром 2,5 мм

Однако и применение симметричных систем электродов не всегда обеспечивает отсутствие ложной дисперсии. Так, если в ячейке с плоскопараллельными электродами края электродов не ограничить изоляторами, у этих краев равномерность распределения тока по поверхности нарушается (рис. 33) и уравнения (18.11) и (18.12) не выполняются. Это ведет к появлению ложной частотной зависимости емкости и сопротивления.

При использовании в качестве индикаторного электрода сферической ртутной капли, неоднократно наблюдалась дисперсия емкости и сопротивления даже в тех случаях, когда электролит не содержал электрохимически- или поверхностно-активных частиц [83—85]. Как правило, этот эффект наблюдается в тех случаях, когда торец стеклянного капилляра, на котором висит капля, по размерам превышает каплю (рис. 34). В частности, Делакхайм и сотр. [84] были проведены измерения импеданса ртутно-капельного электрода в растворах 0,1 М КСl. При диаметре капли ртути 0,75—0,95 мм использовали капилляры с диаметром торца от 0,2 до 5 мм. Результаты этих измерений показаны на рис. 35 и иллюстрируют влияние экранирования части поверхности капли стеклянным капилляром на ложную дисперсию сопротивления и емкости в диапазоне частот от 500 гц до 20 кГц. Дисперсия, вызванная экранированием, становится заметной при увеличении частоты. С увеличением проводимости электролита начало заметной частотной зависимости смещается к более высоким частотам. В частности, Делакхайм и сотр. [84] нашли, что при замене 0,1 М раствора КСl на хорошо проводящий раствор 1 М NaClO₄ + 0,002 М HClO₄ частотная зависимость измеренных емкости

и сопротивления ртутной капли полностью исчезает в диапазоне до 20 кгц.

При работе с цилиндрическими электродами причиной ложной дисперсии может быть концентрация тока на изолированном торце цилиндра. Избежать этого эффекта можно лишь применяя изоляцию торцов, как это показано на рис. 32, б. Если изоляция одного из торцов индикаторного цилиндрического электрода почему-либо затруднительна, то концентрацию линий тока можно существенно снизить, применяя цилиндр с плавно закругленным (обработанным на сферу) концом. Кроме того, следует стремиться к тому, чтобы отношение длины цилиндра к его диаметру было возможно большим.

Частным случаем экранирования является так называемый эффект затекания электролита, подробно проанализированный Лейкис, Севастьяновым и Кноцем [86]. Этот эффект наблюдался в частности, на ртутном капельном электроде [80]. Раствор электролита заползает между стенками стеклянного капилляра и столбиком ртути, плохо смачивающей стекло. Образуется сильно экранированная граница электрод—электролит, дающая вклад в результаты измерений. Эффект затекания проявляется при низких частотах и выражается в аномальном увеличении измеренных емкости C_s и сопротивления R_s при уменьшении частоты. Для борьбы с затеканием было предложено силиконизировать капилляры, делая их не смачиваемыми водой [87] и делать их внутренний канал конической формы [88]. Эффект затекания возможен и при работе с твердыми электродами, например, из-за низкого качества спая металла со стеклом.

Наконец, ложная дисперсия параметров электродного импеданса может быть связана с неоднородностью поверхности индикаторного электрода — геометрической и химической. В первом случае, т. е. для шероховатых или пористых поверхностей, дисперсия обусловлена все тем же различием длин путей тока до разных участков электрода. На роль шероховатости в появлении дисперсии впервые указали Борисова и Эршлер [79], которые установили, что при оплавлении поверхности твердых металлических электродов (Pb, Tl, Cd) наблюдаемая частотная зависимость емкости и сопротивления сильно снижается. Аналогичные явления затем отмечались рядом исследователей [89—91]. Применяя химическую и электрохимическую полировку поверхности металла [92, 93] и оплавление в восстановительной атмосфере [94, 95], в последние годы в работах советских исследователей удавалось получать твердые электроды с низким коэффициентом шероховатости (10—15%). Дисперсия емкости и сопротивления таких электродов при измерениях в индифферентном электролите составляет лишь несколько процентов при 10-кратном увеличении частоты.

Другая причина дисперсии, отмеченная Феттером [81], сводится к наличию неоднородных включений на поверхности элект-

рода. В этом случае дисперсия обусловлена изменением емкости двойного слоя или других параметров электродного импеданса при переходе от одного участка поверхности к другому. Ясно, что этот эффект становится заметным лишь в том случае, если геометрические размеры включений достаточно велики.

19. Мосты для измерения электрохимического импеданса

Наиболее совершенный метод измерения импеданса основан на сравнении исследуемой ячейки со стандартной мерой с помощью уравновешенного моста. Схема такого моста приведена на рис. 36. Основу ее составляет замкнутый контур $abcd$ с четырьмя импедансами Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 , называемыми плечами моста. К вершинам

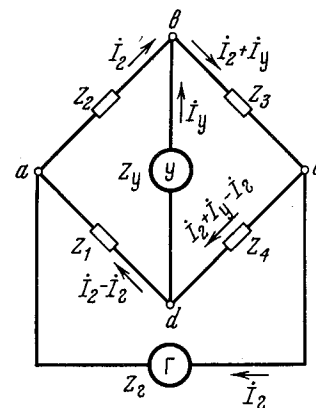


Рис. 36. Принципиальная схема четырехплечего моста переменного тока

контура a, c подключается источник питания — генератор синусоидальных сигналов Γ , а к вершинам b, d — указатель равновесия моста Y . Ветви a, c и b, d называются диагоналями моста. Обозначим ток в плече Z_2 — I_2 , а токи в диагоналях указателя и генератора I_y и I_Γ . В соответствии с законами Кирхгофа можно написать три уравнения:

$$\begin{aligned} (Z_1 + Z_4 + Z_\Gamma) I_\Gamma - (Z_1 + Z_4) I_2 - Z_4 I_y &= E, \\ -Z_1 I_\Gamma + (Z_1 + Z_2) I_2 - Z_y I_y &= 0, \\ -Z_4 I_\Gamma + (Z_3 + Z_4) I_2 + (Z_3 + Z_4 + Z_y) I_y &= 0, \end{aligned} \quad (19.1)$$

где E — комплексная амплитуда э. д. с., создаваемой генератором Γ . Эти уравнения содержат три неизвестных: I_Γ, I_2 и I_y . Решение системы, как известно [96], может быть записано с помощью определителей третьего порядка. В частности, для неизвестного I_y решение равно дроби, в которой знаменатель представляет собой определитель, составленный из коэффициентов при токах I_Γ, I_2, I_y , а числитель — аналогичный определитель, в ко-

тором коэффициенты при \dot{I}_y заменены на свободные члены, т. е.

$$I_y = \frac{\begin{vmatrix} Z_1 + Z_4 + Z_r & -(Z_1 + Z_4) & \dot{E} \\ -Z_1 & Z_1 + Z_2 & 0 \\ -Z_4 & Z_3 + Z_4 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} Z_1 + Z_4 + Z_r & -(Z_1 + Z_4) & -Z_4 \\ -Z_1 & Z_1 + Z_2 & -Z_y \\ -Z_4 & Z_3 + Z_4 & Z_3 + Z_4 + Z_y \end{vmatrix}}. \quad (19.2)$$

Раскрывая определители, находим

$$I = \frac{Z_2 Z_4 - Z_1 Z_3}{M} \dot{E}, \quad (19.3)$$

где $M = Z_y [(Z_1 + Z_4)(Z_2 + Z_3) + Z_r(Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4)] + Z_1 Z_4 (Z_2 + Z_3) + Z_2 Z_3 (Z_1 + Z_4) + Z_r (Z_r + Z_2)(Z_3 + Z_4)$.

Ясно, что ток в цепи указателя будет равен нулю только в том случае, если

$$Z_2 Z_4 = Z_1 Z_3. \quad (19.4)$$

Определение импеданса с помощью моста переменного тока состоит в том, что в одно из плеч моста включается ячейка (например, $Z_1 = Z_n$) и изменением другого плеча (например, Z_2) добиваются равновесия моста, т. е. отсутствия тока в цепи указателя (или отсутствия напряжения на входе указателя, поскольку очевидно, $\dot{U}_{bd} = Z_y \dot{I}_y$). Используя значения Z_2 , Z_3 и Z_4 при равновесии моста вычисляют $Z_n = Z_1$ по (19.4). Плечи Z_3 и Z_4 в процессе измерений обычно сохраняют неизменными. Эти плечи называются вспомогательными плечами моста, или плечами отношения. Плечо Z_1 называется измерительным, а плечо Z_2 — регулирующим плечом. Ввиду симметрии уравнения (19.4) выбор измерительного и регулирующего плеча произволен. Поскольку импедансы, входящие в уравнение (19.4), в общем случае представляют собой комплексные величины, фактически условие равновесия моста распадается на два уравнения. Например, если каждый из импедансов представить в виде $Z = R - jX$, где $X = +1/\omega C$, то, разделяя вещественные и мнимые слагаемые, получаем

$$\begin{aligned} R_1 R_3 - X_1 X_3 &= R_2 R_4 - X_2 X_4, \\ R_1 X_3 + X_1 R_3 &= X_2 R_4 + R_2 X_4. \end{aligned} \quad (19.5)$$

Поэтому фактически в уравновешивании моста используются два регулируемых параметра, например R_2 и X_2 . Процесс уравновешивания сводится к тому, что каждый из этих параметров поочередно меняется до тех пор, пока отклонение указателя равновесия не достигнет минимума. С каждой регулировкой этот минимум приближается к нулю. Разумеется, точность уравновешивания моста зависит от того, при каком минимальном токе в цепи указателя (или при каком минимальном напряжении U_{bd}) удастся

наблюдать отклонение стрелки или светового пятна указателя от нулевого положения. Поэтому важнейшей характеристикой моста является его чувствительность. Полная чувствительность моста может быть представлена в виде

$$S = S_y S_{cx} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \dot{U}_y} \frac{\Delta \dot{U}_y}{\Delta Z_2}, \quad (19.6)$$

где S_y и S_{cx} — чувствительность указателя и схемы соответственно; $\Delta \alpha$ — перемещение стрелки или светового пятна указателя; $\Delta \dot{U}_y$ — приращение напряжения на указателе равновесия и ΔZ_2 — изменение импеданса регулируемого плеча относительно его значения при равновесии. Если вместо Z_2 подставить в (19.3) $Z_2 + \Delta Z_2$, то числитель будет равен не нулю, а $-Z_4 \Delta Z_2 \dot{E} = -Z_1 Z_3 \Delta Z_2 \dot{E} / Z_2$.

В знаменателе ΔZ_2 можно пренебречь по сравнению с Z_2 , и учитывая (19.4), найдем

$$S_{cx} = \frac{\Delta \dot{U}_y}{\Delta Z_2} = \frac{Z_y \Delta I_y}{\Delta Z_2} = \frac{-\dot{E}}{\left[\left(1 + \frac{Z_2}{Z_3} \right) + \frac{Z_1 + Z_3}{Z_y} \right] \left[Z_r \left(1 + \frac{Z_2}{Z_1} \right) + (Z_2 + Z_3) \right]}.$$

В частном случае, если Z_y очень велико, а $Z_r \simeq 0$, можно считать, что $-\dot{E} = \dot{U}_{ac}$, и тогда

$$S_{cx} = \frac{\dot{U}_{ac}}{Z_3 (1 + Z_2/Z_3)^2}. \quad (19.7)$$

Таким образом, чувствительность схемы увеличивается с ростом напряжения на входе моста \dot{U}_{ac} . Но одновременно увеличивается напряжение на ячейке

$$\dot{U}_n = \dot{U}_{ad} = \frac{\dot{U}_{ac} Z_2}{Z_2 + Z_3}. \quad (19.8)$$

Последнее нежелательно из-за опасности проявления нелинейных свойств ячеек. Таким образом, наиболее рациональный путь увеличения чувствительности мостов для электрохимических измерений — повышение чувствительности указателя равновесия $S_y = \Delta \alpha / \Delta \dot{U}_y$. При этом входное напряжение моста должно быть минимальным. Это принципиальное требование, которое делает непригодными при определении электрохимического импеданса многие мосты, сконструированные для электротехнических целей.

В принципе плечи мостовых схем могут составляться из различных комбинаций активных сопротивлений, емкостей и индуктивностей. Но хотя число этих комбинаций велико, выбор реальных схем довольно ограничен. Основные требования, которые предъявляются к мостам для электрохимических измерений, сводятся к следующему:

а) условия равновесия (19.4) и (19.5) не должны в явном виде включать частоту ω ;

б) измеренный импеданс носит резистивно-емкостный характер, поэтому регулируемое плечо моста должно быть собрано из переменных емкостей и сопротивлений.

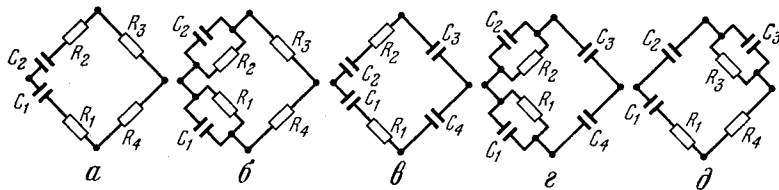


Рис. 37. Схемы четырехплечих мостов переменного тока для электрохимических измерений

По этим причинам на практике используются лишь пять принципиальных схем четырехплечих мостов, показанных на рис. 37. Из условия равновесия (19.4) или (19.5) следует для схем а и б

$$R_1 = R_2 R_4 / R_3, \quad (19.9)$$

$$C_1 = C_2 R_3 / R_4,$$

для схем в и г

$$R_1 = R_2 C_3 / C_4, \quad (19.10)$$

$$C_1 = C_2 C_4 / C_3.$$

Схема а называется иногда мостом Соти — Вина. Различие между схемами а и б (или в и г) сводится к представлению импеданса ячейки последовательной ($R_1 = R_s, C_1 = C_s$) или параллельной ($R_1 = R_p, C_1 = C_p$) схемами. Наконец, пятый мост д — так называемый мост Шеринга — отличается от четырех предыдущих несимметричностью. Условия равновесия моста Шеринга:

$$R_1 = R_4 C_3 / C_2, \quad (19.11)$$

$$C_1 = C_2 R_3 / R_4.$$

Выбор конкретной схемы определяется характером исследуемого объекта. Учитывая, что импеданс электрохимических ячеек всегда включает последовательное соединение сопротивления электролита и электродного импеданса, мосты типа а и в в большинстве случаев являются более удобными. Но иногда предпочтение следует отдать схемам б и г. Чтобы пояснить это, рассмотрим соотношения между C_s, R_s и C_p, R_p [см. (18.7)]. Если $1/\omega C_s \gg R_s$, то $\beta = (\omega C_s, R_s)^{-1} \gg 1$, $C_s \approx C_p$, и $R_s \ll R_p$, т. е. переход от последовательной схемы к параллельной связан с использованием больших сопротивлений R_p . Но изготовление высокоомных безреактивных резисторов затруднительно, поэтому в таких случаях схемы с последовательными R, C -цепями удобнее. При $1/\omega C_s \approx$

$\approx R_s, \beta \approx 1$ и величины C_s и C_p или R_s и R_p мало различаются, так что оба типа схем равноценны. Наконец, если $1/\omega C_s \ll R_s, \beta \ll 1$, то $R_s \approx R_p, C_s \gg C_p$. В этом случае выгоднее пользоваться мостом с параллельной схемой регулируемого плеча, что позволяет избежать применения конденсаторов с большими емкостями. Выбор между схемами с резистивными или емкостными вспомогательными плечами определяется, главным образом, соображениями удобства и наличием подходящих конденсаторов или резисторов. Кроме того, анализируя соотношение (19.7), можно показать, что чувствительность резистивных схем а и б несколько выше при измерении импедансов с большими β , тогда как схемы в и г чувствительнее при измерении импедансов с малыми β . Практически для электрохимических измерений используются как схемы с резистивными [38—41, 80, 97—102], так и схемы с емкостными [103, 104] вспомогательными плечами.

