

Введение.....	3
Электрохимические методы исследований и порядок их проведения.	3
Электрохимические ячейки и электроды.....	4
Очистка воды, реактивов, газов, металлов и некоторые особенности проведения электрохимического эксперимента.	14
Принципы конструирования и работы электрохимической аппаратуры.	23
Кондуктометрия.....	31
Классификация методов кондуктометрии.	32
Поляризационные явления, возникающие при протекании через электролит переменного тока при контактном способе измерения.	34
Влияние отдельных параметров на величину поляризационного сопротивления.....	38
Способы исключения погрешности от поляризационного сопротивления.....	40
Свойства низкочастотных кондуктометрических ячеек.....	41
Двухэлектродные ячейки для измерения контактным методом.....	41
Четырехэлектродные контактные ячейки.	43
Конструкции низкочастотных кондуктометрических ячеек.	43
Измерения на переменном токе.....	45
Импедансный метод изучения электрохимической кинетики.	50
Измерительные устройства постоянного тока.....	53
Компенсационный метод с внутренним делителем.....	53
Компенсационный метод с двухэлектродной ячейкой.....	54
Устройства с применением четырехплечих мостов.....	55
Измерительные устройства с применением переменного тока низкой частоты.....	55
Мостовые методы переменного тока низкой частоты.....	55
Потенциометрия.....	58
Электронные вольтметры.	58
Потенциометр.....	58
Потенциометрические самописцы.....	59
Осциллограф.....	60
Регистраторы быстрых процессов.....	61
Стандарты напряжения.....	62
Насыщенные гальванические элементы Вестона.	62
Ненасыщенные элементы Вестона.	63
Гальванические элементы Рубена.	64
Основные представления и понятия электрохимической кинетики.....	65
Поляризация.	65
Перенапряжение.....	65
Основные положения теории перенапряжения переноса заряда.....	66
Гетерогенные константы скорости.....	67
Ток обмена.....	68
Коэффициент переноса.....	69
Следствия перенапряжения переноса заряда.....	69
Нулевой ток или нулевое перенапряжение.....	70
Большие перенапряжения.....	70
Малые перенапряжения.....	70
Электрохимическая кинетика на вращающемся дисковом электроде.....	71
Методы определения чисел переноса.....	77
Метод Гитторфа.....	78
Методы основанные на измерении ЭДС гальванических цепей.....	80
Методы основанные на наблюдениях за ионными границами.....	82
Общие сведения об ионных границах и условиях их стабильности.....	82
Метод движущейся границы.....	85
Метод совместного наблюдения движения ионов и раствора.....	87

Методы, основанные на использовании регулирующего соотношения Кольрауша.....	88
Измерения чисел переноса и подвижностей в смесях электролитов.....	89
Метод Фарадеевской эффективности.....	90
Кулонометрия.....	90
Весовой электроанализ (электрогравиметрия)	92
Внутренний электролиз.....	93
Теоретические основы кулонометрического анализа.....	94
Потенциостатическая кулонометрия.....	94
Гальваностатическая кулонометрия.....	96
Кулонометрическое титрование (титрование в гальваностатическом режиме).....	97
Гальваностатическая кулонометрия – кулонометрическое титрование	102
Классификация и краткая характеристика методов исследования.....	103

Введение.

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

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

В настоящее время интенсивное развитие интегральной технологии и средств вычислительной техники открыло особые возможности создания универсальных приборов, позволяющих решать многоплановые теоретические и прикладные задачи в рамках одной методики. Это, прежде всего, касается изучения кинетики электродных процессов - центрального и преимущественно развивающегося раздела современной электрохимии.

Изучение кинетики электродных процессов связано, как правило, с выбором того или иного метода электрохимических исследований. В связи с этим необходимы определенные критерии, характеризующие конкретный электродный процесс и предопределяющие выбор именно данного метода исследования с целью получения наиболее полной, максимально достоверной информации с минимальной погрешностью. Таким образом, конкретно поставленной задачей определяется как выбор метода исследования, так и его аппаратное оформление.

Однако наличие разнообразных методов и измерительных приборов ещё не гарантирует высокого уровня проведения исследований. Необходимость уметь правильно выбрать и пользоваться методами и средствами измерения, верно оценить возможную погрешность метода.

Большинство методов электрохимических измерений изложены в литературе. Однако крайне ограниченный тираж этих изданий делают ее практически недоступной для студентов. Вопросам аппаратной реализации методов в литературе уделялось значительно меньше внимания, причем последовательное изложение материала, касающееся использования современных приборов вообще отсутствует.

Настоящее пособие призвано восполнить этот пробел, познакомить студентов с методами исследования электрохимических систем, их классификацией и приборным оформлением, а так же определить возможности и границы применимости каждого метода.

Электрохимические методы исследований и порядок их проведения.

Необходимость в использовании разнообразных методов для исследования электрохимических процессов обусловлена широкой областью изменения скорости переноса электрона в электродных реакциях. Каждый из методов имеет некоторый предел по определяемому значению плотности тока обмена, выше которого электрохимические параметры электродной реакции определить нельзя. Применительно к каждому конкретному объекту необходимо выбрать тот метод, который дает максимальный объем надежной информации.

При проведении электрохимических исследований необходимо знать химический состав исходных веществ и продуктов реакции. Для определения состава электролита используют различные физико-химические методы: спектрофотометрический, потенциометрический, аналитический и другие.

При проведении электрохимических исследований необходимо соблюдать следующие

условия.

1. Максимальная чистота используемых реактивов; состав электродов должен быть строго известен, как известно и состояние их поверхностей. Следует следить за тем, чтобы в процессе измерений поверхность электродов не претерпевала изменений.

2. Конструкция электрохимической ячейки и расположенный в ней электродов должны обеспечивать равномерное распределение тока по всей поверхности рабочего электрода. 3. Измерение проводить при строго контролируемой температуре.

4. Поддерживать постоянные давления и состав газовой фазы над электролитом. Как правило, исследования проводят в среде инертного газа (N_2 , Ar, Ne, He H_2), поскольку кислород газовой фазы может оказывать существенное влияние на механизм процесса.

5. Необходимо обеспечить такие условия эксперимента, при которых падение потенциала в диффузионной части двойного электрического слоя было бы минимальным или точно известным. Для снижения этого потенциала используют, как правило, фоновый электролит, концентрация которого должна быть не менее, чем в 20 раз выше, чем у основного вещества. Однако предварительно следует убедиться, что фоновый электролит не искажает поляризационной кривой изучаемой реакции.

6. Точное измерение потенциала рабочего электрода. Для этого необходимо устранить диффузионный потенциал между исследуемым электролитом и электролитом электрода сравнения. Этот потенциал принимает максимальное значение при приближении к предельному току и может, существенно исказить результаты измерений. Для устранения диффузионного потенциала между исследуемым электролитом и электролитом электрода сравнения желательно: а) выбрать электрод сравнения, который имеет тот же электролит по составу, что и исследуемый. Например, при исследованиях в хлоридных растворах удобно применять хлор-серебряный, каломельный, хлорный электроды; в кислых сульфатных растворах - ртутно-сульфатные электроды и т.п.; б) использовать электрод сравнения с таким электролитом, на границе которого с исследуемым электролитом диффузионный потенциал может быть рассчитан по известным формулам,

При измерении в растворах с постоянной ионной силой, а при больших концентрациях фона - с постоянной ионной концентрацией можно, в принципе, использовать любой электрод сравнения. Диффузионный потенциал в этом случае может быть и весьма велик, но и постоянен – его можно рассчитать или определить экспериментально.

Во всех случаях изучения кинетики электрохимических процессов необходимо измерение плотности тока. Обычно начинают с того, что выясняют методами аналитической химии, кулонометрии, протекает ли на электроде только одна изучаемая реакция или она осложнена побочными. В случае протекания побочных реакций, надо выяснить, какая доля тока приходится только на осуществление изучаемой реакции (построить так называемую парциальную поляризационную характеристику для изучаемой реакции).

Наиболее просто механизм электродной реакции можно интерпретировать лишь в случае, когда исходное вещество превращается в один продукт со 100%-ным выходом по току. Проверка реакции на соответствие закону Фарадея или проведение кулонометрических измерений позволяет одновременно определить число электронов, участвующих в суммарной электродной реакции. Знание состава исходного вещества и продукта реакции, а также общего числа переносимых электронов, дает возможность записать уравнение суммарной электродной реакции.

Следующим шагом в изучении механизма электродной реакции является выяснение того, какая стадия является лимитирующей.

Если лимитирующей стадией является стадия разряда -ионизации, а все другие протекают обратимо, то основные кинетические параметры процесса можно определить графически или аналитически, применяя к поляризационным характеристикам уравнения теории замедленного разряда.

Электрохимические ячейки и электроды

Любая установка для проведения электрохимических измерений состоит, по крайней мере,

из двух частей: электрохимической ячейки и измерительной аппаратуры. Электрохимическая ячейка – специальный сосуд или совокупность сосудов, которые содержат исследуемую электрохимическую систему и позволяют осуществить комплекс операций, необходимый для ее изучения. Постановка электрохимического эксперимента начинается с тщательного продумывания конструкции электрохимической ячейки.

Общие требования к электрохимическим ячейкам. Разработано и применяется на практике несколько типов электрохимических ячеек. Их разнообразие определяется характером решаемых задач, свойствами исследуемых систем и возможностями измерительных методов. Несмотря на это, можно сформулировать целый ряд общих требований к электрохимическим ячейкам.

Первое и одно из основных требований состоит в том, что электрохимическая ячейка должна обеспечивать возможность проведения измерений в экстремально чистых условиях. Это требование накладывает ограничения прежде всего на число материалов, из которых может быть изготовлена электрохимическая ячейка. Для измерений в водных растворах электролитов чаще всего используют стеклянные ячейки. Однако следует иметь в виду, что различные сорта стекла обладают неодинаковой химической устойчивостью и компоненты стекла, переходя в растворы, могут служить источником загрязнения изучаемой системы, например поливалентными катионами и силикат-анионами.

Некоторое представление об устойчивости различных сортов стекла дает табл. 1. Обычно с повышением содержания в стекле оксидов щелочных металлов химическая стойкость понижается, а введение оксидов бария, кальция, свинца, магния, цинка повышает химическую стойкость стекла,

Таблица 1. Характеристика химической устойчивости распространенных лабораторных стекол.

Марка	Состав, масс. %								Потеря массы (мг) на 100 см ² , поверхности при кипячении в течении 3 ч.			
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	в H ₂ O (дист.)	в 1 н H ₂ SO ₄	в 2 н NaOH	в 2 н Na ₂ SO ₄
№23	68,4	2,3	3,9	-	8,5	-	9,4	7,1	0,14-0,40	0,14-0,40	40-59	8
№29	68,6	-	3,7	3,5	-	3,5	10,0	3,0	0,20-0,70	0,26	38-59	6
Пирекс	80,5	12,0	2,0	-	0,2	-	4,0	1,0	0,36	0,52	84	27
Иенское	74,9	7,4	5,3	-	1,2	3,4	8,0	-	0,45	0,6	-	-

Следует отметить, что важны не только количественные характеристики устойчивости, приведенные в этой таблице, но и природа тех компонентов, которые переходят в раствор.

В ряде случаев влияние загрязнения раствора продуктами растворения стекла на протекание электродных процессов было зафиксировано экспериментально. На рис. 1.1 воспроизведены полярографические кривые, полученные при электровосстановлении анионов феррицианида в растворах, которые находились в контакте с порошками стекол различных марок. Процесс электровосстановления этого иона в разбавленных растворах чрезвычайно чувствителен к небольшим концентрациям поливалентных катионов, что позволяет использовать данную реакцию для контроля степени загрязнения растворов при контакте со стеклом. Видно, что наибольшее искажение результатов получено после контакта с порошком так называемого молибденового стекла, которое легко плавится, а потому часто применяется для изготовления электрохимических ячеек. Наглядный пример влияния материала ячейки на результаты измерений – реакция разложения амальгам щелочных металлов. В стеклянных ячейках получить правильные и воспроизводимые результаты не удастся, так как продукты растворения стекла катализируют процесс разложения амальгам. Поэтому при изучении данного процесса были использованы электрохимические ячейки из полистирола.

Другое важное обстоятельство, которое необходимо учитывать при конструировании ячейки, связано с возможностью искажения результатов измерений на исследуемом электроде за счет диффузии к его поверхности продуктов, возникающих при прохождении тока на вспомогательном электроде. Разделение катодного и анодного пространств с помощью стеклянных мембран (фильтров) гарантирует надежные измерения только в течение коротких промежутков времени. При проведении длительных измерений анодное и катодное

пространства должны быть обязательно разделены хорошо пришлифованными кранами, которые должны находиться в закрытом состоянии. Естественно при этом резко возрастает

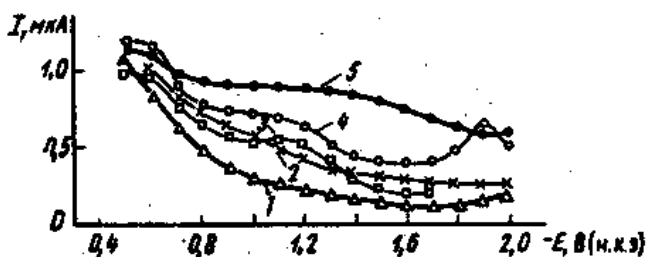


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в $3,3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ растворе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: 1 — в свежеприготовленном растворе; 2 — в растворе с порошком иенского стекла; 3 — в растворе, стоявшем 24 ч в ячейке из молибденового стекла; 4 — в растворе, стоявшем с порошком молибденового стекла 2 ч; 5 — в растворе, стоявшем с порошком молибденового стекла 24 ч

электрическое сопротивление ячейки, что накладывает соответствующие требования на аппаратуру используемую для измерений, а также на ток, который может быть пропущен через ячейку. При больших токах возможно разогревание кранов и нарушение условия изотермичности эксперимента. Так как во многих случаях присутствие кислорода воздуха, растворенного в исследуемом растворе, искажает результаты измерений, раствор насыщают очищенным от следов кислорода инертным газом (азотом, аргоном или гелием).

Кроме стекла для изготовления электрохимических ячеек часто используют

политетрафторэтилен, или тефлон. Неудобство при работе с ячейками из тефлона связано с его непрозрачностью, а также со сравнительно легкой деформируемостью. Тефлон не является полностью химически инертным и может вступать во взаимодействие, например, с концентрированными амальгамами щелочных металлов. Недопустимо соединение различных частей ячейки резиновыми, корковыми или полимерными (из недостаточно устойчивых полимеров) трубками, поскольку это может привести к загрязнению исследуемой системы поверхностно-активными веществами. С особой осторожностью следует пользоваться различными смазками для шлифов и кранов. Для того чтобы не вызвать повреждения

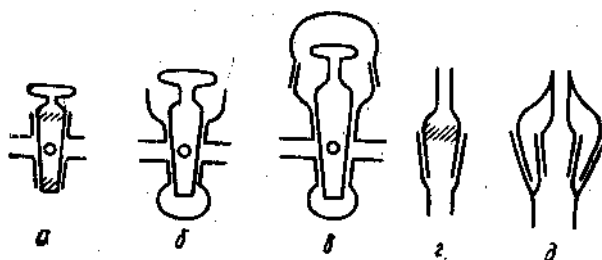


Рис.2. Различные типы кранов и шлифов:

а — простой кран; б — заливной кран; в — заливной кран с колпаком; г — простой шлиф; д — двойной шлиф. Заштрихованы поверхности, которые могут быть смазаны вакуумной смазкой.

Конструкция ячейки должна гарантировать невозможность попадания воздуха в исследуемую систему. Для этого при особо тщательных измерениях (например, в области очень низких плотностей тока) используют ячейки с заливными кранами снабженными колпаками, с двойными шлифами и т. д. (рис. 2).

Двухэлектродная и трехэлектродная электрохимические ячейки.

Электрохимическая ячейка должна включать, как минимум, два электрода для того, чтобы можно было пропускать через исследуемую систему постоянный либо переменный ток или измерять потенциал электродов. Двухэлектродные ячейки (рис. 3) применяют для очистки растворов предэлектролизом, для измерения электропроводности растворов и электродвижущих сил гальванических цепей, при кондуктометрическом или потенциометрическом титровании, снятии электрокапиллярных кривых. Ячейки могут быть снабжены вводами для продувания газов, рубашками для пропуска термостатирующей жидкости либо могут непосредственно погружаться в термостатирующую жидкость, что требует соблюдения определенных требований к конструкции ячеек.

шлифованных стеклянных поверхностей при открывании и закрывании кранов, разборе ячейки, краны и шлифы смачивают тем же растворителем, который использовали при приготовлении растворов (например, бидистиллятом, каким-либо неводным растворителем). В крайнем случае, допустимо использование лишь высококачественных вакуумных смазок, которыми можно смазать только края муфты крана или верхнюю часть шлифа (заштрихованные участки на рис. 2).

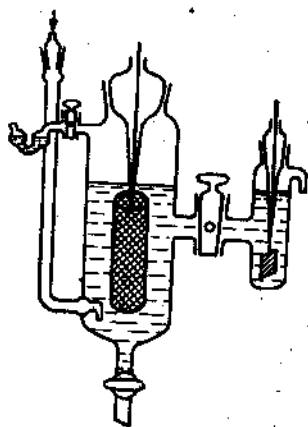


Рис. 3. Двухэлектродная ячейка для очистки раствора предэлектролизом на большом платиновом электроде

При исследовании строения двойного электрического слоя, кинетики электрохимических процессов, коррозионного поведения материалов, электросинтеза или электролиза наиболее часто используют трехэлектродные электрохимические ячейки (рис. 4).

Центральную часть ячейки составляет сосуд, в котором находится рабочий электрод 1. Поляризация рабочего электрода от внешнего источника тока производится с помощью вспомогательного электрода 2, который отделен краном 3 от исследуемого электрода. Потенциал рабочего электрода 1 не следует измерять по отношению к вспомогательному электроду, так как, во-первых, в общем случае при пропускании тока потенциал вспомогательного электрода смещается, а, во-вторых, в слое раствора между этими электродами, и особенно на кране 3 вследствие наличия

омического сопротивления возникает омическое падение потенциала. Поэтому для измерения потенциала используют электрод сравнения 6, через который поляризующий ток не проходит, а потому потенциал электрода сравнения остается в ходе измерений постоянным. Поскольку в растворе возникает омическое падение потенциала, необходимо измерять потенциал в точке, максимально близко расположенной к поверхности исследуемого электрода. Для этого к поверхности рабочего электрода подводится тонко оттянутая трубочка, которая непосредственно соединена с сосудом электрода сравнения. Внутри этой трубочки, получившей название капилляра Лuggина, омического падения потенциала не происходит, так как ток протекает в цепи рабочий электрод – вспомогательный электрод. Естественно, чем ближе кончик капилляра Лuggина к рабочему электроду, тем меньше омическое падение потенциала между ним и рабочим электродом и тем надежнее определение потенциала рабочего электрода. Конец капилляра Лuggина нарушает распределение плотности тока на поверхности электрода 1 и, следовательно, ее эквипотенциальность при прохождении электрического тока. Это обстоятельство может явиться источником ошибок при снятии поляризационных кривых. На рис. 5 приведены

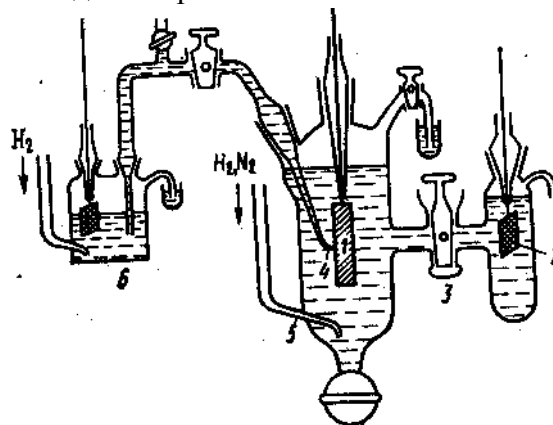


Рис. 4. Типичная трехэлектродная ячейка: 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – разделительный кран; 4 – капилляр Лuggина; 5 – ввод инертного газа; 6 – электрод сравнения.



Рис. 5. Различные типы капилляров Лuggина

различные конструкции капилляров Лuggина. Измерения на модельных системах показывают, что наименьшие ошибки вносит конструкция капилляра, изображенная на рис. 5, в. Для изготовления такого капилляра надо впаять тонкую платиновую проволочку в конец стеклянной трубки под углом 45° к оси трубки, сошлифовать конец трубки на плоскость, а платиновую проволочку растворить затем в царской водке. Применение такого капилляра Лuggина имеет смысл только тогда, когда предъявляются особенно высокие требования к измерениям потенциалов при пропускании тока через исследуемый электрод.

Некоторые специальные электрохимические ячейки. Описанная трехэлектродная ячейка является базовой конструкцией для проведения электрохимических исследований, усложняемой в зависимости от решаемой задачи.

Рассмотрим конструкции некоторых специальных электрохимических ячеек, которые позволяют составить представление о технике электрохимического эксперимента и могут оказаться полезными при постановке оригинальных исследований.

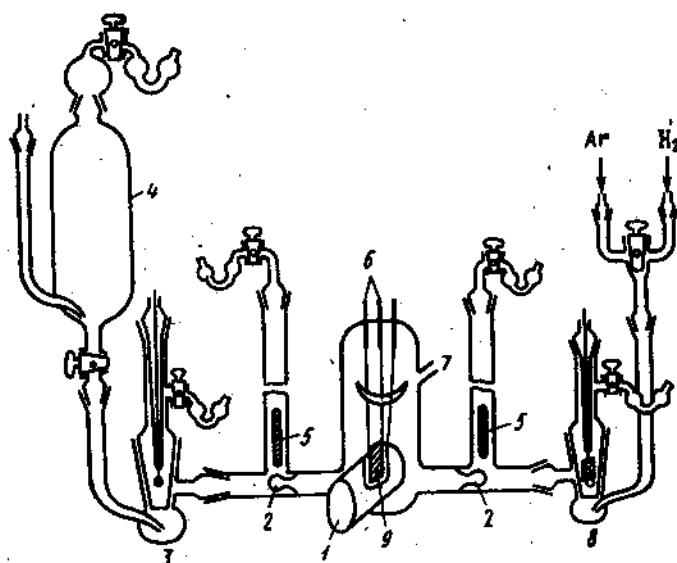


Рис. 6. Ячейка для проведения вакуумных и электрохимических исследований:

1 – окно из оптически прозрачного стекла; 2 – стеклянные тонкостенные шарики; 3 – вспомогательный электрод; 4 – резервуар для электролита; 5 – бойки, перемещаемые электромагнитами; 6 – вводы для поляризации электрода; 7 – отвод к вакуумной системе; 8 – электрод сравнения; 9 – электрод.

В ряде случаев необходимо подвергнуть рабочий электрод предварительной обработке, например прогреву в атмосфере водорода или кислорода, откачке в ультравысоком вакууме и т. д., причем дальнейшие электрохимические измерения осуществить не приводя электрод в контакт с атмосферой лаборатории, т. е. без его переноса по воздуху. Для этого пригодна ячейка (рис. 6), центральная часть которой сконструирована таким образом, что позволяет осуществить указанные операции. Рабочий раствор находится в отдельном сосуда

4. После подготовки электрода поднимают с помощью электромагнитов бойки 5, а затем, выключая ток электромагнитов, дают бойкам упасть на шарики 2, имеющие очень тонкие стенки и легко разбивающиеся. Раствор переводят из сосуда 4 в измерительную часть ячейки и проводят электрохимические измерения.

Данная конструкция позволяет осуществлять вакуумные и электрохимические исследования: например, измерить работу выхода электрона из исследуемого металла, а затем провести на том же образце электрохимические измерения. Для работы в отсутствие раствора соответствующим образом может быть усложнена центральная часть ячейки (например, сделано окошко для направления луча света на исследуемый электрод).

В настоящее время выпускаются специальные камеры для измерений в вакууме с

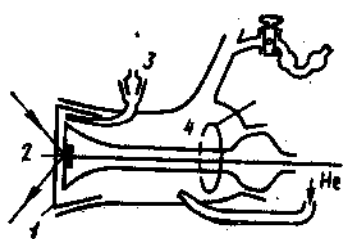


Рис. 7. Спектроэлектрохимическая ячейка:

1 – окошко из SiO_2 , Si или CaF_2 ; 2 – рабочий электрод в тefлоновой оболочке; 3 – отвод к электроду сравнения; 4 – вспомогательный электрод

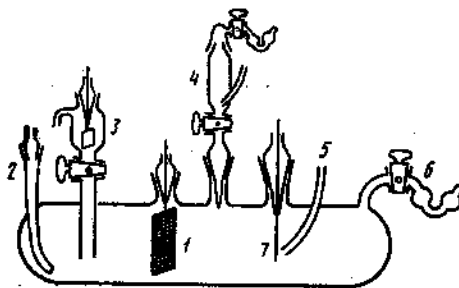


Рис. 8. Ячейка для изучения электрохимических процессов на порошкообразных материалах:

1 – электрод для навязывания потенциала порошка; 2 – ввод для газа; 3 – вспомогательный электрод; 4 – сосуд для ввода вещества; 5 – капилляр Луггина от электрода сравнения; 6 – выход для газа; 7 – индикаторный электрод, принимающий потенциал порошка

последующим переносом электродов в электрохимические ячейки. Наиболее известная система для подобных измерений – ЭСКАЛАБ – выпускается фирмой VG Scientific и используется для предварительного контроля поверхности электрода современными физическими методами исследования поверхности (Оже-спектроскопия, дифракция

медленных электронов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.). Охарактеризованные этими методами поверхности затем подвергаются электрохимическому исследованию.

В последние годы широкое распространение получили различные оптические методы изучения *in situ* поверхности электродов и электродных процессов. На рис. 7 воспроизведена ячейка для измерения отражения методом инфракрасной спектроскопии. Поскольку инфракрасное излучение поглощается раствором, для измерений используется ячейка, в которой слой раствора, проходимый излучением, оказывается очень тонким. Аналогичную задачу можно решить, используя специальные световоды, которые подводят ИК-излучение к поверхности электрода и отраженный сигнал направляют для регистрации и последующего анализа.

Специальные конструкции ячеек были разработаны для изучения порошкообразных каталитически активных материалов. Электроды из таких материалов называют суспензионными или псевдооживленными в зависимости от количества порошка, приходящегося на единицу объема системы. Ячейка (рис.8), помещенная в качалку, встряхивается, частицы порошка приходят в контакт с проволочным индикаторным электродом и сообщают ему свой потенциал. Другой электрод служит для поляризации частиц порошка от внешнего источника электрической энергии. Так как индикаторный электрод в конце концов приобретает потенциал порошка, то к нему подводится капилляр Луггина от электрода сравнения. Встряхивать порошок можно и с помощью магнитной мешалки.

Если при протекании электродного процесса на электроде образуются газообразные продукты, то возникает необходимость анализа выделяющегося

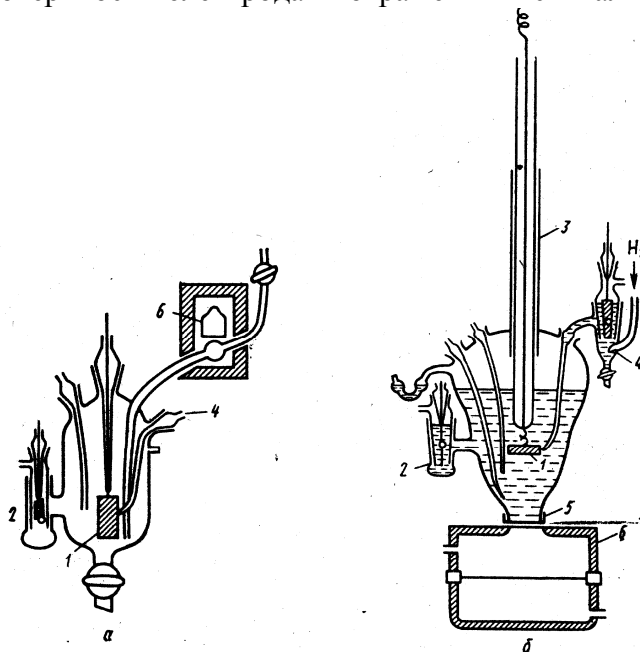


Рис. 9. Ячейки для электрохимических измерений с использованием радиоактивных изотопов для определения концентрации меченого вещества в растворе (а) и радиоактивности электрода по методу опускания (б):

1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – вертикальный шлиф; 4 – электрод сравнения; 5 – мембрана; 6 – счетчик радиоактивности

газа. Эту операцию проводят в ячейках специальной конструкции, в которых исследуемый электрод находится под колпаком, снабженным системой для сбора газа и отбора пробы. Более совершенная система, хотя и не всегда применимая, включает особую конструкцию для отбора газа. Исследуемый электрод наносят на тефлоновую пористую мембрану, через которую газообразные продукты могут отсасываться в камеру спектрометра или другого анализатора.

Разработаны специальные электрохимические ячейки, которые помещают в камеру ЭПР-спектрометра для непосредственной регистрации анион- или катион-радикалов, возникающих в ходе электродного процесса.

Отдельную группу составляют ячейки для электрохимических измерений с использованием изотопов. Методики изучения адсорбции на электродах с помощью меченых атомов основаны на измерении изменения концентрации меченого адсорбата в растворе, на определении радиоактивности адсорбированного вещества после вынесения электрода из раствора или на определении радиоактивности адсорбированного вещества на электроде, находящемся в растворе. Примеры соответствующих ячеек представлены на рис. 9. С помощью изотопных методов можно изучать и различные электрохимические процессы. При исследовании процессов растворения металлов или сплавов в испытуемый образец вводят радиоизотопы и о скорости растворения образца судят по скорости перехода в раствор изотопа: по увеличению его содержания в растворе и по уменьшению – в электроде.

Ряд специфических особенностей имеют конструкции ячеек для проведения исследований в тонких слоях электролитов, так называемые тонкослойные электрохимические ячейки. На рис.10 воспроизведена центральная часть одной из тонкослойных ячеек. В этой конструкции рабочий электрод отделен от вспомогательного и электрода сравнения тонким капилляром. Существуют конструкции с регулируемым по толщине слоем электролита, контактирующего с рабочим электродом.

При необходимости проведения измерений при разных температурах электрохимические ячейки снабжаются термостатирующими рубашками, через которые пропускают термостатирующую жидкость. В отдельных случаях ячейка полностью опускается в термостат. Разработаны конструкции для работы как при высоких, так и при низких температурах, близких к температурам замерзания электролитов. Для работ при повышенных давлениях вся электрохимическая ячейка помещается в барокамеру.

Краткий обзор важнейших типов электрохимических ячеек позволяет говорить о своеобразной «электрохимической архитектуре» которая является неотъемлемым элементом электрохимического эксперимента.

Электроды. Как это ни удивительно, в электрохимии не существует строго единого определения понятия «электрод». В самых простейших и наиболее распространенных случаях под этим термином понимают исследуемый материал с электронной проводимостью, находящийся в контакте с электролитом. Однако этим термином обозначают также систему из последовательно включенных проводящих фаз, причем одна, конечная из них, представляет металл, а вторая – электролит. Первое определение используют, например, когда рассматривают явления на границе электрод – раствор и при этом под электродом понимают только электропроводящую фазу. Второе определение используют, например, применительно к электродам сравнения, которые представляют собой, как можно убедиться из дальнейшего, довольно сложную конструкцию. В подобном же смысле используют, например, термин ионоселективный, или ферментативный, электрод.

С точки зрения техники электрохимических измерений электроды классифицируют по различным признакам.

Деление электродов по агрегатному состоянию на жидкие и твердые, хотя и кажется на первый взгляд примитивным, в действительности отражает глубокие специфические отличия в методике работы, характере изучаемых закономерностей и областях применения. Среди жидких электродов как в фундаментальной электрохимии, так и на практике наибольшее распространение получил ртутный электрод. Одной из причин широкого использования ртутного электрода при электрохимических исследованиях служит легкость очистки ртути и возможность изготовления капяющего электрода с возобновляемой поверхностью. На капельном электроде с небольшим периодом жизни капли примеси, всегда присутствующие в том или ином количестве даже после тщательной очистки раствора, не успевают накапливаться и не искажают результаты измерений, тогда как при работе на стационарных электродах достижение необходимой степени очистки растворов часто оказывается чрезвычайно сложной задачей. Примерами других жидких электродов служат жидкий галлий (т. пл. галлия 29,8 °С), растворы металлов в ртути – амальгамы или в галлии – галламы, расплавы металлов.

Жидкие электроды имеют идеально гладкую поверхность, истинная площадь которой совпадает с ее геометрической величиной. Еще более важными свойствами жидкой поверхности являются ее энергетическая однородность и изотропность характеристик по различным направлениям. Вместе с тем при работе с амальгамами (или галлами) либо другими сплавами необходимо учитывать, что хотя распределение компонентов сплава в поверхностном слое является равномерным, состав поверхности может отличаться от состава

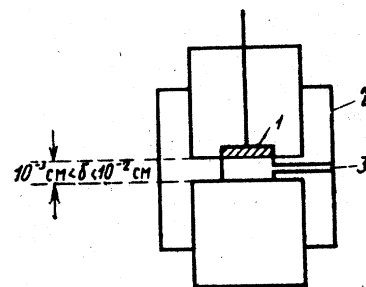


Рис. 10. Часть тонкослойной электрохимической ячейки: 1 – рабочий электрод; 2 – тefлоновая стенка; 3 – капиллярное отверстие, ведущее к вспомогательному электроду и электроду сравнения

объемной фазы, причем соотношение компонентов зависит от потенциала.

Необходимость высокой степени очистки материала электрода следует, например, из того факта, что перенапряжения выделения водорода различаются на галлиевых электродах чистоты 99,99%, 99,996 и 99,9998% и начинают совпадать при более высокой степени чистоты.

При измерениях на твердых электродах требования к чистоте электродного материала и электролитов существенно возрастают. Кроме того, даже при использовании ультрочищенных материалов результаты измерений могут зависеть от структуры поверхности (кристаллографической ориентации, типа и концентрации структурных дефектов и т.д.)

и т. д.). Структура поверхности определяется как структурой исходного материала, так и условиями его предварительной подготовки к электрохимическим измерениям (механическая шлифовка, электрохимическая полировка, температурная обработка, поляризация и др.). Она может также изменяться в ходе измерений (так называемая реконструкция поверхности), причем с помощью специально подобранной программы поляризации электрода можно регулировать структуру поверхности.

Как правило, истинная поверхность твердого электрода больше геометрической. Отношение истинной поверхности к видимой называют фактором шероховатости. Поскольку многие электрохимические величины (например, подавляющее большинство параметров двойного электрического слоя, скорость реакции и т. д.) являются экстенсивными параметрами, при объяснении и сопоставлении экспериментальных данных необходимо знание фактора шероховатости.