Применение моста Шеринга в электрохимических измерениях ограничивается областью сравнительно низких частот (до 10—20 кГц), потому что из-за несимметричности эта схема труднее поддается защите от паразитных связей. Мост Шеринга использовался в работах главным образом английских ученых [105, 106].

20. Защита мостов переменного тока

При работе моста переменного тока между различными частями схемы возникают паразитные связи — резистивные, индуктивные и емкостные. Эти связи приводят к искажению результатов измерений и к их зависимости от взаимного расположения элементов схемы и т. п. Резистивные связи сравнительно легко устраняются путем использования высококачественных изолирующих материалов. Но с индуктивными и емкостными связями

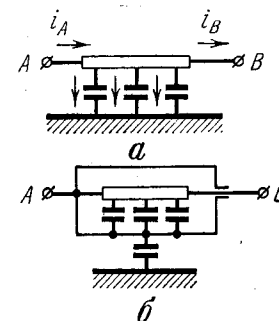


Рис. 38. Емкостная связь элемента с землей и влияние экранирования

дело обстоит сложнее. Рассмотрим сначала емкостные связи. На рис. 38, а показана схема резистора, расположенного вблизи заземленного предмета (земли). При наложении на резистор гармонической разности потенциалов мгновенные значения токов вблизи точек А и В окажутся различными, так как часть токов

ответвляется на землю. Величина токов утечки зависит от разности потенциалов точек A и B , от потенциалов их относительно земли и от распределенной емкости между резистором и землей. Если резистор включен в плечо моста, то емкостные связи шунтируют это плечо и нарушают истинное равновесие схемы. Ошибка, вносимая емкостными связями, тем значительнее, чем выше частота переменного тока и чем больше модуль измеряемого импеданса. Эта ошибка не постоянна, поскольку емкостные связи с землей зависят от положения элементов моста относительно заземленных предметов и в том числе относительно наблюдателя. Задача защиты моста от емкостных связей включает снижение этих связей и их стабилизацию.

Существуют три основных метода защиты мостов от емкостных утечек — экранирование, заземление и симметрирование. Роль электростатического экранирования показана на рис. 38, б. Резистор AB помещен в медную или алюминиевую оболочку-экран. Точка A соединяется с экраном. При этом распределенная емкость резистора на землю заменяется, в конечном счете, емкостью относительно точки A . Связь с землей остается только у этой точки (емкость экран — земля). Если точку A соединить с землей, то эта емкость будет устранена. Здесь достигается, с одной стороны, стабилизация емкостных связей (замена емкости на землю емкостью на неподвижный экран) и, во-вторых, устранение емкостной связи в одной из точек. Разумеется, для сложной схемы выбор точки заземления является важным моментом защиты — ее следует выбирать так, чтобы устранялись наиболее опасные паразитные емкости.

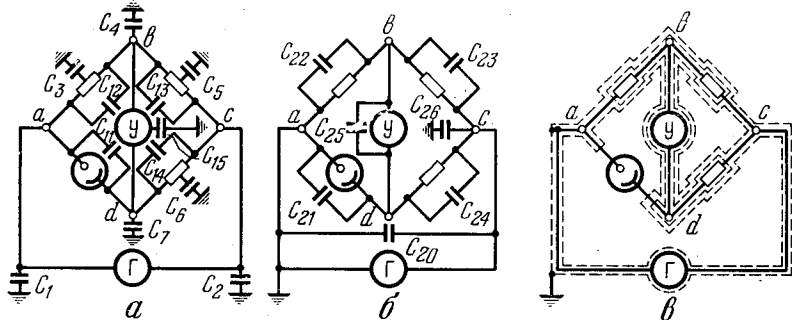


Рис. 39. Схема паразитных емкостей четырехплечего моста (а), схема паразитных емкостей после экранирования (б) и схема экранирования (в)

На рис. 39 [107] приведена схема паразитных емкостей четырехплечего моста переменного тока и вариант экранирования и заземления этого моста (без учета паразитных связей электрохимической ячейки). В этой схеме осуществлено экранирование указателя равновесия, плеч моста и всей мостовой схемы вместе

с генератором. Заземляется вершина моста, общая для регулируемого и измерительного плеч. Заземление устраняет емкость C_1 , а емкость C_2 заменяется емкостью C_{20} , шунтирующей генератор и не влияющей на равновесие. Экранирование вспомогательных плеч bc и cd ведет к замене емкостей C_5, C_6, C_{13}, C_{14} емкостями C_{23} ,

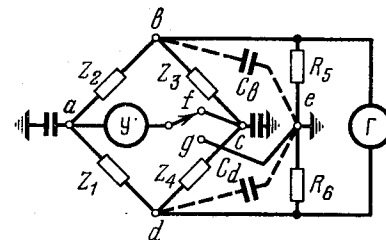


Рис. 40. Заземление Вагнера

C_{24} и C_{26} . Если вспомогательные плечи симметричны, эти емкости также не влияют на равновесие. Экранирование регулируемого плеча исключает емкость C_3 , а шунтирующая емкость C_{22} фиксируется и ее влияние может быть учтено при калибровке магазинов. Наконец, емкость, шунтирующая указатель равновесия, лишь незначительно снижает чувствительность моста.

При работе на частотах до 500 кГц удовлетворительную защиту от емкостных связей дает заземление Вагнера (рис. 40). Здесь параллельно генератору и вспомогательным плечам моста Z_3, Z_4 включается дополнительная цепь, содержащая регулируемые импедансы $R_5 = Z_5$ и $R_6 = Z_6$ с заземленной средней точкой e . Баланс моста осуществляется следующим образом: сначала переключатель указателя равновесия ставится в положение f и мост уравновешивается, затем указатель переключается в положение g и равновесие достигается регулировкой сопротивлений R_5 и R_6 . При этом выравниваются потенциалы точек e и a , а условие баланса принимает вид

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{Z_b}{Z_d} = \frac{R_6^{-1} + j\omega C_d}{R_5^{-1} + j\omega C_b}. \quad (20.1)$$

После этого мост опять балансируют в положение переключателя f , регулируя Z_2 , и т. д. В конечном счете достигается баланс моста при условии, когда потенциалы точек a и c приведены к потенциалу земли, хотя эти точки и не заземлены.

Если вспомогательные плечи моста резистивные, т. е. $Z_3 = R_3$ и $Z_4 = R_4$, то в момент баланса

$$\frac{R_3}{R_4} = \frac{j\omega C_d + R_6^{-1}}{j\omega C_b + R_5^{-1}},$$

откуда

$$\frac{C_d}{C_b} = \frac{R_5}{R_6} = \frac{R_3}{R_4}, \quad (20.2)$$

Иными словами, приведение потенциала точек a и b в момент баланса к потенциалу земли может быть достигнуто, если плечи схемы Вагнера совпадают с вспомогательными плечами.

Поскольку экранирование указателя равновесия и генератора не всегда осуществимо, то в современных мостах подключение этих приборов к диагоналям осуществляется с помощью разделительных трансформаторов. Трансформаторы применяются еще и потому, что этим обеспечивается исключение влияния переменного импеданса моста на работу генератора (обратная связь между мостом и генератором). В схему моста тогда фактически входят лишь первичная обмотка трансформатора указателя равновесия и вторичная обмотка трансформатора генератора. Чтобы защитить схему от воздействия электромагнитного поля трансформаторов, применяется ряд специальных мер. Обмотки трансформатора делают тороидальными, а сердечник выполняется из ферромагнитного материала с большой магнитной проницаемостью ($\mu_a \approx 400 \div 500$). Этим достигается существенное снижение рассеяния электромагнитного поля в пространстве, окружающем обмотки [108]. Электромагнитные экраны трансформаторов служат для защиты от индуктивных связей. К ним предъявляется ряд специальных требований — в частности, экраны должны иметь большую толщину стенок и не должны содержать щелей или швов. Для звуковых частот электромагнитные экраны выполняются из ферромагнитных материалов, а для радиочастот — из немагнитных хорошо проводящих металлов (латунь, алюминий). Иногда применяются биметаллические экраны (железо — медь, пермаллой — медь и т. п.)¹.

21. Т-образные мосты

При частотах переменного тока выше 200—500 кГц проблема защиты четырехплечих мостов становится чрезвычайно сложной, поэтому, как правило, применение этих мостов ограничено областью звуковых частот. Заметного расширения рабочего диапазона (до 1 мГц) удалось добиться Лоренцу [109], который применил для определения электрохимического импеданса схему Т-образного моста (рис. 41, а). В этой схеме импедансы Z_1 , Z_2 и Z_3 образуют звезду, а импедансы Z_1 , Z_2 и Z_4 — треугольник. В электротехнике известна теорема о преобразовании треугольника импедансов в звезду импедансов и обратно. Суть ее сводится к следующему. Сопротивление между точками 1 и 2 в звезде равно (рис. 42) $Z_1 + Z_2$, а в эквивалентном ей треугольнике — $[Z_{12}^{-1} + (Z_{12} + Z_{23})^{-1}]^{-1}$. Приравняв эту пару сопротивлений друг другу и поступив таким же образом с сопротивлениями между точками 2—3 и 1—3,

¹ При электростатическом экранировании, защищающем от емкостных связей, толщина стенок экрана и его проводимость не играют роли, поэтому электростатические экраны обычно делают из фольги, металлической сетки и т. п.

найдем

$$Z_1 = \frac{Z_{12}Z_{13}}{Z_{\Sigma}}, \quad Z_2 = \frac{Z_{12}Z_{23}}{Z_{\Sigma}}, \quad Z_3 = \frac{Z_{13}Z_{23}}{Z_{\Sigma}}, \quad (21.1)$$

где $Z_{\Sigma} = Z_{12} + Z_{13} + Z_{23}$.

Аналогичным образом

$$Z_{12} = \frac{\sum Z_i Z_j}{Z_3}, \quad Z_{13} = \frac{\sum Z_i Z_j}{Z_2}, \quad Z_{23} = \frac{\sum Z_i Z_j}{Z_1}, \quad (21.2)$$

где $\sum Z_i Z_j = Z_1 Z_2 + Z_1 Z_3 + Z_2 Z_3$. Преобразуя треугольник импедансов Z_1, Z_2, Z_4 в схеме рис. 41, а в эквивалентную звезду, получим

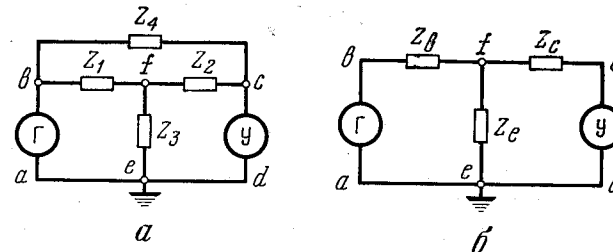


Рис. 41. Схема Т-образного моста

схему, показанную на рис. 41, б. Импедансы Z_b и Z_c не оказывают никакого влияния на баланс схемы. Ток в указателе равновесия отсутствует, если $Z_e = 0$. Но, согласно (21.1), это означает, что

$$Z_3 + \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2 + Z_4} = 0 \quad (21.3)$$

или

$$Z_1 + Z_2 + Z_4 = -\frac{Z_1 Z_2}{Z_3}.$$

Особенностью Т-образных мостов по сравнению с обычными мостами является наличие общей точки, в которой соединяются указатель равновесия, генератор и импеданс Z_3 (точка e). Заземление этой точки существенно снижает влияние паразитных емкостей.

Недостатком Т-образных мостов является зависимость условия равновесия (21.3) от частоты. Чтоб избежать этой трудности, Лоренц предложил Т-образный мост, работающий по так называемой схеме замещения (рис. 43). Определение импеданса ячейки Я в этом случае выполняется следующим образом. Сначала переключатель П ставится в позицию 1 (ячейка отключена) и мост компенсируется с помощью магазина сопротивлений R_4 и магазина емкостей C_3 . Согласно (21.3), учитывая, что $Z_1 = Z_2 = 1/j\omega C$, $Z_3 = (R_3^{-1} + j\omega C_3)^{-1}$ и $Z_4 = R_4 + j\omega L_4$, имеем

$$R_4' = [(\omega C)^2 R_3]^{-1}, \quad (21.4)$$

$$C' = (\omega C)^2 L_4 - 2C.$$

Затем переводят переключатель П в позицию 2 (включают ячейку) и вновь уравнивают мост с помощью сопротивления R_4 и емкости C_3 . На этот раз равновесию отвечают другие значения этих параметров $R_4 = R_4''$ и $C_3 = C_3''$. Очевидно, при втором

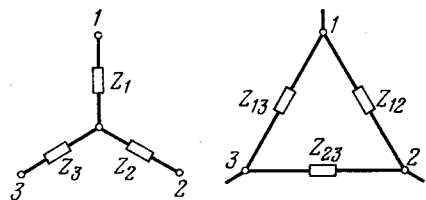


Рис. 42. Преобразование треуголь-
низ звезда

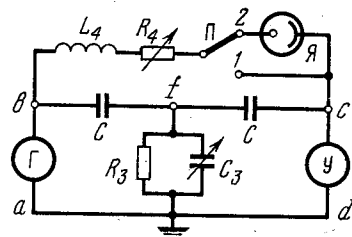


Рис. 43. Схема Т-образного
моста Лоренца

уравнивании значение R_4 уменьшается на величину последовательного сопротивления ячейки R_s , а индуктивное сопротивление ωL_4 уменьшается на $1/\omega C_s$, где C_s — последовательная емкость ячейки. Стало быть,

$$\omega^2 L_4'' = \omega^2 L_4' - C_s^{-1}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} R_s &= R_4' - R_4'', \\ C_s &= \frac{C^2}{C_3' - C_3''}. \end{aligned} \quad (21.5)$$

Соответствующим подбором параметров C , R_3 и L_4 можно добиться, чтобы в (21.5) не входили разности больших чисел, иначе точность определения R_s и C_s будет низкой.

Недостатком моста Лоренца является длительность процесса уравнивания, который включает две стадии.