В отличие от жидкой поверхности поверхность твердого электрода, особенно поликристаллического, оказывается энергетически неоднородной, что затрудняет исследование и истолкование закономерностей структуры двойного слоя и кинетики электродных процессов.

Для твердых электродов, материал которых состоит из нескольких элементов, характерно отличие состава поверхности от состава объемной фазы, что может быть зафиксировано современными физическими методами (например, Оже- или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией). Эти методы позволяют определить состав поверхности в ходе послойного снятия материала в условиях ультравысокого вакуума. При использовании результатов этих методов надо учитывать возможность изменения состава поверхности при контакте с раствором электролита по сравнению с фиксируемым в вакууме. Как правило, на большинстве твердых поверхностей физические методы регистрируют наличие больших количеств углерода, который появляется, вероятно, при контакте с атмосферой. При анодной обработке в растворах электролитов углерод окисляется до CO_2 и десорбируется.

Для получения воспроизводимых результатов при измерениях на твердых электродах используют разные способы обновления поверхности непосредственно в исследуемом электролите. Такие методики позволяют избежать влияния предыстории электрода на результаты измерений, а также адсорбции примесей, скорость которой контролируется диффузией. Обновление поверхности достигается либо вращением электрода и приведением его в контакт с абразивным материалом, либо с помощью специального ножа из рубина или сапфира, который связан с устройством, перемещающим электрод при срезании на небольшое расстояние. При обновлении электрода возможно изменение его структуры, что необходимо учитывать при трактовке результатов.

Электроды можно классифицировать и по другим признакам. Так, в зависимости от формы различают электроды неподвижные в виде капли и капельные из жидкого металла, электроды в виде проволочек или цилиндров, неподвижные и вращающиеся дисковые электроды, плоские пластинчатые и др. В методическом плане форма электродов накладывает определенные требования на условия работы и технику измерения, а в фундаментальном плане обуславливает особенности их макрокинетических характеристик. По функциональному назначению электроды подразделяют на рабочие, вспомогательные, электроды сравнения и электроды для предэлектролиза.

Достоинство сферических электродов – возможность равномерной поляризации их

поверхности – привело к тому, что получили распространение сферические электроды и из твердых металлов. Для относительно легко плавящихся металлов (например, висмута) такой электрод готовят, расплавляя металл и давая ему возможность очень медленно вытекать из капилляра. Более тугоплавкие металлы оплавляют в пламени горелки либо пропускают через впаянные в стекло тонкие проволочки большие токи, вследствие чего проволочки расплавляются, а жидкий металл собирается в каплю. Разработаны специальные приемы получения сферических электродов из разных твердых металлов, которые обеспечивают достаточно гладкую и чистую поверхность, а иногда и монокристаллическую.

Вращающийся дисковый электрод и дисковый электрод с кольцом. На вращающемся дисковом электроде можно получить равномерное распределение тока. Вследствие этого, а также из-за наличия количественного соотношения, описывающего зависимости тока от различных параметров, вращающийся дисковый электрод получил *широкое* распространение в электрохимии. Это обстоятельство выгодно отличает метод вращающегося электрода от других методов, основанных на создании контролируемой принудительной конвекции (вращающиеся цилиндрические электроды, трубчатые электроды с прокачкой электролита и т. д.).

Для изготовления вращающегося дискового электрода необходимо изолировать его боковую поверхность. Так как осуществить это, впаявая электрод в стекло, удается далеко не со всеми металлами, чаще всего впрессовывают соответствующую электродную заготовку в тефлоновую муфту. Обычно для этого отверстие в муфте делают несколько меньше диаметра электрода. Затем нагревают муфту и впрессовывают электрод, жестко скрепленный с токоотводящей системой, снабженной приспособлением для подсоединения электрода к установке для вращения. Впрессовывание электрода требует особой тщательности, поскольку при неплотном соединении с тефлоном происходит затекание электролита между тефлоновой рубашкой и боковой стенкой электрода и искажение результатов измерений.

Рекомендуется использовать муфту колоколообразной формы (рис. 11, б), однако многие исследователи получали вытекающую из теории строго линейную зависимость между током и корнем квадратным из скорости вращения диска и при цилиндрических муфтах (рис. 11, а). Очень важно, чтобы совпадали оси вращения и оси электрода, а плоскость диска должна быть строго перпендикулярна оси вращения. При несоблюдении этих условий возникает турбулентность. Нарушение гидродинамического потока может вызвать также кончик капилляра Луггина.

Еще более сложно изготовить вращающийся дисковый электрод с кольцом, так как при этом требуется на рабочий дисковый электрод напрессовать тонкую изолирующую оболочку, затем кольцевой электрод, соединенный с токоотводом и, наконец, верхнюю изолирующую муфту. При этом диск и кольцо должны остаться строго изолированными в электрическом отношении, лежать в одной плоскости, а система для вращения должна иметь соответствующую ось с двумя токосъемниками. Ячейка при проведении измерений методом вращающегося дискового электрода с кольцом должна содержать еще один вспомогательный электрод для поляризации кольца. Серийно выпускается установка для вращающегося дискового электрода с кольцом СВА-1.

Вспомогательные электроды, электроды сравнения и электроды для предэлектродлиза. В качестве вспомогательных электродов могут быть использованы различные материалы, но чаще всего применяют платину ввиду ее устойчивости в различных средах. При измерениях на капельном ртутном электроде вспомогательным электродом служит донная ртуть. Проблема вспомогательного электрода не является принципиальной в тех случаях, когда пространство вспомогательного электрода отделено от рабочего краном.

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

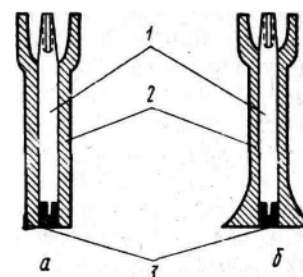


Рис. 11. Вращающиеся дисковые электроды с цилиндрической (а) и колоколообразной (б) муфтой: 1 – ось; 2 – тефлон; 3 – исследуемый металл.

Потенциалы электродов сравнения по отношению к нормальному водородному электроду представлены в табл. 2. В некоторых случаях создают специальные электроды сравнения, обратимые по отношению к аниону или к катиону.

Таблица 2. Потенциалы электродов сравнения по отношению к стандартному водородному электроду.

Электрод сравнения	Потенциал, В
Насыщенный каломельный ($\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{нас. KCl}$)	0,244
Нормальный каломельный ($\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1 \text{ M. KCl}$)	0.283
Децинормальный каломельный ($\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 0,1 \text{ M. KCl}$)	0,336
Хлорсеребряный ($\text{Ag} \text{AgCl}, 1 \text{ M HCl}$)	0.222
Оксидно-ртутный ($\text{Hg} \text{HgO}, 1 \text{ M KOH}$)	0,098

Водородный электрод (рис. 12) представляет собой кусочек платиновой фольги или сетки, покрытый слоем электролитической платины и погруженный частично в раствор, через который проходит водород. При работе с водородным электродом следует помнить, что восстановление органических веществ или других деполаризаторов (например, кислорода) может в принципе изменять его потенциал, причем отдельные примеси, адсорбируясь, могут настолько уменьшить ток обмена водородного электрода, что вызовут отклонение его потенциала от равновесного значения. Поэтому водородный электрод периодически очищают, подвергая в отдельном сосуде анодной, а затем катодной поляризации.

Платинирование проводят следующим образом. Вначале фольгу или сетку слегка протравливают в кипящей царской водке, затем электрод промывают бидистиллятом, анодно поляризуют в 0,1 М НСl (10 – 20 mA/cm^2), снова промывают бидистиллятом, катодно поляризуют в 0,05 М H_2SO_4 (10–20 mA/cm^2) и после промывки погружают в 1–2%-ный раствор H_2PtCl_6 ¹. Осаждение платиновой черни проводят током 2–6 mA/cm^2 в течение 2–0,5 ч так, чтобы осадить 3–5 мг Pt на 1 cm^2 . По окончании платинирования электрод промывают бидистиллятом и катодно поляризуют в 0,05 М H_2SO_4 . Электрод следует хранить в бидистилляте.

В водных растворах водородный электрод успешно используется в широком диапазоне pH. Однако в нейтральных растворах водородный электрод может нормально функционировать, если растворы обладают достаточно хорошими буферными свойствами, поскольку установление равновесного водородного потенциала на платинированном платиновом электроде, а также пропускание через него даже небольшого тока сопровождается появлением или исчезновением некоторого количества ионов водорода и, следовательно, изменением pH, особенно заметным в нейтральных средах.

Водородный электрод применяют в широком интервале температур. При этом необходимо учитывать, что при повышении температуры парциальное давление водорода падает вследствие роста давления паров раствора. При повышенных температурах на платиновом водородном электроде возможно протекание некоторых каталитических процессов, например восстановление серной кислоты из концентрированных растворов.

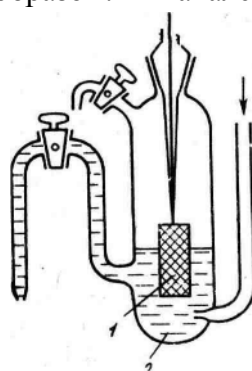


Рис. 12. Водородный электрод: 1 – пластинка из платинированной платины; 2 – раствор кислоты.

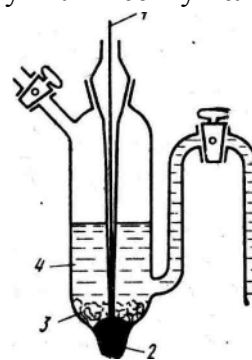


Рис. 13. Каломельный электрод: 1 – металлический контакт; 2 – ртуть; 3 – слой Hg_2Cl_2 ; 4 – раствор KCl насыщенный, каломелью.

¹ Иногда в раствор для платинирования добавляют ацетат свинца. Опыт показывает, что устойчиво и длительно работающие платинированные платиновые электроды можно приготовить и без такой добавки.

В большинстве конструкций водородного электрода водород пропускается через раствор в виде пузырьков из распылителя, расположенного под слоем раствора. Следовательно, эффективное давление водорода будет возрастать по мере роста глубины погружения распылителя водорода, что следует учитывать при особенно тщательных исследованиях.

Возможность использования водородного электрода в органических средах требует специальной проверки, так как платина может катализировать различные процессы с участием органических соединений.

Каломельные электроды (рис. 13) приготавливают, используя ртуть и растворы каломели в хлориде калия. В зависимости от концентрации хлорида калия различают насыщенный, нормальный и децинормальный каломельные электроды. Для изготовления воспроизводимого каломельного электрода сначала смешивают мелкоизмельченную каломель с ртутью и полученную каломельно-ртутную пасту наносят в малых количествах на поверхность ртути в сосуде каломельного электрода (см. рис. 13), пока вся поверхность ртути не покроется перламутровой каломельной оболочкой. Затем заливают раствор хлорида калия, который был предварительно выдержан в контакте с каломелью. Контакт ртути с внешней цепью осуществляют с помощью впаянной в стекло платиновой проволоки. Каломельные электроды хорошо воспроизводимы, устойчивы и пригодны для работы при температурах до 80 °С. При более высоких температурах начинается разложение хлорида ртути. Обычно каломельный электрод подсоединяют через солевой мостик, состоящий из концентрированного раствора хлорида калия, причем границу растворов удобно создавать по крану (рис. 14).

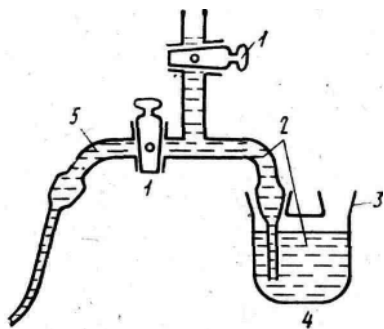


Рис. 14. Конструкция солевого мостика для подсоединения к электрохимической ячейке каломельного электрода сравнения: 1 — краны, 2 — насыщенный раствор KCl; 3 — шлиф, ведущий к каломельному электроду; 4 — сосуд с насыщенным раствором KCl; 5 — рабочий раствор.

Галогенсеребряные электроды сравнения очень удобны при работе в ячейках без жидкостного соединения; они применимы как в водных, так и во многих неводных средах. Они представляют собой серебряную проволоку, покрытую галогенидом серебра, который может быть нанесен как путем термического осаждения, так и электрохимически. Преимущество хлорсеребряного электрода по сравнению с каломельным состоит в том, что он устойчив при повышенных температурах. Хлорид серебра растворяется в концентрированных растворах хлорида калия, поэтому при приготовлении хлорсеребряного электрода необходимо насыщать раствор хлорида калия хлоридом серебра.

Оксидно-ртутные электроды удобны при работе в щелочных растворах, так как при этом легко реализовать цепи без специального жидкостного соединения.

Довольно сложной задачей является выбор электродов для пред-электролиза. При использовании платины или платинированной платины возможен переход платины в раствор, причем такой переход происходит как в щелочном, так и в кислом растворах даже при относительно низких анодных потенциалах. Последующее осаждение платины на исследуемых неплатиновых электродах вызывает искажение результатов измерения, даже если платина присутствует в весьма малых количествах. Лучше всего предэлектролиз проводить на электродах из того же материала, что и исследуемый электрод. Во всяком случае при использовании двух или более электродов для предэлектролиза следует удостовериться в том, что предэлектролиз не вносит дополнительных осложнений.

Очистка воды, реактивов, газов, металлов и некоторые особенности проведения электрохимического эксперимента.

Важной особенностью электрохимического эксперимента является зависимость получаемых результатов от наличия небольших примесей в растворах электролита и в материале электрода. Это предъявляет серьезные требования к очистке воды и других используемых растворителей; неорганических и органических реактивов, входящих в состав растворов; газов, которыми насыщают исследуемые растворы, а также металлов,

применяемых для изготовления электродов. Действительно, монослой вещества на поверхности электрода содержит $\sim 10^{15}$ молекул·см⁻², или $\sim 10^{-9}$ моль·см⁻² и может образоваться, даже если концентрация примеси в растворе составляет $\sim 10^7$ моль·см⁻³. Знание основных методов очистки, контроля достигнутой чистоты и специальных приемов для ее поддержания в ходе электрохимического эксперимента является необходимым условием успешного проведения работ в практикуме, а затем и научных исследований в области электрохимии.

Наиболее широко используемым растворителем является вода. Обычная водопроводная вода, несмотря на довольно сложную систему ее предварительной очистки, для непосредственного использования в электрохимическом эксперименте не годится. Во-первых, в водопроводной воде растворено значительное количество солей и кислот, которые увеличивают ее электропроводность, а кроме того, могут участвовать в электрохимических процессах на электродах. Во-вторых, в этой воде содержатся поверхностно-активные вещества, адсорбция которых на электроде искажает данные по строению границы электрод/раствор и оказывает влияние на скорость электрохимических реакций. Таким образом, для проведения электрохимического эксперимента водопроводную воду подвергают специальной очистке.

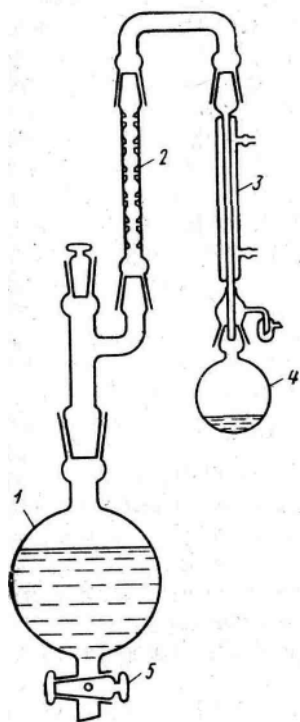


Рис. 15. Установка для перегонки воды: 1—колба, в которую заливают воду для перегонки; 2 — дефлегматор; 3 — холодильник; 4 — колба-приемник для второй фракции воды; 5—кран для сливания, остатка воды

Получение чистой воды. Методы получения чистой воды с низкими значениями электропроводности можно в основном разделить на две группы: 1) дистилляционные; 2) основанные на применении ионообменных смол.

Теоретически дистилляционный метод очистки воды может привести к полному отделению летучих веществ от нелетучих. Летучие вещества в основном удаляются с первыми порциями дистиллята, нелетучие накапливаются в дистилляционном остатке, который удаляют через специальное устройство. Однако на практике существуют две, причины, которые вызывают загрязнения дистиллята: 1) диффузия водяной пленки, которая смачивает все внутренние поверхности установки и попадает в дистиллят; 2) унос водяным паром капелек воды. Диффузию водяной пленки можно предотвратить нагреванием до 120–150 °С части установки между исходной колбой и холодильником (рис. 15). Так как значительно больше дистиллят загрязняется за счет второй причины, то при конструировании аппаратов для дистилляции воды используют различные способы для ее устранения. Уменьшить унос капель паром можно следующими способами: 1) равномерным кипением воды, что достигается погружением в воду тонких стеклянных капилляров или продуванием очищенного газа; 2) изменением направления движения водяного пара, что достигается установкой различного типа каплеуловителей или специальных дистилляционных колонок; 3) уменьшением скорости дистилляции, в результате чего капли воды стекают в исходную колбу; 4) применением электростатического поля, под действием которого капли воды осаждаются.

Известно несколько конструкций дистилляционных аппаратов. Первую и вторую перегонку воды обычно производят в дистилляционных установках заводского изготовления (например, дистиллятор Д-1 (СССР), редистиллятор Re-5 (ПНР). В электрохимических лабораториях последнюю (вторую или третью) перегонку воды обычно проводят в установке из химически стойкого стекла, собранной на стеклянных шлифах без резиновых и металлических соединений. В лабораториях используют различные типы таких установок. Воду с постоянным и наименьшим значением электропроводности получают на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 15. Исходную воду из дистиллятора или редистиллятора заливают в

перегонную колбу (1) вместимостью 5 л., которая изготовлена из стекла «пирекс». Все остальные части дистилляционной установки изготовлены из иенского стекла и соединены между собой шлифами. Установка имеет высокий дефлегматор, а нагревают колбу с помощью металлической проволоки, намотанной на ее поверхность.

На 1 л воды добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 марки «хч» и 3 мл 3%-ного раствора $KMnO_4$ с целью окисления высокомолекулярных природных соединений (гуминовые кислоты). Низкомолекулярные окисленные остатки этих веществ удаляются с первой фракцией воды. Объем раствора $KMnO_4$ может меняться в зависимости от концентрации органических примесей в исходной водопроводной воде, которая, в свою очередь, зависит от загрязненности природной воды. Следует отметить, что содержание органических примесей в природной воде колеблется, что связано с составом почвы, уровнем залегания водоносного слоя и временем года, причем наибольшее загрязнение воды органическими примесями наблюдается во время осенних и весенних паводков. Первую порцию собранной воды (~1 л) выбрасывают и берут среднюю фракцию. Кубовый остаток ежедневно сливают через нижний кран 5 перегонной колбы. В качестве смазки для крана используют тонкий порошок спектрально чистого графита.

Еженедельно необходимо промывать колбу, из которой перегоняется вода, раствором

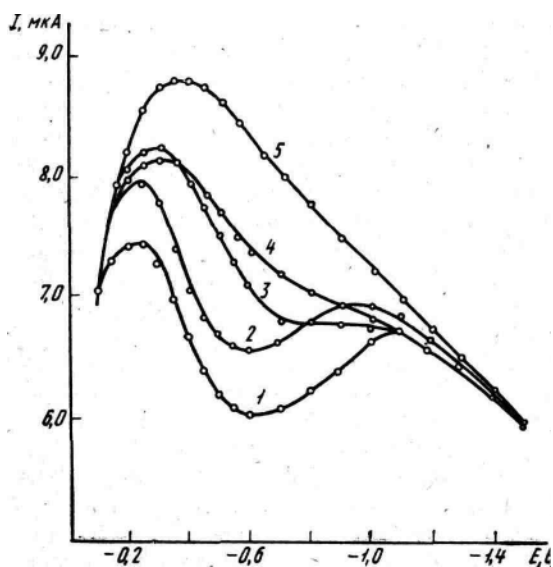


Рис. 16. Поляризационные кривые на ртутном капельном электроде ($\tau = 1,5$ с) в растворах $2,5 \cdot 10^{-4}$ М Hg_2Cl_2 + 1 М KCl , приготовленных на воде разной степени очистки: 1 — вода, очищенная на ионообменных смолах; 2—вода, полученная на дистилляторе Д-1; 3— вода, перегнанная на редистилляторе Ке-5; 4 — вода, перегнанная последовательно на Ке-5 и на установке рис. 1.15; 5—та же вода, дополнительно очищенная активированным углем.

а затем кипятят последовательно в концентрированной плавиковой и соляной кислотах до их полного удаления. Затем уголь кипятят в сменяемых порциях дистиллированной воды до отсутствия в промывных водах ионов хлора. После этого уголь кипятят несколько раз в бидистилляте. Затем высушивают при $120-150^\circ C$ и прокаливают в токе водорода в кварцевой трубке при $800-900^\circ C$ в течение 24 ч. Полученный уголь повторно кипятят в бидистилляте, к которому добавляют 2–3 капли концентрированного раствора КОН. Наконец, после промывки чистым бидистиллятом уголь высушивают и повторно прокаливают в токе водорода при $800-$

щавелевой кислоты. Эта кислота растворяет осаждающиеся на поверхности стекла оксиды марганца, но требует последующей тщательной отмывки колбы дистиллятом.

Вода, полученная в такой установке и находящаяся в равновесии с воздухом¹, имеет удельную электропроводность при $25^\circ C$ $\kappa = (1,0-1,05) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следует отметить, что в бидистилляте или тридистилляте содержится некоторое количество органических примесей, которые можно зафиксировать по подавлению полярографических максимумов 2-го рода (рис. 16). Вода с указанными выше характеристиками может быть использована для работ на капельных электродах и на стационарных электродах с большой поверхностью для коррозионных исследований и других работ. Однако для исследования кинетики электродных процессов и структуры межфазной границы на твердых электродах необходима вода с меньшим содержанием органических примесей. Для этого в воду вводят активированный уголь из расчета 2 – 10 г/л и вода находится в контакте с углем 12 – 34 ч.

Активированный уголь, не увеличивающий электропроводность воды, для ее очистки от органических примесей получают из технического угля марок АГ-3 и АР-5. С этой целью технический уголь просеивают,

¹ Теоретическое значение удельной электропроводности воды, обусловленное ее диссоциацией на ионы H_3O^+ и OH^- при $pH=7$ и $18^\circ C$, составляет $\kappa = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

900 °С в течение 24 ч. Полученный таким образом уголь не изменяет удельной электропроводности бидистиллята и удаляет из воды следы поверхностно-активных органических веществ, как это видно из данных адсорбционного полярографического анализа (рис. 16).

Хранить воду следует в колбах из химически стойкого стекла с хорошо притертыми пробками; в таких условиях вода не изменяет своих свойств в течение нескольких суток.

Методы очистки воды с помощью ионообменных смол в настоящее время широко применяют как в лабораторных условиях, так и в промышленности. Ионообменные смолы – это нерастворимые высокомолекулярные вещества, которые имеют ионогенные группы гидроксила и гидроксония, способные к реакциям обмена с ионами, содержащимися в воде. Удалить диссоциированные в воде соединения можно фильтрованием воды либо последовательно через колонки с анионитом и катионитом, либо через смесь катионита и анионита (фильтр смешанного действия). Этим методом можно получить воду с очень низким значением удельной электропроводности. Обычно в деионизованной воде из неорганических примесей присутствуют только соли кремниевой кислоты или соединения железа в коллоидном состоянии. Однако в воде, очищенной на ионообменных смолах, содержатся примеси органических веществ, которые вымываются из ионитов (незаполимеризованные мономеры, катализаторы синтеза и стабилизаторы высокомолекулярных соединений). В связи с этим деионизованная вода обычно не применяется при исследованиях строения границы между электродом и раствором, а также электрохимической кинетики.

Разработаны так называемые пиродистилляционные (или пирокаталитические) методы очистки воды, при которых ее пары пропускают через колонку из кварца с нагретым платиновым катализатором. Иногда на воду действуют ультрафиолетовым светом, что приводит к более полному удалению следов органических загрязнений.

При особенно тщательных исследованиях приемником воды служит часть электрохимической ячейки, с тем чтобы исключить контакт с лабораторной атмосферой, которая служит источником загрязнений при приготовлении растворов. Во всех случаях проверяют получаемую воду на содержание неорганических и органических примесей (по данным электропроводности и адсорбционного полярографического анализа). Метод адсорбционного полярографического анализа позволяет установить загрязнение воды при контакте с полимерными материалами и отбирать наиболее устойчивые из них для изготовления электрохимических ячеек или их деталей.

Кроме воды, при проведении электрохимического эксперимента в качестве растворителей применяют различные органические дипольные жидкости, например спирты, амиды, нитрилы и др. Методы очистки органических растворителей зависят от их химической природы и дальнейшего применения. Самая элементарная операция очистки растворителя – простая или фракционная перегонка. Однако перегонкой часто не удается освободиться от ряда примесей, в том числе и от малых количеств воды. В связи с этим для очистки каждого конкретного органического растворителя разрабатываются специальные, иногда очень сложные методы.

Перекристаллизация солей, очистка кислот. Для большинства электрохимических исследований выпускаемые промышленностью реактивы являются недостаточно чистыми, в том числе и марки «осч», в которых содержатся примеси органических веществ. В связи с этим практически все соли перекристаллизовывают из бидистиллята и в зависимости от требуемой чистоты перекристаллизация проводится два, три и даже четыре раза. Перекристаллизацию проводят обычно принятыми в химии методами, только посуду, применяемую при перекристаллизации, моют так, как это было изложено выше.

При работе с солями используют стеклянные шпатели, стаканы с растворами накрывают чашками Петри или стеклянными пластинами, а растворы фильтруют только через стеклянные фильтры. Затем соли высушивают и, если это возможно, прокаливают. Уменьшение степени загрязненности хлорида калия примесями органических веществ при различной степени очистки иллюстрируется рис. 17. Как видно из рисунка, в исходной соли KCl как марки «хч», так и «осч» содержатся органические примеси, количество которых уменьшается с увеличе-

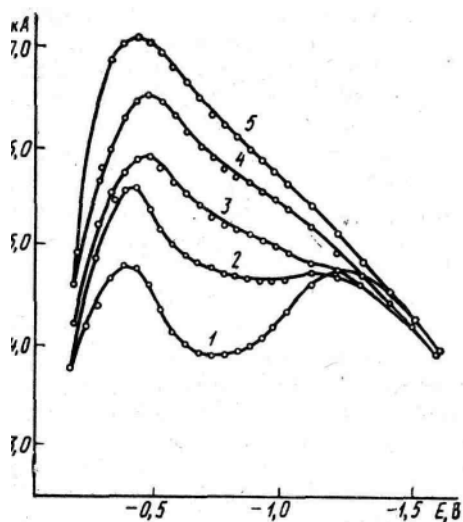


Рис. 17. Поляризационные кривые на ртутном капельном электроде ($\tau = 1,5$ с) в растворах $2,5 \cdot 10^{-4}$ М Hg_2Cl_2 -+1 М KCl , приготовленных на воде разной степени очистки: 1 – KCl марки «хч»; 2 – KCl марки «осч»; 3, 4 – KCl соответственно один и два раза перекристаллизованный из чистой воды; 5 – KCl – два раза перекристаллизованный и прокаленный при 550°C .

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KNO_3 и др., многократно кристаллизуют из воды, нагретой до 60°C , а затем сушат на воздухе при комнатной температуре. Некоторые соли, например йодиды калия или натрия, прокаливают в атмосфере водорода в кварцевой трубке при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ для удаления следов молекулярного иода, который образуется при контакте этих солей с воздухом.

Наиболее часто в электрохимических измерениях используют растворы серной и соляной кислот. Чистую соляную кислоту получают двумя способами. Первый способ – двукратная перегонка соляной кислоты марки «хч», которая представляет собой 37%-ный раствор HCl в воде. Перегонка производится два раза при атмосферном давлении в стеклянной установке, собранной на шлифах. Исходную кислоту перед перегонкой разбавляют водой – в соотношении 2:1, причем при первой перегонке – дистиллированной водой, при второй перегонке – бидистиллятом. При каждой перегонке отбирается средняя фракция. Очищенная таким способом соляная кислота имеет состав $\text{HCl} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$. Хранится перегнанная соляная кислота в запаянных ампулах. Второй способ получения чистой HCl – растворение газообразного хлороводорода в чистой воде до необходимой концентрации. Хлороводород получают действием дважды перегнанной серной кислоты на перекристаллизованный и прокаленный хлорид калия.

Серная кислота также очищается двойной перегонкой при давлении 5–10 мм рт. ст. Вторая фракция второй перегонки представляет собой 96 %-ный раствор, который хранят в запаянных ампулах.

Следует отметить, что очищенная таким образом серная кислота содержит органические примеси, которые могут оказывать существенное влияние на кинетические и адсорбционные измерения. Поэтому растворы серной кислоты перед измерениями нужно дополнительно очищать, например, предэлектролизом в ячейке, изображенной на рис.1.3. Чистить серную кислоту активированным углем нельзя вследствие их химического взаимодействия.

Получение и очистка газов. Большинство измерений в электрохимии проводят в отсутствие кислорода воздуха, который является электрохимически активным. В связи с этим исследования выполняют в атмосфере инертных газов: азота, аргона, гелия. В ряде систем возможно использование водорода, который, однако, может проявлять электрохимическую активность на некоторых электродах при анодных потенциалах. Эти газы выпускаются промышленностью разной степени очистки. Если содержание кислорода в газах не превышает

нием числа перекристаллизации. Однако полностью очистить соль от следов органических веществ только увеличением числа перекристаллизации не удастся. Практически полное удаление примесей поверхностно-активных органических веществ в пределах чувствительности адсорбционного полярографического метода происходит лишь при прокаливании четыре раза перекристаллизованной соли при 550°C (рис. 1.17). Следует отметить, что такой степени чистоты удастся достигнуть, только если толщина слоя соли в тигле не превышает 1 – 2 см и прокаливанию ведется в течение 24 ч. В том случае, если слой соли больше, полного выгорания органических веществ не происходит.

Если соль при перекристаллизации из воды образует кристаллогидраты, например $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, то перед прокаливанием ее необходимо высушить. Поскольку при нагревании кристаллогидрат часто расплавляется, высушивание следует производить при помешивании. Во избежание попадания механических загрязнений в фарфоровую чашку ее необходимо при этом прикрывать укрепленной сверху на штативе воронкой. Химически нестойкие соли, например

0,005 %, то для большинства исследований нет необходимости в дополнительной очистке газов от следов кислорода и их очищают лишь от органических примесей пропусканием через трубки, заполненные активированным углем. При большом содержании кислорода в газах возникает необходимость его удаления.

Кислород из азота, аргона и гелия удаляют при пропускании этих газов через нагретую трубку длиной 80–100 см с катализатором. В качестве катализатора используют или медные стружки ($450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$), или мелкодисперсную медь, осажденную на силикагеле или инфузورной земле ($200\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$). В настоящее время имеются катализаторы, которые работают при комнатной температуре, однако их регенерация требует повышенных температур.

Водород в лабораторных условиях наиболее часто получают электролизом 25- или 20%-

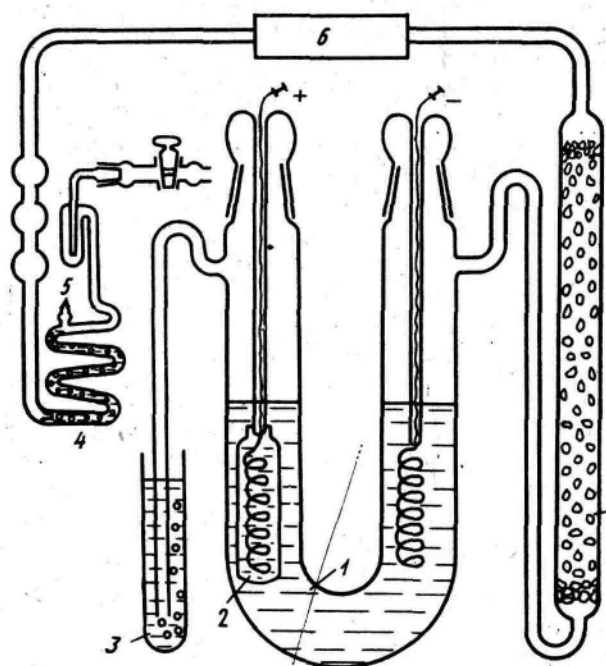


Рис. 18. Общая схема электролизера для получения водорода: 1—электролизер; 2—стеклянный колпачок; 3—гидравлический затвор; 4 — промывалка с раствором плюмбита натрия; 5—отросток; 6—печка с катализатором; 7 — трубка с CaCl_2 для осушки водорода.

ного раствора NaOH или KOH соответственно. Концентрация щелочи выбирается такой, чтобы обеспечить максимальную электропроводность раствора. Предварительно растворы KOH и NaOH очищают от следов растворенных в них карбонатов добавлением раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Поскольку карбонат бария образуется в виде тонкой взвеси, то раствору дают отстояться в течение нескольких часов и затем декантируют. Общая схема установки для получения водорода представлена на рис. 18. Электролизер представляет собой U-образную стеклянную трубку диаметром 40–50 мм; материалом электродов служит никель в виде пластинки или проволоки. Площадь электрода выбирается из расчета, чтобы необходимый для проведения работы объем водорода мог быть получен при пропускании тока 1,5–2,5 А, причем плотность тока не должна превышать $20\text{--}30\text{ мА/см}^2$. Если электроды изготавливаются из проволоки, то для компактности никелевая проволока сворачивается в спираль. Электроды впаяются в стеклянные трубки. Кислород, который получается на аноде, через гидравлический затвор выпускают на воздух.

Для уменьшения электрического сопротивления анодные и катодные пространства в электролизере не разделены диафрагмой, поэтому в получаемом на катоде водороде всегда имеется примесь кислорода, который диффундирует через раствор. Для удаления кислорода водород пропускают через печь 6 с катализатором, нагретую до $350\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Предварительно водород осушается, проходя через трубку 7 чистым прокаленным CaCl_2 . Хлорид кальция следует брать в виде крупных кусков, чтобы осушка газа шла практически на всем протяжении трубки. При использовании мелкораздробленного хлорида кальция поглощение влаги идет в начале трубки, что ведет к быстрому расплыванию CaCl_2 в этом месте и забиванию трубки. В печи для очистки водорода от следов кислорода в качестве катализатора используют палладированный асбест, смешанный с мелкими кусочками стекла для уменьшения сопротивления току водорода. Весь объем трубки должен быть полностью заполнен катализатором, который помещается между двумя сужениями трубки с целью предотвращения высыпания катализатора за пределы нагретой части трубки.