22. Свойства схем с индуктивной связью

В последние годы все более широкое применение в практике измерений электрохимического импеданса находят трансформаторные мосты, в которых имеется тесная индуктивная связь между плечами.

Прежде чем приводить схемы таких мостов, рассмотрим некоторые общие закономерности.

Как известно, при протекании через катушку переменного тока внутри нее создается периодически меняющееся магнитное поле, которое, в свою очередь, вызывает появление в катушке индуцированной «инерционной» э.д.с., припятствующей изменению тока. Эта э.д.с. — э.д.с. самоиндукции — определяется

уравнением

$$e_L = - \frac{d\Phi}{dt} n, \quad (22.1)$$

где Φ — величина магнитного потока в катушке; n — число витков. Э.д.с. самоиндукции при включении катушки в электрическую цепь определяет падение напряжения на катушке

$$u_L = e_L = n \frac{d\Phi}{dt} = L \frac{di}{dt}, \quad (22.2)$$

где

$$L = \frac{n\Phi}{i} \quad (22.3)$$

индуктивность. Но магнитные потоки, окружающие проводник, по которому протекает ток i , образуют вокруг проводника замкнутые контуры, поэтому, если две катушки разместить достаточно близко друг к другу и в одной плоскости, то часть общего магнитного потока, вызываемого током в одной из катушек, охватит вторую катушку и, следовательно, индуцирует в ней э.д.с. Это явление называется взаимной индукцией, а две катушки, имеющие общий магнитный поток, характеризуются наряду с собственными индуктивностями L_1 и L_2 также и общей взаимной индуктивностью M , причем

$$M = M_{12} = \frac{n_1}{i_2} \Phi_{M2} = M_{21} = \frac{n_2}{i_1} \Phi_{M1}, \quad (22.4)$$

где Φ_{M1} — магнитный поток в катушке 1, обусловленный током в катушке 2, и т. д. Соответственно э.д.с. взаимной индукции, наводимые в обеих катушках, равны

$$e_{1M} = - n_1 \frac{d\Phi_{12}}{dt} = - M \frac{di_2}{dt}, \quad (22.5)$$

$$e_{2M} = - n_2 \frac{d\Phi_{21}}{dt} = - M \frac{di_1}{dt}$$

Взаимная индуктивность M в отличие от индуктивности L не обозначает самостоятельного элемента в цепи, а характеризует магнитную связь между двумя индуктивными элементами. Свойства пространства, по которому проходят линии магнитного потока, характеризуются величиной магнитопроницаемости

$$\mu_M = \mu_a S/l, \quad (22.6)$$

причем

$$M = n_1 n_2 \mu_M = \mu_a \frac{n_1 n_2 S}{l}, \quad (22.7)$$

где μ_a — магнитная проницаемость материала; S и l — сечение и длина пути замкнутого магнитного потока, охватывающего обе катушки.

Ясно, что магнитный поток, наводимый в катушке взаимной индукцией, может либо совпадать с потоком самоиндукции, либо быть по отношению к нему встречным. В первом случае говорят о согласном, во втором — о встречном включении катушек. При согласном включении магнитные потоки самоиндукции и взаимной индукции складываются, а суммарная индуктивность катушки увеличивается на M . При встречном включении суммарная индуктивность уменьшается на величину M . На схемах зажимы катушек, относительно которых токи i_1 и i_2 направлены одинаково при согласном включении, обозначаются точками (\cdot).

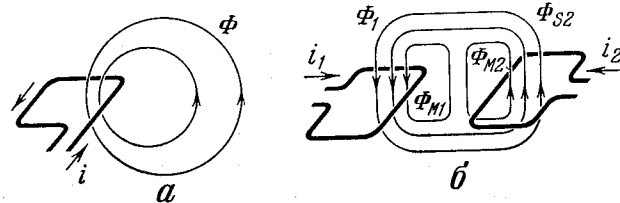


Рис. 44. Магнитные потоки одновитковой катушки (а) и двух индуктивно-связанных катушек (б)

В общем случае весь поток Φ_1 , созданный током i_1 первой катушки, можно разделить на две части: поток Φ_{s1} , пронизывающий только витки первой катушки, и поток Φ_{M1} , пронизывающий витки обеих катушек (рис. 44). Первый носит название потока рассеяния, а второй — потока взаимной индукции. Аналогично можно разделить и поток второй катушки. Таким образом,

$$\Phi_1 = \Phi_{M1} + \Phi_{s1}, \quad (22.8)$$

$$\Phi_2 = \Phi_{M2} + \Phi_{s2}.$$

Соответственно

$$L_1 = n_1 \frac{\Phi_1}{i_1} = n_1 \frac{\Phi_{s1}}{i_1} + n_1 \frac{\Phi_{M1}}{i_1},$$

$$L_2 = n_2 \frac{\Phi_2}{i_2} = n_2 \frac{\Phi_{s2}}{i_2} + n_2 \frac{\Phi_{M2}}{i_2}. \quad (22.9)$$

Первые слагаемые этих выражений называются индуктивностями рассеяния и обозначаются L_{s1} и L_{s2} . Выражая магнитные потоки через магнитопроводности $\Phi_s = in \kappa_s$, получим

$$L_1 = n_1^2 (\kappa_{s1} + \kappa_M) = L_{s1} + \frac{n_1}{n_2} M,$$

$$L_2 = n_2^2 (\kappa_{s2} + \kappa_M) = L_{s2} + \frac{n_2}{n_1} M. \quad (22.10)$$

Уровень индуктивной связанности двух катушек можно охарактеризовать коэффициентом связи

$$k = \sqrt{\frac{\Phi_{M1}}{\Phi_1}} \sqrt{\frac{\Phi_{M2}}{\Phi_2}} = \frac{M}{\sqrt{L_1 L_2}}. \quad (22.11)$$

Очевидно, k всегда меньше единицы, но может быть очень близок к ней, если максимально снизить потоки рассеяния. Так как $\Phi_{s1}/\Phi_{M1} = \kappa_{s1}/\kappa_M$, то, поскольку потоки рассеяния замыкаются по воздуху, а потоки взаимной индукции — по магнитопроводу, ис-

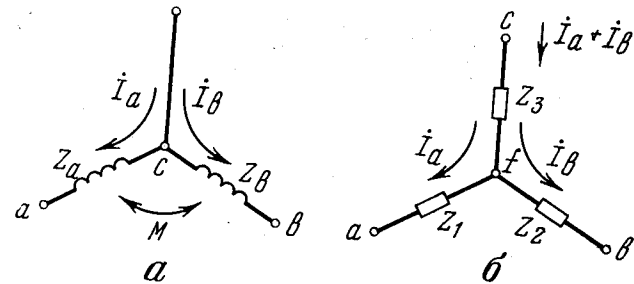


Рис. 45. Преобразование схемы с взаимной индукцией (а) в звезду (б)

пользуя сердечники — магнитопроводы с высокими μ_a , — можно получить отношение $\Phi_M/\Phi_s > 100$. Кроме того, отношение κ_{s1}/κ_M зависит от геометрии катушки. Для получения k , близких к единице, обычно используют сердечники тороидальной (кольцевой) формы, монтируемые внутри замкнутых металлических полостей — экранов [108]. Трансформаторы, используемые в мостах переменного тока, должны, помимо малой индуктивности рассеяния, обладать малыми межвитковыми емкостями и пропускать достаточно широкий диапазон частот.

В заключение рассмотрим метод расчета мостовых схем, содержащих взаимную индуктивность. Пусть имеется две катушки Z_a и Z_b , соединенные в общей точке c и связанные, кроме того, взаимной индукцией (рис. 45, а). Пусть при этом $M > 0$. Тогда, очевидно, для падения напряжения между точками a и c можно написать

$$u_{ac} = i_a Z_a + M \frac{di_b}{dt}.$$

Или, переходя к комплексным амплитудам,

$$\dot{U}_{ac} = Z_a \dot{I}_a + j\omega M \dot{I}_b \quad (22.12)$$

и аналогично для падения напряжения между точками b и c

$$\dot{U}_{bc} = Z_b \dot{I}_b + j\omega M \dot{I}_a. \quad (22.13)$$

Аналогичным образом для звезды импедансов, показанной на рис. 45, б, можно написать

$$\dot{U}_{ac} = (\dot{I}_a + \dot{I}_b) Z_3 + \dot{I}_a Z_1 = (Z_1 + Z_3) \dot{I}_a + Z_3 \dot{I}_b, \quad (22.14)$$

$$\dot{U}_{bc} = (\dot{I}_a + \dot{I}_b) Z_3 + \dot{I}_b Z_2 = (Z_2 + Z_3) \dot{I}_b + Z_3 \dot{I}_a.$$

Обе схемы можно считать эквивалентными, если коэффициенты при токах \dot{I}_a и \dot{I}_c в (22.12) — (22.14) одинаковы, т. е. если

$$\begin{aligned} Z_1 &= Z_a - j\omega M, \\ Z_2 &= Z_b - j\omega M, \\ Z_3 &= j\omega M. \end{aligned} \quad (22.15)$$

Если токи \dot{I}_a и \dot{I}_b направлены в противоположные стороны, то в уравнениях (22.15) M следует заменить на $-M$. Соотношения (22.15), называемые иногда преобразованием Кэмпбелла, показывают, что два плеча мостовой схемы Z_a и Z_b , связанные индуктивностью, можно преобразовать в обычные плечи с импедансами Z_1 и Z_2 и с включением добавочного импеданса Z_3 в соответствующую диагональ моста.

Заметим, что при наличии сильной индуктивной связи ($k \approx 1$) между двумя ветвями и пренебрегая активным сопротивлением катушек индуктивности, можно выразить импедансы схемы рис. 45, а через числа витков:

$$\begin{aligned} Z_a &= j\omega L_a = j\omega n_a^2 L_0, \\ Z_b &= j\omega L_b = j\omega n_b^2 L_0, \\ M &= n_a n_b L_0. \end{aligned} \quad (22.16)$$

Тогда уравнения (22.15) примут вид:

$$\begin{aligned} Z_1 &= j\omega L_0 (n_a^2 \mp n_a n_b), \\ Z_2 &= j\omega L_0 (n_b^2 \mp n_a n_b), \\ Z_3 &= \pm j\omega L_0 n_a n_b. \end{aligned} \quad (22.17)$$

23. Трансформаторные мосты

Схемы мостов с индуктивной связью плеч в диагонали генератора приведены на рис. 46, а, б. Рассмотрим подробнее схему б. Применяя (22.15), находим эквивалентную цепь в, для которой

$$\begin{aligned} Z_5 &= Z_3 + j\omega M, \\ Z_6 &= Z_4 + j\omega M, \\ Z_7 &= -j\omega M. \end{aligned} \quad (23.1)$$

Схема в представляет собой обычный четырехплечий мост, условие равновесия которого имеет вид

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_4 + j\omega M}{Z_3 + j\omega M} = \frac{R_4 + j\omega(M + L_4)}{R_3 + j\omega(M + L_3)}. \quad (23.2)$$

При $k = 1$ с учетом (22.17) получаем

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{n_4}{n_3} \frac{(R_4/n_4) + L_0(n_3 + n_4)}{(R_3/n_3) + L_0(n_3 + n_4)} \quad (23.3)$$

и так как, очевидно, $R_3 = \text{const } n_3$, $R_4 = \text{const } n_4$, то

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{n_4}{n_3}, \quad (23.4)$$

где n_3 и n_4 — числа обмоток витков, составляющих индуктивно связанные плечи. Точно такое же условие равновесия можно получить и для моста рис. 46, а. Кроме того, можно показать, что условие равновесия не меняется при отклонении k от единицы.

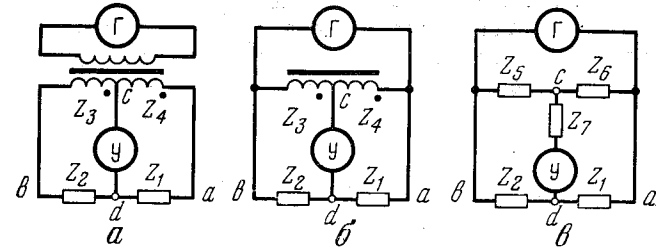


Рис. 46. Схемы мостов с индуктивно-связанными плечами в диагонали генератора (а, б) и эквивалентная цепь моста б (в)

На рис. 47 приведены схемы мостов с индуктивной связью плеч в диагонали указателя равновесия. Расчет, аналогичный предыдущему, приводит к соотношениям (23.2) и (23.4) независимо от того, равен ли коэффициент k единице или отличается от нее.

На рис. 48 даны две схемы двойных трансформаторных мостов (с двумя парами индуктивно-связанных плеч). Уравнение равновесия моста а имеет вид [110]:

$$Z_1 = \frac{n_1 m_1}{n_2 m_2} Z_2 + \frac{n_1 m_1}{n_2 m_2} \left[\left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) R_n'' + \left(1 - \frac{n_2}{n_1}\right) R_m'' \right], \quad (23.5)$$

а для моста б)

$$Z_1 = \frac{n_1 m_1}{n_2 m_2} Z_2 + \frac{n_1 m_1}{n_2 m_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) (R_n'' + R_m''). \quad (23.6)$$

Заметим, что условия равновесия перестают зависеть от активных сопротивлений обмоток R_n'' , R_n' , R_m'' , R_m' в первом случае при $n_1 = n_2$ и $m_1 = m_2$, а во втором случае при $m_1 = m_2$.

При сильной индуктивной связи, т. е. при $k = 1$, очевидно, $M = \sqrt{L_5 L_6}$ и (23.1) принимает вид, если $R_3 = R_4 = 0$:

$$\begin{aligned} Z_5 &= j\omega(L_5 \pm M), \\ Z_6 &= j\omega(L_6 \pm M), \\ Z_7 &= \mp j\omega M. \end{aligned} \quad (23.7)$$

Тогда

$$Z_7 = \frac{Z_5 Z_6}{Z_5 + Z_6}. \quad (23.8)$$

Звезда, для которой выполняется условие (23.8), носит название согласованной звезды и обладает одним весьма важным свойством. Шунтирование любой пары ее вершин ($a - c$; $a - b$ или $b - c$ на рис. 45) порознь или одновременно произвольными импедансами не лишает ее свойства согласованности. Иными словами, шунтирование обмоток трансформатора при $R_3 = R_4 = 0$ и $k = 1$ не меняет отношения импедансов этих обмоток. Поэтому паразитные шунтирующие связи не влияют на равновесие трансформаторного моста. Это делает трансформаторные мосты очень удобными для измерения импедансов при высоких частотах, поскольку они фактически не требуют сложной защиты от паразитных емкостных связей.