Палладированный асбест готовят по следующей методике. К 20 частям насыщенного раствора PdCl_2 в воде добавляют 15 частей 30 %-ного раствора формалина и этой смесью

пропитывают чистый тонковолокнистый асбест¹. Смоченный асбест охлаждают льдом и добавляют по каплям концентрированный раствор NaOH до полного почернения асбеста, что связано с образованием на его поверхности оксидных соединений палладия. Палладированный асбест тщательно промывают водой до полного исчезновения в промывных водах формалина и ионов хлора. Затем палладированный асбест высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 150 °С и восстанавливают в печи в атмосфере водорода при 400–500 °С в течение 4–5 ч; при этом на поверхности катализатора образуется металлический палладий.

При прохождении водорода над палладиевым катализатором кислород реагирует с водородом. Образовавшиеся пары воды при выходе из печи конденсируются на стенках стеклянной трубки и поэтому на этом участке стеклянная трубка должна иметь небольшой уклон вниз по ходу газа, чтобы сконденсировавшаяся вода не стекала в нагретую часть трубки. После этого водород поступает в промывалку 4 (см. рис. 18), сделанную из многократно согнутой трубки диаметром 15 мм. Впаянный в ее нижнюю часть капилляр имеет отверстие около 1 мм и водород превращается в мелкие пузырьки, которые цепочкой движутся в промывалке. Чтобы водород не собирался в большие пузырьки, отдельные колена промывалки должны иметь одинаковый наклон.

Промывалку заполняют 20%-ным раствором плюмбита натрия, который освобождает водород от небольших количеств соединений водорода и серы, образующихся в результате взаимодействия водорода с палладированным асбестом. Раствор плюмбита натрия готовят следующим образом. Небольшим избытком едкого натра осаждают оксид свинца из растворов солей свинца (например, $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$) и тщательно промывают осадок на фильтре. Промытый осадок растворяют в 20%-ном растворе NaOH из расчета 8–10 % PbO в растворе. Полученный раствор плюмбита натрия заливают в промывалку через отросток 5, который затем запаивают (**внимание:** раствор плюмбита заливают через воронку с оттянутым концом, чтобы место спая оставалось сухим).

Шарообразные раздутия трубки перед промывалкой 4 препятствуют перебрасыванию жидкости из промывалки в печь 6. После промывалки ставят трубку со стеклянной ватой (на рис. 18 не показана), чтобы удалить из газа капельки раствора, увлекаемые струей водорода. В работе, требующей высокой степени чистоты, газ дополнительно очищают вымораживанием жидким азотом. Система кончается краном и шлифом. Когда электролизер не работает, кран следует держать закрытым, чтобы избежать диффузии воздуха в систему. Выходящий водород часто преодолевает то или иное давление (например, гидростатическое давление раствора в ячейке), от чего уровни жидкости в обеих частях электролизера смещаются относительно друг друга. Чтобы избежать этого, на выходе кислорода из анодной части электролизера ставят гидравлический затвор, с помощью которого компенсируют давление, создающееся в катодной части, и поддерживают жидкость в обеих частях электролизера на одном уровне.

Для получения электролитического водорода могут быть использованы также выпускаемые промышленностью «генераторы водорода для хроматографии». Однако получаемый таким образом водород перед пропуском в электрохимическую ячейку должен проходить описанную выше систему очистки.

При получении кислорода применяют ту же установку, только в промывалку вместо раствора плюмбита свинца наливают щелочной раствор перманганата калия. Последний служит для доокисления соединений кислорода с серой, выделяющихся при прохождении кислорода через палладированный асбест.

При работе с электролизером необходимо соблюдать меры предосторожности:

1. Перед включением электролизера следует проверить правильность подключения его электродов к источнику напряжения, с тем чтобы не перепутать полюса, иначе (если электролизер ранее использовался) может произойти взрыв образовавшегося гремучего газа.
2. Печка для очистки водорода от следов кислорода может быть включена лишь при условии полного заполнения рабочей части системы водородом. Если электролизер

¹ При отсутствии асбеста такого качества может быть использован обычный асбест, который с целью удаления примесей размельчают, обрабатывают щелочью и затем промывают водой.

работает регулярно каждый день и после работы выходной кран перекрывается, то перед включением печки достаточно пропустить водород через систему в течение 30 мин. В случае, когда электролизер заполнен воздухом (например, после изготовления или ремонта), он заполняется водородом в течение 4–5 ч.

3. При необходимости проведения ремонта электролизера следует тщательно освободить всю систему от водорода. С этой целью через все части электролизера пропускается ток азота: время, необходимое для полного удаления водорода из электролизера, составляет 5–6 ч.
4. При работе электролизера необходимо следить, чтобы электроды были полностью погружены в электролит. Если в катодном пространстве оголен никелевый электрод (закрыт выходной кран при включенном электролизере, большое некомпенсированное гидростатическое давление току водорода), то возникает опасность проскока искры между электродом и поверхностью раствора, что приводит к взрыву. Опасность взрыва возрастает при большом напряжении (110–120 В) между электродами. В связи с этим лучше использовать для питания электролизера напряжение 12 или 24 В, в этом случае при полном оголении катода просто размыкается электрическая цепь.
Если анод с укрепленным на нем стеклянным колпачком не полностью погружен в раствор, то происходит его быстрое растворение с выпадением в осадок оксидных соединений никеля; часто при этом ток резко уменьшается из-за сильного окисления поверхности анода. Растворение анода происходит вследствие постепенного подкисления электролита в приэлектродном слое. Для уменьшения влияния этого эффекта на никелевый анод надевают стеклянный колпачок 2 (см. рис. 18). Колпачок направляет поток пузырьков кислорода вверх между электродом и внутренней стенкой колпачка, что обеспечивает циркуляцию раствора и, следовательно, выравнивание концентрации в приэлектродном слое и в объеме раствора.
5. Необходимо отметить, что при длительной работе электролизера уменьшается объем электролита в U-образной трубке вследствие расхода воды при электролизе и испарения, а потому периодически в электролизер необходимо добавлять бидистиллят. Чтобы шлифы U-образной трубки можно было открыть и после длительной работы электролизера, следует оберегать их от попадания щелочи и, кроме того, смазывать нижнюю часть шлифа вакуумной смазкой.

Материалы для приготовления электродов. В электрохимии материалами электродов служат металлы, различные сплавы, оксиды, углеродистые материалы, карбиды, сульфиды, нитриды и другие вещества с электронной проводимостью. Наиболее часто используют в качестве электродов металлы, к которым, как и к растворам, предъявляются высокие требования в отношении их чистоты.

В СССР было принято разделять металлы высокой степени чистоты на классы А, В и С. Каждый класс делится на две – четыре подгруппы (табл. 3). Цифра после буквы соответствует числу девяток после запятой в содержаний основного компонента.

Класс и подкласс	Основной компонент		Примеси
A1	99,9		10^{-1}
A2	99,99		10^{-2}
B3	99,999		10^{-3}
B4	99,9999		10^{-4}
B5	99,99999		10^{-5}
B6	99,999999		10^{-6}
C7	99,9999999		10^{-7}
C8	99,99999999		10^{-8}
C9	99,999999999		10^{-9}
C10	99,9999999999		10^{-10}

Наибольшее число количественных исследований в электрохимии проведено, как уже указывалось выше, на ртутном электроде. Поэтому рассмотрим методы очистки ртути в лаборатории и технику безопасности при работе с этим металлом.

Для лабораторных работ используют ртуть марок Р-1 и Р-2, которая содержит ряд механических и химических примесей. Для удаления механических примесей ртуть заливают в толстостенный кристаллизатор и несколько раз промывают водопроводной водой; воду декантируют и поверхность ртути сушат фильтровальной бумагой.

После этого ртуть фильтруют в чистую сухую посуду через бумажный гладкий фильтр с большим числом отверстий по боковой поверхности фильтра, которые наносят тонкой иглой.

Для удаления химических примесей, основную часть которых составляют примеси металлов, 150–200 мл ртути наливают в двугорлую толстостенную склянку и заливают 200 – 300 мл 65%-ного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Эту соль растворяют в воде, подкисленной HNO_3 ; из расчета 2 мл концентрированной HNO_3 на 1 л H_2O . С помощью водоструйного насоса через стеклянный капилляр, опущенный до дна склянки, просасывают предварительно очищенный от пыли воздух в течение 18–20 ч. После продувки ртуть вместе с раствором переносят в делительную воронку и сливают ртуть в чистую сухую склянку. Затем ртуть в виде капель пропускают через ряд колонок, заполненных последовательно бидистиллятом, концентрированной H_2SO_4 , вновь бидистиллятом, 5%-ным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (три колонки) и снова бидистиллятом.

из расчета 2 мл концентрированной HNO_3 на 1 л H_2O , с помощью водоструйного насоса через стеклянный капилляр, опущенный до дна склянки, просасывают предварительно очищенный от пыли воздух в течение 18–20 ч. После продувки ртуть вместе с раствором переносят в делительную воронку и сливают ртуть в чистую сухую склянку. Затем ртуть в виде капель пропускают через ряд колонок, заполненных последовательно бидистиллятом, концентрированной H_2SO_4 , вновь бидистиллятом, 5%-ным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (три колонки) и снова бидистиллятом.

Колонка (рис. 19) представляет собой цилиндр высотой 1 м и диаметром 15–30 мм, который оканчивается изогнутым толстостенным капилляром диаметром 2–3 мм. Для получения сухой ртути в чистую и высушенную колонку заливают 60–80 мл чистой сухой ртути, которая служит затвором. Затем колонку заполняют соответствующим раствором (**внимание:** кончик капилляра должен быть опущен в приемник для ртути!). В раствор

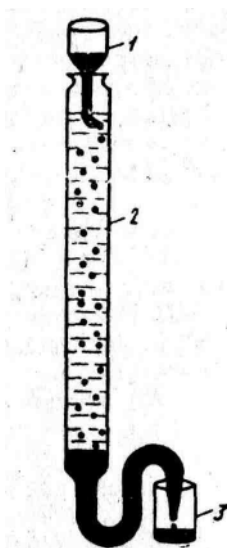


Рис. 19 Колонка для химической очистки ртути: 1 – воронка с ртутью; 2 – колонка с раствором 3 – сборник для чистой ртути.

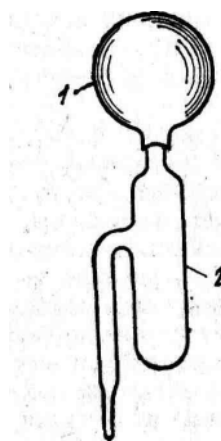


Рис. 20. Ловушка для собирания ртути: 1 – резиновая груша; 2 – стеклянная часть ловушки

опускают кончик воронки, заполненной ртутью для очистки. Кончик воронки (диаметр 0,5–1 мм) направлен в сторону боковой поверхности колонки, при этом тонкая струя ртути разбивается на мелкие капли. Такая очистка ртути достаточна для большинства работ. Дополнительной вакуумной перегонки ртути требует только исследование процессов на стационарных электродах.

При работе со ртутью следует соблюдать меры предосторожности, поскольку пары ртути ядовиты. Увеличение концентрации паров ртути в воздухе происходит вследствие того, что, разливаясь, ртуть разбивается на отдельные капли и ее поверхность увеличивается. В связи с этим при использовании ртути необходимо конструировать установки таким образом, чтобы уменьшить число аварий и выбросов ртути в лабораторные помещения. Установки с ртутью

помещают в воздушные термостаты и ставят их на поддоны. Поддоны изготавливают из пластмассовых материалов, причем тщательно проваривают швы. Наливать ртуть в приборы нужно или на специальном столе с бортами, которые препятствуют скатыванию капель ртути на пол, или же на специальных поддонах. Для заливки ртути в установки используют воронки с оттянутыми кончиками.

Если ртуть разливается, то производят демеркуризацию. Вначале собирают всю видимую ртуть со столов, приборов, пола с помощью ловушки (рис. 20). Ртуть можно собрать и с помощью предварительно амальгмированных полосок меди, цинка, белой жести. Капельки ртути растворяются в поверхностном слое амальгамы, затем жидкую амальгаму стряхивают в сосуд с водой. Эти амальгмированные полоски металлов хранят под водой (**внимание:** ртуть, собранная таким методом, хранится отдельно). Затем влажной непроклеенной бумагой или ватой протирают поверхности столов, приборов, пола. После этого вату или бумагу заливают водой, взбалтывают и ртуть при этом собирается на дне сосуда. После сборки ртути проводят обработку зараженного ртутью участка 20%-ным водным раствором FeCl_3 из расчета 10 л раствора на 25 м^2 площади. Через сутки обработанную поверхность промывают водой.

Принципы конструирования и работы электрохимической аппаратуры.

Выполнение экспериментальных работ в электрохимическом практикуме, как, впрочем, и в научных исследованиях, связано с использованием большого комплекса аппаратуры для измерений тока, протекающего через Электрохимическую ячейку, потенциала и заряда электрода, составляющих электродного импеданса и т. д. Для этих целей у нас в стране и за рубежом выпускаются специальные приборы: потенциостаты, гальваностаты, высокоомные вольтметры, кулонометры, мосты переменного тока, автоматизированные системы для проведения электрохимических и коррозионных измерений. В последние годы все шире используется импульсная техника в сочетании с аналого-цифровыми преобразователями и электронно-вычислительными машинами.

Задачи настоящего практикума в плане аппаратного оформления могут быть по-разному реализованы в зависимости от имеющихся приборов. Наиболее доступными являются потенциостаты П-5827, П-5827М, П-5848, импульсные потенциостаты ПИ-50-1 с программатором ПР-8, мосты переменного тока Р-568, Р-5021, универсальный полярнограф ПУ-1, высокоомные вольтметры, среди которых постоянно растет число цифровых приборов В7-21 (23, 27, 35), потенциометры и др. Подробное описание приборов обычно дается в прилагаемых к ним инструкциях и не требует специального пояснения.

В данном разделе основное внимание будет уделено рассмотрению принципов функционирования приборов для электрохимических измерений. Этот раздел недостаточно освещен в учебной литературе, что является зачастую причиной недопонимания технических возможностей и особенностей работы приборов. С другой стороны, при отсутствии серийно выпускаемых приборов электрохимические измерения могут быть выполнены с помощью самостоятельно собранных схем, включающих операционные усилители.

Интегральные микросхемы операционного усилителя. С точки зрения электротехники электрохимические переменные – ток, потенциал, заряды и т. п. – имеют непрерывный (или аналоговый) характер. Экспериментаторов интересуют способы поддержания их на определенном уровне, а также их измерения в аналоговой форме. Наиболее подходящими для этих целей являются специальные интегральные микросхемы, так называемые операционные усилители (ОУ). Эти схемы представляют собой наборы электрических компонентов (транзисторов, емкостей, сопротивлений, диодов и других элементов), сформированных на поверхности и в теле полупроводникового материала (обычно это кремний) и соединенных определенным образом для выполнения предназначенных функций. Изготовленная интегральная микросхема снабжается рядом выводов и запечатывается в специальный корпус.

В СНГ выпускается несколько видов ОУ, например, серии К-140, К152, К544 и др. Внутреннее устройство ОУ весьма сложно. Однако для практического использования знать это устройство и внутреннее функционирование не обязательно. Более важным является

знание их работы как единого целого.

На схеме. ОУ изображаются в виде треугольника (или наконечника стрелы рис. .21), что

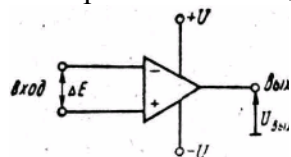


Рис. 21 Схема операционного усилителя.

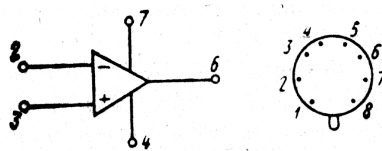


Рис. 22. Цоколь ОУ К-140 УД7. Клеммы 1, 5, 8 не используются, выступ — ключ.

символизирует усиление и направление от входа к выходу. ОУ имеет пять основных выводов. Разберем вначале их назначение. ОУ требуется два источника постоянного напряжения (обычно +15 и -15 В), которые подключаются к клеммам +U и -U.

Эти напряжения относятся к общей точке, называемой землей. Обычно в электрических схемах эти выводы не показаны.

Кроме клемм источника питания у ОУ имеются клеммы входа и выхода. Выходное напряжение измеряется относительно земли.

Клеммы входа, которые помечены (+ и -), называются неинверсионными и инверсионными входами. Эти входы являются дифференциальными (разностными), так как выходное напряжение $U_{\text{вых}}$ зависит от разности входных ΔE и коэффициента усиления A . Фундаментальное свойство операционного усилителя состоит в том, что выходное напряжение является инвертированной (т.е. с обратным знаком) и усиленной разностью выходных напряжений:

$$U_{\text{вых}} = -A \Delta E. \quad (1)$$

Еще одной важной особенностью входной цепи является высокое значение полного сопротивления между входными клеммами и между каждым из входов и землей. На рис.22. показан цоколь ОУ К140, ниже приведены некоторые типичные характеристики (параметры) реальных ОУ:

Коэффициент усиления.....	$10^4 - 10^8$ В/В
Входное сопротивление.....	10 кОм–100 мОм
Выходной ток.....	1 – 30 мА
Полоса единичного усиления.....	100 Гц – 100 мГц
Выходное напряжение.....	На 1-5 В ниже напряжения питания

Кроме указанных имеется еще ряд характеристик ОУ (напряжение сдвига, температурный дрейф напряжения сдвига, переходные параметры и т. д.). В зависимости от поставленной задачи разработчик прибора может выбрать на основании специальных справочников и каталогов необходимый ОУ.

Применение ОУ. Прежде чем рассматривать способы применений ОУ, получим одно очень простое и полезное правило. Из-за очень большого коэффициента - усиления малая разность потенциалов на входе увеличивается на выходе до предельного значения. Так, если $U_{\text{вых}} = 10$ В, то при $A = 10^6$

$$\Delta E = -\frac{U_{\text{вых}}}{A} = -\frac{10}{10^6} = -10^{-5} = 10 \text{ мкВ} \approx 0. \quad (2)$$

Отсюда следует, что при сохранении линейного соотношения (1) между входным и выходным напряжениями ОУ дифференциальное входное напряжение – потенциальный ноль. Это правило часто будем использовать в дальнейшем.

Рассмотренный пример показывает также, что стабильная работа ОУ возможна лишь в случае определенной модификации входного сигнала (иначе $U_{\text{вых}}$ будет принимать только предельные значения), т. е. при использовании цепей обратной связи. Обычно такая модификация осуществляется путем питания входов (чаще инверсионного) частью выходного сигнала. Способом питания определяются операционные свойства получающихся цепей.

Инвертирующий усилитель (называемый также масштабирующим усилителем и

компаратором) схематически показан на рис. 23.

Предположим, что усилитель находится в устойчивом состоянии и $U_{\text{вых}}$ является функцией E . Учитывая изложенное выше правило, $\Delta E=0$ при любом E . Для сохранения $\Delta E=0$ при $E>0$ ($U_{\text{вых}}$ должно быть меньше 0 и наоборот. Поскольку входной импеданс ОУ очень велик, ток не ответвляется в инверсионный вход и $i_1 = -i_2$. Очевидно, только при таком условии $\Delta E=0$ и инверсионный вход находится практически при том же потенциале, что и неинверсионный, т.е. при потенциале земли, хотя он, естественно, не заземлен напрямую. Для характеристики точки S используется термин виртуальная земля. Запишем очевидные равенства:

$$\frac{E}{R_1} = -\frac{U_{\text{вых}}}{R_0}, \quad (3)$$

$$U_{\text{вых}} = -E \frac{R_0}{R_1}. \quad (4)$$

Таким образом, данная цепь позволяет масштабировать входной сигнал с соотношением $-\frac{R_0}{R_1}$ путем выбора точных сопротивлений. Отношение $-\frac{R_0}{R_1}$ является коэффициентом усиления усилителя с замкнутой обратной связью. Если $R_1 = R_2$, то коэффициент усиления равен -1 и ($U_{\text{вых}} = -E$. Такую схему называют инвертором.

Покажем, что схема рис. 23 является устойчивой по постоянному току и любое произвольное изменение $U_{\text{вых}}$ вызывает появление сигнала рассогласования, приводящего к нейтрализации этого изменения. Пусть в какой-то момент изменится $U_{\text{вых}}$ например, в положительном направлении при постоянном E . Это приведет к изменению потенциала инверсионного входа ОУ в положительную сторону и заставит $U_{\text{вых}}$ меняться в отрицательную

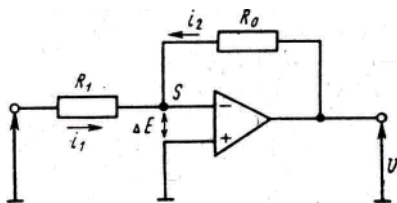


Рис. 23. Схема инвертирующего усилителя

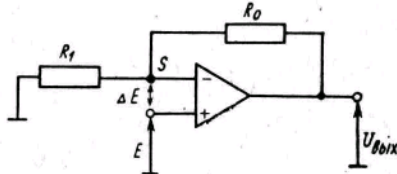


Рис. 24. Схема неинвертирующего усилителя

сторону до тех пор, пока ΔE не станет равной нулю. Таким образом, схема действительно устойчива по постоянному току.

Следует отметить, что усиление данной схемы определяется лишь соотношением внешних резисторов и не зависит от коэффициента усиления самого ОУ.

Неинвертирующий усилитель (рис. 1.24) отличается от предыдущего тем, что входное напряжение подается на другой (неинверсионный) вход ОУ. Поскольку ΔE должно быть равно нулю, то напряжение, поступающее на инверсионный вход, будет стремиться к величине входного напряжения. Можно записать следующие соотношения:

$$\frac{E}{R_1} = \frac{U_{\text{вых}} - E}{R_0}, \quad (5)$$

$$U_{\text{вых}} = E \left(1 + \frac{R_0}{R_1} \right). \quad (6)$$

Выражение для коэффициента усиления при таком включении ОУ отличается от (4). Это иногда вызывает удивление, поскольку оба включения идентичны, за исключением места ввода входного сигнала. Однако следует обратить внимание, что при неинверсионном включении сопротивления R_1 и R_0 образуют делитель только для сигнала $U_{\text{вых}}$. В случае инвертирующего усилителя эти сопротивления являются делителем для сигналов E и $U_{\text{вых}}$. Именно поэтому коэффициент усиления неинвертирующего усилителя при одинаковом соотношении резисторов на единицу больше, чем у инвертирующего.

Частным случаем неинвертирующего усилителя является схема, показанная на рис. 25. Как

видно, при таком включении ОУ все выходное напряжение подается на инверсионный вход.

Поскольку точка S должна иметь тот же потенциал, что и потенциал неинверсионного входа, очевидно, $U_{\text{вых}} = E$. Это же соотношение может быть получено, если воспользоваться формулой (6) и принять, что $R_o = 0$, а $R_i = \infty$. Другими словами, коэффициент усиления данной схемы равен единице, и она выполняет функции повторителя напряжения. Схема удобна для преобразования импедансов при подключении высокоомного источника сигнала к низкоомной нагрузке.

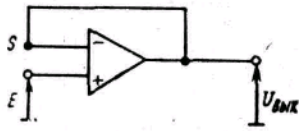


Рис. 25. Схема повторителя напряжения

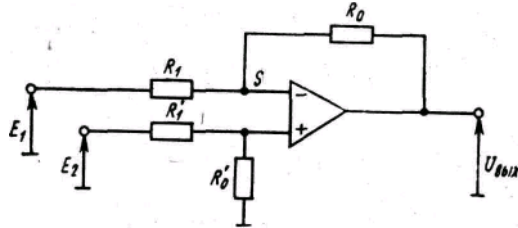


Рис. 26. Схема дифференциального усилителя

Использование повторителя напряжения позволяет исключить нежелательное протекание тока в цепи источника сигнала, например, в случае стеклянного электрода сравнения и др.

Зная принцип работы инвертирующего и неинвертирующего усилителей, можно проанализировать работу дифференциального усилителя (рис. 26).

Предположим, что вход E_2 заземлен. Тогда перед нами инвертирующий усилитель с коэффициентом усиления $-\frac{R_0}{R_1}$, т. е. $U_{\text{вых}} = -E_1 \frac{R_0}{R_1}$. Если бы был заземлен вход E_2 , то имеем

неинвертирующий усилитель, причем сопротивления R_1 и R_0 являются делителем входного напряжения. Отсюда напряжение на неинверсионном входе ОУ можно записать в виде

$E_2 \frac{R_0}{R_1 + R_0}$ а $U_{\text{вых}}^{(2)}$ выразить по уравнению (6) следующим образом:

$$U_{\text{вых}}^{(2)} = E_2 \left(\frac{R_0}{R_1 + R_0} \right) \left(\frac{R_1 + R_0}{R_0} \right). \quad (7)$$

При $R_1' = R_1$ и $R_0' = R_0$ усиление сигнала, поступающего на вход E_2 равно $\frac{R_0}{R_1}$.

Таким образом, полное выражение, объединяющее инверсионное и неинверсионное включения ОУ, будет выглядеть так:

$$U_{\text{вых}} = U_{\text{вых}}^{(1)} + U_{\text{вых}}^{(2)} = -E_1 \frac{R_0}{R_1} + E_2 \frac{R_0}{R_1} = (E_2 - E_1) \frac{R_0}{R_1}. \quad (8)$$

Следовательно, выходное напряжение не зависит от абсолютных значений E_1 и E_2 , а определяется только их разностью. С помощью данной схемы можно проводить в аналоговой

форме вычитание двух сигналов. Несложная модификация инвертирующего усилителя позволяет создать схему сумматора сигналов или *суммирующего усилителя* (рис. 27).

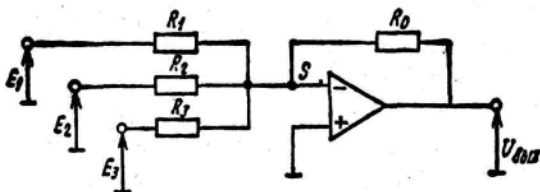


Рис. 27. Схема суммирующего усилителя.

Очевидно, что точка S является виртуальной землей и для нее можно записать равенство, показывающее, что сумма поступающих на инверсионный вход токов с обратным знаком

совпадает с током в цепи обратной связи:

$$\left(\frac{E_1}{R_1} + \frac{E_2}{R_2} + \frac{E_3}{R_3} \right) = -\frac{U_{\text{вых}}}{R_0}. \quad (9)$$

Таким образом,

$$U_{\text{вых}} = - \left(E_1 \frac{R_0}{R_1} + E_2 \frac{R_0}{R_2} + E_3 \frac{R_0}{R_3} \right), \quad (10)$$

и напряжение на выходе с обратным знаком равно сумме независимо промасштабированных входных напряжений. Масштаб определяется сопротивлениями резисторов R_1 , R_2 , R_3 и R_0 . При их равенстве

$$U_{\text{вых}} = -(E_1 + E_2 + E_3). \quad (11)$$

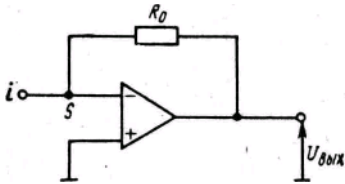


Рис. 28. Схема преобразователя ток – напряжение.

Используя суммирующий и дифференциальный усилители, можно проводить алгебраическое суммирование входных сигналов.

Преобразователь ток – напряжение необходим для измерения тока, например, в цепи рабочего электрода и других случаях. Покажем, что для этих целей может быть использована схема, изображенная на рис. 28.

Действительно, для равенства нулю потенциала в точке S (S – виртуальная земля) необходимо, чтобы выходное напряжение принимало следующее значение:

$$U_{\text{вых}} = -iR_0. \quad (12)$$

Следовательно, выходное напряжение с обратным знаком пропорционально входному току.

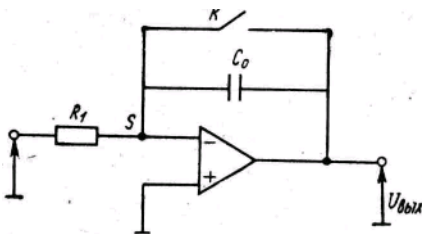


Рис. 29. Схема интегратора входного напряжения

Заметим, что схема преобразователя ток – напряжение совпадает со схемой инвертирующего усилителя при $R_1 = 0$ (см. рис. 23).

Интегратор (рис. 29). Эта схема аналогична схеме инвертирующего усилителя с заменой резистора в цепи обратной связи на конденсатор, поэтому инверсионный вход находится при потенциале земли (точка S по-прежнему виртуальная земля) и в точке S токи, текущие через входное сопротивление R_1 , и емкость в цепи обратной связи должны

быть равны по абсолютной величине. Очевидно, что ток протекает через емкость лишь при меняющемся во времени выходном напряжении. Запишем условие равенства токов

$$\frac{E}{R_1} = C_0 \frac{dU_{\text{вых}}}{dt}. \quad (13)$$

После интегрирования этого уравнения имеем

$$U_{\text{вых}} = -\frac{1}{R_1 C_0} \int_0^t E dt. \quad (14)$$

Как видно, выходное напряжение, действительно, пропорционально интегралу от входного сигнала. Ключ K на схеме служит для разряда емкости в цепи обратной связи перед интегрированием.

Такого рода схемы используют для генерации, например, линейно меняющегося напряжения (линейная развертка потенциала). Для реализации на выходе такого напряжения необходимо подать на вход постоянное во времени напряжение. Изменяя величины R_1 , C_0 и E , можно получить разные скорости изменения $U_{\text{вых}}$. Полярность E определяет увеличение или уменьшение выходного напряжения во времени. На рис. 30 показаны временные зависимости входного и выходного сигналов интегратора.

Заметим, что если $R_1 = 0$, то схема на рис. 29 будет интегратором входного тока, а связь между i и $U_{\text{вых}}$ запишется следующим образом:

$$U_{\text{вых}} = -\frac{1}{C_0} \int_0^t i dt, \quad (15)$$

Данная схема используется при разработке кулонметров.

Если в схеме интегратора поменять местами резистор и емкость, то получим схему аналогового дифференциатора (рис. 31).

Условие равенства нулю напряжения на инверсионном входе запишется так:

$$C_1 \frac{dE}{dt} = -\frac{U_{\text{вых}}}{R_0}, \quad (16)$$

$$U_{\text{вых}} = -R_0 C_1 \frac{dE}{dt}. \quad (17)$$

т.е. величина выходного сигнала пропорциональна с масштабирующим множителем $-R_0 C_1$ производной от входного.

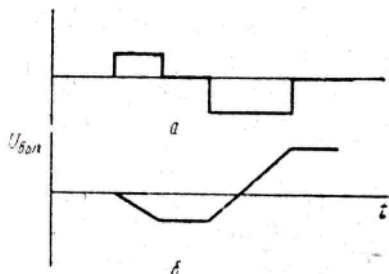


Рис. 30. Зависимости входного (а) и выходного (б) напряжений интегратора от времени

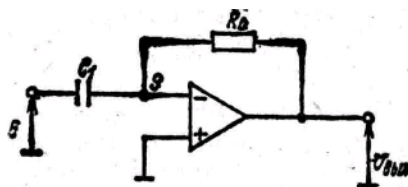


Рис. 31. Схема аналогового дифференциатора.

Стабилизатор напряжения (рис. 32) представляет собой инвертирующий усилитель, в цепь обратной связи которого включен источник постоянного напряжения (например» батарея).

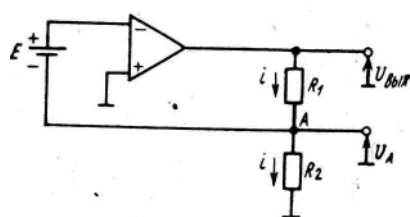


Рис. 32. Схема стабилизатора

Поскольку верхний конец источника (+) имеет напряжение E по сравнению с нижним, а инверсионный вход ОУ при таком включении должен находиться при потенциале земли, то напряжение в точке A относительно земли должно быть $U_a = -E$. Напряжение в точке A не зависит от резисторов R_1 и R_2 , т; е. данная схема позволяет поддерживать постоянное напряжение в точке A , являющейся фиксированной точкой в цепочке сопротивлений (в более общем случае – импедансов). На этом принципе базируется построение потенциостата.

Рассчитаем ток, протекающий через резистор R_2 :

$$i = \frac{U_a}{R_2}. \quad (18)$$

Так как тот же ток проходит и через нагрузку R_1 легко вычислить

$$U_{\text{вых}} = i(R_1 + R_2) = -E \frac{R_1 + R_2}{R_2} \quad (19)$$

Действительно, если в схеме (рис. 1.32) заменить резистор R_1 ячейкой с импедансом Z , то ток через эту нагрузку не будет зависеть от Z и флуктуаций Z во времени. Другими словами, поддерживая постоянным ток, который определяется только величиной R_2 , данная схема будет при меняющемся импедансе Z соответствующим образом изменять $U_{\text{вых}}$.

Потенциостаты и другие электрохимические приборы. Рассмотрим эквивалентную схему трёхэлектродной электрохимической ячейки (рис. 33). Эта схема включает в себя электроды: рабочий (р. э.), вспомогательный (в. э.) и сравнения (э. с.); $Z_{\text{р.э.}}$ и $Z_{\text{в.э.}}$ – импедансы границ раздела рабочий электрод – раствор и вспомогательный электрод – раствор; $(R_1 + R_2)$ – сопротивление раствора между вспомогательным и рабочим электродами. Электрод сравнения подключен к точке, которая разбивает сопротивление раствора $R_{\text{р-ра}}$ на две части, зависящие от положения кончика капилляра Луггина на пути тока между рабочим и вспомогательным электродами.

Рассмотрим схему *простейшего потенциостата* (рис. 34). Его схема аналогична схеме стабилизатора напряжения (см. рис. 1.32). Очевидно, что электрод сравнения находится при потенциале $-E$ относительно земли. Так как рабочий электрод заземлен, его потенциал относительно электрода сравнения равен E и не зависит от импедансов рабочего и вспомогательного электродов ($Z_{\text{р.э.}}$ и $Z_{\text{в.э.}}$ в схеме рис. 33). Следует обратить внимание на то,

что потенциал электрода сравнения при протекании тока через ячейку всегда содержит некомпенсированную составляющую iR_I (падение потенциала в растворе), которая зависит от расположения кончика капилляра электрода сравнения по отношению к рабочему электроду, сопротивления раствора и тока, текущего через ячейку. В большинстве случаев его влиянием (при соответствующем подборе геометрии ячейки и исследуемых растворов) можно пренебречь. Однако вклад омического падения потенциала в измеряемый потенциал нельзя

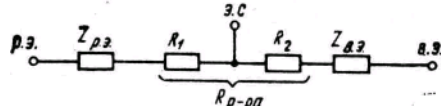


Рис. 33. Эквивалентная схема, электрохимической ячейки потенциостата.