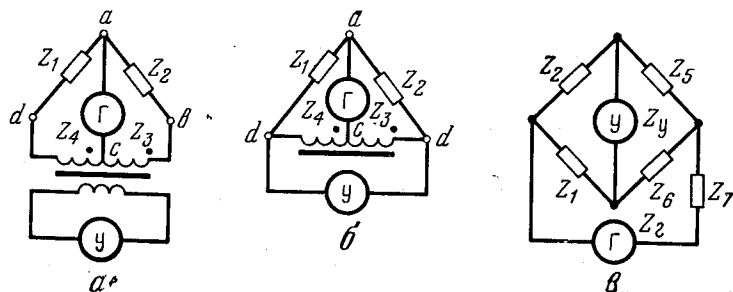


Рис. 47. Схема мостов с индуктивно-связанными плечами в диагонали указателя (a , b) и эквивалентная цепь моста b (c)

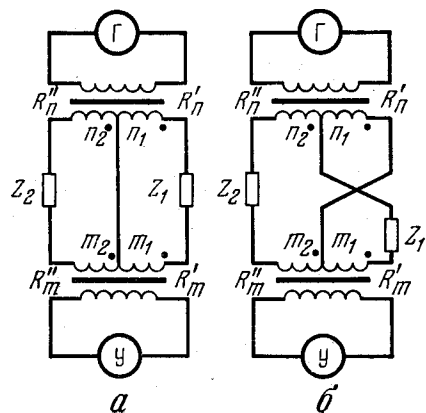


Рис. 48. Схемы двойных трансформаторных мостов
 n_1, n_2, m_1, m_2 — числа витков трансформаторов; R_n, R_n', R_m и R_m' — активные сопротивления трансформаторных плеч

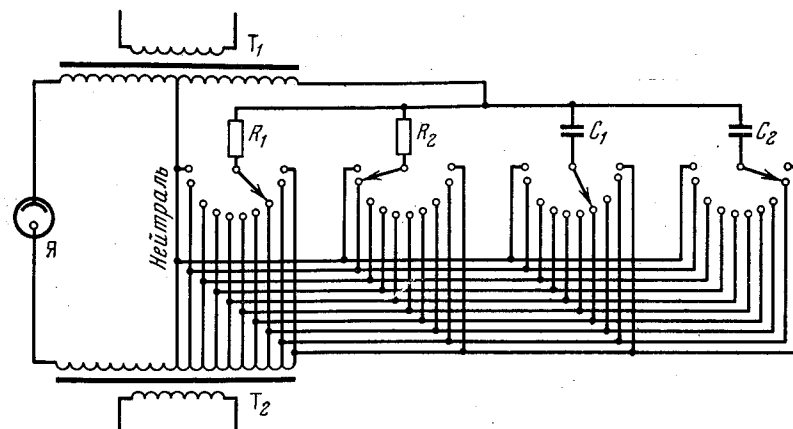


Рис. 49. Схема трансформаторного моста с регулировкой числа витков в одном из плеч [111]

Впервые трансформаторные мосты были применены в электрохимии для измерения электропроводности электролитов [111]. Схема такого моста показана на рис. 49. Она аналогична принципиальной схеме рис. 48, но отличается от последней возможностью регулирования числа витков в одном из плеч (числа витков в другом плече остаются неизменными). Часть трансформатора T_1 по одну сторону от нейтрали имеет 100 витков с десятью отводами через каждые десять витков. В плечо сравнения включены четыре соединенных параллельно декадных переключателя. К двум из них подсоединяются образцовые резисторы, а к двум другим — образцовые конденсаторы. Аналогичные мосты применялись для измерения электрохимического импеданса в работах Бокриса, Армстронга и др. [97, 112—114]. В частности, в [114] интервал частот трансформаторного моста составлял 0,15—5 мГц, а измеряемые параметры могли лежать в пределах $C_p = 0,01 - 20\,000$ нф, $R_p = 10 - 10^6$ ом. Недостаток трансформаторных мостов — сравнительно высокая амплитуда напряжения на ячейке — около 30 мВ. Этого недостатка удалось избежать Деванатану и Тилаку [114] в специально сконструированном трансформаторном мосте, который, однако, был предназначен для работы в узком диапазоне частот около 1 кГц.

24. Фазочувствительные вольтметры

Основной недостаток уравниваемых мостов — длительность процесса уравнивания. Поэтому в тех случаях, когда возможно изменение импеданса во времени или при необходимости автоматической записи составляющих импеданса, используются приборы, которые носят название фазочувствительных вольтметров, или векторметров.

Простейшая схема векторметра приведена на рис. 50 и основана на использовании полупроводниковых диодов. Предполагается, что диоды D_1 и D_2 пропускают ток только в одном направлении, а в другом абсолютно не проводят. Измеряемое напряжение u_x подводится к клеммам a и b . К клеммам f и e подводится управляющее напряжение u_y . Оба напряжения должны иметь одинаковую частоту ω . Пусть сначала напряжение u_x отсутствует. Будем считать первый полупериод синусоиды $u_y(t)$ положительным и припишем ему направления токов, указанных на схеме рис. 50 стрелками.

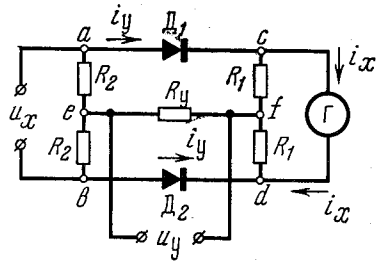


Рис. 50. Схема векторметра с полупроводниковыми диодами

Так как цепь симметрична, то, очевидно, токи в обеих ветвях взаимно компенсируются, и суммарный ток через магнитоэлектрический гальванометр Γ равен нулю. В отрицательный полупериод токи в цепях диодов схемы рис. 50 вообще отсутствуют — т. е. эта схема является однополупериодной.

Если подключить напряжение u_x , соблюдая условие $u_x \ll u_y$, то при положительных u_y баланс токов в цепи диодов D_1 и D_2 нарушается, и через гальванометр пойдет конечный ток i_{π} . Когда u_y отрицательны, ток через диоды не идет, поскольку $u_x \ll u_y$. Таким образом, управляющее напряжение периодически запирает и открывает цепь гальванометра для протекания тока, обусловленного напряжением u_x . Ток в гальванометре, разумеется, не остается постоянным, а меняется. В первый полупериод (от $t = 0$ до $t = 0,5 T = \pi/\omega$) ток определяется соотношением

$$i_{\pi} = KU_{x0} \sin(\omega t + \theta), \quad (24.1)$$

где K — коэффициент пропорциональности, зависящий от сопротивления $R_1 R_2$ и сопротивления диодов R_D и гальванометра R_{π} , а θ — угол сдвига фаз между управляющим и измеряемым напряжением. Во второй полупериод (от $t = 0,5 T$ до $t = T$) ток в гальванометре равен нулю. Но показания прибора магнитоэлектрической системы G пропорциональны среднему значению тока за период, т. е.

$$i_{cp} = \frac{1}{T} \int_0^{T/2} i_{\pi} dt = \frac{1}{T} \int_0^{T/2} KU_{x0} \sin(\omega t + \theta) dt = \frac{K}{\pi} U_{x0} \cos \theta, \quad (24.2)$$

т. е. они пропорциональны $U_{x0} \cos \theta$. Если управляющее напряжение совпадает по фазе с током, проходящим через исследуемый импеданс, то показания гальванометра будут пропорциональны вещественной составляющей вектора измеряемого напряжения, так как в этом случае θ будет представлять собой угол сдвига фаз между измеряемым напряжением и током. Известны аналогичные схемы, основанные на двухполупериодных выпрямителях, а также схемы с использованием электронных ламп [115—117]. Рабочий диапазон частот для таких схем составляет обычно от 10—20 μ

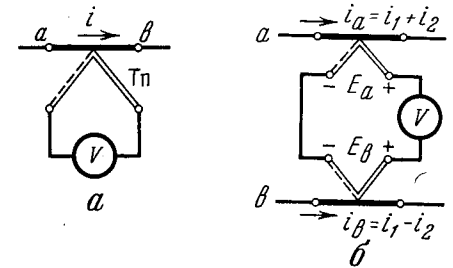


Рис. 51. Схема термоэлектрического прибора (а) и суммо-разностного включения двух ТЭП (б)

до 10—20 μ гц. Их точность определяется тем, насколько хорошо выполняется соотношение (29.1), нарушения которого связаны с некоторой нелинейностью диодов.

В основе фазочувствительного вольтметра может лежать также использование термоэлектрических приборов. Простейшая схема ТЭП показана на рис. 51, а. Измеряемый ток i_x протекает через сопротивление в цепи ab и нагревает точку спая термопары T_{π} . Возникающая термо-э.д.с. измеряется микровольтметром V , который может быть проградуирован в единицах измеряемого тока. Термо-э.д.с. E_t пропорциональна разности температур горячего и холодного спая, которая в свою очередь пропорциональна количеству джоулева тепла, выделенного нагревательным элементом ab , т. е. пропорциональна квадрату эффективного значения измеряемого синусоидального тока или выделяемой на нагревателе мощности.

Коэффициент пропорциональности зависит от материала нагревателя, условий теплопередачи внутреннего сопротивления прибора V и т. п. Индуктивность и емкость термопреобразователей ничтожны, поэтому в области звуковых частот показания прибора практически не зависят от частоты синусоидального тока. Влияние окружающей температуры также не существенно, поскольку она сказывается одинаково на обоих концах термопары. Основная ошибка ТЭП связана с температурной зависимостью сопротивления нагревателя. Для фазочувствительных вольтметров применяется включение двух ТЭП по суммо-разностной схеме (рис. 51, б). Чтобы пояснить принцип ее работы, предположим, что через нагреватель первого термоэлемента протекает ток i_a , равный сумме двух гармонических токов одинаковой частоты, а

через нагреватель второго элемента — ток i_b , равный разности этих токов, т. е.

$$i_a = i_1 + i_2, \quad i_b = i_1 - i_2. \quad (24.3)$$

Пусть сопротивления обоих нагревателей одинаковы и равны R . Тогда мощности, выделяемые токами i_a и i_b за период T равны

$$P_a = \frac{1}{T} \int_0^T (Ri_a^2 dt = \frac{1}{T} \int_0^T (i_1^2 + 2i_1i_2 + i_2^2) R dt, \quad (24.4)$$

$$P_b = \frac{1}{T} \int_0^T (Ri_b^2 dt = \frac{1}{T} \int_0^T (i_1^2 - 2i_1i_2 + i_2^2) R dt,$$

а так как термо-э.д.с. пропорциональны этим мощностям, т. е. $E_a = KP_a$, $E_b = KP_b$, то прибор V , измеряющий разность термо-э.д.с., покажет величину

$$u = E_a - E_b = \frac{4KR}{T} \int_0^T i_1i_2 dt. \quad (24.5)$$

Если собрать схему так, чтобы мгновенные значения токов были пропорциональны мгновенным значениям напряжений u_1 и u_2 , то

$$i_a = au_1 + bu_2, \quad (24.6)$$

$$i_b = au_1 - bu_2,$$

$$u = \frac{4ab}{T} KR \int_0^T u_1u_2 dt,$$

и если $u_2 = U_{20} \sin \omega t$, $u_1 = U_{10} \sin (\omega t + \theta)$, то

$$u = K_0 U_{10} U_{20} \cos \theta, \quad (24.7)$$

где $K_0 = 4KRab$. Одно из напряжений, например, U_{20} берется фиксированным и совпадающим по фазе с током. Тогда

$$u = \text{const } U_{10} \cos \theta, \quad (24.8)$$

т. е. u пропорционально вещественной компоненте, измеряемого напряжения u_1 . Осуществление суммо-разностной схемы в фазочувствительном вольтметре В5-1 показано на рис. 52 [118, 119]. К зажимам 3—4 подводится эталонное напряжение u_2 , а к зажимам 1—2 — напряжение исследуемого сигнала u_1 . Сопротивления нагревателей и балансных резисторов равны R . На одном из нагревателей токи складываются, на другом — вычитаются, как ясно из схемы.

Практически необходимо измерять как вещественную, так и мнимую компоненты напряжения на ячейке. Поэтому блок-схема

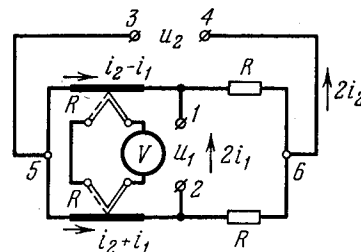


Рис. 52. Схема фазочувствительного вольтметра на термопреобразователях В5-1 [118, 119]

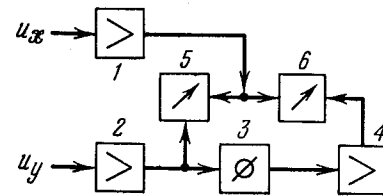


Рис. 53. Блок-схема векторметра

1 — усилитель исследуемого сигнала; 2 — усилитель эталонного сигнала; 3 — фазовращатель; 4 — усилитель эталонного сигнала, сдвинутого по фазе на $\pi/2$; 5 — индикатор вещественной компоненты; 6 — индикатор мнимой компоненты

вольтметра включает два фазочувствительных прибора (рис. 53). На один подается эталонное напряжение, фаза которого совпадает с фазой тока через ячейку. На второй — эталонное напряжение со сдвигом фазы на $\pi/2$. Сдвиг фаз осуществляется с помощью специального фазовращателя. Для определения импеданса ячейки применяется схема, показанная на рис. 54. Опорное напряжение

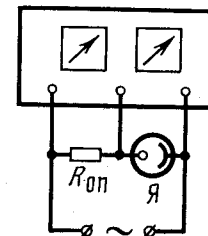


Рис. 54. Схема включения векторметра для измерения импеданса ячейки

снимается с безреактивного сопротивления $R_{оп}$. Фазочувствительные вольтметры широко использовались для измерений электрохимического импеданса [115—117, 120—123]. Помимо непосредственных измерений, которые обеспечивают достаточную скорость определения импеданса, но имеют невысокую точность (как правило, не лучше 5—6%), они могут применяться как нуль-инструменты в обычных мостах. При этом компенсации по емкостной и активной составляющей проводятся отдельно и, таким образом, расширяются пределы измерений моста. Другое важное применение векторметров — их использование в автоматических, так называемых квазиравновешенных мостах, позволяющих регистрировать изменение электрохимического импеданса во времени.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

25. Постановка задачи. Метод Эршлера — Рэндлса

Задачей импедансных измерений является установление эквивалентной цепи переменного тока, адекватно описывающей исследуемую электрохимическую систему, и нахождение параметров этой цепи. Затем, на основании полученных данных могут быть вычислены термодинамические и кинетические коэффициенты, характеризующие электродную реакцию и двойной электрический слой.

Практически результаты измерений получают в виде значений R_s (или R_p) и C_s (или C_p), характеризующих входной импеданс ячейки при некоторых фиксированных частотах переменного тока. В связи с тем, что значения R_s и C_s легко пересчитываются к R_p и C_p по уравнениям типа (18.7), мы будем считать, что результатом измерений является набор параметров последовательной R, C -схемы, т. е. R_s и C_s .