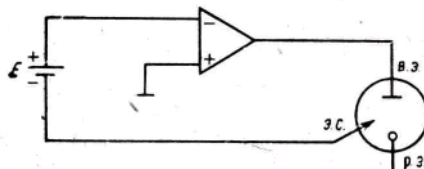


Рис. 34. Схема простейшего потенциостата.

элиминировать полностью. Основной недостаток такого потенциостата состоит в том, что ни один из выводов источника напряжения не является истинной землей. Таким образом, устройство, задающее вид зависимости потенциала, которой отрабатывает данный потенциостат, должно обладать дифференциальным плавающим выходом. Большинство датчиков этим условиям не удовлетворяют. Поэтому на практике используется иная схема, показанная на рис. 35.

Здесь входное напряжение относительно земли подается от обычного датчика. В точке S, которая является виртуальной землей, суммарный ток должен быть равен нулю. Следовательно, через R_0 должен течь ток, равный току, протекающему через R_1 , и обратный по знаку. Чтобы избежать протекания тока в цепи электрода сравнения, последний подключается к повторителю напряжения (см. рис. 1.25), и потенциал электрода сравнения совпадает с потенциалом точки S_1 .

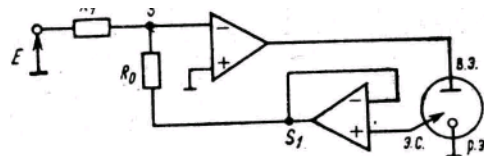


Рис. 35. Схема потенциостата с датчиком, имеющим заземленный вход.

Запишем условие равенства токов на входе и в цепи обратной связи:

$$\frac{E_1}{R_1} = -\frac{E_{э.с.}}{R_0}. \quad (20)$$

Отсюда

$$E_{э.с.} = E_{p.э.} = E \frac{R_0}{R_1}. \quad (21)$$

Для практического использования данную цепь следует усовершенствовать, предусмотрев возможности измерения потенциала рабочего электрода и тока, протекающего через ячейку. Такая схема с дополнительными компонентами показана на рис. 1.36. Потенциал, измеряемый на выходе повторителя напряжения, является потенциалом электрода сравнения относительно земли или потенциалом рабочего электрода относительно электрода сравнения с обратным знаком. Ток через рабочий электрод питает преобразователь ток – напряжение (см. рис. 1.28), что позволяет измерять напряжение, которое пропорционально току через ячейку, но с противоположным знаком. Заметим, что при таком измерении тока рабочий электрод находится при потенциале земли, хотя напрямую с землей не связан (виртуальный нуль). Это является существенным условием работы схемы потенциостата.

Если вспомнить, что обычно операционный усилитель имеет выходное напряжение $\pm (12 - 14V)$ и выходной ток порядка 10 мА, то ясно, что этими параметрами будут ограничены возможности данного потенциостата. Более мощные потенциостаты требуют включения в выходную цепь специальных усилителей. Чаще всего это неинвертирующие усилители (ламповые или на полевых транзисторах) с небольшим коэффициентом усиления, способные давать большие токи или напряжения (или то и другое). Такие усилители включают в цепь вспомогательного электрода. В остальном схема потенциостата остается прежней.

Обычно в потенциостатах предусматривается возможность изучения электрохимических

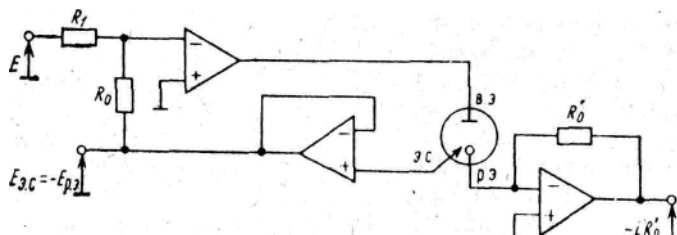


Рис. 36. Схема потенциостата с выводами для контроля тока и потенциала.

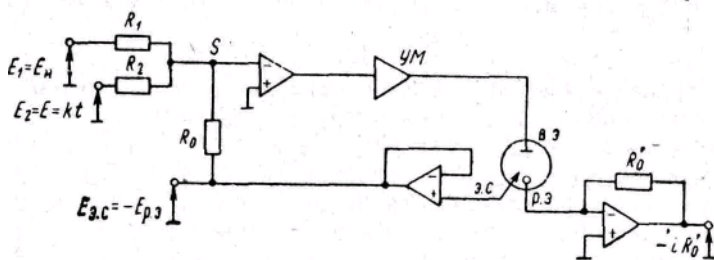


Рис. 37. Схема суммирующего потенциостата.

процессов при наложении на электрод потенциала со сложной формой зависимости от времени, например, линейной, пилообразной, треугольной, синусоидальной и т. д.

Пусть требуется исследовать зависимость тока, протекающего через ячейку, от времени при линейном изменении потенциала от E_n (начальное значение) до E_k (конечное значение). Очевидно, что такая зависимость $E-t$ может быть разбита на $E_1 = E_n$ и $E_2 = kt$.

Вид зависимости потенциала от времени может быть синтезирован из нескольких простых сигналов, если воспользоваться свойствами сумматора (см. рис. 27). Схема *суммирующего потенциостата* показана на рис. 37. Как видно, на один вход подается постоянное

напряжение E_n а на другой – линейно изменяющееся во времени.

Поскольку S – виртуальная земля, то можно записать очевидное условие равенства токов, поступающих в эту точку:

$$\frac{E_1}{R_1} + \frac{E_2}{R_2} = -\frac{E_{э.с.}}{R_0} \quad (22)$$

Отсюда следует

$$E_{р.э.} = -E_{э.с.} = E_1 \frac{R_0}{R_1} + E_2 \frac{R_0}{R_2} \quad (23)$$

Таким образом, в данной цепи устанавливается потенциал рабочего электрода, равный взвешенной сумме входных сигналов. Если сопротивления резисторов R_1 , R_2 и R_0 равны, то потенциал рабочего электрода будет равен сумме входных напряжений:

$$E_{р.э.} = E_1 + E_2 \quad (24)$$

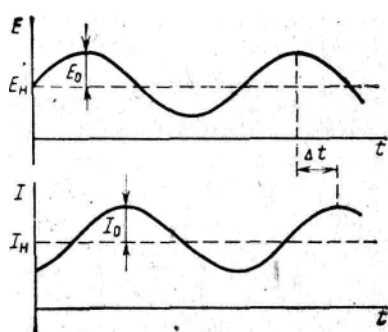


Рис. 38. График зависимости потенциала рабочего электрода и тока от времени при измерениях импеданса.

Заметим, что линейная зависимость напряжения от времени может быть реализована с помощью интегратора, описанного выше.

Устройство для сложения входных сигналов позволяет проводить прямой синтез сложных видов зависимости потенциала от времени, причем каждый из входных сигналов индивидуально относится к земле. Число входных сигналов не ограничено и лишь требуется наличие сопротивления на участке источник напряжения – суммирующая точка.

На основе суммирующего потенциостата может быть сконструирован прибор для определения импеданса – *простейший импедансометр*. Для этого наряду с задатчиком постоянного напряжения параллельно следует подключить генератор переменного напряжения. Потенциал рабочего

электрода относительно электрода сравнения запишется

$$E_{р.э.} = E_n + E_0 \sin \omega t, \quad (25)$$

где E_n – напряжение относительно земли источника постоянного напряжения; E_0 и ω – амплитуда и частота переменного напряжения от генератора. Здесь предполагается, что сопротивления R_1 , R_2 и R_0 равны между собой.

Текущий через ячейку ток определяется по уравнению

$$I = I_n + I_0 \sin(\omega t + \nu), \quad (26)$$

где I_n постоянная составляющая тока, необходимого для поддержания потенциала рабочего электрода при E_n , I_0 – амплитуда переменной составляющей тока; ν – сдвиг фаз между током и напряжением, обусловленный свойствами изучаемой системы.

Кондуктометрия.

Все проводники, существующие в природе, в зависимости от механизма переноса электричества при прохождении через них электрического тока можно разделить на три класса: электронные, ионные и смешанные.

К классу *электронных проводников*, в которых переносчиками электрических зарядов являются электроны, относятся металлы, полупроводники, большинство металлических сплавов, углерод и некоторые твердые соли и окислы.

В класс *ионных проводников* входят газы и электролиты, в которых переносчиками электрических зарядов являются ионы и прохождение тока сопровождается переносом вещества.

Класс *смешанных проводников* состоит из веществ, обладающих частично электронной и частично ионной проводимостью. К ним относятся, например, растворы щелочных и щелочноземельных металлов в жидком аммиаке, некоторые жидкие сплавы и соли (*p*-модификация сульфида серебра, бромистая медь), характер проводимости которых меняется в определенном интервале температур, и другие вещества.

Область измерений электропроводности электролитов как одна из областей электрохимических измерений охватывает классы ионных и смешанных проводников. К ним относятся следующие типы веществ:

1) чистые вещества в твердом состоянии (галогениды серебра, бария, свинца и других металлов), в жидком состоянии (вода, спирты, кислоты и т. д.), расплавленные соли и гидриды;

2) растворы одного или нескольких веществ в твердом состоянии, в расплаве, коллоидные и истинные жидкие водные и неводные растворы в неорганических и органических растворителях: окислов, солей кислот, оснований и некоторых элементарных веществ.

Области применения кондуктометрии можно разделить на три большие группы:

1. Кондуктометрия в физических и физико-химических исследованиях как один из методов исследования строения чистого вещества, растворов и кинетики физико-химических процессов.

2. Аналитическая кондуктометрия, в том числе и автоматические методы, применяемые, для контроля производственных процессов.

В кондуктометрическом титровании для анализа индивидуальных веществ и разнообразных смесей используются самые различные типы химических реакций: нейтрализации, осаждения и комплексообразования в водных и неводных растворах.

При кондуктометрическом титровании электропроводность измеряют после добавления каждой порции титранта. Зависимость электропроводности раствора, от количества добавленного титранта изображают графически. Полученный график (называется кривой кондуктометрического титрования. Кондуктометрические кривые имеют излом, соответствующий точке эквивалентности. Однако изменение электропроводности раствора при титровании не всегда происходит линейно. Нелинейный ход кривой титрования имеет место в тех случаях, когда реакция протекает не количественно или же в процессе титрования изменяется степень диссоциации или степень гидролиза веществ, участвующих в реакции.

Кондуктометрическое титрование позволяет использовать и реакции, протекающие не количественно. В этом случае необходимо, чтобы электропроводность изменялась линейно только на отдельных участках кривой титрования до и после точки эквивалентности. Затем продолжают прямолинейные участки кривых титрования до их пересечения и находят точку эквивалентности с достаточно высокой точностью.

В некоторых случаях при количественном протекании реакции может наблюдаться нелинейность кривой титрования. Такие кривые можно использовать для определения точки

эквивалентности только в том случае, если перед точкой эквивалентности проводимость изменялась линейно.

При использовании автоматических методов кондуктометрического титрования анализ обычно проводится при постоянной скорости истечения титранта и концентрацию определяемого вещества определяют по времени титрования. Такой метод называется *хронокондуктометрическим титрованием*. При хронокондуктометрическом титровании обычно производится автоматическая запись кривой титрования. В этом случае время титрования можно определить или длиной диаграммной ленты от начала титрования до точки эквивалентности, или по количеству интервалов между точками до излома кондуктометрической кривой. При автоматической записи кривых титрования расширяется возможность применения реакций, сопровождающихся нелинейными изменениями электропроводности раствора в частности для реакций, протекающих не количественно.

Кондуктометрические методы анализа позволяют производить определение в окрашенных и мутных растворах, в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих, например, применение кислотно-основных индикаторов. При использовании кондуктометрических методов можно производить анализ (как в концентрированных растворах, так и в разбавленных до 10^{-4} моль/л.)

Недостатком кондуктометрических методов анализа является отсутствие избирательности при работе с многокомпонентным раствором. Точность определения обычно от 0,1 до 2%.

Классификация методов кондуктометрии.

В настоящее время в кондуктометрии применяется большое число различных измерительных устройств. Каждое из них, помимо общих элементов и метрологических свойств, имеет и индивидуальные признаки: вид преобразования сигнала, род контакта с исследуемым электролитом, род рабочего тока (напряжения), применяемого для измерения, метод, который положен в основу измерительного устройства и т. п. Эти особенности, которые в конечном счете определяют метрологические свойства измерительного устройства, и положены в основу классификации методов кондуктометрии (рис. 39).

Все методы кондуктометрии по типу выходного сигнала делятся на две группы: аналоговые и частотные (дискретные).

Аналоговые методы характеризуются тем, что электрическая величина, чаще всего напряжение, возникающая в измерительном элементе – кондуктометрической ячейке – измерительного устройства в результате различных преобразований, происходящих под действием напряжения от источника рабочего напряжения, на выходе измерительного устройства превращается в ту же электрическую величину (ток, напряжение). Другими словами, в аналоговых методах измерения рабочее напряжение источника модулируется по амплитуде напряжением от кондуктометрической ячейки и после демодуляции (детектирования) на выходе измерительного устройства появляется электрическая величина, пропорциональная величине исследуемого параметра в кондуктометрической ячейке.

Аналоговые методы – самые распространенные и широко разработанные методы кондуктометрии.

Частотные методы характеризуются тем, что напряжение, возникающее в измерительном элементе – кондуктометрической ячейке, модулирует по частоте рабочее напряжение источника переменного тока. В результате на выходе измерительного устройства возникает дискретное число импульсов в единицу времени, по числу которых можно судить о величине исследуемого параметра.

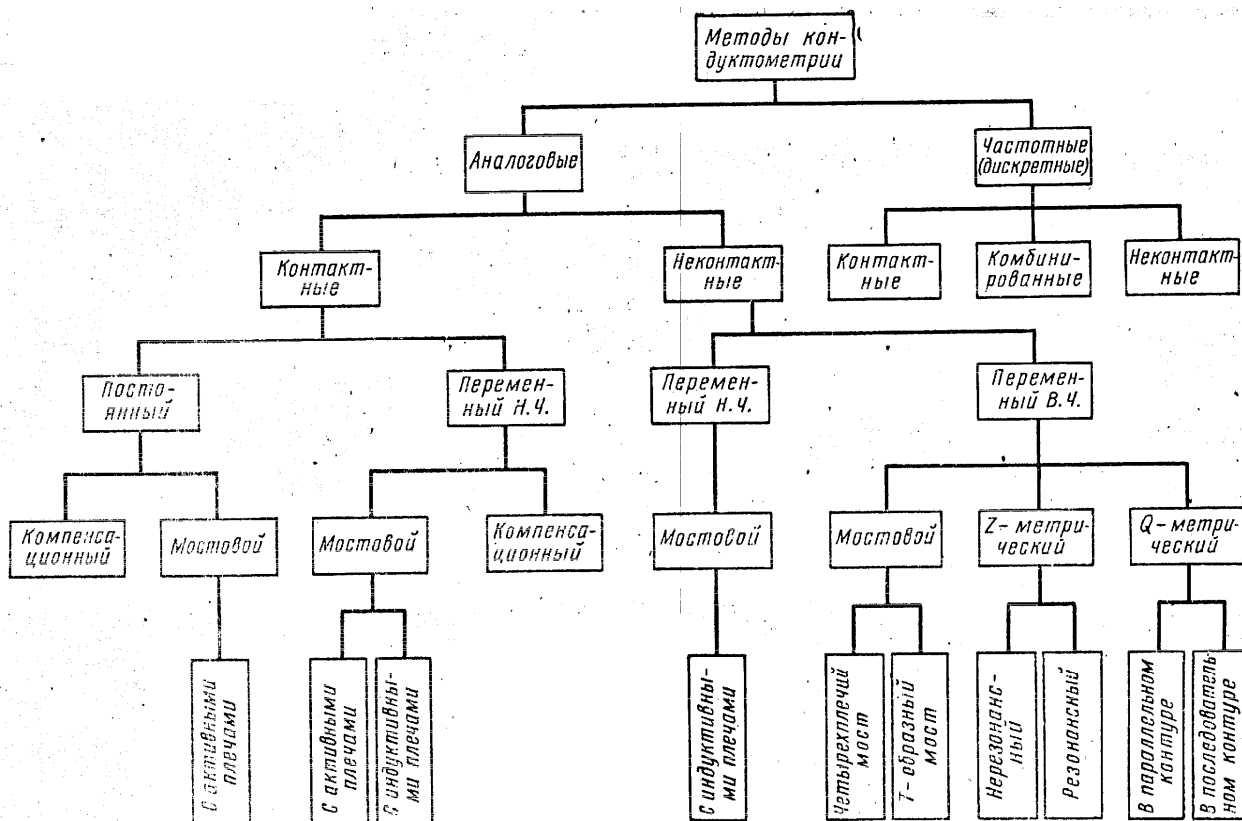


Рис. 39. Классификация методов кондуктометрии.

Частотные методы возникли сравнительно недавно в связи с развитием цифровых систем измерения. Применение частотных методов позволяет результаты измерения вводить непосредственно в цифровые измерительные системы и электронные вычислительные машины и получать цифровую запись результатов. Это создает большие преимущества при автоматизации лабораторных исследований и производственных процессов.

Аналоговые и частотные методы кондуктометрии по роду контакта исследуемого ионного проводника в кондуктометрической ячейке в свою очередь делятся каждый на две группы: контактные и неконтактные (или безконтактные) методы.

Контактные методы характеризуются тем, что в процессе измерения исследуемый электролит находится в прямом гальваническом контакте с электродами кондуктометрической ячейки. Они хотя и дают возможность производить точные измерения, но не свободны от погрешностей, обусловленных, в частности, в большей или меньшей степени поляризационными явлениями на электродах.

Группа контактных аналоговых методов по характеру напряжения, применяемого для измерения, делится на две группы.

1. Методы переменного тока низкой частоты. В эту группу входят наиболее детально разработанные мостовые и компенсационные методы. Достоинство этих методов – высокая точность измерений и возможность получать непосредственный отсчет измеряемой величины. Особенно это относится к мостовым методам измерения, которые благодаря этому получили самое широкое распространение в кондуктометрии.

Недостатки методов этой группы: наличие поляризационных явлений, которые особенно проявляются при измерении концентрированных растворов и приводят к погрешности в измерениях; сложное устройство и регулировка, особенно когда требуется достижение высокой точности.

2. Методы постоянного тока, которые также делятся на мостовые и компенсационные.

Преимущество методов этой группы – простота приборов и способов измерения по сравнению с первой группой. К недостаткам относятся невозможность точного измерения электропроводности концентрированных растворов вследствие появления значительных поляризационных эффектов и необходимость иметь для точных измерений электропроводности разведенных растворов ячейку сложной конструкции.

Неконтактные методы разработаны с целью устранения поляризационных явлений на

электроде, появляющихся вследствие протекания электрического тока через поверхность раздела электрод – раствор, для измерения электропроводности концентрированных растворов и для измерений в агрессивных и летучих средах.

К достоинствам неконтактных методов относятся отсутствие взаимодействия, между исследуемой системой и материалом электрода и невозможность механического загрязнения электродов; кроме того, они позволяют исследовать процессы, происходящие в системе, находящейся в запаянной ампуле при высокой или низкой температуре, исследование фазовых переходов и т. п.

Большим преимуществом неконтактных методов является устранение из кондуктометрической ячейки драгоценных металлов (платины), так как при отсутствии прямого контакта исследуемой системы с электродами последние можно изготавливать из любого металла.

Недостаток неконтактных методов заключается в том, что они не позволяют производить непосредственный отсчет величины электропроводности. Поэтому их часто применяют только для определения относительных изменений величины электропроводности, например для высокочастотного титрования.

Группа неконтактных аналоговых методов по характеру напряжения, применяемого для измерения, делится на две подгруппы.

1. Методы переменного тока низкой частоты. Они включают индуктивные (трансформаторные) мостовые методы.
2. Методы переменного тока высокой частоты. Высокочастотные методы измерения осуществляются с применением мостовых схем и высокочастотных генераторов. В последнем случае, в зависимости от расположения кондуктометрической ячейки в схеме ВЧ-генератора, методы получили наименование Q-метрический (по изменению величины добротности колебательного контура генератора) и Z-метрический (по изменению полного сопротивления какой-либо цепи).

Так как Q- и Z-метрические методы не позволяют получить непосредственный отсчет измеряемой величины электропроводности или сопротивления, они получили распространение в качестве методов для измерения относительной величины изменений электропроводности, например для высокочастотного титрования, которое можно производить с большой точностью.

Неконтактные частотные методы по роду рабочего тока также разделяются на две группы: методы переменного тока низкой частоты и высокой частоты.

Известные в настоящее время измерительные устройства, в которых используется переменный ток низкой частоты, модулируемый по частоте изменением величины активного сопротивления исследуемого электролита, пока не получили широкого распространения. Более разработаны и шире применяются частотные неконтактные измерительные устройства переменного тока высокой частоты. Такие устройства основаны на принципе частотной модуляции, осуществляемой изменением (величины потерь в индуктивности или емкости колебательного контура LC-, RC- и RL-генераторов).

За последние годы разработаны частотные комбинированные методы, основанные на принципе частотной модуляции в RC- и RL-генераторах. В этих методах используются комбинированные кондуктометрические ячейки, которые являются комбинацией контактных и неконтактных ячеек. Комбинированные методы обладают очень высокой чувствительностью и могут применяться для кондуктометрического титрования.

Поляризационные явления, возникающие при протекании через электролит переменного тока при контактном способе измерения.

Если к системе электродов, погруженных в электролит, приложить напряжение переменного тока, то, как и в случае постоянного тока, на электродах будут наблюдаться поляризационные явления. При переменном токе эти явления выражены в сотни раз слабее, чем при постоянном токе, и зависят от частоты и концентрации раствора, а также в

значительной степени от материала электрода и состояния его поверхности. Несмотря на малую величину поляризации, при измерениях электропроводности она может внести погрешность в измеряемую величину.

Изучению поляризации растворов электролитов переменным током посвящено много экспериментальных и теоретических работ. Крюгер объединил диффузионную теорию Варбурга с гипотезой о двойном электрическом слое на поверхности электрода. Применяя дифференциальное уравнение диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (27)$$

к случаю поляризации плоского электрода переменным током, он вывел уравнения нестационарной диффузии для неконцентрированных растворов исходя из следующих допущений: величина переменного тока мала и количество электричества, которое тратится на заряд и разряд двойного слоя на поверхности электрода, мало по сравнению с количеством электричества, которое тратится на изменение концентрации ионов вблизи поверхности электрода.

В соответствии с указанными допущениями устанавливаются краевые условия, необходимые для решения уравнения (27). На основании первого допущения принимается, что в глубине раствора концентрация потенциалопределяющих ионов остается все время постоянной и равной первоначальной концентрации C_0 до прохождения тока: при $x \rightarrow \infty$ $C = C_0$.

На основании второго допущения принимается, что величина потока диффузии должна быть равна плотности тока, проходящего через электрод. Для переменного тока $I = I_0 \sin \omega t$, где I_0 – амплитуда плотности переменного тока, ω – угловая частота и t – время. Градиент концентрации потенциалопределяющих ионов должен меняться периодически в соответствии с плотностью тока:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_0}{nFD} \sin \omega t. \quad (28)$$

Решение уравнения (27) при указанных краевых условиях и с учетом (28) дает

$$C = C_0 - \frac{I_0}{nF\sqrt{\omega D}} e^{-\frac{x}{d}} \cos\left(\omega t - \frac{x}{d} + \frac{\pi}{4}\right), \quad (29)$$

где $d = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$; D – коэффициент диффузии; x – расстояние от поверхности электрода.

Из выражения (29) можно сделать следующие выводы:

1. при прохождении переменного тока через раствор в отдельных его точках происходят периодические изменения концентрации;
2. частота этих периодических изменений пропорциональна частоте переменного тока;
3. амплитуда периодических изменений концентрации уменьшается по мере удаления от поверхности электрода (с увеличением x), причем такое уменьшение происходит быстрее с увеличением частоты и с уменьшением коэффициента диффузии потенциалопределяющих ионов.

Количественно величина концентрационной поляризации определяется изменением потенциала электрода $\Delta\varphi$, связанного с изменением концентрации потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода ($x=0$), уравнением концентрационной поляризации постоянным током для неконцентрированных растворов:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_0} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{c - c_0}{c_0} \right). \quad (30)$$

Учитывая допущение первое, при котором величина $\frac{c - c_0}{c_0}$ мала по сравнению с единицей,

можно принять с достаточным приближением упрощенное выражение для величины поляризации

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{c - c_0}{c_0}. \quad (31)$$

Подставляя (29) в (31) при $x=0$, получаем

$$\Delta\varphi = \frac{RTI_0}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{wD}} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right). \quad (32)$$

Сравнение уравнения (32) с выражением для тока $I = I_0 \sin \omega t$ показывает, что в результате концентрационной поляризации, возникающей при протекании через систему электрод – раствор переменного тока, между током и потенциалом происходит сдвиг фаз, равный 45° . Кроме того, уравнение (32) показывает, что величина поляризации уменьшается с уменьшением амплитуды переменного тока, а также с увеличением концентрации раствора и частоты тока.

Физический смысл процессов, происходящих на электроде при протекании переменного тока, можно представить следующим образом: часть тока, протекающего через электролит, тратится на перезарядку конденсатора C , а другая часть, называемая фарадеевым током, эквивалентная утечке конденсатора C , – на электрохимический процесс – разряд ионов на электроде, в результате которого (вследствие недостаточной скорости подачи ионов к электроду, ограничиваемой медленной диффузией) создается дополнительное поляризационное сопротивление R_S и поляризационная емкость C_S . Эти эффекты с повышением частоты тока и увеличением концентрации электролита должны уменьшаться вследствие уменьшения градиента концентрации.

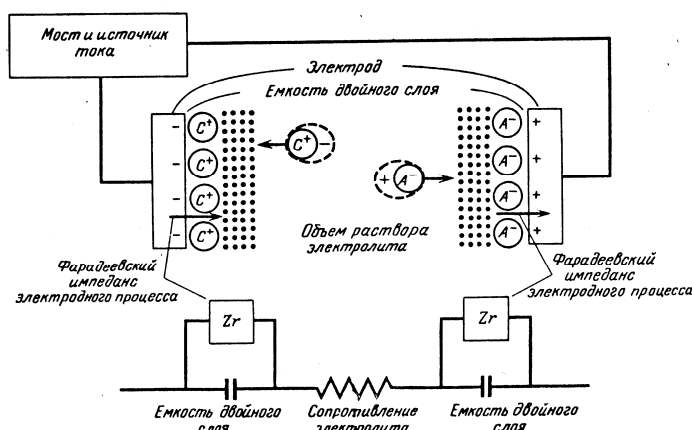


Рис. 40. Упрощенная электрическая эквивалентная схема ячейки для измерения электропроводности, учитывающая двойной электрический слой на электроде, фарадеевские процессы и миграцию ионов в объеме раствора.

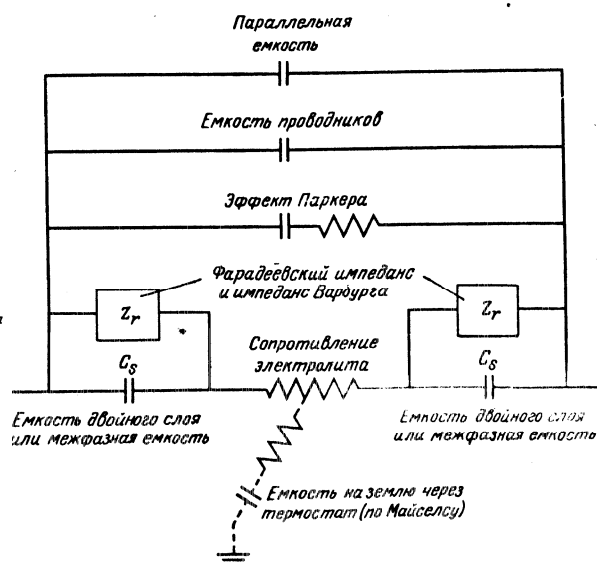


Рис. 41. Электрическая эквивалентная, схема ячейки для измерения электропроводности, включающая активные и емкостные составляющие, отвечающие элементам схемы и электрохимическим процессам.

Более детальные исследования электродных процессов при протекании через систему переменного тока, произведенные за последние годы, показали, что эти эффекты в значительной степени зависят от следующих параметров системы: от материала электрода, состояния поверхности электрода, наличия на ней адсорбированных ионов, атомов или молекул, от обратимости электродного процесса, от концентрации потенциалопределяющих ионов, от ионной силы раствора (если присутствует инертный электролит), от температуры, и, наконец, от частоты переменного тока.

Применительно к условиям измерения электропроводности с платиновыми электродами окончательную эквивалентную схему ячейки отнесенную к одному электроду, можно изобразить так, как это показано на рис.42.

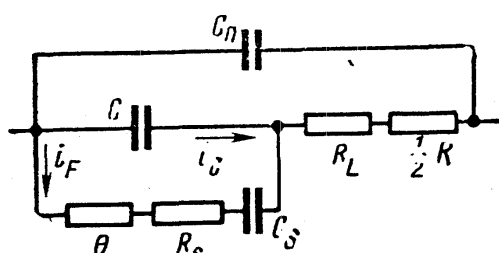


Рис. 42. Полная эквивалентная электрическая схема кондуктометрической полуячейки.

Таким образом, систему электрод – раствор, когда через нее протекает переменный ток, в окончательном виде можно рассматривать как состоящую из части сопротивления исследуемого электролита ($1/2 R$) и двух параллельных ветвей. Первая ветвь содержит емкость двойного слоя C , где (c – ток перезаряда конденсатора). Вторая ветвь, в которой протекает фарадеев ток i_F , состоит из сопротивления электрохимической поляризации $\theta = \frac{\partial E}{\partial i_F}$, связанного с током обмена и

равного бесконечности для идеально поляризуемого электрода, сопротивления R_s и емкости C_s , связанных с концентрационной поляризацией (последовательно соединенные R_s и C_s обычно называют импедансом Варбурга), и сопротивления R_L , которое образуется в результате адсорбции атомов, ионов или молекул на поверхности электрода и в некоторых случаях может быть равно нулю. В эквивалентной схеме необходимо также учитывать так называемую паразитную емкость C_n , существующую между электродами. Её величина является суммой емкостей: емкости, определяющейся диэлектрической постоянной раствора, расстоянием между электродами, действующей площадью электродов, и емкости между проводниками, идущими к электродам. При соответствующем выборе конструкции ячейки емкостью C_n при низких частотах можно пренебречь.

Полное сопротивление двухэлектродной низкочастотной кондуктометрической ячейки для эквивалентной схемы, приведенной на рис. 42, при условии $C_n = R_L = \theta = 0$ можно записать в виде

$$Z_{\text{я}} = R + \frac{2R_s C_s^2}{w^2 R_s^2 C_s^2 C^2 + (C + C_s)^2} - 2j \frac{w^2 R_s^2 C_s^2 C + C + C_s}{w^2 R_s^2 C_s^2 C^2 + (C + C_s)^2}. \quad (33)$$

В этом выражении первый член является величиной истинного сопротивления раствора, второй действительный член, который можно обозначить ΔR_s – погрешность, вносимая поляризационными явлениями, и третий член мнимый, определяющийся как реактивное емкостное сопротивление.

В процессе измерения реактивное емкостное сопротивление приводит только к образованию разности фаз между током и напряжением и может быть скомпенсировано при помощи специальных цепей, введенных в измерительное устройство.

Совершенно иное положение наблюдается при измерении омического сопротивления ячейки. Если для полного исключения или значительного уменьшения погрешностей от θ и R_L можно подобрать соответствующие условия (например, применение идеально поляризуемого электрода и инертного электролита), то поляризационное сопротивление создает более значительные погрешности: для исключения которых необходимо уже применять ряд специальных мер.

Величина поляризационного сопротивления: ΔR_s , а следовательно, и величина погрешности, которая вносится в измеряемое сопротивление, зависят, как указывалось выше от большого числа различных параметров системы (см. табл.4):

Таблица 4. Величина погрешности измерения в зависимости от различных параметров системы.

Материал электрода	Состав и концентрация раствора	Частота, гц	Погрешность от ΔR_s , %	Погрешность измерения, %
Ni	10^{-3} н раствор KCl	5000	11,4	0,04
Ag	10^{-1} н раствор AgNO_3	500	20,0	0,01
-//-	То же	4000	6,7	
Pt(гладкая)	0,025н HCl + 3% H_2PtCl_6 + 0.025% $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	700	2,4	0,01
-//-	-//-	4350	1,0	
Pt(платинированная)	-//-	700	0,003	0,001
-//-	-//-	3000	0,001	

Из таблицы видно, что в некоторых случаях погрешность от поляризационного

сопротивления может достигнуть 20%. Наименьшая погрешность наблюдается при измерении с платиновыми платинированными электродами, которая при частоте 3000 Гц равна погрешности измерения, и, следовательно, этой величиной можно пренебречь. В остальных случаях при измерениях высокой точности необходимо вводить поправку на поляризационное сопротивление.

Влияние отдельных параметров на величину поляризационного сопротивления

Материал электрода. Материал электрода оказывает значительное влияние на величину ΔR_s . Это можно видеть из табл. 5 в которой приведен поляризационный ряд металлов и некоторых сплавов по измерениям в 0,134 н. водном растворе KCl при частоте 5 кГц и температуре 25° С. Все исследованные металлы и сплавы по величине поляризационного сопротивления ΔR_s можно приблизительно разделить на шесть групп. Металлы первой и второй групп создают большое поляризационное сопротивление и в качестве электродов в кондуктометрии не используются. Металлы, отнесенные к третьей, четвертой и пятой группам, создают сравнительно малое поляризационное сопротивление и могут использоваться как электродный материал в кондуктометрии. У металлов шестой группы поляризационное сопротивление практически равно нулю поэтому они наиболее часто используются в кондуктометрии.

Теория явлений, происходящих на поверхности электрода при прохождении переменного тока, и связь этих явлений со свойствами активной поверхности и величиной активного сопротивления ΔR_s еще не разработана. На основании экспериментальных данных можно предполагать, что величина поляризационного сопротивления связана со строением кристаллической решетки материала электрода, адсорбционными свойствами его активной поверхности, окклюзией водорода материалом и сродством материала к кислороду (образование поверхностных окисных пленок).

Таблица 5. Поляризационное сопротивление для различных электродных материалов.

№ группы	Металл или сплав	ΔR_s ом
1	Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, In, Ag, Au, Ir, Os.	Очень велико, металл в качестве электрода не используется
2	Sn, Mo, Co, W, Cr	То же
3	Нержавеющая сталь марки IX18H9T (содержит Cr, Ni, Fe, Ti), Fe, Ge, Cu, Ag, Ni, Al, латунь	2,10
	Монель (Ni, Cu)	0,15
4	Гладкие Pt, Pd, Rh, Os – чернь, Ir – чернь	0,19
	Ta,	0,28
5	Ru, Nb, Th, V, La, Ce, Zr	(поверхность покрыта окисной пленкой)
	Ti	0,13
6	Pt – чернь, Pd – чернь	Практически равна нулю

Состояние поверхности электрода. Состояние поверхности электрода в значительной степени влияет на величину, импеданса Z_s . Из табл. 6 видно, что для электродов, изготовленных из двух различных материалов развитие истинной поверхности приводит к уменьшению поляризационных явлений. Это объясняется тем, что при увеличении истинной поверхности электрода снижается соответственно истинная плотность тока поляризации и, следовательно, поляризационный эффект.