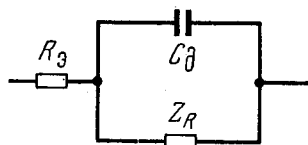


Рис. 55. Обобщенная электрохимическая цепь переменного тока

Как ясно из сказанного в главе I, измеренный импеданс всегда можно представить обобщенной цепью переменного тока, показанной на рис. 55. Здесь R_s — сопротивление электролита, C_d — частотно-независимая емкость, которую мы будем рассматривать как емкость двойного слоя, и Z_R — импеданс, отражающий конечную скорость процессов диффузии, адсорбции и электрохимической реакции, а также взаимодействие этих процессов между собой. Задача обработки экспериментальных данных, следовательно, сводится к тому, чтобы из измеренных значений $R_s(\omega)$ и $C_s(\omega)$ вычислить R_s , C_d и коэффициенты, входящие в выражение для Z_R .

Наиболее простой и наиболее известный способ решения указанной задачи был предложен еще в работах Эршлера [4] и Рэндл-

са [5]. Он состоит в том, что сначала независимым путем определяются сопротивление электролита и емкость двойного слоя, а затем анализируется импеданс электрохимического процесса, представленный уравнением (4.10). Для определения R_s и C_d измерения осуществляются дважды. Сперва — в растворе электролита, содержащем только индифферентный фон при тех же условиях, при которых предполагается затем изучать электрохимическую реакцию (температура, потенциал электрода и т. п.).

В этих условиях электрод ведет себя как идеально поляризуемый, а импеданс ячейки равен $Z_{\text{я}} = R_s - j/\omega C_d$. Постоянство R_s и C_s в достаточно широком диапазоне частот является главным критерием соответствия условий эксперимента сделанным предположениям. Если это постоянство не соблюдается, то, очевидно, либо конструкция ячейки выбрана не удачно и имеют место эффекты, обусловленные неравномерным распределением тока, обсуждавшиеся во второй главе, либо электрод на самом деле не является идеально поляризуемым. Последнее может быть связано, например, с загрязнением электролита поверхностно-активными веществами, или с тем, что в избранном интервале потенциалов ионы фона не являются электрохимически индифферентными, или, наконец, с присутствием в электролите неучтенных электрохимически-активных веществ (например, растворенного молекулярного кислорода, продуктов коррозии металла электрода и т. п.). Разумеется, при таких условиях независимое определение R_s и C_d становится невозможным.

В тех же случаях, когда измерения с чистым фоном удается осуществить, после их проведения в электролит вводится исследуемое электрохимически-активное вещество и после установления равновесия измеряется импеданс системы. Далее поступают следующим образом:

- 1) вычитают из R_s сопротивление R_s ;
- 2) остаточные элементы, т. е. C_s и $R_s - R_s$ пересчитывают на параллельную схему включения, пользуясь соотношениями (18.7);
- 3) из полученной параллельной емкости C_p вычитают емкость C_d , а остаток, т. е. элементы R_p и $C_p - C_d$ вновь пересчитывают на последовательную схему по тем же уравнениям (18.7);
- 4) в соответствии с соотношением (4.10) при этом получают следующие величины

$$\begin{aligned} R_R &= R_F + W_F/\sqrt{\omega}, \\ C_R &= 1/W_F \sqrt{\omega}, \\ 1/\omega C_R &= W_F/\sqrt{\omega}. \end{aligned} \quad (25.1)$$

Величину постоянной Варбурга W_F можно вычислить как $W_F = 1/C_R \sqrt{\omega}$, причем она не должна меняться с частотой. Затем можно определить сопротивление переноса заряда R_F . На практике обычно для нахождения параметров W_F и R_F пользуются графиче-

ческим методом — строят график зависимости R_R и $1/\omega C_R$ от $\omega^{-1/2}$. Этот график представляет собой две параллельные прямые, одна из которых отсекает на оси ординат отрезок R_F , а другая уходит в нуль. Наклон обеих прямых должен быть одинаков и равен W_F . Этот метод расчета применялся главным образом при исследовании систем типа $\text{Me}(\text{Hg}/\text{Me}^{n+})$ с капельным амальгамным электродом [5, 123—129]. В качестве примера на рис. 56 приведены данные Хэмпсона и Ларкина [128] для амальгамы кадмия в растворе $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$. Емкость двойного слоя в этих опытах

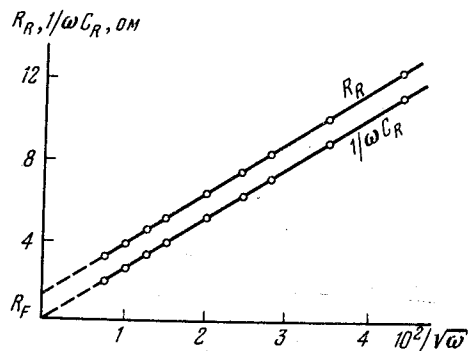


Рис. 56. Определение R_F и W_F методом Эршлера — Рэндлса [128]

Электрод — сидящая капля в растворе 1 M NaClO_4 , pH 2,9 при 23° C; $[\text{Cd}^{2+}] = 3,6 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, $[\text{Cd}] = 1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, $C_D = 31$ мкФ/см², $i_0 = 0,30$ а/см²

измерялась на ртутной капле в 1M NaClO_4 при потенциале, отвечающем потенциалу амальгамы. Для измерения сопротивления электролита применялась капля очень концентрированной амальгамы, которая вела себя в растворе, содержащем ионы Cd^{2+} , как идеально обратимый электрод с нулевым электродным импедансом.

Однако метод независимого определения C_D далеко не всегда может быть использован. Во-первых, часто оказывается невозможным подобрать индифферентный фон для данного электрода. Это относится к таким системам, как платино-водородный электрод или металлические электроды в расплавленных солях, где нельзя полностью предотвратить коррозию металлов, и т. п. Во-вторых, как мы видели из теории импеданса, изложенной в первой главе, часто введение электрохимически-активного вещества изменяет также величину емкости двойного слоя. По этим причинам возникает задача прямого определения R_0 , C_D и параметров импеданса Z_R в одном опыте.

26. Метод комплексной плоскости

Определенным шагом вперед в развитии методов обработки данных по электрохимическому импедансу явился метод комплексной плоскости, предложенный Слюйтерсом [45]. Чтобы пояснить сущность этого метода, напомним, что импеданс, как и всякое комплексное число, можно представить точкой в координатах $1/\omega C_s$, R_s . При изменении частоты переменного тока эта точка

описет траекторию, называемую годографом. Характер годографа импеданса в некоторых случаях позволяет быстро и достаточно надежно определять элементы электрохимической цепи переменного тока.

Если система удовлетворительно описывается схемой Эршлера — Рэндлса, ее импеданс может быть записан в форме

$$Z_R = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_0 + \frac{1}{j\omega C_D + [R_F + (1-j)W_F/\sqrt{\omega}]^{-1}} \quad (26.1)$$

Разделяя вещественные и мнимые величины, нетрудно получить

$$R_s = R_0 + \frac{R_F + W_F/\sqrt{\omega}}{[\omega C_D (R_F + W_F/\sqrt{\omega})]^2 + [1 + W_F C_D \sqrt{\omega}]^2}, \quad (26.2)$$

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{C_D W_F^2 + W_F/\sqrt{\omega} + \omega C_D (R_F + W_F/\sqrt{\omega})^2}{[\omega C_D (R_F + W_F/\sqrt{\omega})]^2 + [1 + W_F C_D \sqrt{\omega}]^2}.$$

Если $R_F \gg W_F/\sqrt{\omega}$, т. е. при достаточно больших частотах, импедансом Варбурга можно пренебречь. Тогда уравнения (26.2) преобразуются к виду

$$R_s = R_0 + \frac{R_F}{1 + \omega^2 C_D^2 R_F^2}, \quad \frac{1}{\omega C_s} = \frac{\omega C_D R_F^2}{1 + \omega^2 C_D^2 R_F^2},$$

$$[\omega C_s (R_s - R_0)]^{-1} = \omega C_D R_F. \quad (26.3)$$

Подставляя выражение для $\omega C_D R_F$ в первое из уравнений (26.3), найдем

$$[(R_s - R_0) R_F] = (R_s - R_0)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2, \quad (26.4)$$

$$\left[(R_s - R_0) - \frac{1}{2} R_F\right]^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2 = \left(\frac{1}{2} R_F\right)^2,$$

т. е. получается уравнение окружности в координатах $1/\omega C_s$, R_s . Центр окружности лежит на оси R_s . Диаметр окружности равен сопротивлению переноса заряда R_F , и окружность отсекает на оси абсцисс отрезки, равные R_0 и $R_0 + R_F$. Емкость двойного слоя может быть найдена из условия, что максимальное значение $1/\omega C_s$ равно $R_s - R_0$, т. е. $\omega_{\max} C_D R_F = 1$. Описанная зависимость иллюстрируется данными Слюйтерса и Омена [133] (рис. 57), относящимся к импедансу амальгамы цинка в растворе, содержащем ионы Zn^{2+} .

Аналогичные результаты были получены Кудрявцевым и сотр. [120] для серебра в растворе, содержащем $\text{AgCN} + \text{NaCN}$, Ткачик и др. [130] для системы монокристалл меди — раствор $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Однако случаев, когда электродный импеданс в боль-

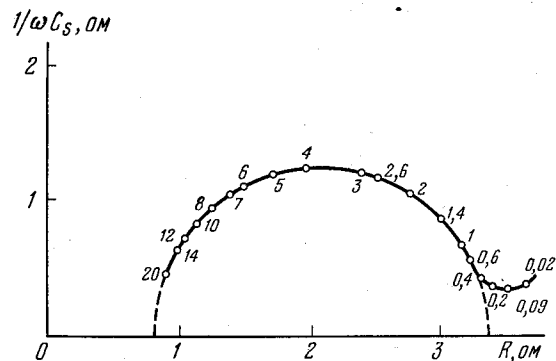


Рис. 57. Определение R_F и R_0 методом Слюитерса [123]

Электрод — висящая капля в растворе $1 M NaClO_4 + 10^{-3} M HClO_4$, $[Zn^{2+}] = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, $[Zn] = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, $R_0 = 0,8$ ом, $R_F = 2,4$ ом·см², $C_d = 17$ мкф/см²

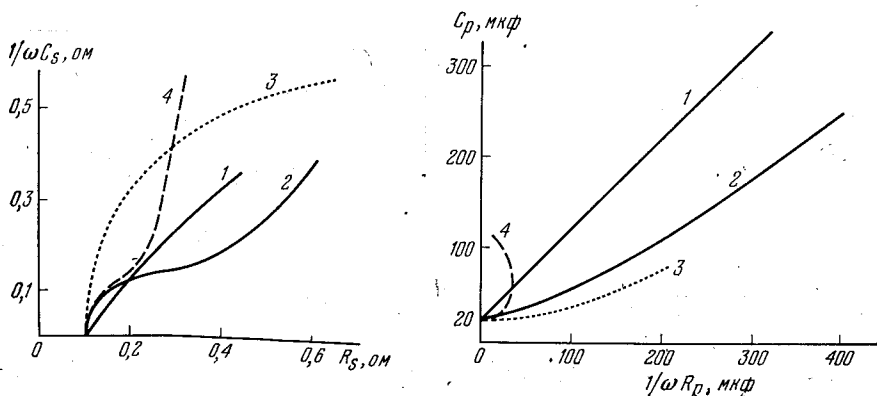


Рис. 58. График $1/\omega C_s - R_s$, вычисленный при $R_0 = 0,1$ ом, $C_d = 20$ мкф

1 — для схемы Эршлера — Рэндлса $R_F = 0$; $W_F = 20$ ом·см²·сек^{-1/2}; 2 — то же, $R_F = 0,2$ ом·см², $W_F = 20$ ом·см²·сек^{-1/2}; 3 — то же, $R_F = 1$ ом·см², $W_F = 20$ ом·см²·сек^{-1/2}; 4 — для схемы Фрумкина — Мелик-Гайказяна $R_{11} = 0,2$ ом·см², $W_{11} = 20$ ом·см²·сек^{-1/2}, $C_{11} = 100$ мкф. Диапазон частот 510 гц — 200 кгц

Рис. 59. График $C_p - 1/\omega R_p$

Обозначения те же, что и на рис. 58

шой области частот можно свести к двум элементам (C_d и R_F), не так уж много. В то же время уже для схемы Эршлера — Рэндлса форма годографа импеданса становится достаточно неопределенной (см., например, рис. 58) и может меняться в широких пределах в зависимости от соотношения C_d , R_F и W_F . Тем не менее графическим построениям в комплексной плоскости с использованием координат $1/\omega C_s$, R_s ; R_s , $1/C_s$; C_p , $1/\omega R_p$; ωC_p , $1/R_p$ и других было

посвящено в последние годы довольно большое число работ [48, 49, 131—136]. В этих работах ставилась задача по форме годографа оценить характер и структуру эквивалентной цепи переменного тока. Кроме того, построения в комплексной плоскости могут быть использованы для определения параметров R_0 и C_d путем экстраполяции.

В самом деле, как указал де Леви [136] при $\omega \rightarrow \infty$ последовательное активное сопротивление любой электрохимической цепи переменного тока стремится к R_0 . Поэтому годограф импеданса в координатах $1/\omega C_s$, R_s всегда отсекает на оси абсцисс отрезок, равный R_0 при увеличении частоты. Если R_0 определено и составляющие электродного импеданса $R_s - R_0$ и C_s пересчитаны по уравнениям (18.7) на параллельную схему включения, то аналогичные возможности в отношении C_d дает график в координатах C_p , $1/\omega R_p$ при $\omega \rightarrow \infty$ (см. рис. 59).

Однако такой метод не может дать вполне надежных результатов, потому что экстраполяция при определении R_0 и C_d оказывается в общем случае криволинейной.

27. Графоаналитический метод определения элементов цепей переменного тока

Развитие метода электрохимического импеданса в последние годы привело к разработке комплекса графических построений и аналитических приемов, который позволяет с достаточной степенью достоверности определять характер цепи переменного тока и вычислять ее элементы при наличии экспериментальных данных, отвечающих достаточно широкому частотному диапазону. Этот комплекс мероприятий, который мы называем графоаналитическим методом, создавался в работах ряда исследователей [106, 136—150]. Чтобы пояснить сущность графоаналитического метода, рассмотрим ход вычисления в случае, если электрохимическая система соответствует схеме Эршлера — Рэндлса.

Первым шагом является определение сопротивления электролита R_0 . Первичная оценка R_0 может быть получена путем экстраполяции годографа в координатах $1/\omega C_s$, R_s . Такой путь имеет то преимущество, что в случае, если хотя бы для части рабочего диапазона частот окажется справедливым условие $R_F \gg W_F/\sqrt{\omega}$, соответствующие точки ложатся на дугу окружности, и дальнейшее определение R_0 не составляет труда. Если импедансом Варбурга можно пренебречь во всем рабочем диапазоне частот, то вычисление C_d и R_F удобно провести, используя уравнение [см. (18.7)]

$$C_s = C_d + \frac{1}{\omega^2 R_F^2 C_d}, \quad (27.1)$$

согласно которому график в координатах $C_s - \omega^{-2}$ дает прямую, отсекающую отрезок, равный C_d , и имеющую наклон $1/R_F^2 C_d$, т. е.

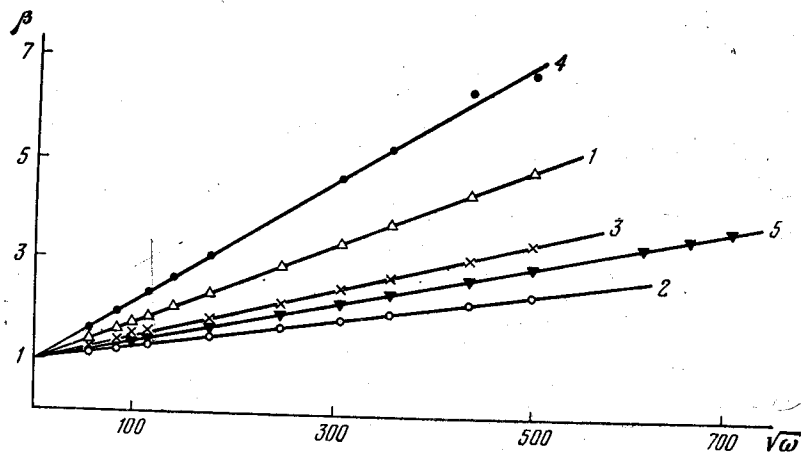


Рис. 60. Тангенс угла сдвига фаз электродного импеданса [145, 146]
Система С, Cl₂, расплав хлоридов: 1 — NaCl, 818° С; 2 — KCl, 813° С; 3 — KCl — NaCl (1 : 1), 855° С; 4 — NaCl — MgCl₂ (1 : 1), 671° С; 5 — KCl — MgCl₂ (1 : 1), 668° С

параметры C_d и R_F в данном случае определяются даже без знания сопротивления электролита.

После определения R_s может быть построен график зависимости тангенса угла сдвига фаз электродного импеданса $\beta \equiv [\omega (R_s - R_s) C_s]^{-1}$ от $\sqrt{\omega}$. Это построение удобно потому, что при чисто диффузионном контроле ($R_F = 0$) график $\beta (\sqrt{\omega})$ отвечает уравнению

$$\beta = 1 + 2W_F C_d \sqrt{\omega}, \quad (27.2)$$

т. е. опытные точки должны ложиться на прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный единице (рис. 60). При этом емкость двойного слоя и постоянная Варбурга W_F могут быть вычислены аналитически по уравнениям

$$C_d = \frac{\beta(\beta-1)}{1+\beta^2} C_s = \frac{\beta-1}{1+\beta^2} \frac{1}{\omega R_s}, \quad (27.3)$$

$$W_F = \frac{1+\beta^2}{2} R_s \sqrt{\omega} = \frac{1+\beta^2}{2\beta} \frac{1}{C_s \sqrt{\omega}}.$$

Разумеется, при правильном выборе схемы C_d и W_F , определенные по уравнениям (27.3), не должны зависеть от частоты. В таблице показано, как выполняется это требование для импеданса серебряного электрода в расплавах хлоридов, содержащих ионы Ag^+ .

Емкость двойного слоя ($мкф/см^2$) и постоянная Варбурга ($ом \cdot см^2 \cdot сек^{-1/2}$) для реакции $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ в хлоридном расплаве [148]

f, кГц	0,4 · 10 ⁻³ моль/см ³ Ag ⁺ в KCl, 820° С				0,7 · 10 ⁻³ моль/см ³ Ag ⁺ в NaCl, 818° С			
	C _s	β	$\frac{\beta(\beta-1)}{1+\beta^2} C_s$	$\frac{1+\beta^2}{2\beta C_s \sqrt{\omega}}$	C _s	β	$\frac{\beta(\beta-1)}{1+\beta^2} C_s$	$\frac{1+\beta^2}{2\beta C_s \sqrt{\omega}}$
20	200	1,510	47	15,3	302	1,53	73	10,2
15	227	1,480	50,5	15,5	333	1,44	69	10,4
10	263	1,370	46	15,9	402	1,36	69	10,4
8	300	1,323	47	15,5	440	1,32	68	10,5
5	381	1,256	47	15,2	546	1,265	70	10,6
3	498	1,183	45	14,9	693	1,211	72	10,6
2	556	1,172	47	16,2	845	1,180	75	10,7
1,5	635	1,144	46	16,3	970	1,151	72	10,7

Если сопротивление переноса заряда конечно, то

$$\beta = \frac{1}{\lambda} + \frac{1+\lambda^2}{\lambda} W_F C_d \sqrt{\omega},$$

где

$$\lambda = 1 + R_F \sqrt{\omega} / W_F = [\omega (C_p - C_d) R_p]^{-1} \quad (27.4)$$

Соответствующий график имеет форму кривой, вогнутой в сторону высоких β (рис. 61). Емкость двойного слоя в этом случае равна

$$C_d = \frac{\beta(\beta-\lambda^{-1})}{1+\beta^2} C_s. \quad (27.5)$$

Если R_F мало, то, пользуясь разложением

$$\lambda^{-1} \equiv (1 + R_F \sqrt{\omega} / W_F)^{-1} = 1 - R_F \frac{\sqrt{\omega}}{W_F} + R_F^2 \frac{\omega}{W_F^2} - \dots \quad (27.6)$$

и оставляя в нем только первые два члена, находим

$$\beta = 1 + 2W_F C_d \left(1 - \frac{R_F}{2C_d W_F^2}\right) \sqrt{\omega} = 1 + 2W_F \tilde{C}_d \sqrt{\omega},$$

$$W_F = \frac{1+\beta^2}{2\beta C_s \sqrt{\omega}}, \quad (27.7)$$

$$C_d = \frac{\beta(\beta-1 + R_F \sqrt{\omega} / W_F)}{1+\beta^2} C_s = \frac{\tilde{C}_d}{1 - R_F / 2C_d W_F^2},$$

причем \tilde{C}_d — величина, вычисленная по уравнению (27.3). Иными словами, при малых, но конечных R_F , если $(R_F \sqrt{\omega} / W_F) \ll 1$, обнаружить сопротивление переноса заряда невозможно и это приводит к занижению эффективных значений емкости двойного слоя. Нетрудно убедиться, что эта ошибка может быть довольно значительной, если диапазон измерений ограничивается сравнительно низкими частотами.

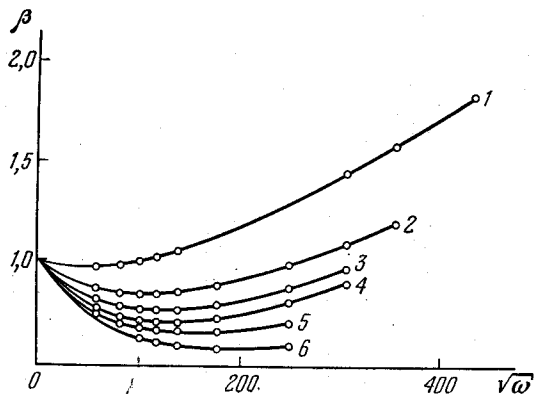


Рис. 61. Тангенс угла сдвига фаз системы Pt, LiCl, KCl, PtCl₂ при 450°C [148]

Концентрация PtCl₂ (в моль/см³):
 1 — 4,67 · 10⁻⁶;
 2 — 7,00 · 10⁻⁶;
 3 — 9,33 · 10⁻⁶;
 4 — 1,25 · 10⁻⁵;
 5 — 1,64 · 10⁻⁵;
 6 — 2,57 · 10⁻⁵

Для определения элементов эквивалентной схемы в случае конечных R_F можно поступить следующим образом. После пересчета на параллельную схему включения электродного импеданса по уравнениям

$$C_p = \beta^2 (1 + \beta^2)^{-1} C_s, \quad R_p = (1 + \beta^2) R'_s, \quad (27.8)$$

$$R'_s = R_s - R_o, \quad \beta \equiv (\omega C_s R'_s)^{-1} \equiv \omega C_p R_p$$

строится график C_p , $1/\omega R_p$ и экстраполяцией определяют емкость двойного слоя. В пределах, допускаемых экстраполяцией, значение C_d подбирается таким образом, чтобы график функции

$$\lambda = \frac{C_p}{(C_p - C_d)\beta} = [\omega(C_p - C_d)R_p]^{-1} = 1 + \frac{R_F}{W_F} \sqrt{\omega} \quad (27.9)$$

имел вид прямой в координатах λ , $\sqrt{\omega}$. После этого могут быть вычислены составляющие фарадеевского импеданса R_R и $1/\omega C_R$ и для определения R_F и W_F построены графики, аналогичные рис. 56.

Пример расчета иллюстрируется рис. 62 и 63. В связи с невысокой точностью экстраполяции приходится находить R_o и C_d методом последовательных приближений, добиваясь линейности графика $\lambda(\sqrt{\omega})$ и параллельности прямых R_R , $1/\omega C_R = \omega^{-1/2}$. Аналогичный метод использовался в работах Фарра и Хэмпсона, где, однако, расчет велся с помощью ЭВМ. Программа для ЭВМ составлялась нахождение R_o и C_d таким образом, чтобы после исключения этих величин R_R и $1/\omega C_R$ давали две параллельные прямые типа показанных на рис. 56 и 63 [106].

Сходный путь определения элементов эквивалентной цепи переменного тока может быть предложен также в случае, если импеданс электрода описывается схемой Фрумкина — Мелик-Гайказяна (см. рис. 6). При этом добиваются линейности графиков

функций $C_R^{-1}(\sqrt{\omega})$ и $R_R(\omega^{-1/2})$ в соответствии с тем, что

$$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_{11}} + W_{11} \sqrt{\omega}, \quad (27.10)$$

$$R_R = R_{11} + \frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}},$$

причем наклоны обеих прямых должны быть одинаковы и равны W_{11} (см., например, [150]).

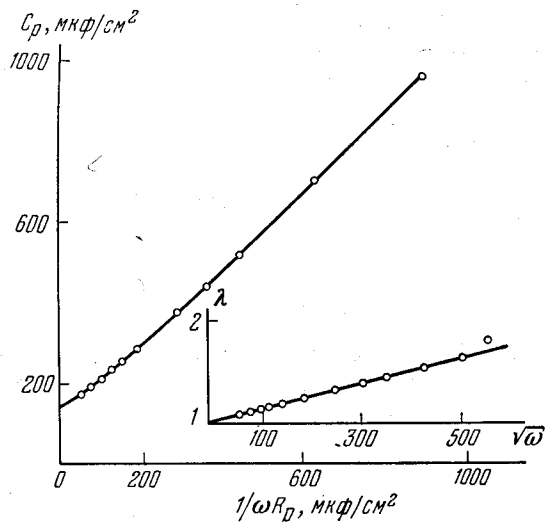


Рис. 62. Определение C_d для системы Ni/NiCl₂ (4,5 · 10⁻⁶ моль/см³) [150] NaCl + KCl (1 : 1), 700°С, $C_d = 148$ мкф/см²

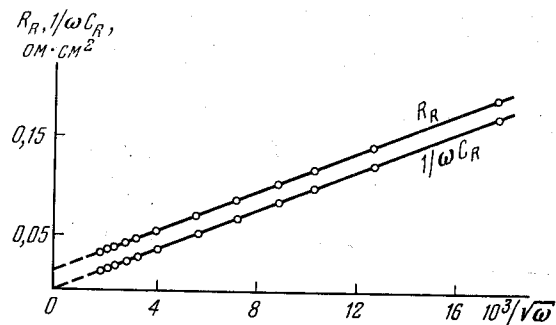


Рис. 63. Определение R_F и W_F для системы Ni/NiCl₂ — KCl — NaCl [150] (см. рис. 62)

$R_F = 0,014$ ом·см², $W_F = 10$ ом·см²·сек^{-1/2}

порядка, например,

$$a_0 = \begin{vmatrix} -X_1\omega_1^{-1} & \omega_1^{-1/2} & 0 & -\omega_1^{-3/2} & -(R_1 - X_1)\omega_1^{-1/2} & -R_1 \\ +R_1\omega_1^{-1} & \omega_1^{-1/2} & \omega_1^{-1} & \omega_1^{-3/2} & -(R_1 + X_1)\omega_1^{-1/2} & -X_1 \\ -X_2\omega_2^{-1} & \omega_2^{-1/2} & 0 & -\omega_2^{-3/2} & -(R_2 - X_2)\omega_2^{-1/2} & -R_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ +R_3\omega_3^{-1} & \omega_3^{-1/2} & \omega_3^{-1} & \omega_3^{-3/2} & -(R_3 + X_3)\omega_3^{-1/2} & -X_3 \end{vmatrix} \quad (28.10)$$

$$\begin{vmatrix} 1 & \omega_1^{-1/2} & 0 & -\omega_1^{-3/2} & -(R_1 - X_1)\omega_1^{-1/2} & -R_1 \\ 0 & \omega_1^{-1/2} & \omega_1^{-1} & \omega_1^{-3/2} & -(R_1 + X_1)\omega_1^{-1/2} & -X_1 \\ 1 & \omega_2^{-1/2} & 0 & -\omega_2^{-3/2} & -(R_2 - X_2)\omega_2^{-1/2} & -R_2 \\ 0 & \omega_2^{-1/2} & \omega_2^{-1} & \omega_2^{-3/2} & -(R_2 + X_2)\omega_2^{-1/2} & -X_2 \\ 1 & \omega_3^{-1/2} & 0 & -\omega_3^{-3/2} & -(R_3 - X_3)\omega_3^{-1/2} & -R_3 \\ 0 & \omega_3^{-1/2} & \omega_3^{-1} & \omega_3^{-3/2} & -(R_3 + X_3)\omega_3^{-1/2} & -X_3 \end{vmatrix}$$

Здесь учтено также, что члены вида $X_1\omega_1^{-1}$ и $R_1\omega_1^{-1}$ являются свободными, т. е. не содержат неизвестных коэффициентов.