Расстояние между электродами. Многочисленные исследования показали, что расстояния между электродами в кондуктометрической ячейке не оказывают существенного влияния на величину поляризационного сопротивления ΔR_s .

Таблица 6. Зависимость величины поляризационного импеданса от состояния поверхности.

Материал электрода	Состояние поверхности	Относительная величина Z_s
Платина	Платинированная	1
-//-	Слегка платинированная	11,3

-//-	Гладкая	990
Латунь	Платинированная	6,4
-//-	Травленая и графитированная	25,8
-//-	Травленая	54
-//-	Полированная	57

Частота переменного тока. Частота переменного тока оказывает сильное влияние на поляризационный эффект. Многими исследователями было показано, что для обратимых электродов из различных материалов в водных растворах различных концентраций зависимость величины R_S от частоты выражается следующей формулой:

$$R_S = \frac{\eta}{\sqrt{w}}. \quad (34)$$

где η – константа. Из соотношения (34) следует, что R_S уменьшается с повышением частоты и достигает незначительной величины при частоте выше 1 кГц. С другой стороны, зависимость поляризационной емкости от частоты имеет вид

$$C_S = \frac{1}{\eta\sqrt{w}}. \quad (35)$$

Константа η в выражениях (34) и (35) отражает зависимость R_S и C_S от концентрации, коэффициента диффузии ионов и потенциала в двойном слое:

$$\eta = \sum_i \beta_i \nu_i \frac{1}{\sqrt{2D_i}}, \quad (36)$$

где $\beta_i = \frac{\partial E}{\partial W_i}$; W_i – концентрация потенциалопределяющих ионов i -го рода в присутствии

достаточно большого количества инертного электролита, который вводится для исключения эффекта миграции потенциалопределяющих ионов; ν_i – количество эквивалентов ионов, возникающих от химического взаимодействия при переходе через поверхность раздела фаз одного фарадея электричества, D_i – коэффициент диффузии потенциалопределяющих ионов и E – потенциал в двойном слое с поправкой на падение напряжения ($E = \varphi - \Delta\varphi$).

Температура электролита. Величина температурного коэффициента ΔR_S отрицательная, имеет величину около 1 % на градус и не зависит от частоты в пределах 500 – 4000 Гц.

Влияние платинирования. Из данных табл. 7 следует, что погрешность, создаваемую поляризационным сопротивлением при измерениях электропроводности можно значительно уменьшить, применяя платиновые электроды, покрытые платиновой чернью. Этот эффект впервые обнаружен Кольраушем, который рекомендовал производить осаждение платиновой черни электролизом из раствора хлороплатината (H_2PtCl_6) с добавлением следов ацетата свинца. Рекомендациями Кольрауша пользуются до настоящего времени, за исключением случаев, когда измеряется электропроводность очень разведенных растворов или существует опасность, что платиновая чернь будет катализировать нежелательные реакции в растворе.

Таблица 7. Зависимость между величиной поляризационного сопротивления и степенью платинирования.

Частота, Гц	Степень платинирования, $\kappa/\text{см}^2$						
	0	0,42	0,84	1,7	6,0	12,6	63
	Величина погрешности от ΔR_S , Ом						
1000	4,285	0,064	0,028	0,016	0,005	0,005	0,007
2010	3,012	0,046	0,020	0,011	0,004	0,004	0,005
3070	2,425	0,039	0,017	0,009	0,003	0,003	0,004

Детальное исследование влияния платинирования на величину поляризационного сопротивления (см. табл. 7) показало, что платинирование необходимо производить при следующих условиях: состав раствора – 0,025 н. HCl , содержащая 3% H_2PtCl_6 и 0,025% ацетата свинца, плотность тока 0,0014 А/см² с переменной полярности через каждые 10 сек. Уже незначительное платинирование (0,4.2 κ на 1 см²), которое визуально определяется: как небольшое потемнение поверхности платины, снижает величину поляризационной

погрешности в 60–70 раз, увеличение степени платинирования до 6 к на 1 см² – еще в 11,0 раз. Эту степень платинирования следует считать оптимальной, так как дальнейшее ее увеличение не уменьшает ΔR_S . При дальнейшем увеличении степени платинирования наблюдался хлопьевидный осадок плохо удерживающийся на поверхности электрода.

Способы исключения погрешности от поляризационного сопротивления

Таким образом, на основании изложенного выше, первым способом уменьшения или исключения погрешности от ΔR_S является применение платинирования. При этом необходимо отметить, что платинированные электроды возможно применять только в тех случаях, когда измеряют электропроводность нейтральных и слабо разведенных растворов, имеющих концентрацию выше 0,01 н., если отсутствует опасность, что платиновая чернь будет катализатором нежелательной химической реакции в растворе, и если платиновая чернь не будет удаляться с электродов механически при заполнении ячейки, как это происходит, например, при определении электропроводности паст, жиров, масел, концентрированных суспензий или эмульсий.

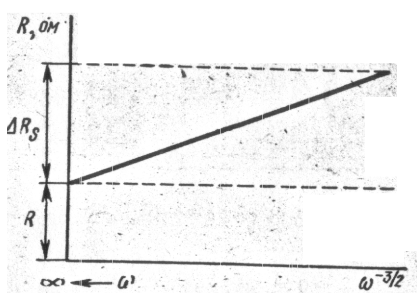


Рис. 42. Зависимость величины погрешности, создаваемой поляризационным сопротивлением от частоты.

Таким образом, когда есть условия для применения платинированных электродов, то при соответственном выборе степени платинирования и частоты погрешность, создаваемую поляризационным сопротивлением, можно уменьшить до такой величины, что даже при измерениях, производимых с самой высокой точностью, нет необходимости вводить поправку в результаты измерения на поляризационное сопротивление.

Когда измеряют электропроводность кислых или щелочных растворов при достаточно большом разведении и когда платиновая чернь действует на них каталитически, рекомендуется уменьшать степень платинирования или совсем не платинировать. В этом случае необходимо вводить

поправку на величину поляризационного сопротивления.

Метод введения поправки основан на использовании выражения (33), в котором второй действительный член представляет собой величину погрешности

$$\Delta R_S = \frac{2R_S C_S^2}{w^2 R_S^2 C_S^2 C^2 + (C + C_S)^2} \quad (37)$$

Подставляя в (37) соотношения (34) и (35), при условии, что $C \gg C_S$ получаем зависимость ΔR_S от частоты.

$$\Delta R_S = \frac{1}{\eta C^2} w^{-3/2}. \quad (38)$$

Графически соотношение (38) изображается прямой линией с наклоном, определяющимся коэффициентом $\frac{1}{\eta} C^2$. Произведя измерения сопротивления электролита при нескольких частотах, значительно различающихся между собой, и нанеся на график, зависимость

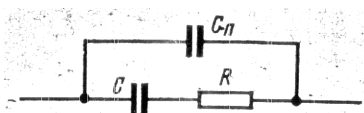


Рис. 43. Эквивалентная электрическая схема кондуктометрической полуячейки при повышенных частотах.

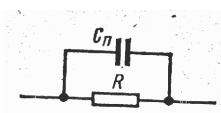


Рис. 44. Эквивалентная электрическая схема высокочастотной кондуктометрической ячейки.

на сильную зависимость ΔR_S от C и, следовательно, от величины истинной поверхности электродов.

Из соотношения (37) следует, что устранить ΔR_S можно производя измерения при

величины; измеренного сопротивления от $w^{-3/2}$, получаем прямую линию экстраполяцией которой к бесконечно большой частоте, когда, $\Delta R_S = 0$, можно получить истинную величину сопротивления (рис. 42).

Соотношение (38) указывает также

повышенных частотах, когда ΔR_s и C_s близки к нулю. Эквивалентная схема контактной ячейки для этого случая приведена на рис. 43, а при еще более высоких частотах, при условии $\left| \frac{1}{\omega} C \right| \ll R$ применяется эквивалентная схема, изображенная на рис. 44. В этих случаях необходимо учитывать паразитное емкостное, сопротивление $X = \frac{1}{\omega} C_n$, которое создает погрешность измерения.

Свойства низкочастотных кондуктометрических ячеек.

Кондуктометрическая ячейка – наиболее сложный элемент измерительного устройства. Поскольку здесь мы встречаемся с явлениями и электрохимическими, и электрическими, то конструкция ячейки должна удовлетворять требованиям, предъявляемым со стороны как электрохимической, так и электрической. Источники погрешностей, имеющих электрохимическую природу, рассмотрены ранее. Поэтому здесь мы рассмотрим источники погрешностей имеющих электрическую природу и конструкции кондуктометрических ячеек, применяемых в различных измерительных устройствах для измерения электропроводности и кондуктометрического титрования с использованием постоянного тока и переменного тока низкой частоты

Двухэлектродные ячейки для измерения контактным методом

Константа ячейки. Величина удельной электропроводности ионных проводников выражается уравнением

$$\chi = \frac{L}{S} \cdot \frac{1}{R}. \quad (39)$$

Отношение L/S наиболее просто определяется в том случае, если проводник имеет строго определенную геометрическую форму, которой ограничиваются силовые линии тока, проходящего через проводник. Это наблюдается, например, при измерении электропроводности металлических проводников.

Однако для вычисления электропроводности раствора на основании выражения (39) необходимо знать константу ячейки $L/S = A \text{ см}^{-1}$, которую невозможно определить прямым измерением длины сосуда и площади его поперечного сечения вследствие:

- а) рассеивания силовых линий тока, которые не ограничиваются столбиком электролита, находящимся точно между электродами;
- б) невозможности выдержать точно параллельное расположение электродов и строго определенную их форму;
- в) сложной формы стеклянного сосуда, ограничивающего распространение силовых линий тока (объем электролита).

На рис. 45 приведены три конструкции двухэлектродных кондуктометрических ячеек. На схеме а изображена ячейка со свободно перемещающейся системой электродов и схема рассеяния силовых линий тока в объеме электролита. Недосток этой ячейки заключается в том, что при незначительном перемещении системы электродов относительно стенок сосуда и при изменении уровня электролита, происходит перераспределение силовых линий тока между электродами, приводящее к изменению константы ячейки. На схеме б изображена ячейка с фиксированными плоскими электродами. Сложная форма сосуда и

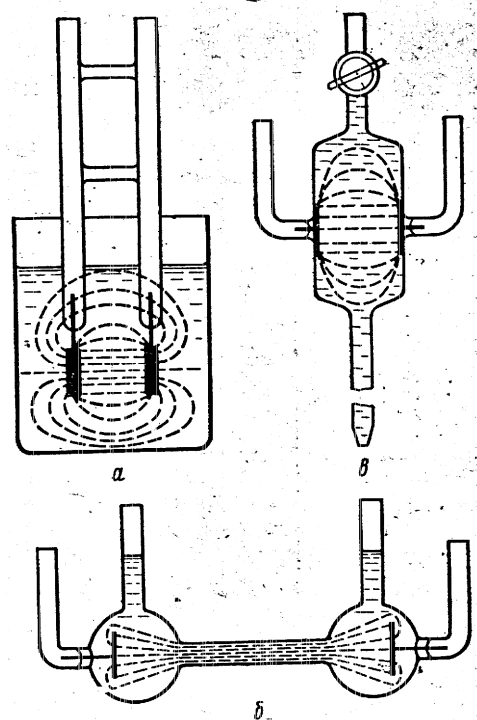


Рис. 45. Конструкции контактных кондуктометрических ячеек и распределение силовых линий: а – свободно перемещающаяся система электродов; б – с фиксированными электродами; в – с электродами, плотно прижатыми к стенкам

наличие электролита в пространстве между задними поверхностями электродов и стенками сосуда не дает возможности производить прямое измерение константы сосуда. На схеме в изображена ячейка, в которой электроды плотно прижаты к стенкам сосуда. Однако и в этом случае прямое измерение константы A невозможно вследствие рассеяния силовых линий тока в объеме электролита, заключенного в сосуде. На практике принято для определения константы ячейки A применять стандартные водные растворы хлористого калия, величина электропроводности которых при различных температурах, известна с большой точностью. После измерения сопротивления ячейки, заполненной раствором хлористого калия с известной величиной χ , из произведения $A = \chi R$ легко вычисляется константа ячейки A .

При определении константы ячейки с применением стандартных растворов KCl , концентрация которых ниже 0,1 н., необходимо делать поправку на электропроводность воды, которая при 25 °С должна иметь величину, близкую к $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{см}^{-1}$.

Погрешность от теплового эффекта при протекании тока через ячейку. При любом методе измерения через ячейку протекает ток. Чувствительность измерения зависит от величины напряжения, приложенного к ячейке от источника, и, следовательно, от величины тока через ячейку. Но такой способ увеличения чувствительности не всегда пригоден, так как он может привести к увеличению погрешности вследствие нагревания электролита током, проходящим через ячейку во время измерения. Погрешность измерения P (в %) от теплового эффекта определяется из следующего выражения:

$$P = \frac{a_2 \chi E^2 t}{AV}, \quad (40)$$

где- a_2 —константа, равная $100 \text{ аВ}/\gamma\sigma_0$; $a = 0,24 \text{ а}_1^2$; величина константы a_1 определяется параметрами измерительной цепи; β – температурный коэффициент электропроводности электролита; γ – плотности электролита; σ_0 – удельная теплоемкость электролита; χ – удельная электропроводность электролита; E – напряжение рабочего тока на ячейке; t – продолжительность измерения; A – константа ячейки и V – объем электролита. Для цилиндрических ячеек, когда площадь электродов приблизительно равна поперечному сечению сосуда, можно упростить выражение (40), подставив L/S вместо A и LS вместо V :

$$P = \frac{a_2 \chi E^2 t}{L^2}. \quad (41)$$

Анализ выражений (40) и (41) приводит к следующим выводам:

- 1) для уменьшения погрешности измерения необходимо стремиться к уменьшению величин E и t , входящих в числитель;
- 2) наибольшее влияние на величину погрешности оказывает величина напряжения E . Напряжение, на основании закона Ома, прямо пропорционально току через ячейку, и поэтому для уменьшения теплового эффекта от тока для питания ячейки необходимо применять предельно низкое напряжение;
- 3) следует предельно сократить продолжительность времени отдельного измерения;
- 4) необходимо стремиться к увеличению константы ячейки A , что достигается увеличением расстояния между электродами и уменьшением поперечного сечения сосуда. Узкая длинная ячейка – наиболее удобная форма для создания условий хорошего теплообмена между измеряемым электролитом и жидкостью термостата;
- 5) увеличение объема сосуда ячейки приводит к уменьшению погрешности измерения, так как для нагревания большого объема электролита требуется длительное время. Препятствием к этому является наличие иногда очень малого объема электролита для измерения;
- 6) для сохранения заданной величины, погрешности при измерении электролитов, имеющих величину электропроводности, изменяющуюся в широких пределах при постоянстве других факторов, необходимо применять ячейки с различной константой A . Именно для электролитов с большой удельной электропроводностью следует применять ячейки с большой величиной константы A (более длинные), для электролитов с малой величиной удельной электропроводности – ячейки с малой

величиной A (более короткие).

Погрешность от паразитных токов. В некоторых случаях в измеряемую величину вносится погрешность от паразитных токов, возникающих между проводниками ячейки через термостатную жидкость. Исследования показали, что погрешности от паразитных токов, могут достигать до 0,3% измеряемой величины, увеличиваются с ростом сопротивления электролита и с повышением частоты. Величина паразитных емкостей в значительной степени зависит от диэлектрической проницаемости жидкости термостата, в которую погружена ячейка.

Для уменьшения паразитных емкостей в качестве термостатной жидкости следует применять вещество с малой диэлектрической проницаемостью, например, кремнийорганическую жидкость №5 ($v=0,8-1,2$ и $\epsilon=2,2-3,6$)

В отношении конструкции следует отдавать предпочтение вытянутым в горизонтальном направлении ячейкам для того, чтобы соединительные провода находились на возможно большем расстоянии от резервуаров с измеряемым электролитом.

Четырехэлектродные контактные ячейки.

Четырехэлектродные контактные ячейки, описанные ниже, могут применяться как в измерительных устройствах постоянного тока, так и в устройствах переменного тока низкой частоты.

На рис. 46 показано схематическое устройство четырехэлектродной ячейки. По краям сосуда расположены два токовых электрода A_1 и A_2 , которые служат для подведения тока к ячейке. При наличии тока через ячейку на токовых электродах всегда будут наблюдаться поляризационные явления, охватывающие область поверхности раздела электрод – раствор и приэлектродного слоя электролита. Таким образом, в пространстве между электродами A_1 и A_2 можно представить три области с различным падением напряжения (рис. 47) области АВ и ВС, находящиеся в непосредственной близости от токовых электродов с сильным падением напряжения ΔE_1 и область ВС, находящаяся в глубине раствора, с устойчивым, падением напряжения ΔE_2 . В этой области расположены измерительные или потенциальные электроды B_1 и B_2 .

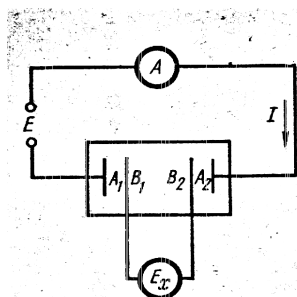


Рис. 46. Схематическое устройство четырехэлектродной ячейки.

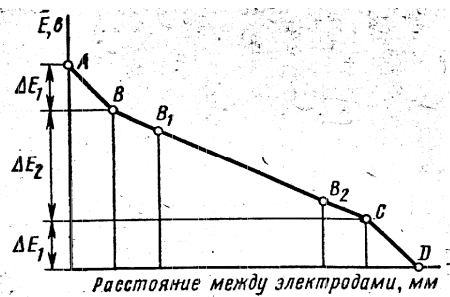


Рис. 47. Области с различным падением напряжения между электродами в четырехэлектродной ячейке.

B_1 и B_2 .

На двухэлектродной ячейке в отличие от четырехэлектродной измеряется падение напряжения между точками AD, имеющее иную величину. Точное измерение падения напряжения на участке BC при помощи электродов B_1 и B_2 возможно при соблюдении трех основных условий: ток через

ячейку должен быть стабильным, не должен вызывать значительного теплового эффекта, а измерительное устройство, подключаемое к электродам не должно потреблять тока, т. е. при измерении электроды не должны поляризоваться. При современном состоянии измерительной техники эти условия полностью удовлетворяются.

Конструкции низкочастотных кондуктометрических ячеек.

Известно очень большое число ячеек, удовлетворяющих самым разнообразным требованиям. Мы рассмотрим только несколько конструкций, наиболее подходящих для проведения измерений и низкочастотного кондуктометрического титрования. Кроме рассмотренных ранее требований к кондуктометрическим ячейкам, к ячейкам для титрования предъявляется еще одно требование – это постоянство константы ячейки в процессе титрования в связи с изменением объема раствора и "необходимостью перемешивания раствора в процессе титрования.

На рис. 48 изображена ячейка, имеющая малые паразитные емкости. Ячейка имеет две

колбы-резервуара, соединенные трубкой. Конструкция электродов и ячейки позволяет легко делать перемешивание электролита и промывку ячейки путем переливания жидкости из одной колбы в другую при наклонах.

Конструкция ячейки, константа которой мало зависит от объема жидкости в сосуде,

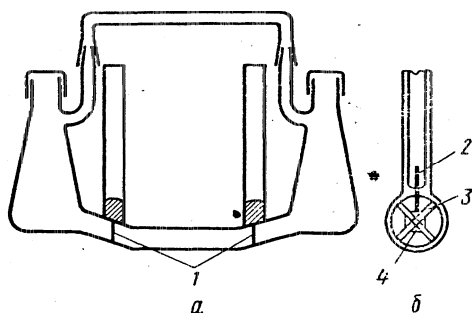


Рис. 48. Двухэлектродная ячейка с малыми паразитными емкостями (а) и конструкция платинового электрода (б): 1 – платиновые электроды; 2 – платиновая проволока ($\varnothing=0,2$ мм); 3 – платиновая проволока ($\varnothing=1$ мм); 4 – платиновая фольга ($\varnothing=0,1$ мм)

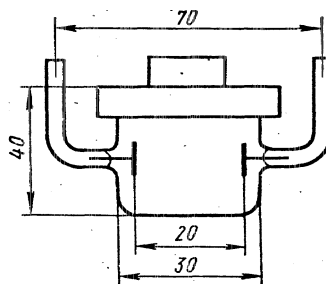


Рис. 49. Титрационная ячейка с константой, мало зависящей от объема раствора

показана на рис. 49. Для этой ячейки характерна расширенная верхняя часть. Титруемым раствором заполняют сосуд до расширенной части. При размерах ячейки, указанных на рисунке, этот объем равен 35 мл. При титровании уровень жидкости сравнительно мало повышается, так как заполняется расширенная часть сосуда. В ячейке такой конструкции можно использовать электроды больших размеров при сравнительно небольшом количестве титруемого раствора, что особенно важно при титровании неводных растворов, имеющих большое сопротивление.

При работе с хорошо проводящими растворами требуются электроды меньшей площади. В соответствии с этим можно уменьшить размеры электродов и размеры ячейки.

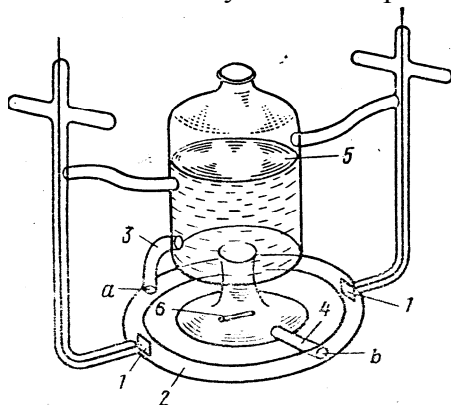


Рис. 50. Титрационная ячейка с константой, не зависящей от объема раствора: 1 – электроды; 2 – кольцевая трубка; 3 и 4 – соединительные трубки; 5 – резервуар; 6 – магнитная мешалка

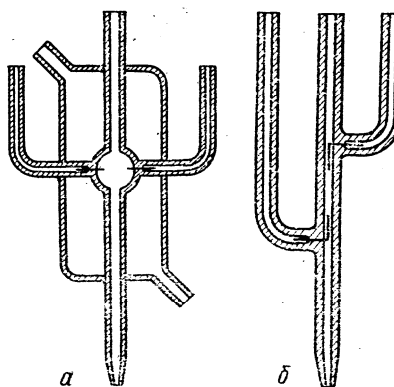


Рис. 51. Конструкция микроячеек: а – емкостью 1–2 мл с термостатированием; б – емкостью 0,02 мл

Ячейка сложной конструкции, отличающаяся тем, что ее константа остается неизменной в пределах 0,01% при значительных изменениях объема в резервуаре при титровании, изображена на рис. 50. Это достигается тем, что электроды 1 ячейки впаяны по диаметру кольцевой трубки. В средних точках между электродами припаяны трубки 3 и 4, соединяющие кольцо с резервуаром 5. Потенциалы точек а и б, в которых припаяны трубки 3 и 4, равны. Поэтому ток через эти трубки в резервуар не попадает. Таким образом, пути протекания жидкости и тока полностью разделены. Изменением диаметра кольца, и внутреннего диаметра трубки можно варьировать константу ячейки в пределах от 3 до 36. Конструкция: резервуара 5

позволяет использовать магнитную мешалку 6.

Ячейки, приведенные на рис. 51, имеют малые объемы. Их можно использовать для титрования путем: засасывания периодически, раствора, из титрационного сосуда и измерения, его электропроводности. Ячейка, изображенная на рис. 51, *а*, имеет объем 1 – 2 мл и позволяет производить термостатирование. Для измерений в ячейке, изображенной на рис. 51, *б*, требуется объем раствора около 0,02 мл. Ячейку можно изготовить из микропипетки емкостью 0,1 мл.

Измерения на переменном токе.

Альтернативой метода измерения проводимости на постоянном токе являются измерения на переменном токе, выполненные в широком диапазоне частот. На основании этих измерений в удачном случае получают, кроме проводимости на постоянном токе, информацию об электродной емкости, емкостях и сопротивлениях межкристаллитных границ, а также о вкладе электронной проводимости.

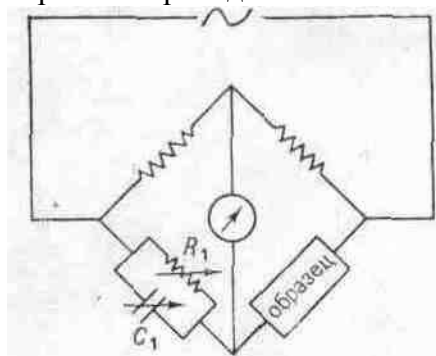


Рис. 52. Схема моста Уитстона для измерений R и C .

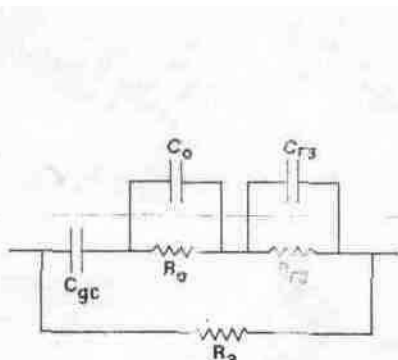


Рис. 53. Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита. $R_{гз}$, $C_{гз}$ – сопротивление и емкость границ зерен; $R_{об}$, $C_{об}$ – объемные сопротивление и емкость; $R_{з}$, – электронное сопротивление; $C_{дс}$ – приэлектродная емкость двойного слоя.

Измерения на переменном токе часто проводят, используя электрическую схему типа моста Уитстона; при этом сопротивление R и емкость C изучаемого образца уравниваются переменными резисторами и конденсаторами (рис. 52.) Переменные элементы R и C могут быть соединены параллельно (так называемый мост адмиттанса, рис. 53) или последовательно (импедансный мост). Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильной интерпретации результатов, которая усложняется тем, что эквивалентная схема ячейки (т. е. схематическое представление последней в виде комбинации сопротивлений и емкостей), как правило, неизвестна и, по сути, образец с примыкающими электродами представляет собой электрический «черный ящик». Это означает, что величины R и C , найденные при уравнивании моста на какой-либо фиксированной частоте, совсем не обязательно должны соответствовать реальным R и C образца или ячейки. Поэтому необходимо проводить измерения в широком интервале частот и выделять ту область, где измеряемые величины соответствуют истинному объемному сопротивлению образца.

Многие измерения на переменном токе выполнены с применением блокирующих электродов из золота. В этом случае не происходит разряда ионов или других реакций на границе электрод–электролит и, следовательно, эта граница может быть эквивалентно представлена как емкость двойного слоя $C_{дс}$, типичная величина которой составляет 10^{-6} Ф/см². Емкость двойного слоя последовательно соединена с сопротивлением образца. В поликристаллических материалах общее сопротивление образца представляет собой сумму объемного сопротивления зерен $R_{об}$ и межзеренного сопротивления $R_{гз}$ (иначе сопротивления границ зерен) (рис. 53). $R_{гз}$ шунтировано емкостью границ зерен $C_{гз}$, величина которой

обратно пропорциональна толщине межзеренного граничного слоя. Емкость плоского конденсатора определяется выражением

$$C = \varepsilon' e_0 A d^{-1} \quad (42)$$

где A – площадь обкладок, d – расстояние между ними, e_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см, ε' диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей пространство между обкладками. Обычно $C_{гз} = 10^{-9}$ Ф = 1 нФ, тогда как сопротивление границ зерен трудно характеризовать типичной величиной. Как правило, удельное сопротивление (т. е. сопротивление, отнесенное к единичной длине) границ зерен больше, чем объемное сопротивление кристалла, но так как границы зерен могут быть на несколько порядков тоньше самих зерен, то в действительности $R_{гз}$ может быть и меньше, чем $R_{об}$. Величины сопротивлений $R_{об}$ и $R_{гз}$ почти всегда сильно зависят от температуры, тогда как для емкостей эта зависимость не характерна. Объемное сопротивление $R_{об}$ шунтировано объемной емкостью $C_{об}$ (рис. 51), связанной с геометрической емкостью¹ образца (или ячейки) C_0 и диэлектрической проницаемостью твердого электролита соотношением

$$\varepsilon' = \frac{C_{об}}{C_0} \quad (43)$$

Применяя представления и термины, принятые для диэлектриков (например, термин «диэлектрическая проницаемость»), к ионным проводникам, следует делать это, отдавая себе отчет в том, что эти группы веществ противоположны по электрическим свойствам. Диэлектрическая проницаемость твердых электролитов характеризует их в отсутствии перемещения ионов на большие расстояния. Экспериментально величина ε' может быть найдена из измерений на переменном токе, если частота настолько велика, что направление приложенного электрического поля меняется прежде, чем ионы смогут значительно сдвинуться с места. Таким образом, как и в обычных диэлектриках, величины ε' и $C_{об}$ связаны с поляризацией атомов и электронов. Типичные значения ε' лежат в интервале от 5 до 20. Если принять геометрическую постоянную ячейки равной 1, то $\varepsilon' = \frac{C_{об}}{e_0}$, откуда $C_{об} \approx 10^{-12}$ Ф (≈ 1 пФ).

Если твердый электролит характеризуется значительным вкладом электронной проводимости, то в эквивалентной схеме ячейки это отражают, включая параллельно контуру электронное сопротивление $R_э$. Если электронное сопротивление достаточно мало, оно может закорачивать весь контур, включая емкость двойного слоя на границах электрод – электролит. Однако в большинстве твердых электролитов $R_э \gg (R_{гз} + R_{об})$ и в таких случаях закорачивание электронным сопротивлением можно не принимать во внимание.

Моделирование процессов в ячейках с твердыми электролитами требует построения сложных эквивалентных схем типа такой, как показана на рис. 53. Основная задача исследования при этом сводится к построению эквивалентной схемы, адекватно отражающей электрохимические процессы в ячейке, а также к расчету различных омических и емкостных параметров этой схемы. При проведении измерений по мостовой схеме на постоянной частоте можно получить лишь результирующие значения R и C ячейки, отражающие в обобщенном виде всю совокупность происходящих процессов. Гораздо большую информацию можно получить при изучении частотных зависимостей R и C . Не имея возможности полностью изложить теорию этого метода, приведем ниже лишь краткое описание его возможностей в применении к исследованию твердых электролитов.

Напомним, что величина тока I , проходящего через сопротивление R при приложении поля E , определяется законом Ома

$$I = \frac{E}{R} \quad (44)$$

и не зависит от частоты поля. Конденсатор блокирует прохождение постоянного тока, а проходящий через него переменный ток, описывается выражением

¹ C_0 – геометрическая емкость ячейки, она тождественна емкости ячейки с тем же расположением электродов, «заполненной» вакуумом.

$$I = j\omega CE \quad (45)$$

где ω_0 – угловая частота ($\omega=2\pi f$), а $i = \sqrt{-1}$. Эти соотношения для R и C можно записать в виде

$$I = \frac{E}{Z} \quad (46)$$

где Z – полное сопротивление (импеданс) цепи. Емкостное сопротивление является мнимой величиной, так как содержит множитель i . Это означает, что между синусоидальным напряжением и током имеется сдвиг по фазе на 90° (ток опережает напряжение на 90°). При последовательном соединении сопротивления и емкости (рис. 54) полное падение напряжения в цепи E складывается из падений на двух участках:

$$E = E_1 + E_2 \quad (47)$$

и, следовательно, полное сопротивление определяется выражением

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C} = R - \frac{i}{\omega C} \quad (48)$$

Как видно, полное сопротивление включает в себя действительную и мнимую части (R и $\frac{1}{i\omega C}$) и потому называется комплексным сопротивлением (или импедансом), которое обозначается звездочкой Z^* ,

$$Z^* = Z' - iZ'', \text{ где } Z' = R, Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (49)$$

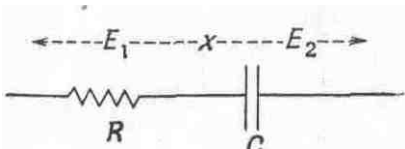


Рис. 54. Последовательное соединение сопротивления и емкости. E_1 и E_2 – соответствующие падения напряжений.

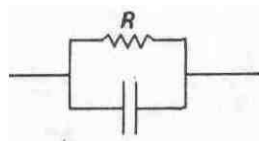


Рис. 55. Параллельное соединение сопротивления и емкости.

При параллельном соединении R и C (рис. 55), складывая обратные величины омического и емкостного сопротивлений, рассчитывают обратную величину импеданса

$$A^* = 1/Z^* = \left(\frac{1}{R}\right) + i\omega C \quad (50)$$

и называемую адмиттансом цепи, который, так же как импеданс,

разделяется на действительную и мнимую части:

$$A^* = A' + iA'',$$

где

$$A' = 1/R \text{ и } A'' = \omega C$$

Импеданс для схемы, изображенной на рис. 55, можно представить как обратную величину адмиттанса:

$$Z^* = (A^*)^{-1} = \left(\frac{1}{R} + i\omega C\right)^{-1} = \frac{R}{(1 + i\omega RC)} = \frac{R(1 - i\omega RC)}{(1 - i\omega RC)(1 + i\omega RC)} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - R \frac{i\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \quad (52)$$

Откуда

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}, Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \quad (53)$$

Формулы для вычисления импеданса и адмиттанса могут быть выведены для любого

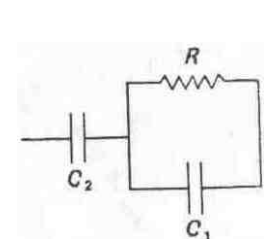


Рис. 56. Эквивалентная схема ячейки из твердого электролита с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен.

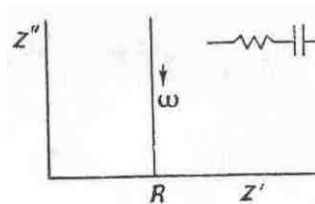


Рис. 57. Импеданс ячейки с последовательным соединением R и C .