Определители, входящие в выражение для линейных коэффициентов a_i , b_i , в принципе могут быть найдены с использованием портативной вычислительной техники (клавишных машин). Однако наиболее целесообразно решать соответствующую систему уравнений (28.9) на ЭВМ. После вычисления линейных коэффициентов элементы цепи переменного тока определяются по уравнениям

$$R_3 = \frac{a_0}{b_0} = \frac{a_1}{b_1},$$

$$\frac{1}{C_d} = \frac{a_3}{b_1} = \frac{a_2}{b_0} - \frac{R_3}{b_0}, \quad (28.11)$$

$$R_F = a_2 - R_3,$$

$$W_F = a_3.$$

В случае чисто кинетического контроля ($W_F = 0$), очевидно,

$$a_3 = a_1 = b_1 = 0. \quad (28.12)$$

Поэтому уравнения (28.8) преобразуются к виду

$$a_0 - b_0 R_s = -X_s \omega^{-1},$$

$$a_2 \omega^{-1} - b_0 X_s = +R_s \omega^{-1}. \quad (28.13)$$

Для определения трех линейных коэффициентов a_0 , a_2 и b_0 достаточно иметь результаты измерений при двух частотах,

дающие четыре уравнения:

$$a_0 - b_0 R_1 = -X_1 \omega_1^{-1}, \quad a_0 - b_0 R_2 = -X_2 \omega_2^{-1},$$

$$a_2 \omega_1^{-1} - b_0 X_1 = R_1 \omega_1^{-1}, \quad a_2 \omega_2^{-1} - b_0 X_2 = R_2 \omega_2^{-1}. \quad (28.14)$$

Решения этой системы имеют вид:

$$a_0 = \frac{\begin{vmatrix} -X_1\omega_1^{-1} & -R_1 \\ -X_2\omega_2^{-1} & -R_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & -R_1 \\ 1 & -R_2 \end{vmatrix}} = \frac{X_1 R_2 \omega_1^{-1} - X_2 R_1 \omega_2^{-1}}{R_1 - R_2},$$

$$a_2 = \frac{\begin{vmatrix} R_1\omega_1^{-1} & -X_1 \\ R_2\omega_2^{-1} & -X_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \omega_1^{-1} & -X_1 \\ \omega_2^{-1} & -X_2 \end{vmatrix}} = \frac{C_2 R_2 - C_1 R_1}{C_2 - C_1}, \quad (28.15)$$

$$b_0 = \frac{\begin{vmatrix} 1 & -X_1\omega_1^{-1} \\ 1 & -X_2\omega_2^{-1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & -R_1 \\ 1 & -R_2 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \omega_1^{-1} & R_1\omega_1^{-1} \\ \omega_2^{-1} & R_2\omega_2^{-1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \omega_1^{-1} & -X_1 \\ \omega_2^{-1} & -X_2 \end{vmatrix}} = \frac{X_1\omega_1^{-1} - X_2\omega_2^{-1}}{R_1 - R_2} = \frac{R_2 - R_1}{C_1^{-1} - C_2^{-1}}.$$

Соответственно

$$R_3 = \frac{a_0}{b_0}, \quad R_F = a_2 - R_3, \quad C_d = \frac{b_0}{R_F}. \quad (28.16)$$

В случае чисто диффузионного контроля ($R_F = 0$), очевидно, в уравнениях (28.8) следует положить

$$a_2 = R_3; \quad a_0 = b_0 = 0. \quad (28.17)$$

Тогда получаем

$$a_1 + a_2 \omega^{-1/2} + a_3 \omega^{-1} - b_1 (R_s + X_s) = R_s \omega^{-1/2},$$

$$a_1 - a_3 \omega^{-1} - b_1 (R_s - X_s) = -X_s \omega^{-1/2}. \quad (28.18)$$

Для вычисления четырех линейных коэффициентов (a_1 , a_2 , a_3 и b_1) необходимо провести измерения при двух частотах. Соответствующие выражения могут быть записаны через определители

четвертого порядка. Например,

$$a_1 = \begin{vmatrix} R_1\omega_1^{-1/2} & \omega_1^{-1/2} & \omega_1^{-1} & -(R_1 + X_1) \\ -X_1\omega_1^{-1/2} & 0 & -\omega_1^{-1} & -(R_1 - X_1) \\ R_2\omega_2^{-1/2} & \omega_2^{-1/2} & \omega_2^{-1} & -(R_2 + X_2) \\ -X_2\omega_2^{-1/2} & 0 & -\omega_2^{-1} & -(R_2 - X_2) \end{vmatrix} \quad \text{и т. д.} \quad (28.19)$$

Для повышения надежности вычислений необходимо соблюдать два условия. Измерения должны проводиться в достаточно широком диапазоне частот. Выбор частот должен осуществляться таким образом, чтобы соответствующие величины R_s , X_s и ω достаточно сильно различались между собой и, во всяком случае, чтобы это различие значительно перекрывало экспериментальный разброс точек.

29. Аналитический метод вычисления элементов электрохимического импеданса. Импеданс адсорбции

Полный импеданс ячейки при адсорбции поверхностно-активного вещества равен

$$Z = R_0 + \left(j\omega C_d + \frac{1}{R_{11} + \frac{W_{11}\sqrt{2}}{\sqrt{j\omega}} + \frac{1}{j\omega C_{11}}} \right)^{-1} \quad (29.1)$$

или

$$Z = \frac{a_4x^4 + \sqrt{2}a_3x^3 + a_2x^2 + \sqrt{2}a_1x + a_0}{b_2x^2 + \sqrt{2}b_1x + b_0}, \quad (29.2)$$

где

$$\begin{aligned} a_4 &= \frac{C_{11}^{-1}}{1 + C_d C_{11}^{-1}}, & a_3 &= \frac{W_{11}}{1 + C_d C_{11}^{-1}}, & a_2 &= R_0 + \frac{R_{11}}{1 + C_d C_{11}^{-1}}, \\ a_1 &= \frac{W_{11}R_0C_d}{1 + C_d C_{11}^{-1}}, & a_0 &= \frac{R_{11}R_0C_d}{1 + C_d C_{11}^{-1}}, \\ b_2 &= 1, & b_1 &= \frac{W_{11}C_d}{1 + C_d C_{11}^{-1}}, & b_0 &= \frac{R_{11}C_d}{1 + C_d C_{11}^{-1}}. \end{aligned} \quad (29.3)$$

Разделяя слагаемые с вещественными и мнимыми коэффициентами, получим два линейных уравнения с семью неизвестными:

$$\begin{aligned} a_0 + a_1\omega^{-1/2} - a_3\omega^{-1/2} - a_4\omega^{-2} - b_1(R_s - X_s)\omega^{-1/2} + X_s\omega^{-1} - b_0R_s &= 0, \\ a_1\omega^{-1/2} + a_2\omega^{-1} + a_3\omega^{-1/2} - b_1(R_s + X_s)\omega^{-1/2} - R_s\omega^{-1} - b_0X_s &= 0. \end{aligned} \quad (29.4)$$

От системы (28.8) эти уравнения отличаются появлением в первом из них дополнительного члена $a_4\omega^{-2}$. Определение коэффициентов a_i , b_i возможно, если измерения проведены при четырех различных частотах. В этом случае можно написать систему из восьми уравнений с восемью неизвестными, которые вычисляются с помощью определителей восьмого порядка. Элементы цепи переменного тока находятся с помощью соотношений

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{a_4} - C_d, \\ R_0 &= \frac{a_0}{b_0} = \frac{a_1}{b_1}, \\ \frac{1}{C_d} &= \frac{a_3}{b_1} = \frac{a_2}{b_0} - \frac{R_0}{b_0}, \\ R_{11} &= b_0(C_{11}^{-1} + C_d^{-1}), \\ W_{11} &= R_{11}b_1/b_0, \end{aligned} \quad (29.5)$$

которые легко могут быть получены из (29.3). При $C_{11} = \infty$ уравнения (29.4) переходят в полученные ранее уравнения (28.8) для импеданса Эршлера—Рэндлса, так как в этом случае $a_4 = 0$. Если адсорбция контролируется кинетической стадией, т. е. если $W_{11} = 0$, тогда

$$a_3 = a_1 = b_1 = 0, \quad (29.6)$$

и уравнения (29.4) принимают вид

$$\begin{aligned} a_0 - a_4\omega^{-2} - b_0R_s &= -X_s\omega^{-1}, \\ a_2\omega^{-1} - b_0X_s &= R_s\omega^{-1}. \end{aligned} \quad (29.7)$$

Эти два уравнения содержат четыре неизвестных (a_4 , a_2 , a_0 , b_0), для определения которых достаточно провести измерения при двух частотах. Поскольку неизвестные коэффициенты в (29.7) разделяются по двум уравнениям, при вычислениях можно обойтись определителями второго порядка.

Когда адсорбция контролируется диффузией, то $R_{11} = 0$, и, стало быть,

$$a_0 = b_0 = 0. \quad (29.8)$$

Тогда уравнения (29.4) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} a_1\omega^{-1/2} - a_3\omega^{-1/2} - a_4\omega^{-2} - b_1(R_s - X_s)\omega^{-1/2} &= -X_s\omega^{-1}, \\ a_1\omega^{-1/2} + a_2\omega^{-1} + a_3\omega^{-1/2} - b_1(R_s + X_s)\omega^{-1/2} &= +R_s\omega^{-1}. \end{aligned} \quad (29.9)$$

Вычисление пяти линейных коэффициентов в этом случае возможно, если имеются результаты измерений при трех частотах. Расчет сводится к вычислению определителей шестого порядка.

Завершая этим изложение принципов аналитического метода обработки результатов импедансных измерений, целесообразно подчеркнуть несколько существенных закономерностей.

1. Видно, что все рассмотренные схемы могут быть описаны на основе экспериментальных данных с помощью систем линейных уравнений.

2. Сопоставляя уравнения (28.8), (29.4) и т. п., находим, что точно так же, как эквивалентные цепи переменного тока, могут быть получены путем исключения тех или иных элементов из общей сложной цепи, так и все рассмотренные линейные уравнения для емкостного (X_s) и активного (R_s) сопротивлений могут быть выведены из общего уравнения. Если опытные данные описываются более простыми схемами, часть коэффициентов этих уравнений окажется равной нулю.

3. Считаясь с ограниченной точностью экспериментальных данных, нужно полагать, что использование при их обработке систем уравнений, включающих более десяти линейных неизвестных коэффициентов, по крайней мере в настоящее время, вряд ли целесообразно.

4. Полагая всегда, как это делалось выше, $b_2 = 1$, во всех случаях получаем одинаковые выражения для вычисления сопротивления электролита R_e и емкости двойного слоя C_d .

5. Следует отметить, что один из линейных коэффициентов всегда можно выбрать равным единице, так как в противном случае, решая линейные уравнения, все равно удастся определить лишь отношения коэффициентов. Выбор этот, однако, не совсем произволен — следует стремиться, чтобы определяемые коэффициенты не были слишком большими числами, т. е. чтобы они не содержали в знаменателе сопротивления, которые могут быть близки к нулю (например, R_F). Выбор $b_2 = 1$, как показал анализ с этих позиций, наиболее целесообразен.

6. Следует отметить, что повышение надежности определения линейных коэффициентов, а тем самым и повышение надежности идентификации эквивалентной схемы электрода может быть достигнуто только за счет расширения рабочего диапазона частот и общего числа экспериментальных точек. При этом число уравнений, определяющих линейные коэффициенты, будет значительно превышать число линейных коэффициентов, подлежащих определению. Для нахождения наиболее вероятного набора линейных коэффициентов следует воспользоваться статистическими методами обработки экспериментальных данных и использовать, например, метод наименьших квадратов или принцип максимального правдоподобия [155].

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Warburg. Wied. Ann. Phys., 41, 1 (1890); 67, 493 (1899).
2. F. Krüger. Z. phys. Chem., 45, 1 (1903).
3. А. Н. Фрумкин, П. И. Долин, Б. В. Эрмлер. Ж. физ. химии, 14, 886, 916 (1940); Acta physicochim. URSS, 13, 747, 793 (1940).
4. Б. В. Эрмлер. Discuss Faraday Soc., 1, 269 (1947); Ж. физ. химии, 22, 683 (1948).
5. J. E. B. Randles. Discuss Faraday Soc., 1, 11 (1947).
6. D. C. Grahame. J. Electrochem. Soc., 99, 370C (1952).
7. А. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян. Докл. АН СССР, 77, 855 (1951).
8. W. Lorenz, F. Möckel. Z. Elektrochem., 60, 507 (1956).
9. H. Gerischer. Z. Elektrochem., 55, 98 (1951); Z. phys. Chem., 198, 286 (1951).
10. Б. И. Хайкин, Я. М. Золотовицкий, Г. А. Тедорадзе. Электрохимия, 1, 23 (1965).
11. W. Lorenz. Z. Naturforsch., 9a, 716 (1964); Z. phys. Chem., (BRD), 17, 136 (1958).
12. J. A. Harris, S. Rangarajan, H. Thirsk. J. Electrochem. Soc., 113, 1120 (1966).
13. S. Rangarajan. J. Electrochem. Soc., 17, 61 (1968); Canad. J. Chem., 43, 1053 (1966).
14. M. Fleischman, S. Rangarajan, H. Thirsk. Trans. Faraday Soc., 63, 1240 (1966).
15. S. Braunburger. Z. phys. Chem., (BRD), 69, 221 (1970).
16. H. Gerischer. Z. phys. Chem., 201, 55 (1952).
17. J. Llopis, J. Fernandez-Biarge, M. Perez-Fernandes. Electrochim. Acta, 1, 130 (1959); Trans. Symposium on Electrode Processes, Ed. E. Yeager, New York, Wiley, 1961, p. 221.
18. M. Senda, P. Delahay. J. Phys. Chem., 65, 1580 (1961).
19. B. Kastening, H. Gartmann, L. Hollek. Electrochim. Acta, 9, 741 (1964).
20. Дж. К. Баркер. В кн. «Основные вопросы современной теоретической электрохимии». М., «Мир», 1965, стр. 42.
21. G. C. Barker. Trans. Symposium on Electrode Processes, Ed. E. Yeager, New York, 1961, p. 325.
22. Р. Ш. Нигматуллин. В кн. «Основные вопросы современной теоретической электрохимии». М., «Мир», 1965, стр. 91.
23. W. Lorenz, G. Salie. Z. phys. Chem., 218, 198, 259, 272 (1961).
24. P. Delahay. J. Phys. Chem., 70, 2067, 2373 (1966); 71, 3360 (1967); J. Electrochem. Soc., 113, 967 (1967); J. Electroanal. Chem., 15, 451 (1967), 19, 61 (1968).
25. P. Delahay, G. Susbilles. J. Phys. Chem., 70, 3150 (1966).
26. P. Delahay, K. Holub, G. Susbilles, G. Tessari. J. Phys. Chem., 71, 779 (1967).
27. P. Delahay, K. Holub. J. Electroanal. Chem., 16, 131 (1968).
28. K. Holub, G. Tessari, P. Delahay. J. Phys. Chem., 71, 2612 (1967).
29. K. Holub, G. Susbilles, P. Delahay. J. Electroanal. Chem., 17, 277 (1968).

30. А. Н. Фрумкин. Электрохимия, 2, 387 (1966); J. Electroanal. Chem., 18, 328 (1968).
31. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Р. В. Марвет. J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966); Электрохимия, 3, 116, 1314 (1967).
32. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Косая. Электрохимия, 4, 475 (1968).
33. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Н. Г. Котлов. Электрохимия, 5, 476, 735 (1969).
34. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, В. В. Топольс. Электрохимия, 5, 1104 (1969).
35. Р. Нотоя, О. А. Петрий, С. Я. Васина, А. Н. Фрумкин. Электрохимия, 8, 904 (1972).
36. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин. Электрохимия, 6, 614 (1970); J. Electroanal. Chem., 27, 81 (1970).
37. Б. М. Графов, Э. В. Пекар. Электрохимия, 6, 547 (1970); 8, 8 (1972); J. Electroanal. Chem., 31, 137 (1971).
38. В. И. Мелик-Гайказян, П. И. Долин. В сб. «Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений». Труды Ин-та физической химии АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 1115.
39. В. И. Мелик-Гайказян. Ж. физ. химии, 26, 560 (1952).
40. Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов. В сб. «Новые методы физико-химических исследований». Труды Ин-та физической химии АН СССР, 6. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 5.
41. Е. А. Будницкая, Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов, А. И. Шурпач. Электрохимия, 2, 501 (1966).
42. Е. А. Будницкая, И. А. Король, А. И. Шурпач. Проблемы технической электродинамики, вып. 23, 75 (1970).
43. Ю. К. Дельмарский, В. И. Шаповал, А. В. Городынский. Укр. хим. ж., 30, 677 (1964).
44. А. В. Городынский, Э. В. Панов. В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей». Киев, «Наукова думка», 1965.
45. J. H. Sluyters. Rec. Trav. chim., 79, 1092 (1960).
46. Д. И. Лейкис, Л. Л. Кноц. Ж. физ. химии, 34, 1872 (1960).
47. Д. И. Лейкис. Электрохимия, 1, 472 (1965).
48. И. М. Новосельский, Ю. И. Фетисов. Электрохимия, 8, 555 (1972).
49. Ю. И. Фетисов, И. М. Новосельский, Н. Н. Гудина. Электрохимия, 8, 478 (1972).
50. А. В. Памфилов, А. И. Лопушанская. Усп. химии, 27, 669 (1958).
51. Б. Б. Дамаскин. Усп. химии, 34, 1764 (1965).
52. A. E. Smith. In «Electroanalytical Chemistry», vol. 1. Ed. A. J. Bard. M. Dekker. New York, 1966, p. 1.
53. R. de Levie. In «Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering», vol. 6. Ed. P. Delahay. Intersci. Publ., New York, 1967, p. 330.
54. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. In «Electroanalytical Chemistry», vol. 4. Ed. M. Dekker, New York, 1970, p. 1.
55. R. Parsons. In «Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering», vol. 7. Ed. P. Delahay, Intersci. Publ., New York, 1970, p. 177.
56. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
57. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957.
58. Б. Б. Дамаскин. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М., Изд-во МГУ, 1965.
59. К. Феттер. Электрохимическая кинетика. М., «Химия», 1967.
60. Е. А. Укше. Синтез электрохимических цепей переменного тока, деп. ВИНТИ, № 1410—70. М., 1969.
61. Е. А. Укше. Электрохимические гетерорезистивные системы в переменном токе, деп. ВИНТИ, № 3220—71. М., 1971.
62. Э. Камке. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М., Физматгиз, 1961.
63. С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
64. И. Пригожин. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., ИЛ, 1960.
65. M. Plank. Ann. Physik, 44, 385 (1891).
66. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей. М.—Л., ГИТТЛ, 1947.
67. Е. Д. Белоколов. Электрохимия, 1, 498 (1965).
68. А. Ф. Белецкий. Основы теории линейных электрических цепей. М., «Связь», 1967.
69. Г. И. Атабеков. Основы теории цепей. М., «Энергия», 1969.
70. Ю. Г. Толстов, А. А. Теерюков. Теория электрических цепей. М., «Высшая школа», 1971.
71. L. Onsager. Phys. Rev., 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).
72. W. Bernard, H. B. Callen. Revs. Mod. Phys., 31, 1017 (1959).
73. H. Moreira, R. de Levie. J. Electroanal. Chem., 35, 103 (1972).
75. H. Renmuth. J. Electroanal. Chem., 35, 93 (1972).
75. Г. М. Фихтенгольц. Курс дифференциального и интегрального исчисления, т. 1. М.—Л., ГИТТЛ, 1948.
76. J. Sluyters, M. Sluyters-Rehbach, V. Timmer. J. Electroanal. Chem., 15, 343 (1967).
77. D. C. Grahame. J. Amer. Chem. Soc., 68, 301 (1946).
78. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович. Ж. физ. химии, 36, 1483 (1962).
79. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер. Ж. физ. химии, 24, 337 (1950).
80. К. И. Розенталь, Б. В. Эршлер. Ж. физ. химии, 22, 1344 (1948).
81. K. Vetter. Z. phys. Chem., 199, 285, 300 (1952).
82. J. Neuman. J. Electrochem. Soc., 113, 501, 1235 (1966); 117, 198 (1970).
83. C. W. De Kreuk, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. J. Electroanal. Chem., 35, 137 (1972).
84. G. Tessari, P. Delahay, K. Holub. J. Electroanal. Chem., 17, 69 (1968).
85. G. Susbeilles. J. Electroanal. Chem., 12, 230 (1966).
86. Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов, Л. Л. Кноц. Ж. физ. химии, 38, 1833 (1964).
87. M. von. Stakelberg, V. Toom. Leyhold. polarograf. Ber., 1, 55 (1953).
88. W. Cooke, M. Kelley, D. Fischer. Anal. Chem., 33, 1209 (1961).
89. W. Lorenz. Z. phys. Chem., 205, 311 (1956).
90. W. Robertson. J. Electrochem. Soc., 100, 194 (1953).
91. J. Sarmousakis, M. Prager. J. Electrochem. Soc., 104, 454 (1957).
92. К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис. Электрохимия, 3, 384 (1967).
93. В. А. Панин, Д. И. Лейкис, Л. А. Львова. Электрохимия, 8, 280 (1972).
94. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пуллеритс. Электрохимия, 2, 604 (1966).
95. Л. Я. Егоров, И. М. Новосельский. Электрохимия, 6, 521 (1970).
96. Ф. И. Карпелевич, Л. Е. Садовский. Элементы линейной алгебры и линейного программирования. М., ГИФМЛ, 1963.
97. R. D. Armstrong, W. P. Race, H. R. Thirsk. Electrochim. Acta, 13, 215 (1968).
98. D. Grahame. J. Amer. Chem. Soc., 71, 2975 (1949).
99. Б. В. Дамаскин. Ж. физ. химии, 32, 2199 (1958).
100. G. J. Hills, R. Payne. Trans. Faraday Soc., 61, 316 (1965).
101. J. Llopis, M. Vazquez. Electrochim. Acta, 8, 163 (1963).
102. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. Rec. Trav. Chim., 82, 535 (1963).
103. Дж. О'М. Бокрис, У. Мил, В. Э. Конуэй. Труды IV совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 380.
104. Е. А. Укше, Н. Г. Бужун. Ж. физ. химии, 35, 2659 (1961).
105. J. E. V. Randles. Trans. Faraday Soc., 50, 1246 (1954).
106. J. P. G. Farr, N. A. Gampson. Trans. Faraday Soc., 62, 3493, 3502 (1966).
107. В. Hague. Alternating Current Bridge Methods. Pitman, London, 1957.
108. Ю. М. Лебедев-Красин. Радиотехника, № 9, 38 (1957).
109. W. Lorenz. Z. phys. Chem. (BRD), 26, 424 (1960).
110. Сб. «Трансформаторные измерительные мосты». М., «Энергия», 1970.

111. *C. Calvert, A. Cornelius, U. S. Griffiths, D. I. Stock.* J. Phys. Chem., 62, 47 (1958).
112. *J. O'M. Brockris, E. Gileady, K. Miller.* J. Chem. Phys., 44, 1445 (1966).
113. *G. N. Nancollas, C. A. Vincent.* J. Sci. Instr., 40, 306 (1963).
114. *M. A. V. Devanathan, B. Tilak.* Electrochim. Acta, 16, 2121 (1971).
115. *H. Gerischer.* Z. Elektrochem., 58, 9 (1954).
116. *J. Schon, W. Mehl, H. Gerischer.* Z. Elektrochem., 59, 144 (1955).
117. *R. Wachter, J. Bartel.* Electrochim. Acta, 16, 717 (1971).
118. *А. И. Терешин, В. А. Софронов.* Справочник по эксплуатации радиоизмерительных приборов. Киев, «Техніка», 1969.
119. *К. Д. Осипов, В. В. Пасынков.* Справочник по радиоизмерительным приборам, ч. V. М., «Советское радио», 1964, стр. 347.
120. *Е. А. Нечаев, Р. Ю. Бек, Н. Т. Кудряцев.* Электрохимия, 1, 1325 (1965).
121. *М. М. Ветюков, Франсис Аква.* Электрохимия, 6, 1886 (1970).
122. *А. В. Городыский, Э. В. Панов.* Укр. хим. ж., 29, 883 (1963).
123. *J. H. Sluyters, J. J. Oomen.* Rec. Trav. Chim., 79, 1101 (1960).
124. *J. E. B. Randles, K. W. Somerton.* Trans. Faraday, Soc., 48, 937 (1952).
125. *H. Gerischer.* Z. Elektrochem., 55, 98 (1951); 57, 604 (1953).
126. *H. Gerischer.* Z. phys. Chem., 202, 302 (1953).
127. *H. Gerischer, K. E. Staubach.* Z. phys. Chem., (BRD), 6, 118 (1956).
128. *N. A. Hampson, D. Larkin.* J. Electroanal. Chem., 18, 401 (1968).
129. *J. P. G. Farr, N. A. Hampson.* J. Electroanal. Chem., 18, 407 (1968).
130. *З. А. Ткачик, К. М. Горбунова, Э. С. Севастьянов.* Электрохимия, 5, 351 (1969).
131. *K. Takahashi.* Electrochim. Acta, 13, 1609 (1968).
132. *J. E. Bauerle.* J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657 (1969).
133. *R. D. Armstrong, M. Henderson, H. R. Thirsk.* J. Electroanal. Chem., 35, 119 (1972).
134. *R. D. Armstrong, W. P. Race, H. R. Thirsk.* J. Electroanal. Chem., 16, 517 (1968).
135. *R. de Levie, L. Pospišil.* J. Electroanal. Chem., 22, 277 (1969).
136. *R. de Levie.* Electrochim. Acta, 10, 395 (1965).
137. *Д. И. Лейкус, Л. Л. Ключ.* Ж. физ. химии, 34, 1872 (1960).
138. *Д. И. Лейкус.* Электрохимия, 1, 472 (1965).
139. *Е. А. Укше.* Электрохимия, 4, 1116 (1968).
140. *Е. А. Укше, Д. И. Лейкус.* В сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков». Труды IV совещания, ч. 3. Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 44.
141. *А. А. Яковлева, А. Н. Гримберг.* Электрохимия, 6, 1478 (1970).
142. *N. A. Hampson, D. Larkin.* Anal. Chem., 42, 1823 (1970).
143. *D. Britz, H. H. Bauer.* J. Electroanal. Chem., 16, 13 (1968).
144. *A. M. Baticle, F. Perdu.* J. Electroanal. Chem., 12, 15 (1966).
145. *Л. С. Леонова, Е. А. Укше, Н. Г. Букун.* Электрохимия, 6, 249 (1970).
146. *Е. А. Укше, Л. С. Леонова, Г. Н. Яконова, Н. Г. Букун.* Электрохимия, 7, 390 (1971).
147. *Н. Г. Букун, Е. А. Укше, Н. С. Ткачева.* Электрохимия, 4, 1409 (1968).
148. *Н. Г. Букун, Е. А. Укше, Н. С. Ткачева.* Электрохимия, 4, 1231 (1968).
149. *Н. С. Ткачева, Н. Г. Букун, Е. А. Укше.* Электрохимия, 7, 725 (1971).
150. *Н. Г. Букун, Н. С. Ткачева, Е. А. Укше.* Электрохимия, 6, 1215 (1970).
151. *C. Cachet, H. Cachet, J. C. Lestrade.* J. Electroanal. Chem., 32, app. 5 (1971).
152. *A. R. Despič, D. R. Jovanović, S. R. Bingulac.* Electrochim. Acta, 15, 459 (1970).
153. *N. A. Hampson, D. Larkin.* Trans. Faraday, Soc., 65, 1660 (1960).
154. *О. Dupre la Tour, E. Levart.* Compt. Rend., C272, 2116 (1971).
155. *Д. Худсон.* Статистика для физиков. М., «Мир», 1967.

От редактора	5
От авторов	6
Введение	7
Глава первая	
Теория электрохимических цепей переменного тока	12
1. Метод комплексных амплитуд	12
2. Сопротивление переноса заряда	17
3. Диффузионный импеданс Варбурга	19
4. Импеданс Эршлера — Рэндлса	21
5. Обобщенный вывод импеданса Эршлера — Рэндлса	23
6. Учет емкости двойного электрического слоя	25
7. Импеданс электрода в случае адсорбции электрохимически индифферентного вещества	28
8. Метод эквивалентного многополюсника	32
9. Импеданс одновременной адсорбции двух поверхностно-активных веществ	37
10. Электрохимическая реакция, включающая две адсорбционные стадии	42
11. Импеданс и цепь переменного тока электрохимической реакции, включающей две адсорбционные стадии	46
12. Полные заряды обратимого электрода и эффективный перенос заряда на отдельных адсорбционных стадиях	49
13. Реакция электроосаждения металла	54
14. Реакция переноса заряда, осложненная адсорбцией реагирующих веществ	56
15. Реакция разряда — ионизации водорода	63
а. Электрохимическая десорбция	64
б. Замедленная рекомбинация	67
16. Реакция электроосаждения металла с участием ионов металла разной валентности	69
17. Электрохимическая реакция, включающая три адсорбционные стадии	74

Глава вторая	
Экспериментальное определение электрохимического импеданса	79
18. Импеданс электрохимической ячейки	79
19. Мосты для измерения электрохимического импеданса	85
20. Защита мостов переменного тока	89
21. Т-образные мосты	92
22. Свойства схем с индуктивной связью	94
23. Трансформаторные мосты	98
24. Фазочувствительные вольтметры	101
Глава третья	
Обработка результатов измерений электрохимического импеданса	106
25. Постановка задачи. Метод Эршлера — Рэндлса	106
26. Метод комплексной плоскости	108
27. Графоаналитический метод определения элементов цепей переменного тока	111
28. Аналитический метод вычисления элементов электрохимического импеданса. Схема Эршлера — Рэндлса	116
29. Аналитический метод вычисления элементов электрохимического импеданса. Импеданс адсорбции	120
Литература	123

Борис Михайлович Графов, Евгений Александрович Укше
Электрохимические цепи переменного тока

*Утверждено к печати
 Институтом новых химических проблем
 Академии наук СССР*

Редактор издательства И. Д. Казаринова. Художник И. Таланова.
 Художественный редактор Н. Н. Власик. Технический редактор В. А. Григорьева

Сдано в набор 22/VIII 1973 г. Подписано к печати 22/X 1973 г. Формат 60×90^{1/16}.
 Бумага № 2. Усл. печ. л. 8,0. Уч.-изд. л. 7,4. Тираж 1900. Т-14294. Тип. зак. 2854.
 Цена 44 к.

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
 2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10