сочетания омических сопротивлений и емкостей, однако сложность этих соотношений резко возрастает с увеличением числа составляющих RC-элементов. Так, для эквивалентной схемы,

моделирующей электрическое поведение монокристалла твердого электролита с двумя блокирующими электродами (рис. 56), импеданс Z^* и адмиттанс A^* могут быть вычислены по формулам

$$Z^* = \left(\frac{1}{R} + i\omega C_1 \right)^{-1} + \frac{1}{i\omega C_2} \quad (54)$$

$$A^* = \left(\left(\frac{1}{R} + i\omega C_1 \right)^{-1} + \frac{1}{i\omega C_2} \right)^{-1} \quad (55)$$

Для эквивалентной схемы, изображенной на рис. 57:

$$A^* = \frac{1}{R_9} + \left[\frac{1}{i\omega C_{oc}} + \left(\frac{1}{R_{об}} + i\omega C_{об} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{з3}} + i\omega C_{з3} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (56)$$

Представление этого уравнения в форме, позволяющей разделить действительную и мнимую части, существенно удлинит его запись. Читатель может самостоятельно попытаться выполнить это преобразование.

Обработка данных, полученных в экспериментах на переменном токе, выполняется путем их представления на комплексной плоскости (метод годографа) в координатах мнимая часть (например, Z'')–действительная часть (Z'). Будучи нанесены на график в линейном масштабе, экспериментальные точки обычно образуют полуокружности и/или лучи. Например, импеданс схемы последовательного соединения R и C (рис. 54) дает в Z^* -комплексной плоскости вертикальный луч, так как Z' – величина постоянная и равная R , а Z'' уменьшается с ростом ω (рис. 57). Параллельное соединение R и C (рис. 55) дает в Z^* -плоскости полуокружность, которая на рис. 58 построена для значений $R=10^3$ Ом и $C=10^{-6}$ Ф. Полуокружность пересекает действительную ось Z' в точках 0 и R , а ее максимум соответствует $Z'=0,5 R$ и наблюдается при частоте, удовлетворяющей условию $\omega RC=1$.

В более сложных эквивалентных схемах каждому параллельно подключенному RC -элементу отвечает своя полуокружность в комплексной Z^* -плоскости. Например, схеме, представленной на рис. 53, благодаря параллельному соединению $R_{об}$, $C_{об}$ и $R_{з3}$, $C_{з3}$ должны соответствовать два полукруга. В схеме, приведенной на рис. 56, элементам R и C_1 отвечает полуокружность, а последовательно включенной емкости C_2 – луч (рис. 59).

Значения R определяют по пересечению луча или полуокружности с осью Z' . Учитывая то, что каждая точка полуокружности или луча соответствует определенной частоте, при измерениях чрезвычайно важно охватить достаточно широкий интервал частот. Напротив, результаты, полученные на единственной частоте, трудно интерпретировать, так как неизвестно, лежат ли они на луче (и тогда величина R найдена корректно) или на полуокружности (и тогда найденная величина Z' меньше действительного значения R).

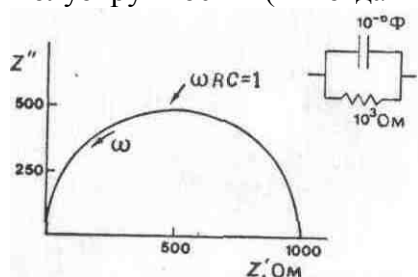


Рис. 58. Импеданс ячейки с параллельным соединением R и C .

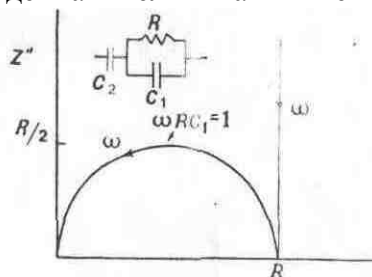


Рис. 59. Полуокружность и вертикальная прямая на графике импеданса в комплексной плоскости Z^* .

Эквивалентная схема ячейки с твердым электролитом может быть построена также только по результатам экспериментов, выполненных в широком интервале частот. Например, наличие вертикального луча в комплексной плоскости Z^* при низких частотах свидетельствует о наличии в эквивалентной схеме большой последовательно включенной емкости. Это в свою

очередь может означать, что электроды являются блокирующими, а электронная проводимость пренебрежимо мала по сравнению с ионной проводимостью. Если экспериментальные данные целиком ложатся на единственную полуокружность, как на рис.

58, то это может означать как отсутствие последовательной емкости в эквивалентной схеме, так и то, что она проявляется только в области более низких частот (рис. 59).

Напомним вкратце основную последовательность построений в комплексной плоскости. Если для измерений использован импедансный мост, то полученные величины соответствуют последовательному сопротивлению R_s и последовательной емкости C_s . Для построения зависимости Z'' от Z' экспериментальные результаты представляют в форме импеданса

$$Z^* = R_s + \frac{1}{i\omega C_s}, Z' = R_s, Z'' = \frac{1}{i\omega C_s} \quad (57)$$

и затем строят зависимость Z'' от Z' . Для построения не требуется каких-либо априорных допущений или знания уравнений импеданса ячейки. Этот метод «работает», потому что при каждой частоте подбором переменных R и C производится балансировка моста и в нулевой

точке $Z'_{\text{ячейка}} = R$, а $Z''_{\text{ячейка}} = \frac{1}{i\omega C_s}$. Выполняя анализ в комплексной плоскости, строят

зависимость одной переменной от другой и подбивают уравнение, выражающее объективную взаимосвязь этих переменных.

Все рассмотренные выше примеры анализировались путем построения зависимостей в плоскости комплексного импеданса. В целом же существуют четыре основных способа представления и анализа экспериментальных результатов, полученных на переменном токе (см рис. 60)

Различные формы представления результатов соответствуют различным способам записи уравнений для любой R, C -схемы и в принципе все содержат одну и ту же информацию.

комплексный импеданс	$Z^* = R_s - \frac{j}{\omega C_s}$	(индекс s означает измерения при последовательном подключении)
комплексный адмиттанс	$A^* \text{ (или } Y^*) = (Z^*)^{-1} = (R_p)^{-1} + j\omega C_p$	(индекс p означает измерения при параллельном подключении)
комплексная проницаемость	$\epsilon^* = A^*/j\omega C_0 = \epsilon' - j\epsilon''$	
комплексный электрический модуль	$M^* = (\epsilon^*)^{-1} = j\omega C_0 Z^* = M' + jM''$	

Рис. 60. Основные способы представления результата и анализа экспериментальных данных

Однако разные способы обработки результатов помогают выделить те или иные особенности исследуемой цепи. Для более сложных цепей целесообразно обрабатывать результаты измерений, применяя одновременно различные способы, чтобы извлечь из эксперимента максимум информации. Так, частотная зависимость импеданса лучше выявляет участки цепи с наибольшими омическими сопротивлениями. В поликристаллических материалах, имеющих относительно большее сопротивление границ зерен и малое объемное сопротивление кристаллитов, при исследовании импеданса проявляются в первую очередь именно эти межкристаллитные сопротивления, а объемные сопротивления могут быть на их фоне замаскированы. Напротив частотная зависимость комплексного электрического модуля позволяет выявить элементы с минимальной емкостью. В этом случае на результаты исследования поликристаллических материалов в основном влияют объемные свойства кристаллитов, а влияние межкристаллитных границ может быть малозаметным. Таким образом, применяя оба способа обработки экспериментальных данных можно раздельно анализировать явления, происходящие на границе кристаллитов и в их объеме.

Импедансный метод изучения электрохимической кинетики.

Общая характеристика релаксационных методов. Как следует из теории многостадийных электродных процессов, кинетику стадии разряда–ионизации можно изучить лишь при условии, что измеряемая константа скорости этой стадии $k_s^{(изм)}$ значительно меньше, чем диффузионная константа скорости k_D последовательно протекающей стадии массопереноса

$$k_s^{(изм)} \ll k_D \approx D / \delta_{эф},$$

где D – коэффициент диффузии реагирующей частицы; $\delta_{эф}$ – эффективная толщина диффузионного слоя.

В полярографическом методе, $\delta_{эф} = \sqrt{\pi D t}$, а потому при $t = \tau = 3$ с и $D = 10^{-5}$ см²/с, $k_D \approx \sqrt{10^{-5} / (3.14 \cdot 3)} \approx 10^{-3}$ см/с. В методе вращающегося дискового электрода согласно формуле (???) при $D = 10^{-5}$ см²/с и угловой скорости вращения 1000 об/мин, когда $\omega = 2\pi 1000 / 60 \approx 1000 / 60$ 105 рад/с; $\delta_{эф} = 1.61 \cdot (10^{-5})^{1/3} (0.01)^{1/6} 105^{1/2} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ см, и, следовательно, $k_D \approx 6.3 \cdot 10^{-3}$ см/с. Наконец, при снятии стационарных поляризационных кривых на неподвижном электроде толщина диффузионного слоя по порядку величины равна радиусу электрода, а потому при $\delta_{эф} \approx 0.5$ см и $D = 10^{-5}$ см²/с $k_D \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см/с¹. Таким образом, описанные в предыдущих параграфах методы позволяют исследовать кинетику стадии разряда–ионизации для сравнительно медленных электродных процессов, у которых $k_s^{(изм)} < 10^{-2} \div 10^{-2}$ см/с.

Для изучения более быстрых электрохимических реакций используют так называемые релаксационные методы, обеспечивающие существенно большие значения k_D . Достигается это за счет резкого уменьшения времени, через которое регистрируют состояние системы после вывода ее из равновесного состояния. Физический смысл таких измерений заключается в том, что за очень малые промежутки времени примыкающий к электроду слой раствора не успевает существенно обедниться реагирующим веществом, а потому стадия массопереноса как бы утрачивает свое значение. Формально же получается, что при $t \rightarrow 0$ $\delta_{эф} \rightarrow 0$, а $k_D \rightarrow \infty$ и $i_D \rightarrow \infty$, т. е. лимитирующей становится стадия разряда–ионизации.

Релаксационные методы условно делят на три группы: 1) импульсные потенциостатические; 2) импульсные гальваностатические; 3) методы, основанные на использовании переменного тока. В первой группе методов систему выводят из равновесия за счет заданного изменения потенциала и регистрируют зависимость тока от времени. Во второй группе, наоборот, систему выводят из равновесия за счет пропускания запрограммированного тока, а регистрируют зависимость потенциала от времени. Наконец, методы третьей группы основаны на периодических колебаниях исследуемой системы около ее равновесного состояния. Именно к этой группе относится импедансный метод, сущность которого заключается в измерении общего сопротивления электрохимической системы (ее импеданса) при протекании через нее синусоидального переменного тока.

Отметим, что использование релаксационных методов для изучения стадии разряда–ионизации быстрых электрохимических реакций [типа реакции (А)] может дать непротиворечивые результаты только при условии, если реагирующие вещества Ох и Red специфически не адсорбируются на исследуемом электроде.

Импеданс электрохимической реакции (А) при учете стадии разряда–ионизации и диффузии реагирующих частиц. Предположим, что вещества Ох и Red специфически не адсорбируются на исследуемом электроде, а их концентрация существенно меньше концентрации электролита фона и, следовательно, введение в раствор Ох и Red не сказывается на общем сопротивлении раствора $R_{р-ра}$ и емкости двойного электрического слоя $C_{д.с.}$. Предположим также, что площадь исследуемого электрода существенно (более чем в 100 раз) меньше площади вспомогательного электрода, т. е. вкладом последнего в общий измеряемый

¹ В результате естественной конвекции $\delta_{эф}$ может на порядок уменьшиться, а константа k_D соответственно возрасти.

импеданс можно пренебречь. В этих условиях электрохимическая ячейка оказывает переменному синусоидальному току малой амплитуды такое же сопротивление, как и эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 61. Изображенные на этой схеме и зависящие от частоты переменного тока емкость $C_s(w)$ и сопротивление $R_s(w)$ моделируют импеданс фарадеевского процесса.

Чтобы получить интересующие нас величины R_s и C_s из экспериментально измеряемых $R_{изм}$ и $C_{изм}$, характеризующих общий импеданс схемы 61, поступают следующим образом. Вначале измеряют импеданс в чистом растворе фона. В этих условиях $R_{изм}^0 = R_{p-ра}$ и $C_{изм}^0 = C_{д.с.}$. Знание $R_{p-ра}$ и $C_{д.с.}$ позволяет из опытных величин $R_{изм}$ и $C_{изм}$ в растворе, содержащем Ох и Red, рассчитать R_s и C_s , используя следующие формулы:

$$R_n = (R_{изм} - R_{p-ра}) \frac{1 + \xi^2}{\xi^2} \quad (58)$$

$$C_n = \frac{C_{изм}}{1 + \xi^2} - C_{д.с.} \quad (59)$$

где $\xi = (R_{изм} - R_{p-ра}) \cdot C_{изм} \cdot w$ и далее

$$R_s = \frac{R_n}{1 + \xi_1^2} \quad (60)$$

$$C_s = C_n \frac{(1 + \xi_1^2)}{\xi_1^2} \quad (61)$$

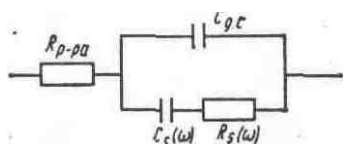


Рис. 61. Эквивалентная схема электрохимической ячейки при отсутствии специфической адсорбции реагирующих веществ:

$R_{p-ра}$ – сопротивление раствора; $C_{д.с.}$ – емкость двойного слоя; $R_s(w)$ и $C_s(w)$ – компоненты фарадеевского импеданса

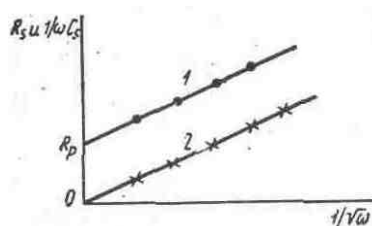


Рис. 62. Схематические зависимости омической (1) и емкостной (2) составляющих фарадеевского импеданса от частоты переменного тока при сочетании двух лимитирующих стадий: диффузии и разряда – ионизации

где $\xi_1 = R_n C_n w$ и $w = 2\pi\nu$ – круговая частота переменного тока. Входящие в уравнение (58)–(61) промежуточные величины R_n и C_n характеризуют фарадеевский импеданс при их параллельном включении.

Как следует из теории фарадеевского импеданса, при малых отклонениях потенциала от его равновесного значения ($\Delta E \ll RT/F \approx 0,025$ В) и при

учете только стадий разряда–ионизации и диффузии реагирующих веществ

$$R_s = R_p + \frac{W}{\sqrt{w}} \quad (62)$$

$$\frac{1}{w} C_s = \frac{W}{\sqrt{w}} \quad (63)$$

где $R_p = \frac{RT}{nFi_0}$ и $W = \frac{RT}{n^2 F^2} \left(\frac{1}{c_{ox}^0 \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{c_{red}^0 \sqrt{D_{red}}} \right)$.

Таким образом, если выполнены все указанные выше условия, то зависимости R_s от $\frac{1}{\sqrt{w}}$ и $\frac{1}{C_s} w$ от $\frac{1}{\sqrt{w}}$ должны иметь вид параллельных прямых линий, из которых вторая проходит через начало координат, а первая отсекает на оси ординат отрезок, равный R_p (рис. 62). Зная этот отрезок, легко рассчитать ток обмена при заданных концентрациях c_{ox}^0 и c_{red}^0 : $i_0 = \frac{RT}{nFR_p}$.

Так как получено было ранее

$$\ln i_0 = \ln(nFk_s^{изм} E_p) + (1 - \alpha) \ln c_{Ox}^0 + \alpha \ln c_{Red}^0 \quad (64)$$

Следовательно, измерив ток обмена импедансным методом при различных c_{Red}^0 и $c_{Ox}^0 = \text{const}$ (или, наоборот, при различных c_{Ox}^0 и $c_{Red}^0 = \text{const}$), можно по углу наклона прямолинейной зависимости $\ln i_0 - \ln c_{Ox}^0$ (или $\ln i_0 - \ln c_{Red}^0$) найти коэффициент переноса α , а затем по начальному значению ординаты – измеряемую константу скорости $k_s^{(изм)}$ при равновесном потенциале E_p .

Методика измерения электродного импеданса. Рассмотрим три наиболее часто используемых способа измерения импеданса электрохимических систем, находящихся в состоянии равновесия. Блок-схема простейшей установки для определения импеданса показана на рис. 63. Она включает в себя: генератор синусоидальных сигналов (например, Гб-26, Гб-27, Гб-28 и т. д.); осциллограф (желательно двухлучевой, например С-8-13) или двухкоординатный самописец для случая, когда измерения проводят при низких частотах переменного тока; усилитель тока (можно использовать преобразователь ток–напряжение); катодный вольтметр и вольтметр переменного напряжения. При наложении между рабочим и вспомогательным электродами переменного напряжения от генератора на экране двухлучевого осциллографа будут синхронно фиксироваться две синусоиды: одна – соответствующая переменному напряжению от генератора, вторая – пропорциональная протекающему через систему переменному току той же частоты. Измеряя амплитудные и фазовые характеристики этих двух синусоид, весьма просто рассчитать модуль импеданса и сдвиг фаз между действительной и мнимой составляющими импеданса.

Если в качестве регистратора используется однолучевой осциллограф или двухкоординатный самописец, то, подавая на вход «Х» регистратора сигнал, пропорциональный протекающему через ячейку переменному току, а на вход «Y» – напряжению, на экране (бумаге) будет фиксироваться фигура Лиссажу, представляющая собой в данном случае эллипс (рис. 64). Расчет модуля импеданса и угла сдвига фаз сводится в этом случае к расчетам параметров эллипса

$$|Z| = \frac{U_0}{I_0} = \frac{B}{A}, \quad (65)$$

$$\cos \theta = \frac{\text{tg } 2\chi}{\text{tg } 2\phi}. \quad (66)$$

где χ – угол наклона оси эллипса к абсциссе (другие параметры понятны из рисунка).

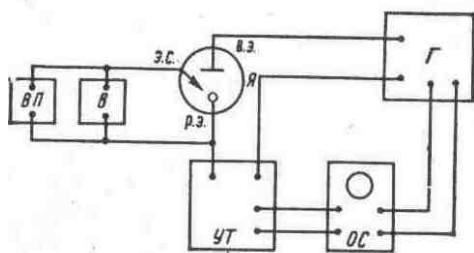


Рис. 63. Блок-схема установки для измерения импеданса: Г – генератор переменного напряжения; Я – ячейка; В.З. – катодный вольтметр; В.П. – вольтметр переменного напряжения; УТ – усилитель тока; ОС – осциллограф

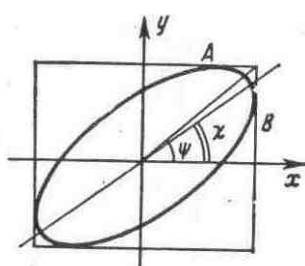


Рис. 64. Эллипс, возникающий в результате суперпозиции сдвинутых по фазе сигналов одинаковой частоты, пропорциональных переменному току и напряжению.

Катодный вольтметр позволяет контролировать потенциал электрода, а вольтметр переменного напряжения используется при подборе амплитуды переменного сигнала от генератора. Эта амплитуда должна быть такова, чтобы поляризация рабочего электрода не превышала 5–10 мВ.

Другой широко распространенный способ измерения импеданса основан

на использовании мостов переменного тока (Р-568, Р-5021).

Принципиально установка для измерения составляющих импеданса электрохимической реакции в равновесном состоянии практически не отличается от установки для измерения дифференциальной емкости двойного слоя. Единственное различие – в данном случае нет

необходимости использовать поляризационную схему. С помощью современных мостов измеряют $R_{изм}$ и $C_{изм}$ в области частот переменного тока от 20 Гц до 100 кГц.

Наконец, наиболее перспективным путем измерения импеданса являются автоматические установки, которые широко распространены за рубежом, например приборы фирм «Солартрон» (Великобритания), «PAR» (США), «Такюсель» (Франция), «Хакуто Дэнки» (Япония). Имеются, правда пока в очень ограниченном количестве, такого рода приборы и в нашей стране. Принцип работы автоматических приборов состоит в использовании фазочувствительных детекторов, т. е. устройств, которые автоматически измеряют составляющую тока, находящуюся в фазе с опорным сигналом (напряжением от генератора) и смещенную, относительно опорного сигнала на 90° . Получающиеся величины, как легко показать, пропорциональны активной и реактивной составляющим адмиттанса, т. е. $1/R$ и C_w соответственно.

Измерительные устройства постоянного тока.

Попытки измерения электропроводности постоянным током производились значительно раньше, чем Кольраушу удалось осуществить измерение на переменном токе. Низкий уровень измерительной техники XIX в. не позволял производить измерения с достаточной точностью. При измерениях применялся прибор, потребляющий ток, и поэтому результаты измерения были искажены наложением поляризационных явлений. В настоящее время можно считать, что по точности измерения методы постоянного тока не уступают методам переменного тока.

Основной недостаток методов постоянного тока – невозможность получения точных результатов при измерениях растворов сильных электролитов, концентрация которых выше 0,1 н.

Для измерения электропроводности с постоянным током применяются два метода: компенсационный и мостовой. Компенсационный метод получил более широкое распространение. Это объясняется тем, что для измерений применяется компенсационный метод с внутренним делителем с использованием четырехэлектродной ячейки, что позволяет практически устранить поляризацию на измерительных электродах. Для растворов и других веществ, имеющих малую величину электропроводности, получил применение также компенсационный метод с двухэлектродной ячейкой.

При мостовом методе измерений с двухэлектродной ячейкой используется четырехплечий мост сопротивлений. Недостаток мостового метода состоит в том, что даже в момент компенсации схемы моста через ячейку протекает ток, что создает поляризацию электродов и, следовательно, погрешность измерения.

Компенсационный метод с внутренним делителем.

Основой компенсационного устройства с внутренним делителем является четырехэлектродная ячейка. Схема измерений компенсационным методом с внутренним делителем изображена на рис. 65.

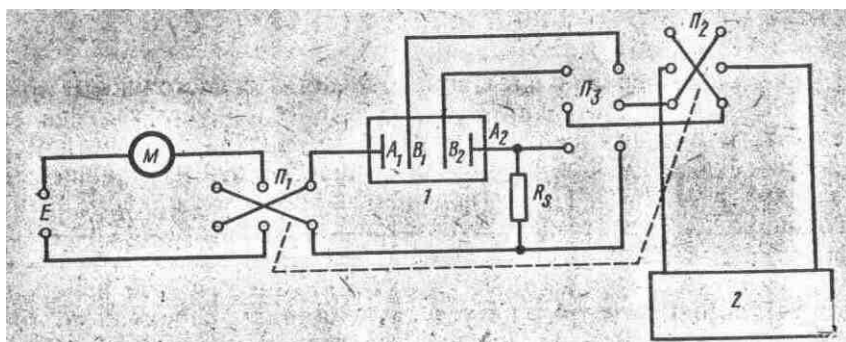


Рис 65. Схема измерений компенсационным методом с внутренним делителем: 1 – ячейка; 2 – потенциометр.

Напряжение E от источника постоянного тока, имеющего регулировку, подается на токовые электроды через миллиамперметр M , служащий для контроля величины тока, переключатель направления тока и точное стандартное сопротивление R_s . В измерительной цепи

имеется переключатель $П_3$, который позволяет подключать точный высокоомный потенциометр постоянного тока или к измерительным электродам для измерения падения напряжения между ними, или к стандартному сопротивлению R_s , на котором по падению

напряжения определяется точная величина тока, проходящего через ячейку. Переключатель Π_2 служит для перемены полярности проводов, идущих к потенциометру, при изменении направления тока через ячейку переключателем Π_1 .

Одна из конструкций четырехэлектродной ячейки для измерения разведенных растворов солей (от 10^{-2} до 10^{-4} н.) изображена на рис. 66. Ток к ячейке подводится через электроды A_1 и A_2 , выполненные из толстой платиновой фольги, покрытые серебром и затем хлористым серебром, из расплава. Измерительные электроды представляют собой платиновые диски диаметром 8 мм и толщиной 1,5 мм. Вся внешняя поверхность диска покрыта стеклом, за исключением вертикального разреза шириной 1 мм и высотой 6 мм. Эта узкая полоска

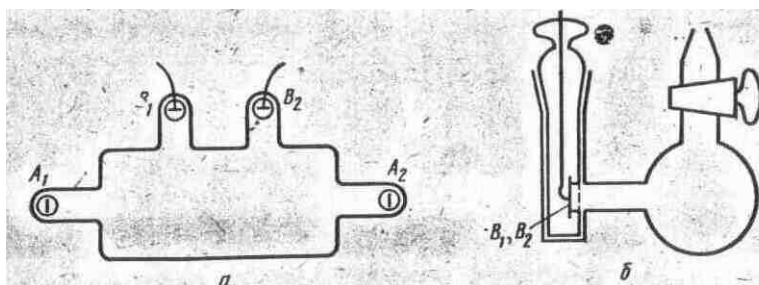


Рис. 66. Конструкция четырехэлектродной ячейки для измерения разведенных растворов; а – вид сверху, б – вид сбоку.

платины, покрытая серебром с последующим хлорированием, служит измерительным электродом. Все электроды смонтированы на шлифах, их положение в ячейке точно зафиксировано с помощью рисок. Поперечное сечение ячейки 50 мм, расстояние между электродами B_1 и B_2 100 мм.

Достоинства такой конструкции ячейки заключаются в следующем: точно зафиксировано положение измерительных электродов. Они имеют воспроизводимый потенциал, малая площадь электродов и расположение их в боковом плече ячейки уменьшает омическое падение напряжения между отдельными участками активной поверхности электродов, малая величина сопротивления между измерительными электродами позволяет использовать низкоомный потенциометр.

Конструкция четырехэлектродной ячейки для титрования приведена на рис. 67. Сосудом является стакан емкостью 150 мл. Токовые электроды изготовлены из платиновой проволоки и срезаны вровень со стеклом. Электроды повернуты вверх срезами для облегчения отделения образующихся газов. Измерительные электроды изготовлены из вольфрамовой проволоки. Недосток такой ячейки – ограниченные пределы по проводимости. Верхней границей являются растворы, проводимость которых соответствует 0,5н КСl. При более высоких концентрациях газ, выделяющийся на электродах, приводит к флуктуациям тока, что снижает точность определения.

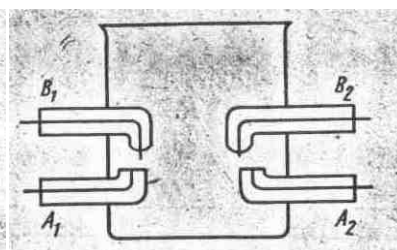


Рис. 67. Конструкция четырехэлектродной ячейки для титрования на постоянном токе.

Компенсационный метод с двухэлектродной ячейкой.

Компенсационный метод с двухэлектродной ячейкой получил достаточно широкое распространение. Он может достаточно успешно применяться для измерения электропроводности разведенных растворов сильных электролитов, неводных растворов, различных растворителей, тонких органических пленок, пластических масс, а также для кондуктометрического титрования. Принципиальная схема изображена на рис. 68. Цепь с источником E_1 , кроме переменного сопротивления R_1 , служащего для регулирования тока в цепи, и миллиамперметра M_1 , содержит постоянное сопротивление R_s и двухэлектродную ячейку. При изменении падения напряжения на электродах ячейки изменяется потенциал точки c и, следовательно, падение напряжения между точками c и d , которое компенсируется напряжением между точками a и b на реохорде. Момент компенсации определяется установкой стрелки указателя U в нулевое положение. Сопротивление раствора вычисляется по формуле:

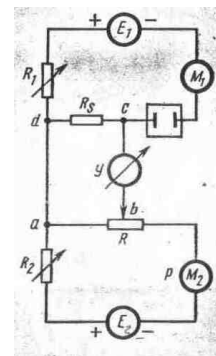


Рис. 68. Компенсационная измерительная схема двухэлектродной ячейкой.

$$R_x = R_s \frac{E_1 - E_p}{E_p} \quad (67)$$

где E_p – величина напряжения на градуированном реохорде (потенциометре) R .

Устройства с применением четырехплечих мостов.

Принципиальная схема четырехплечего моста постоянного тока изображена на рис. 69. Схема моста состоит из четырех плеч: R_x , R_1 , R_2 , R_3 , указателя равновесия U и источника постоянного напряжения E . Плечо R_x представляет собой двухэлектродную кондуктометрическую ячейку с исследуемым раствором. В качестве указателя равновесия может применяться электронный гальванометр, постоянного тока.

Уравнение схемы моста, выраженное через величину тока указателя I_y , имеет следующий вид:

$$I_y = E_0 \frac{R_x R_2 - R_1 R_3}{R_y (R_x + R_1)(R_2 + R_3) + A} \quad (68)$$

где E_0 – напряжение источника питания E ; R_y – внутреннее сопротивление указателя и $A = R_y (R_x + R_1)(R_2 + R_3) + A$.

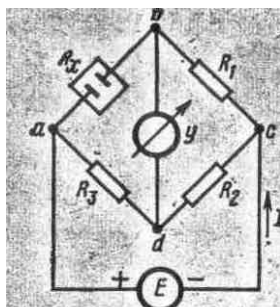


Рис. 69. Мостовая измерительная схема постоянного тока.

Когда мост уравновешен, разность потенциалов между точками b и d $E_{bd}=0$, из (68) получаем условие равновесия моста:

$$R_x R_2 = R_1 R_3 \quad (69)$$

Исходя из (69), применяют два основных способа уравнивания: регулирование одного из плеч (R_3 или R_1) при неизменном соотношении двух других и регулировка отношения плеч (R_1/R_2 или R_3/R_2) при неизменной величине образцового сопротивления.

Для уменьшения поляризационных явлений и нагревания электролита ток через ячейку пропускается только в момент измерения, достаточного для наблюдения за отклонением гальванометра. Небольшая поляризация может наблюдаться только, при измерениях более концентрированных растворов.

Измерительные устройства с применением переменного тока низкой частоты.

Мостовые методы переменного тока низкой частоты.

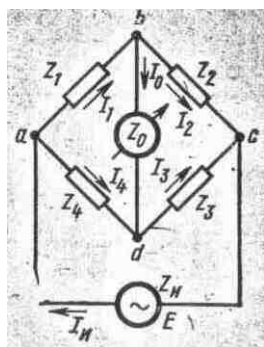


Рис. 70. Принципиальная схема четырехплечего моста переменного тока.

Мосты переменного тока с преимущественно активными плечами. Самое широкое распространение для измерения электропроводности электролитов и титрования при низких частотах получили различные варианты четырехплечих мостов с преимущественно активными плечами. Это объясняется тем, что они относительно просты по своему устройству, позволяют измерять сопротивление в широких пределах, простирающихся от нескольких Ом до миллионов Ом, с погрешностью, достигающей в некоторых случаях 0,001%.

Мосты переменного тока низкой частоты в настоящее время принято разделять на три класса: уравновешенные, неуравновешенные и квазиуравновешенные, которые отличаются способами регулировки и основными метрологическими свойствами. Здесь мы будем рассматривать только класс уравновешенных мостов.

С применением уравновешенных мостов были получены наиболее точные данные по измерению электропроводности различных растворов электролитов и этим можно объяснить тот факт, что в настоящее время при наличии целого арсенала методов измерения уравновешенные мосты имеют самое широкое распространение в лабораторной практике и на

производстве в качестве приборов для измерения электропроводности. Класс уравновешенных мостов характеризуется тем, что в результате выполнения определенных регулировок схема моста приводится к состоянию равновесия. При этом изменение напряжения источника, питающего мост, не оказывает влияния на состояние равновесия.

Принципиальная схема четырехплечего уравновешенного моста (рис. 70) в отличие от моста постоянного тока состоит из четырех комплексных сопротивлений Z_1 , Z_2 , Z_3 и Z_4 , указателя равновесия, с внутренним сопротивлением Z_0 и источника переменного напряжения E с внутренним сопротивлением Z_H .

Для получения равновесия моста должны быть соблюдены следующие равенства:

$$|Z_1 Z_3| = |Z_2 Z_4|$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \varphi_3 + \varphi_4 \text{ или } \varphi_1 - \varphi_4 = \varphi_2 - \varphi_3 \quad (70)$$

Уравнения (70) показывают, что для достижения равновесия моста необходимо производить регулировку двух параметров – модуля и фазы. Уравновешивание моста по модулю производится, изменением величины активных составляющих плеч моста, а уравновешивание по фазе – изменением величины реактивных составляющих.

Поскольку R –ячейка с раствором является сопротивлением комплексным, состоящим из активных сопротивлений и емкостей, то для уравновешивания моста по фазе в плечо сравнения Z_2 последовательно или параллельно сопротивлению R_2 включается переменная емкость C_2 (рис. 71)

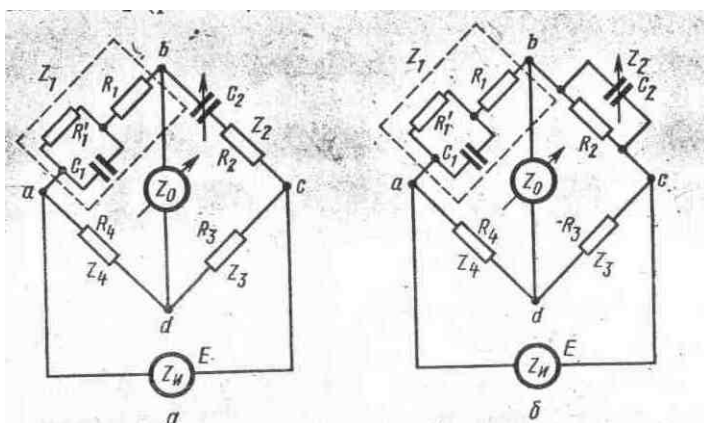


Рис. 71. Схемы четырехплечих мостов переменного тока с преимущественно активными плечами: а – уравновешивание последовательно соединенными емкостью и сопротивлением; б – уравновешивание параллельно соединенными емкостью и сопротивлением

Мосты переменного тока с индуктивно связанными плечами отношения. Схемы четырехплечих уравновешенных мостов с индуктивно связанными плечами получили значительно меньшее распространение. Так как они появились значительно позднее. Чем только что рассмотренный тип мостов а теоретическое исследование их свойств было произведено около двадцати лет назад. Поэтому их преимущества не были выявлены.

В настоящее время благодаря простоте и высокой точности эти мосты получают все большее распространение, особенно для измерений электропроводности электролитов и титрования.

Из нескольких вариантов схем для измерения электропроводности и титрования получили распространение две сопряженные схемы, изображенные на рис. 72.

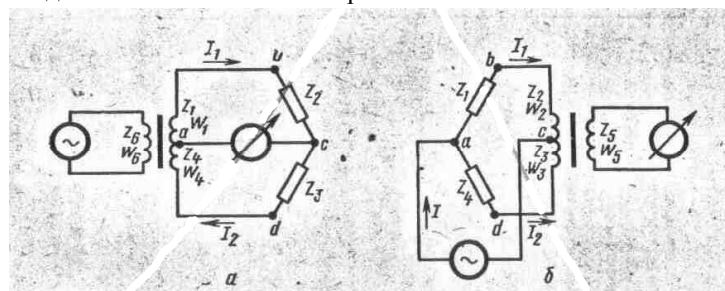


Рис. 72. Принципиальная схема четырехплечих мостов с индуктивно связанными плечами отношения: а – индуктивно связан источник переменного напряжения; б – индуктивно связан указатель равновесия.

соединена с источником переменного тока, который питает мост. Указатель равновесия моста включен в диагональ ac . В практических схемах плечи Z_1 и Z_4 и обмотка Z_6 находятся на выходном трансформаторе звукового генератора, поэтому не требуют специального изготовления. Это значительно упрощает сборку установки в лаборатории. В схеме на рис. 72, б индуктивные плечи Z_2 и Z_3 являются двумя секциями первичной обмотки трансформатора, а вторичная обмотка соединена с указателем равновесия. Источники питания соединен в точках

a и *с*. Условия равновесия указанных схем выражаются аналогичными соотношениями, соответственно для схем приведенных на рис. 72, *a* и *б*:

$$\frac{Z_1}{Z_4} = \frac{R_2}{R_3} = \frac{W_2}{W_3} = n$$

$$\frac{Z_2}{Z_3} = \frac{R_1}{R_4} = \frac{W_1}{W_4} = n \quad (71)$$

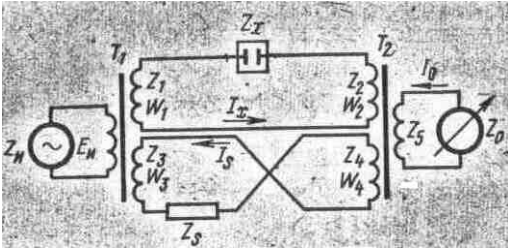


Рис. 73. Принципиальная схема моста с индуктивной связью между двумя парами плеч.

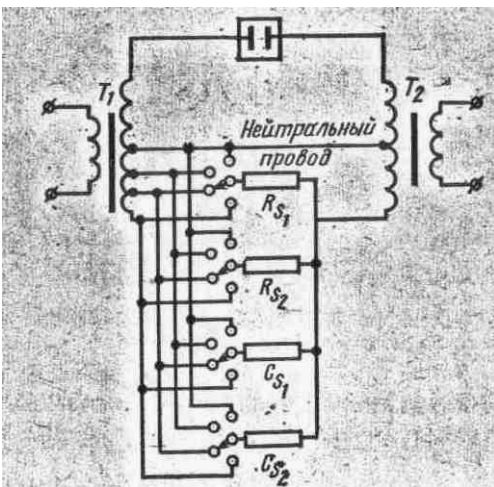


Рис. 74. Схема моста, позволяющая производить регулировку плеч отношения изменением числа витков обмотки трансформатора.

следующий вид:

$$Z_x = Z_s \frac{W_1}{W_3} \cdot \frac{W_2}{W_4} \quad (72)$$

Из выражения (?63) видно, что при равенстве витков всех обмоток удовлетворяется равенство

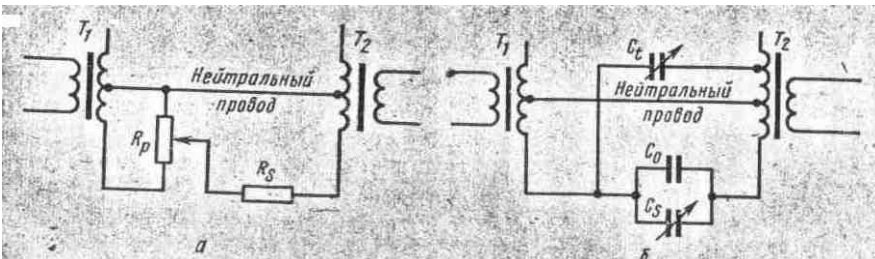


Рис. 75. Схема, моста с индуктивными плечами, позволяющая производить плавную регулировку: а – с потенциометром; б – с переменными конденсаторами

значительно расширить пределы измерений на схеме.

Кроме того, вместо двух вторичных обмоток в каждом трансформаторе можно сделать одну общую обмотку с нейтральным выводом. В результате принципиальная схема будет

Эти выражения показывают, что при тесной связи между обмотками и достаточно малом рассеянии в трансформаторе отношение витков индуктивно связанных плеч можно принять за отношение сопротивлений этих плеч, а величина *n* выражающая отношение витков, может иметь самые различные значения от единицы до тысячи.

Мосты с тесной индуктивной связью между двумя парами плеч. Принципиальная схема такого моста, применяемого для измерения электропроводности электролитов, изображена на рис. 73. Схема состоит из двух трехобмоточных трансформаторов: трансформатора напряжения *T*₁ и трансформатора тока *T*₂. Первичная обмотка *Z*₆ питается напряжением *E*_и от источника напряжения с внутренним сопротивлением *Z*_и. Вторичные обмотки трансформатора *T*₁ и первичные обмотки трансформатора *T*₂ соединены между собой через измеряемое сопротивление *Z*_х и стандартное, сопротивление сравнения *Z*_с. Причем обмотка *Z*₄ на трансформаторе *T*₂ должна иметь противоположное направление витков относительно обмотки *Z*₂ для того, чтобы на обмотку *Z*₅ трансформатора *T*₂ подавалась разность токов, индуцируемых в обмотках *Z*₂ и *Z*₄. С обмоткой *Z*₅ соединен указатель равновесия с внутренним сопротивлением *Z*₀. Формула для вычисления полного сопротивления ячейки имеет

$$Z_x = Z_s \quad (73)$$

Изменение соотношения витков достигается применением обмоток с отводами или плавным изменением напряжения на обмотках, которое пропорционально числу витков, или же применением делителей напряжения. Таким образом, можно

иметь вид, изображенный на рис. 74. Здесь также для уравнивания полного сопротивления ячейки необходимо производить регулирование активной и реактивной составляющей, что достигается применением двух образцовых сопротивлений R_{s1} и R_{s2} причем $R_{s1} = 10R_{s2}$. В две другие декады включены образцовые емкости C_{s1} и C_{s2} , причем $C_{s1} = 10C_{s2}$. Такой способ уравнивания схемы равноценен регулировке с применением магазина емкостей и магазина сопротивлений с двумя декадами в каждом. Декадные переключатели применяются, когда, не требуется быстрого уравнивания. Для быстрого уравнивания используется плавная регулировка.

Потенциометрия.

Электронные вольтметры.

Электронным вольтметром называют прибор, в котором выходной показывающий прибор нагружают на выход усилительной цепи. Показанная на рис. 76 схема, в которой используется усилитель-повторитель напряжения, является типичной для таких приборов. В электронном вольтметре в качестве показывающего прибора могут служить как электромеханический

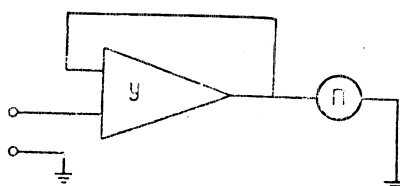


Рис. 76. Принципиальная схема электронного вольтметра. У – усилитель; П – выходной показывающий прибор.

вольтметр, так и электронный прибор, например цифровой дисплей. Различия в показывающих приборах никак не сказываются на том влиянии, которое электронный вольтметр оказывает на измеряемую цепь, хотя от типа прибора может зависеть точность измерений. Различие между электронным и электромеханическим вольтметрами состоит в том, что у

первого мощность, необходимая для приведения в действие показывающего прибора, обеспечивается усилителем, а у второго отбирается от измеряемой цепи. Следовательно, нагрузка на измеряемую цепь, определяемая входным сопротивлением усилителя, у электронного вольтметра обычно много меньше, чем у электромеханического. Входное сопротивление усилителя может достигать до 10^{13} Ом (Orion, Model 801A, цифровой рН-метр, FET-вход), хотя у более дешевых ламповых вольтметров входные сопротивления много ниже – около 10^7 Ом.

Самодельные электронные вольтметры очень сильно различаются по конструкции, и такими вольтметрами едва ли целесообразно пользоваться, поскольку промышленность выпускает много прекрасных приборов.

Потенциометр.

Потенциометр, изобретенный Поггендорфом в 1841 г., относится к числу самых первых приборов, предназначенных для измерения напряжения, и тем не менее метод, положенный в его основу, до сих пор является наиболее точным. Принципиальная схема потенциометра приведена на рис. 77.

Работа потенциометра зависит от чувствительности гальванометра Г, служащего для обнаружения очень малого тока. Движок, или подвижный контакт, С на реохорде АВ снимает только часть общего напряжения на АВ. Перед проведением измерений с помощью

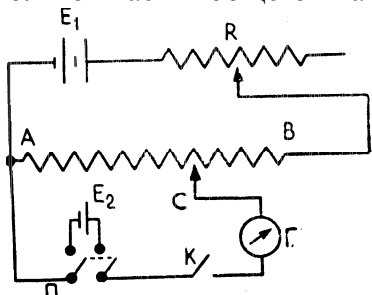


Рис. 77. Принципиальная схема устройства потенциометра. E_1 – батарея, обычное напряжение 6 – 12 В постоянного тока; E_2 – стандартный элемент, обычно элемент Вестона; R – переменное сопротивление для калибровки; АВ – реохорд со скользящим контактом С; Г – гальванометр; К – кнопочный переключатель; П – двухпозиционный переключатель. Стандартный элемент E_2 , переключатель П и сопротивление R можно исключить из схемы, если падение напряжения на реохорде АВ измеряют внешним калиброванным вольтметром.

регулирующего сопротивления R полное напряжение на реохорде АВ доводят до стандартного известного значения; при этом напряжение АВ или некоторая точно определенная его часть должны точно равняться э.д.с. стандартного элемента E_2 . Это напряжение

обеспечивается источником E_I , который может не быть стандартным элементом, но напряжение которого не должно быть подвержено кратковременному дрейфу (например, в течение 5–10 мин.); долговременная стабильность источника E_I значительно менее важна. После установления на АВ стандартного напряжения с помощью переключателя S неизвестное (измеряемое) напряжение подают в измеряющую электрическую цепь, периодически замыкая на короткое время кнопку К, причем движок С передвигают вдоль АВ до тех пор, пока ток, протекающий через гальванометр Г, не упадет до нуля. При таком положении движка напряжение АС точно равно по величине и обратно по знаку неизвестному измеряемому напряжению. Величина напряжения АВ и, следовательно, неизвестное напряжение определяются по положению контакта движка С на реохорде. Весьма желательно, хотя и не строго обязательно, чтобы сопротивление вдоль реохорда АВ изменялось по линейному закону; в этом случае определение относительного расстояния АС/АВ непосредственно дает относительное напряжение АС/АВ.

Преимущество потенциометрического метода измерения напряжения состоит в том, что в этом методе в точке баланса ток от измеряемой цепи не отбирается и, следовательно, величина измеряемого напряжения не изменяется. Если потенциометр не находится в состоянии равновесия, то через гальванометр протекает заметный, хотя и кратковременный, ток. Таким образом, с помощью потенциометра нельзя исследовать такие электрохимические системы, на состояние которых оказывают влияние короткие импульсы тока.

Потенциометрические самописцы.

Потенциометр, так же как и электронный вольтметр, можно приспособить для регистрации выходных сигналов. Принципиальная схема такого прибора, называемого потенциометрическим самопишущим прибором, приведена на рис. 78. В большинстве ленточно-диаграммных или х-у-диаграммных (двухкоординатных) самописцев используется потенциометрический способ измерения напряжения. В потенциометрических самопишущих приборах неизвестное напряжение уравнивается внутренней регулируемой разностью

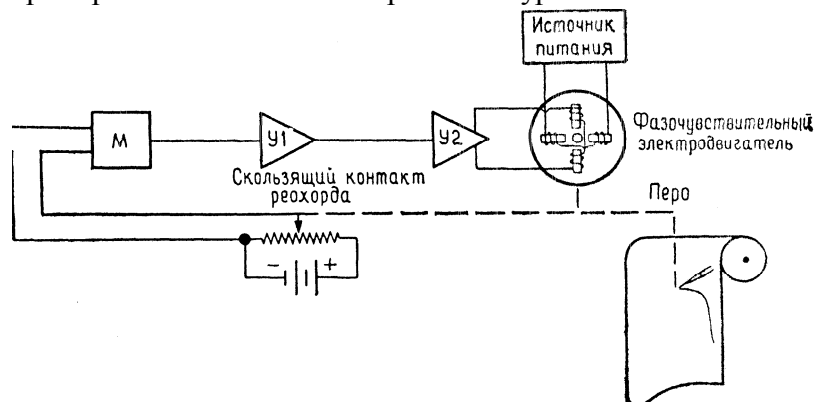


Рис. 78. Принципиальная схема потенциометрического самописца. М — модулятор входного сигнала (преобразует постоянное напряжение в переменное); У1 — усилитель напряжения; У2 — усилитель мощности. Двигатель, приводящий в движение ленточную диаграмму, не показан. Электрические соединения показаны сплошными линиями; механическая связь между узлами самописца — штриховой линией.

потенциалов, снимаемой с реохорда точно так же, как и в потенциометрах, управляемых вручную. Реохорд соединен с сервомоторами, приводимыми в движение усиленной разностью между неизвестным напряжением и внутренним регулируемым напряжением. Разбаланс между этими двумя напряжениями приводит в действие сервомоторы, которые передвигают движок реохорда и соединенное с ним перо так, чтобы равновесие восстановилось. Скорость

действия потенциометрического

самописца зависит от коэффициента усиления его встроенных усилителей и конструкции сервомоторов. Время срабатывания приборов, применяемых в последнее время, обычно составляет 1 с., в данном случае время срабатывания означает время, необходимое для пересечения пером всей ширины диаграммы; некоторые самописцы обладают меньшей, величиной времени срабатывания. Попытки измерить и записать изменения напряжения, происходящие за время, равное или даже меньшее, чем время срабатывания самописца, приведут к ошибкам в получаемой кривой. Поэтому потенциометрические самописцы не следует использовать для регистрации напряжений, значительно изменяющих свою величину за время, меньшее чем 10 с.

Когда потенциометр находится в уравновешенном состоянии, он не потребляет ток от изучаемой цепи; если же потенциометр находится, в состоянии разбаланса, через измерительную цепь могут протекать значительные токи, способные оказывать нежелательное влияние на изучаемую электрохимическую систему. Поскольку сигналом, приводящим в действие сервомоторы, служит усиленная разность между неизвестным и внутренним регулируемым напряжениями, то такая разность обязательно должна иметь место в течение всего периода регистрации: любого изменяющегося во времени напряжения. Следовательно, применение потенциометрического самописца сказывается на величине измеряемого напряжения. Значимость такого влияния зависит от конструкции измеряемой цепи и самописца. Использование усилителей с высоким входным сопротивлением может свести ошибку до незначительной величины. Применять потенциометрические самописцы, изготовленные собственными силами, не рекомендуется. Качество и цена промышленных приборов подвержены сильным колебаниям, поэтому выбирать их следует осторожно.

Двухкоординатным или x - y -самописцем называют такой потенциометрический самописец, передвижение пера которого по двум перпендикулярным осям управляется двумя различными напряжениями, подаваемыми на два отдельных потенциометрических входа. Подобные самописцы особенно удобны для таких методов электрохимического анализа, как циклическая вольтамперометрия, в которой направление изменения напряжения обращается в ходе опыта. В тех методах, в которых используются вращающиеся дисковые электроды с кольцом, могут быть удобны самописцы с двумя отдельными входами для напряжений, записываемых параллельно. В обоих случаях применение таких самописцев – это вопрос удобства, а не необходимости. Если двухкоординатный (x - y) самописец приобретают для работы по электрохимическому анализу, то он также должен быть приспособлен и для работы в x - t – режиме, т. е. в режиме записи изменения напряжения во времени.

Осциллограф

Для правильного измерения напряжений, изменяющихся во времени быстрее, чем может уследить за ними потенциометрический самописец, применяют *осциллограф* или самописец переходного процесса. Осциллограф представляет собой практически прибор с x - y -дисплеем, в котором независимо усиливаются два электрических сигнала и подаются в виде напряжений на две пары пластин, которые управляют вертикальным и горизонтальным перемещением пучка электронов в электроннолучевой трубке (ЭЛТ). На пластины горизонтального отклонения, можно подавать (что обычно и делается) управляющее напряжение, не связанное с внешним сигналом, а идущее от генератора пилообразного напряжения, называемого генератором временной развертки, частота которого устанавливается с помощью регулировки (переключатели установлены, на передней панели прибора). Таким образом, осциллограф становится прибором. Развертку можно запускать путем соответствующего выбора положения управляющих переключателей вручную с частотой 60 Гц от сети переменного тока или внешним измеряемым сигналом, подаваемым на пластины вертикального отклонения. Если применяется запуск внешним сигналом, управляющие переключатели позволяют выбрать полярность запускающего сигнала (от возрастающего или от спадающего напряжения), а также уровень запуска (величину напряжения или его изменения, необходимого для осуществления запуска развертки). Дополнительно применяют запуск развертки от второго внешнего сигнала; для такого запуска также можно выбрать различную полярность и уровень сигнала. Фактически все современные осциллографы снабжены блоками запуска развертки, необходимыми для большинства методов электрохимического анализа.

Входное сопротивление современных осциллографов обычно равно 1 МОм, т. е. оно достаточно высоко, чтобы ток от изучаемой цепи или системы практически не потреблялся. Однако если сопротивление изучаемой электрохимической системы очень велико, как, например, у стеклянного электрода для измерения рН или у некоторых неводных растворов, то указанное входное сопротивление может оказаться недостаточным для того, чтобы избежать значительной поляризации. В этом случае необходимо применять специальные измерительные приборы.

Скорость реакции современного осциллографа, предназначенного для исследовательских работ, достаточно высока для любых электрохимических измерений и вносит в них лишь незначительную погрешность. Диапазон частот сигналов, регистрируемых с помощью современных осциллографов для исследовательских работ, распространяется от нуля (постоянный ток) до ста мегагерц (например, такую полосу пропускания имеет осциллограф Hewlett-Packard 1740). Даже дешевые осциллографы пригодны для работы с сигналами частотой до 100 кГц; при больших частотах следует пользоваться более дорогими осциллографами. По сравнению с этими величинами частот большинство сигналов, встречающихся в электрохимических методах, можно отнести к медленным.

Изображение на ЭЛТ осциллографа можно регистрировать фотографически; рекомендуется применять фотопленку Polaroid с чувствительностью 300 единиц ASA. Фотопленки с меньшей чувствительностью могут оказаться непригодными для регистрации очень быстро меняющихся сигналов на экране осциллографа. Измерения, проведенные с использованием фотографий, полученных с экрана осциллографа, значительно менее точны, чем подобные измерения, проведенные с использованием диаграмм потенциометрических самописцев, поэтому осциллографическая регистрация по точности всегда уступает записи на потенциометрическом самописце. Для фотографической регистрации необходим ждущий режим развертки, присущий всем современным лабораторным осциллографам. Большинство современных осциллографов пригодно для решения многих электрохимических задач, не требующих высокой точности (например, если достаточна точность $\pm 3\%$), но для проведения более точных электрохимических измерений следует пользоваться другими способами считывания информации. Осциллограф позволяет проводить измерение интервалов времени с большей точностью, чем измерения амплитуд электрических величин.

Некоторые типы осциллографов, так называемые запоминающие осциллографы, снабжены специальными электронно-лучевыми трубками и блоками, позволяющими сохранять на экране трубки изображение быстро меняющегося сигнала в течение многих минут. Эти осциллографы очень удобны в работе, а при регистрации сигналов позволяют экономить пленку, так как позволяют фотографировать только нужные кривые. Однако осциллографы такого типа значительно дороже приборов с аналогичными рабочими характеристиками, но не имеющими блока памяти.

Регистраторы быстрых процессов

Регистратором быстрых процессов называют цифровой прибор, разработанный фирмой Biomation Inc. в виде отдельного блока и предназначенный для работы в лаборатории. В автоматизированные системы общего назначения для сбора и обработки данных, электрохимических и других измерений такой прибор часто входит в виде отдельного блока. Он состоит из быстродействующего АЦП и запоминающего устройства с произвольным обращением (ЗУПО) вместе с регулируемым прецизионным генератором временной развертки, ЦАП и соответствующих регулировок запуска и синхронизации. При получении сигнала запуска АЦП представляет входное напряжение в дискретной форме с частотой, определяемой генератором временной развертки, и помещает каждую последующую точку в последовательные ячейки ЗУПО до заполнения блока ЗУПО. Информация, содержащаяся в ЗУПО, представляет собой запись в цифровой форме изменяющегося во времени, входного сигнала, и ее можно вывести из него с любой требуемой скоростью в цифровой форме или через ЦАП в аналоговой форме и воспроизвести на экране осциллографа или зарегистрировать на потенциометрическом самописце.

Запускающий сигнал может подаваться на специальный внешний вход или же, как и в осциллографе, работающем в режиме ждущей развертки, в качестве запускающего может использоваться обычный входной сигнал. В то же время регистратор можно использовать для непрерывного накопления данных; при этом память постоянно пополняется новыми данными па основе памяти обратного магазинного типа до тех пор, пока не поступит запускающий сигнал. В этом случае память ЗУПО может подать начинающий измерение сигнал, который на малый промежуток времени предшествует сигналу запуска. Использование такого способа

позволяет проводить сбор информации, когда единственный запускающий сигнал следует за представляющей интерес информацией, а не предшествует ей.

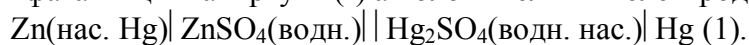
Стандарты напряжения.

В СИ основной единицей напряжения, или разности потенциалов, служит вольт, являющийся производной единицей ампера и неэлектрических основных единиц. Вольт определяют как напряжение между двумя точками проводника, по которому протекает ток в один ампер при мощности, рассеиваемой между этими двумя точками, в один ватт. Один ватт мощности равен одному джоулю работы, произведенной в секунду, а один джоуль работы производит сила в ньютон, действующая на расстоянии в метр; единица силы, ньютон, определяется через основные единицы СИ—килограмм, метр и секунду. Создать лабораторный стандарт напряжения, исходя из определения единицы напряжения СИ, не представляется возможным, поэтому в качестве стандарта напряжения (э.д.с.) приходится пользоваться гальваническими элементами, э.д.с. которых принимается за стандарт.

В первых стандартах напряжения использовались медно-цинковые гальванические элементы Даниэля, разработанные в 1836 г. и служившие в качестве источников электрической энергии на телеграфе:



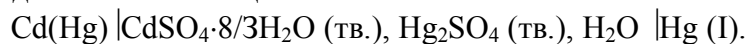
Вероятно, такой выбор был обусловлен главным образом отсутствием других источников. Вне зависимости от типа диафрагмы и концентрации растворов потенциал этих элементов меняется во времени в результате взаимной диффузии растворов. На свежеприготовленном гальваническом элементе напряжение составляет от 1,07 до 1,14 В. В 1872 г. элемент Даниэля был вытеснен элементом Кларка, который позднее (1884 г.) был модифицирован Рэлеем. В модифицированном гальваническом элементе Кларка роль отрицательного электрода, выполняет насыщенная амальгама цинка, электролитом служит водный раствор, насыщенный сульфатами цинка и ртути (I) а положительным электродом — ртуть:



Э.д.с. гальванического элемента Кларка международным соглашением 1893 г. принята равной 1,434 В при 15°C.

Насыщенные гальванические элементы Вестона.

Современным физическим стандартом служит э.д.с. насыщенного элемента Вестона, разработанного в 1891г. На Лондонской конференции 1908 г., посвященной обсуждению электрических единиц и стандартов, э.д.с. этого элемента была принята в качестве международного эталона. Насыщенный элемент Вестона, иногда называемый нормальным элементом Вестона, представляет собой цепь:



В качестве отрицательного электрода в нем применяется двухфазная насыщенная кадмием амальгама, содержащая обычно 12% кадмия. Электролитом служит насыщенный водный раствор сульфата ртути (I) и гидратированного сульфата кадмия: избыток обеих твердых фаз необходим для того, чтобы раствор оставался насыщенным при всех рабочих температурах.

Электролит может содержать от 0,015 до 0,025 моль/дм³ серной кислоты, которая препятствует

гидролизу сульфата ртути и снижает воздействие электролита на стекло. Присутствие кислоты несколько снижает э.д.с. гальванического элемента. Так, э.д.с. элемента, содержащего 0,025 моль/дм³ серной кислоты, на 30 мкВ меньше, чем у элемента с нейтральным электролитом. Положительный ртутный электрод обычно покрывают, избытком твердого сульфата ртути (I). Элемент, как правило, собирают в стеклянном сосуде, имеющем форму буквы Н (рис. 79), хотя

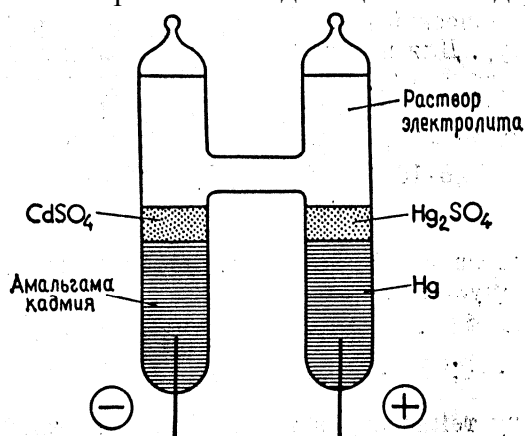


Рис. 79. Насыщенный элемент Вестона Н-типа.

возможны и другие его конфигурации. Kontakтами для электродов служит платиновая проволока, впаянная в стекло.

Поскольку при любой температуре активности всех компонентов электродных реакций постоянны, э.д.с. этого элемента, равная разности потенциалов между его электродами, также постоянна. Необходимое постоянство активности достигается только путем насыщения электролита сульфатами ртути и кадмия и насыщения амальгамы кадмия кадмием в количестве, достаточном для образования двухфазной системы. При этом э.д.с. элемента зависит только от температуры и давления.

Насыщенные элементы Вестона служат практическим первичным стандартом напряжения; они сохраняют стабильность э.д.с. неограниченно долго. Однако эти элементы достаточно чувствительны к температуре и при температуре ниже точки замерзания электролита (-20°C) и выше температуры перехода гидратированного сульфата кадмия ($43,6^{\circ}\text{C}$) наблюдается необратимое термическое повреждение элементов, вызывающее сильный термический гистерезис даже внутри рабочего диапазона температур. Для нейтральных или кислых элементов, в которых используется 12%-ная кадмиевая амальгама, э.д.с. в диапазоне от 0 до 40°C можно рассчитать с погрешностью приблизительно в один микровольт по принятому в 1908 г. уравнению

$$E = 1,01865 - 40,6 \cdot 10^{-6} (t - 20) - 0,95 \cdot 10^{-6} (t - 20)^2 + 0,01 \cdot 10^{-6} (t - 20)^3 \quad (74)$$

а для элементов с 10%-ной кадмиевой амальгамой расчет проводят по формуле Вигоро и Уаттса

$$E = 1,01865 - 39,39 \cdot 10^{-6} (t - 20) - 0,903 \cdot 10^{-6} (t - 20)^2 + 0,0066 \cdot 10^{-6} (t - 20)^3 - 0,00015 \cdot 10^{-6} (t - 20)^4. \quad (75)$$

Поскольку температурные коэффициенты элементов Вестона довольно велики, эти элементы следует хранить при строго постоянной температуре. Так, например, чтобы э.д.с. элемента изменялась не более чем на 0,1 мкВ, требуется поддерживать постоянную температуру с погрешностью 0,02 К. В Национальном бюро стандартов (НБС) США 44 первичных стандартных элемента хранятся при $301,15 \pm 0,01$ К. Некоторые из этих элементов применяются с 1906 г. Э.д. с. элементов этой группы отличается от э.д.с. группы элементов, хранящихся в г. Севре, Франция, при тех же условиях приблизительно в течение такого же промежутка времени, примерно на 1,3 мкВ. В течение года э.д.с. этих элементов изменяется не более чем на 0,6 мкВ.

Протекание небольшого по силе тока через насыщенный элемент Вестона не приводит к необратимому изменению активности какого-либо компонента и, следовательно, к необратимому изменению э.д.с. элемента. В то же время протекание даже небольшого тока вызывает временное изменение активности компонентов на поверхности электродов и, следовательно, изменение э.д.с. элемента. Однако с восстановлением равновесной растворимости компонентов в результате диффузии э. д. с. элемента восстанавливается. Этот процесс происходит медленно, поэтому от насыщенного элемента Вестона или по этой же причине от любого стандартного элемента следует отбирать минимально возможный ток.

Элементы Вестона, относящиеся к группе насыщенных элементов, можно прокалибровать с погрешностью около 0,1 мкВ в национальных стандартизирующих организациях типа Национального бюро стандартов США. Такие элементы даже при перевозке хранят в специальных контейнерах, где поддерживается температура 28°C , и используют в качестве стандартов для межлабораторных сравнений напряжения.

Ненасыщенные элементы Вестона.

Термостатированный соответствующим образом насыщенный элемент Вестона или несколько таких элементов очень удобно использовать в качестве лабораторного стандарта. Такие элементы выпускаются промышленностью; термостатируют их при помощи воздушных или масляных бань. Насыщенные элементы Вестона чувствительны к изменениям температуры и к ударам и по этой причине в качестве вторичного или лабораторного стандарта напряжения предпочтительны ненасыщенные элементы Вестона. Эти элементы полностью идентичны насыщенному элементу Вестона. Единственное отличие заключается в

том, что его электролит насыщен по отношению к сульфату кадмия только при 4°C; при всех остальных (более высоких) температурах электролит ненасыщен по отношению к сульфату кадмия, поскольку в ячейке отсутствует его избыток. Температурный коэффициент э.д.с. у таких элементов много меньше, чем у насыщенных, приблизительно равен 0,5 мкВ/К, и они хорошо переносят перевозку, если принять соответствующие меры предосторожности. Их э.д.с. находится в интервале 1,0188 – 1,0196 В, и ее можно измерять с точностью $\pm 0,005\%$. Однако э.д.с. ненасыщенных элементов Вестона уменьшается на 50–100 мкВ в год, а при уменьшении э.д.с. этого элемента ниже 1,0183 В ее уже нельзя считать постоянной, поэтому срок службы ненасыщенных элементов составляет около 10 лет. Проверять напряжение ненасыщенных элементов следует не реже одного раза в год, используя в качестве стандарта насыщенный элемент Вестона, который сохраняет при соответствующих условиях хранения стабильную величину э.д. с. в течение нескольких десятков лет.

Внутреннее сопротивление элементов Вестона находится в пределах от 100 до 750 Ом; у насыщенных элементов оно несколько выше. От такого элемента (как источника тока) нельзя отбирать ток силой более 100 мкА; даже при кратковременном коротком замыкании элемент полностью выходит из строя.

Стабильность напряжения ненасыщенных элементов Вестона после перевозки или использования восстанавливается в течение, недели; восстановление стабильной э.д.с. насыщенных элементов требует большего времени

Гальванические элементы Рубена.

По стабильности напряжения элементы Вестона превосходят все известные гальванические элементы, однако их нельзя непрерывно использовать в качестве стандартов напряжения. Многие выпускаемые промышленностью электронные вольтметры, питающиеся от сети переменного тока, снабжены внутренними стандартами напряжения. Этими стандартами напряжения служат промышленные ртутные элементы или гальванические элементы Рубена, изготавливаемые в виде батарей со стандартными, размерами. Их производят фирмы Mallory Battery Company, Tarrytown, New York; Union Carbide (Eveready) и другие.

Существуют и перезаряжаемые элементы Рубена, но выпускаемые промышленностью элементы, применяемые в качестве стандартов напряжения, не относятся к их числу. Элемент, в котором используется щелочной электролит, можно представить в виде либо

$\text{Zn (тв.)} | \text{KOH, ZnO(тв.), H}_2\text{O} | \text{HgO (тв.), Hg}$
либо

$\text{Zn (тв.)} | \text{KOH, K}_2\text{ZnO}_2\text{(тв.), H}_2\text{O} | \text{HgO (тв.), Hg}$
поскольку оксид цинка в этом элементе в действительности входит в цинкат-ион. В результате реакции при разряде элемента образуются оксид цинка и ртуть.

Стандартная разность потенциалов элементов Рубена при 25 °С составляет 1,344 В э.д.с. элементов, выпускаемых промышленностью, хорошо согласуется с этой величиной. Она сравнительно мало чувствительна и к температуре (в диапазоне от +50 до – 50 °С меняется только на 3–4 мВ), и к степени разряженности элемента. В отличие от свинцово-кислотных и угольно-цинковых элементов э.д.с. элемента Рубена практически до его полного разряда почти не меняется. По этой причине, а также вследствие того, что номинальная э. д. с. ртутного элемента имеет величину 1,35 В, отличающуюся от э.д.с. угольно-цинкового элемента, составляющего 1,5 В, промышленные ртутные стандартные элементы *нельзя* заменять элементами других типов. Срок службы встроенных стандартных ртутных элементов зависит от интенсивности их использования и конструкции прибора; в некоторых приборах они могут служить в течение года и более. Заменять отработанные элементы новыми следует регулярно.

Основные представления и понятия электрохимической кинетики.

Электрохимическая кинетика является частью той области кинетики, в которой химические реакции стехиометрически связаны по законам Фарадея с переносом электронов, так что скорость этих реакций непосредственно обусловлена прохождением электрического тока. Если электрохимическая кинетика относится только к процессу, протекающему на электроде, в ходе которого ионная проводимость меняется на электронную, то такая кинетика называется *кинетикой стадии переноса заряда* или кинетикой собственно *электрохимической стадии*.

Поляризация.

Экспериментально установлено, что если через электрод, находящийся в растворе, протекает ток, то потенциал этого электрода, точнее разность потенциалов между этим и каким-либо вспомогательным электродом, через который ток не протекает, изменяется. Обозначим $E(0)$ потенциал электрода, через который ток не протекает, т. е. протекающий через него ток равен нулю, и E – потенциал того же электрода, через который ток протекает. Разность между потенциалами E и $E(0)$ называется поляризацией электрода:

$$\eta = E - E(0) \quad (76)$$

Поляризация электрода по определению равна нулю, если E равен $E(0)$. Поляризация является функцией плотности тока,

Термин поляризация и его различные производные, такие, как *поляризованный*, *поляризуемый* и *неполяризуемый*, используются всегда независимо от того, какая причина обуславливает отклонение E от $E(0)$.

Перенапряжение.

Поляризацию можно измерить, и она не зависит от природы потенциала $E(0)$, который не обязательно должен быть равновесным потенциалом, определяемым простой редокс-системой. Если $E(0)$ обусловлен простой электрохимической реакцией и какие-либо помехи, препятствующие установлению равновесного потенциала отсутствуют, то равновесный потенциал E° идентичен $E(0)$. Следует отметить, что равновесный потенциал простой системы E° , отличается от стандартного термодинамического потенциала системы, обозначаемого также E° ; до сих пор мы еще не употребляли понятий *стандартных состояний* и электродов сравнения. Все термодинамические стандартные потенциалы простых систем являются равновесными потенциалами, однако обратное утверждение несправедливо. В этих условиях

$$\eta = E - E^0 \quad (77)$$

и η называется *перенапряжением*, а не поляризацией. Таким образом, перенапряжение является частным случаем более общего понятия поляризации.

Термины «перенапряжение» и «поляризация» используются в электрохимической литературе часто неправильно; приведенные здесь определения заимствованы у Феттера [8]. Термины *анодная поляризация* (*анодное перенапряжение*) и *катодная поляризация* (*катодное перенапряжение*) относятся к поляризации (перенапряжению), обусловленной протеканием чисто анодного или чисто катодного тока соответственно. Что касается знаков перенапряжения, то единого мнения по этому вопросу пока еще не существует. В данной книге мы будем следовать рекомендациям ИЮПАК, согласно которым положительные величины приписываются анодным токам (чистое окисление), а отрицательные – катодным токам (чистое восстановление). Таким образом, протекание чисто анодного тока вызывает анодное перенапряжение, знак которого положителен, а протекание чисто катодного тока вызывает катодное перенапряжение, знак которого считается *отрицательным*. Знак перенапряжения относится к направлению протекающего через электрод чистого тока, а не к знаку его действительного равновесного потенциала. Так, например, если рассматривается разряд батареи, то влияние перенапряжения сводится к уменьшению разности потенциалов между ее электродами; если же батарея заряжается, то перенапряжение увеличивает разность

потенциалов между электродами. В каждом случае перенапряжение направлено против действия тока!

Перенапряжение может быть связано с различными стадиями общего электродного процесса, поэтому появились термины, характеризующие частные виды перенапряжения. Наиболее важными из них являются: *перенапряжение переноса заряда*, *реакционное перенапряжение*, *диффузионное перенапряжение* и *перенапряжение кристаллизации*. Общее перенапряжение является суммой частных видов перенапряжения, каждое из которых возникает на *определенной стадии* общего электродного процесса. Так, *реакционное перенапряжение* возникает только на стадии химической реакции, и на него непосредственно не влияет перенос зарядов через границу раздела электрод – раствор; такое перенапряжение, например, имеет место при протекании реакции $\text{Pb}(\text{OH})_3 = \text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^-$, которая предшествует восстановлению иона Pb^{2+} . *Диффузионное* перенапряжение обусловлено замедленным переносом вещества к электроду путем диффузии, а *перенапряжение кристаллизации*, связано с медленным внедрением ионов в кристаллическую решетку или с медленным выводом их из нее.

Имеются и некоторые другие определения различных видов перенапряжения. Например, Агар и Боуден используют термин *концентрационное перенапряжение*, который эквивалентен диффузионному перенапряжению. Применяемый ими термин *перенапряжение сопротивления* характеризует совсем не перенапряжение, а *поляризацию сопротивления* (см. ниже), а *активационное перенапряжение* представляет собой сумму перенапряжения переноса заряда, реакционного перенапряжения и перенапряжения кристаллизации, или, другими словами, это общее перенапряжение за вычетом диффузионного.

Иногда встречающийся в литературе термин *сверхпотенциал* является синонимом *перенапряжения*. Понятие *поляризация сопротивления*, введенное Агаром и Боуденом для обозначения *перенапряжения сопротивления*, по существу, не является перенапряжением, так как оно не соответствует какой-либо стадии электродного процесса. Это просто сумма омических потерь, которые, согласно закону Ома $E=IR$, возникают при прохождении тока через любой проводник. Поляризация сопротивления состоит из ряда слагаемых, связанных с сопротивлением массы раствора, сопротивлением внутри диффузионного слоя (которое обычно отличается от сопротивления раствора и может быть значительно выше его), сопротивлением поверхностной пленки, например оксидной (величина которого может заметно превышать оба других сопротивления). Поляризация сопротивления – нежелательный компонент общей поляризации; добавление в раствор индифферентного электролита обычно в значительной степени снижает ее величину.

Основные положения теории перенапряжения переноса заряда.

Скорость химической реакции, например окислительно-восстановительной реакции общего вида $\text{Ox} + ze^- = \text{Red}$, где Ox и Red – соответственно окисленная и восстановленная формы вещества, обычно описывается следующим уравнением:

$$\text{Скорость} = -\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = \frac{dn_{\text{red}}}{dt}, \quad (79)$$

в котором n_{ox} и n_{Red} – число молей окисленного и восстановленного вещества соответственно. В электрохимических реакциях об изменении количества вещества мы можем судить по измеряемому току I , который, согласно закону Фарадея, всегда пропорционален скорости изменения количества продуктов реакции или исходных веществ, т. е. скорости реакции. Скорость реакции dn/dt выражается в молях в секунду, поэтому ток, отвечающий электрохимической реакции восстановления, равен

$$-I_k = zF \left(-\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} \right), \quad (80)$$

где z – число электронов, расходуемых на моль окисленной формы вещества, а F – число Фарадея, которое позволяет перейти от молей к электрическим зарядам в кулонах. Катодный ток в соответствии с рекомендацией ИЮПАК берется со знаком минус.

Гетерогенные константы скорости

Перенос электрона от электрода (или к электроду) по своей сути является гетерогенным процессом, и поэтому константа скорости такого процесса также является гетерогенной, т. е. связанной с поверхностью электрода. Если порядок электрохимической реакции по веществу Ох равен единице, то

$$-\frac{dn_{ox}}{dt} = K_{к.гет} A c_{ox}^0, \quad (81)$$

где $K_{к.гет}$ – *катодная гетерогенная константа скорости*, A – площадь поверхности электрода и c_{ox}^0 – поверхностная концентрация вещества Ох. В это уравнение входит именно поверхностная концентрация, так как в гетерогенную электрохимическую реакцию вступает вещество, находящееся на поверхности электрода. Между объемной концентрацией реагирующего на электроде вещества и его поверхностной концентрацией существует определенная зависимость, однако характер ее в данном случае не играет роли. В уравнение (48) входит поверхностная концентрация, а не поверхностная активность, которая, по существу, определяет скорость реакции, поэтому в гетерогенную константу скорости должен входить фактор пропорциональности. Решая совместно два последних уравнения, получаем

$$-I_k = zAFK_{к.гет} c_{ox}^0 \quad (82)$$

причем размерность произведений $AK_{к.гет}c_{ox}^0$ – моль/с. Так как c_{ox}^0 выражена в моль/м³, а площадь электрода – в м², то для реакции первого порядка константа скорости выражается в метрах в секунду. Следует отметить, что *гомогенная* константа скорости реакции первого порядка выражается в обратных секундах, т. е. с⁻¹.

Подобное рассмотрение анодного процесса дает

$$-I_k = zAFK_{a.гет} c_{red}^0 \quad (83)$$

$K_{к.гет}$ – *анодная гетерогенная константа скорости* (анодный ток, как уже говорилось выше, является положительным). Число электронов z , участвующих в прямой реакции, должно быть равно числу электронов, участвующих в обратной реакции; следовательно, z в обоих уравнениях имеет одну и ту же величину, тогда как поверхностные концентрации реагентов и гетерогенные константы скорости анодной и катодной реакций имеют различные величины. Истинный чистый ток I является просто суммой анодного и катодного токов I_a и I_k , взятых с соответствующими знаками:

$$-I_k = zAFK_{a.гет} c_{red}^0 = zAFK_{к.гет} c_{ox}^0. \quad (84)$$

Это уравнение можно использовать для определения реакционного перенапряжения, т. е. перенапряжения, обусловленного замедленным протеканием *химической* реакции. Под химической реакцией в данном случае подразумевается такая реакция, константа скорости которой в отличие от константы скорости электрохимической реакции не зависит от потенциала электрода. Этим формально *химическая* реакция отличается от *электрохимической*.

Константа скорости как химической, так и электрохимической реакции K_{np} зависит от температуры. В 1889 г. Сванте Аррениус предложил эмпирическое уравнение, получившее название *уравнение Аррениуса*, которое определяет эту зависимость:

$$K_{np} = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right). \quad (85)$$

В этом уравнении A – предэкспоненциальный множитель, или *частотный фактор*, E^* – *энергия активации*. Уравнение Аррениуса можно вывести теоретически, исходя из теории абсолютных скоростей реакций, развитой Эйрингом в 1935 г. Согласно этой теории, константа скорости является функцией изменения *свободной энергии активации* ΔG^* :

$$K_{np} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right). \quad (82)$$

В обычной (химической) кинетике свободная энергия активации рассматривается как высота энергетического барьера, который должно преодолеть реагирующее вещество, чтобы произошла реакция. В электрохимической кинетике свободная энергия активации также представляет собой высоту энергетического барьера, который должен преодолеть электрон

при своем движении между реагирующим веществом и электродом. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, частотный фактор A представляет собой простое соотношение между константой Больцмана k и постоянной Планка h :

$$A = \frac{kT}{h}. \quad (86)$$

Свободную энергию активации электрохимической реакции удобнее выразить в виде функции потенциала:

$$\Delta G^* = zFE, \quad (87)$$

$$K_{\text{зет}} = A \exp\left(\frac{zFE}{RT}\right). \quad (88)$$

Электрохимическая реакция, протекающая на поверхности электрода, по своей сути является гетерогенной, поэтому, чтобы отличить ее от гомогенной реакции, протекающей в растворе, целесообразно помечать относящиеся к ней величины индексом «гет». Поскольку константа скорости $K_{\text{рем}}$ зависит от потенциала, а абсолютную величину потенциала электрода измерить не представляется возможным, стандартную гетерогенную константу скорости $K_{\text{рем}}^0$ необходимо относить к некоторому стандартному потенциалу E° :

$$K_{\text{зет}} = A \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right). \quad (89)$$

Величину стандартного потенциала можно взять относительно какого-либо стандартного электрода сравнения, например относительно нормального водородного электрода (НВЭ). Обычно же предпочитают брать ее относительно стандартного потенциала рассматриваемой электрохимической реакции, который в свою очередь сопоставляется с потенциалом стандартного электрода сравнения. Используя стандартную гетерогенную константу скорости, для измеряемой константы скорости находим.

$$K_{\text{зет}} = K_{\text{зет}}^0 \exp\left(\frac{zFE}{RT}\right) \quad (90)$$

Гетерогенные константы скорости одной и той же системы для анодной и катодной реакций обычно неодинаковы, поэтому, чтобы отличить одну константу скорости от другой, используются индексы a и k соответственно. Таким образом, для гетерогенной константы скорости анодной реакции справедливо выражение

$$K_{a.\text{зет}} = K_{a.\text{зет}}^0 \exp\left(\frac{zFE}{RT}\right) \quad (91)$$

Величина $K_{a.\text{зет}}$ зависит от потенциала электрода и при $E=E^\circ$ становится равной $K_{a.\text{зет}}^0$. При этом уравнение принимает следующий вид:

$$K_{a.\text{зет}} = K_{a.\text{зет}}^0 \exp\left(\frac{zF\eta}{RT}\right) \quad (92)$$

так как $\eta = E - E^\circ$, где E° – истинный равновесный потенциал, при котором $K_{a.\text{зет}} = K_{a.\text{зет}}^0$.

Ток обмена.

При равновесном потенциале *чистый* ток через электрод не протекает и отсутствуют как перенапряжение, так и поляризация электрода. Это явление, однако, носит динамический, а не статический характер и, таким образом, похоже на другие типы динамических химических равновесий, например на равновесие при осаждении. Так, если малорастворимая соль находится в равновесии с раствором ее ионов, классический пример тому $\text{AgCl}_{(\text{тв.})} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, то имеет место постоянное осаждение соли и постоянное ее растворение, и поскольку скорости растворения и осаждения равны, то видимого изменения системы не происходит. Следовательно, в условиях равновесия на электроде происходит непрерывное движение зарядов через границу раздела электрод – раствор в обоих направлениях с равными анодным и катодным токами, так что результирующий *чистый* ток, протекающий через электрод и внешнюю цепь, равен нулю. Таким образом, в рассмотренных условиях не внешнего *чистого* тока, ни *чистой* химической реакции не наблюдается.

Абсолютная величина этих реальных взаимокомпенсирующих друг друга токов, протекающих через электрод при потенциале нулевого тока $E(0)$, взятая с положительным

знаком, называется *током обмена* I^0 . Ток обмена можно определить для любой электродной системы, но он может служить характеристикой этой системы только в том случае, когда потенциал $E(0)$ определяется простой электрохимической реакцией и, таким образом, равен E^0 . Здесь под E^0 мы подразумеваем потенциал электрода при нулевом токе, когда величина потенциала неполяризованного электрода определяется простой окислительно-восстановительной реакцией.

Ток обмена, приходящийся на единицу поверхности электрода, называется *плотностью тока обмена* и обозначается I^0 . Так как ток обмена I^0 представляет собой ток при $\eta=0$, то

$$I_0 = zFAC_{\text{Red}}^0 K_{a,\text{гет}}^0 = zFAC_{\text{Ox}}^0 K_{\kappa,\text{гет}}^0 \quad (93)$$

При нулевом чистом токе поверхностные концентрации обоих компонентов окислительно-восстановительной системы должны быть равновесными и, как правило, одинаковыми.

Коэффициент переноса.

Влияние перенапряжения на скорость электрохимических реакций, идущих в обоих направлениях, зависит от фактора, который до сих пор не упоминался. Если перенапряжение является положительным (анодным), то оно должно ускорять движение зарядов в направлении, приводящем к увеличению анодного тока. При этом, однако, оно будет обязательно замедлять движение зарядов, создающих катодный ток. Таким образом, влияние перенапряжения оказывается двояким: повышает анодный ток и снижает катодный. Причем эти два эффекта могут быть одинаковыми. Различие между ними обусловлено асимметрией активационного барьера электрохимической реакции, протекающей на поверхности электрода. Для учета этой асимметрии вводится *коэффициент переноса* α . Коэффициент переноса – это доля перенапряжения, которая увеличивает анодный ток. Поскольку $0 < \alpha < 1$, то величина $1-\alpha$ отвечает доле перенапряжения, приводящей к уменьшению катодного тока. Коэффициент переноса α обычно не изменяется заметно с потенциалом в пределах небольшой области его уменьшения, и иногда в первом приближении его принимают равным 0,5. Последнее равносильно предположению о симметричности активационного барьера электрохимической реакции. Найденные на опыте величины α для электрохимических реакций на электродах в водных растворах лежат в пределах от 0,2 до 0,8.

Введение коэффициентов переноса с соответствующими знаками дает следующие выражения:

для анодной реакции

$$K_{a,\text{гет}} = K_{a,\text{гет}}^0 \exp(\alpha z F \eta / RT) \quad (94)$$

для катодной реакции

$$K_{\kappa,\text{гет}} = K_{\kappa,\text{гет}}^0 \exp(-(1-\alpha) z F \eta / RT) \quad (95)$$

Подставляя эти выражения в уравнение для чистого тока (84) и принимая во внимание выражение для тока обмена (94), получаем *уравнение Батлера – Фольмера*

$$I = I^0 \exp(\alpha z F \eta / RT) - \exp(-(1-\alpha) z F \eta / RT) \quad (96)$$

Более подробные сведения по кинетике электрохимических реакций и вывод уравнения Батлера – Фольмера можно найти в статьях, а также в работах, приведенных в списке литературы по общим вопросам.

Следствия перенапряжения переноса заряда.

При электрохимических измерениях определяемые токи обычно ограничены скоростью переноса заряда; кроме того, многие процессы, используемые в электрохимических измерениях, могут быть обусловлены переносом заряда. Ниже мы обсудим некоторые следствия, вытекающие из уравнения Батлера – Фольмера, а также рассмотрим его предельные варианты. Во всем последующем обсуждении предполагается, что величину тока ограничивает только скорость переноса заряда. Если это условие не выполняется, то уравнение значительно усложняется, так как в нем необходимо принимать во внимание кинетику диффузии, химических реакций и кристаллизации.

Нулевой ток или нулевое перенапряжение.

Если величина чистого тока равна нулю, то перенапряжение отсутствует, и, наоборот, если перенапряжение равно нулю, чистый ток через систему не протекает.

Большие перенапряжения.

Если перенапряжение, безразлично анодное или катодное, становится очень большим, то одно из экспоненциальных слагаемых уравнения (97) становится много меньше другого и им можно пренебречь. Так, например, при высоких анодных (положительных) перенапряжениях уравнение (97) принимает следующий вид:

$$I = I^0 \exp(\alpha z F \eta / RT) \quad (98)$$

или

$$\ln \frac{I}{I^0} = \alpha z F \eta / RT \quad (99)$$

Последнее выражение чаще записывается несколько иначе:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln I + \frac{RT}{\alpha z F} \ln I^0 \quad (100)$$

Это уравнение по форме совпадает с эмпирическим *уравнением Тафеля*.

$$\eta = A + B \lg I \quad (101)$$

полученным для электродных реакций, протекающих в таких условиях, когда наблюдаемый ток ограничен только скоростью переноса зарядов, и, таким образом, позволяющим объяснить смысл константы уравнения Тафеля, используя представления о токе обмена и коэффициенте переноса. Графическая зависимость η от $\lg I$ представляет собой прямую, наклон которой определяется величиной a , а ордината точки пересечения – величиной I^0 . Уравнение Тафеля количественно справедливо при перенапряжениях выше 120 мВ, ибо для одноэлектронных процессов при $\alpha=0,5$ ток, протекающий в направлении, которое подавляется перенапряжением, составляет менее 1 % величины тока, который ускоряется приложенным перенапряжением. В общем случае уравнение Тафеля справедливо при условии, что абсолютная величина перенапряжения превышает удвоенное значение произведения $2,303 RT/zF$. Таким образом, для одноэлектронного восстановления при $\alpha=0,5$ достаточно перенапряжения в 120 мВ, чтобы при 25 °С процесс описывался уравнением Тафеля, а для двухэлектронной реакции для этого достаточно уже перенапряжения в 60 мВ.

Малые перенапряжения

Дифференцируя уравнение Батлера – Фольмера по перенапряжению и учитывая, что $d[\exp(bx)]/dx = b \exp(bx)$, получаем

$$\frac{dI}{d\eta} = I^0 \{(\alpha z F / RT) \exp(\alpha z F \eta / RT) + ((1 - \alpha) z F / RT) \exp(-(1 - \alpha) z F \eta / RT)\} \quad (102)$$

С уменьшением η , по мере его приближения к нулю, величина $\alpha z F \eta$ также приближается к нулю, и для ее малых значений экспоненциальный член $\exp(\alpha z F \eta / RT)$ можно представить в виде $1 + \alpha z F \eta / RT$. Поэтому уравнение (67) упрощается:

$$\frac{dI}{d\eta} = I^0 \{(\alpha z F / RT) + (1 - \alpha) z F / RT\}. \quad (103)$$

$$\frac{dI}{d\eta} = I^0 (z F / RT) = I^0 z F / RT \quad (104)$$

По аналогии с законом Ома, согласно которому отношения I/E и dI/dE имеют размерность обратного сопротивления, удобно назвать поляризационным сопротивлением R_η производную перенапряжения по току. При низких перенапряжениях

$$R_\eta = RT / I^0 z F = RT / A_j^0 z F \quad (105)$$

Поляризационное сопротивление является мерой изменения напряжения или перенапряжения η системы при изменении тока I ; оно служит альтернативным выражением скорости электрохимической реакции и ее чувствительности к прохождению тока. Не следует смешивать поляризационное сопротивление с *поляризацией сопротивления*, о которой речь шла ранее. Высокие значения поляризационного сопротивления указывают на сравнительно малое увеличение тока при большом увеличении перенапряжения.

Если через электрод протекает очень маленький ток, фиксируемый измерительным прибором, то он вызывает небольшое перенапряжение. Его эффект можно установить по интегральной форме уравнения Батлера – Фольмера. Если представить экспоненциальную функцию в виде степенного ряда и ограничиться двумя первыми слагаемыми, то получим, что $\exp x = 1 + x$; при малых x это вполне допустимо. При этом слагаемые с коэффициентом переноса опускаются и уравнение Батлера–Фольмера в упрощенном виде записывается как $I = zI_0 \eta^0 / RT$ или после преобразования

$$\eta = RT / zF (I / I^0) \quad (106)$$

Из этого уравнения следует, что большее перенапряжение возникает при прохождении того же самого тока I , если ток обмена реакции I^0 меньше. Следовательно, система с малым током обмена I^0 поляризуется легче. Это легко понять, используя аналогию с законом Ома; действительно, выражение $-\eta = (RT / zFI^0) I$ аналогично закону Ома $E = RI$. Отношение перенапряжения к току, т. е. *поляризационное сопротивление* R_η , является высоким для легкополяризуемых электродов и низким для труднополяризуемых.

Если представить электрохимическую ячейку в виде простой эквивалентной цепи из последовательно соединенных емкости двойного слоя $C_{д.с}$ и поляризационного сопротивления R_η , то уменьшение перенапряжения во времени в такой ячейке описывается экспоненциальным выражением.

$$\eta(t) = \eta(0) \exp(-t / \tau) \quad (107)$$

в котором τ – *константа времени* эквивалентной RC-цепи. Константа времени, умноженная на 2,3, представляет собой отрезок времени, которое требуется для уменьшения перенапряжения на один порядок. Константа времени представляет собой произведение $R_\eta C_{д.с}$; для платинового электрода $C_{д.с}$ равна примерно $1,0 \text{ Ф/м}^2$.

Электрохимическая кинетика на вращающемся дисковом электроде.

Вращающийся дисковый электрод широко используется для изучения закономерностей электрохимических реакций, если медленной, стадией является стадия массопереноса или стадия разряда–ионизации. Это связано с тем, что перемешивание раствора вращающимся электродом различной формы или специальной мешалкой увеличивает скорость подвода реагирующего вещества к поверхности электрода, и поэтому по сравнению с капельным ртутным электродом вращающийся дисковый электрод обладает существенным преимуществом – с его помощью можно измерять скорости более быстрых электрохимических реакций. Кроме того, вращающийся дисковый электрод позволяет исследовать кинетику электрохимических реакций на твердых металлах, что важно для решения теоретических и прикладных задач в электрохимии.

Теория Нернста. Задача о закономерностях диффузии в движущейся жидкости, т. е. конвективной диффузии, впервые была решена Нернстом (1904) для плоского электрода. В основе теоретических представлений Нернста лежит предположение о прилегающем к электроду неподвижном относительно его поверхности слое жидкости толщиной δ . Это предположение основано на экспериментально установленной независимости вязкости жидкости от материала капилляра, через который она протекает, или от материала шарика, который падает в исследуемую жидкость. За пределами неподвижного слоя скорость движения жидкости относительно электрода V скачкообразно изменяется от нуля до некоторой величины V_0 . Диффузия реагирующего вещества происходит только в пределах этого неподвижного слоя, и поэтому его толщина совпадает с толщиной диффузионного слоя.

Скорость диффузии вещества, реагирующего на поверхности электрода, определяется по законам диффузии в покоящейся жидкости и

$$i_0 = nFD_{ox} \frac{C_{уц}^0}{\delta} \quad (108)$$

Однако толщина диффузионного слоя δ не может быть рассчитана теоретически. Кроме того, неверно и допущение Нернста о том, что диффузия реагирующего вещества происходит в неподвижном слое раствора.

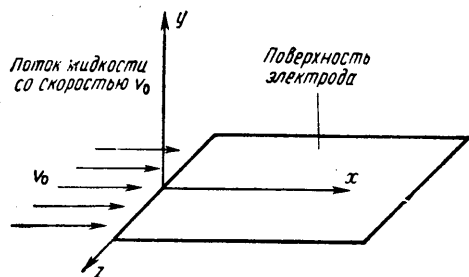


Рис. 80. Система координат при рассмотрении конвективной диффузии.

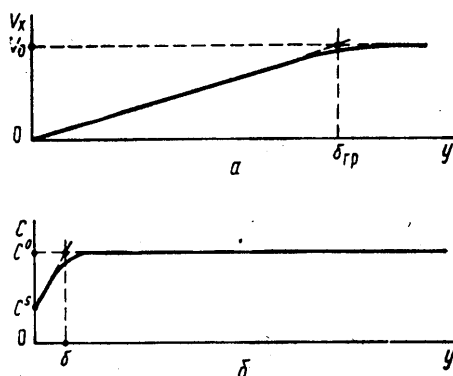


Рис. 81. Зависимость скорости движения жидкости относительно электрода (а) и концентрации реагирующего вещества (б) от расстояния до поверхности электрода

Основы конвективной диффузии. Рассмотрим электрод в виде пластинки, вдоль которого движется струя жидкости со скоростью V_0 , (рис. 80). Если система координат при конвективной диффузии отвечает рис. 80, то, как следует из гидродинамической теории Прандтля, внутри Некоторого граничного слоя $\delta_{гр}$ происходит постепенное нарастание скорости от нулевой у самой поверхности твердого тела до скорости V_0 , на расстоянии $\delta_{гр}$ (рис. 81, а). Гидродинамическая теория приводит к соотношению

$$\delta_{гр} \approx \sqrt{\frac{\nu x}{V_0}}, \quad (109)$$

где x — расстояние от точки набегания жидкости; ν — её кинематическая вязкость, равная отношению вязкости жидкости к её плотности.

Из соотношения (109) следует, что толщина граничного слоя не постоянна для всех точек поверхности электрода, а возрастает по мере роста x . Следовательно, диффузия реагирующего вещества происходит не в неподвижном, а в движущемся слое жидкости (рис. 81 б). В этом случае необходимо решить уравнение

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c - \vec{V} \text{grad} c - c \text{div} \vec{V} \quad (110)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа. Если выбрать систему координат в соответствии с рис. 80, то для стационарной конвективной диффузии ($\partial c / \partial t = 0$), в несжимаемой

жидкости ($\text{div} \vec{V} = 0$) уравнение (75) принимает вид

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) = V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} \quad (111)$$

где V_x и V_y — составляющие скорости движения жидкости вдоль координат x и y .

Аналитическое решение уравнения (111) невозможно. Но с точностью до коэффициента из него вытекает следующее приближенное соотношение:

$$\frac{\delta}{\delta_{гр}} \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3}. \quad (112)$$

Кинематическая вязкость жидкости ν и коэффициент диффузии D имеет одинаковую размерность, однако в водных растворах $\nu \approx 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, а для большинства ионов $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и, согласно (112), $\delta \approx 0,1 \delta_{гр}$ (рис. 81). Этот результат имеет следующий физический смысл. Передача количества движения между слоями жидкости, движущимися с различной скоростью, зависит от силы внутреннего трения и определяется кинематической вязкостью. В условиях непрерывного потока реагирующего вещества к поверхности электрода условие $\nu \gg D$ требует значительно большего градиента концентрации по сравнению с градиентом скоростей при передаче количества движения. Большой же градиент концентрации может

быть обеспечен лишь за счет уменьшения расстояния, на котором происходит перепад концентраций, т. е. за счет уменьшения толщины диффузионного слоя δ по сравнению $\delta_{\text{гр}}$.

Из уравнений (112) и (109), с точностью до коэффициента получаем соотношение для толщины диффузионного слоя

$$\delta \cong D^{1/3} \nu^{1/6} x^{1/2} V_0^{-1/2}. \quad (113)$$

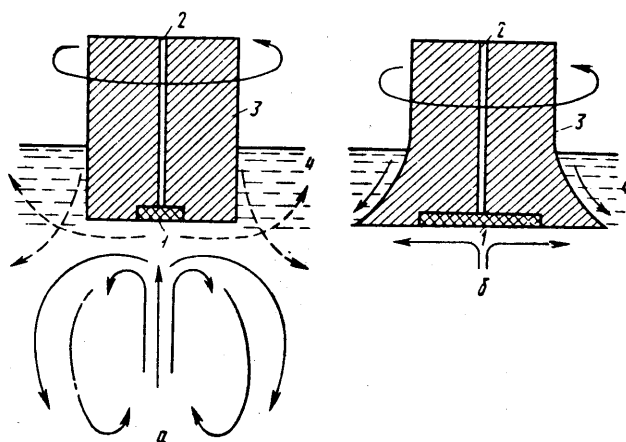


Рис. 82. Различные типы вращающихся электродов в разрезе:

а — обычный вращающийся дисковый электрод; б — вращающийся дисковый электрод по Риддифорду; 1 — металл электрода; 2 — токоотвод; 3 — изолирующая оболочка электрода из тефлона; 4 — раствор

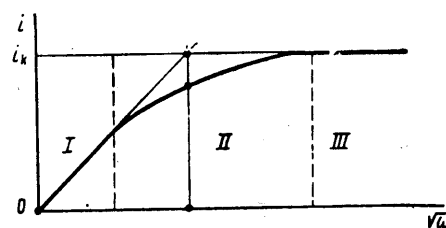


Рис. 83. Зависимость плотности тока от $\sqrt{w}$ для вращающегося дискового электрода при I — замедленной диффузионной стадии; II — в области смешанной кинетики; III — замедленной стадии разряда — ионизации.

Теория вращающегося дискового электрода. Обычно вращающийся электрод представляет собой диск (рис. 82) из исследуемого металла, укрепленный на вертикальной оси, проходящей через центр диска, причем ось одновременно служит токоподводом. Нерабочая поверхность металла (боковая поверхность оси и верхняя поверхность диска) изолируется. В качестве материала для изоляции электрода обычно используют фторопласт (тефлон), поскольку, в отличие от других полимерных материалов, даже при длительном контакте его с раствором в электролит не переходят органические вещества. Форма боковой поверхности изолирующей рубашки, соотношение диаметра рабочей поверхности диска и общего диаметра рубашки должны быть выбраны такими, чтобы турбулизация жидкости, которая возникает вблизи краев диска даже при небольших скоростях вращения, не приводила бы к увеличению предельного тока диффузии. С целью исключения связанных с этим эффектом ошибок применяют два типа электродов (рис. 82, а и б); с цилиндрической формой рубашки (диаметр рабочей поверхности диска 3–5 мм, а диаметр цилиндра 15–30 мм) и с изолирующей рубашкой такой формы, чтобы перекрещивание потоков жидкости от торца электрода и с боковой поверхности было удалено от рабочей поверхности диска.

При вращении дискового электрода жидкость, соприкасающаяся с центральными частями диска, отбрасывается центробежной силой к его краям. Вследствие этого около центра диска создается разрежение, и струя жидкости направляется из объема раствора к центру диска (рис. 58). Поскольку струя раствора из объема набегаёт на центр диска, то $x=r$ и согласно (74) толщина граничного слоя должна была бы возрастать к краям диска. Однако линейная скорость движения точки на диске $V_0 = r\omega$, где ω — угловая скорость вращения электрода. Поэтому, как видно из соотношения (74), рост $\delta_{\text{гр}}$ за счет увеличения $x=r$ полностью компенсируется уменьшением $\delta_{\text{гр}}$ за счет роста $V_0 = r\omega$. Аналогичная компенсация происходит и для толщины диффузионного слоя δ . В самом деле, согласно уравнению (78) на вращающемся дисковом электроде

$$\delta \cong D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (114)$$

Таким образом, отличительной особенностью вращающегося дискового электрода является постоянство толщин диффузионного и граничного слоев, равнодоступность его поверхности. Вследствие этого и плотность тока во всех точках поверхности диска одинакова, что под-

тверждается одинаковой толщиной слоя металла, осажденного при реакции электровыделения металлов.

Более точный расчет показывает, что в выражении для толщины диффузионного слоя на вращающемся дисковом электроде должен стоять коэффициент 1,61:

$$\delta \cong 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (115)$$

а потому уравнение для плотности тока имеет вид

$$i = 0.62 n F D^{2/3} \omega^{-1/2} \nu^{-1/6} (c^0 - c^s) \quad (116)$$

Соответственно для предельного диффузионного тока, когда $c^s = 0$, получаем

$$i_d = 0.62 n F D^{2/3} \omega^{-1/2} \nu^{-1/6} c^0 \quad (117)$$

Коэффициенты 1,61 и 0,62 соответствуют размерностям $[i] = \text{А/м}^2$; $[D] = [\nu] = \text{м}^2/\text{с}$; $[c] = \text{моль/м}^3$ и $[\omega] = \text{рад/с}$. Уравнения (115) – (117) выведены для ламинарного режима размешивания, при котором число Рейнольдса $Re = V_0 r / \nu$ заключено в пределах $1 < Re < 10^4$.

Использование вращающегося дискового электрода для изучения электрохимической кинетики. Сопоставляя экспериментальные данные по кинетическим закономерностям

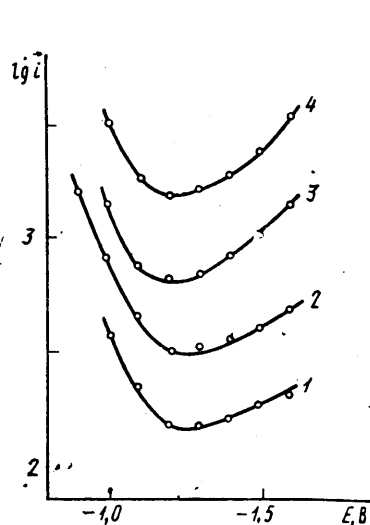


Рис. 84. Поляризационные кривые восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками KF в концентрации (М): 1 – $4 \cdot 10^{-3}$; 2 – $6 \cdot 10^{-3}$; 3 – $9 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1,4 \cdot 10^{-2}$ на вращающемся дисковом электроде из висмута $\omega = 15000$ об/мин.

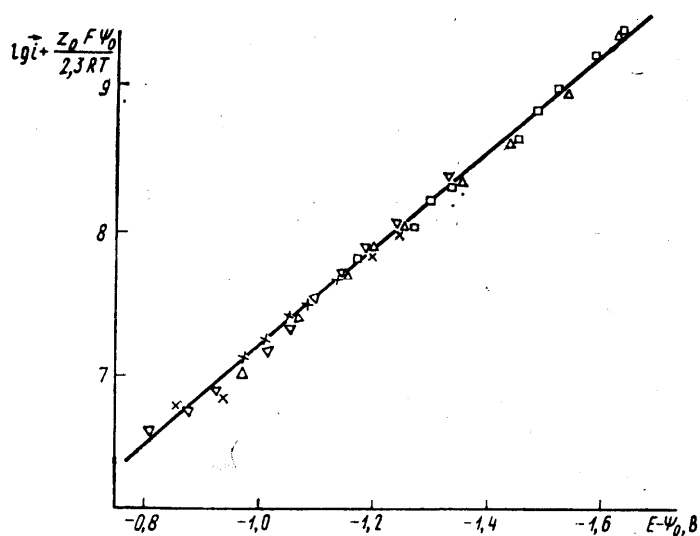


Рис. 85. Исправленные тафелевские зависимости для восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками KF в концентрации (М): Δ – $4 \cdot 10^{-3}$; O – $9 \cdot 10^{-3}$; $\square$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$ на электроде из висмута.

электрохимических реакций с зависимостью i и i_d от различных параметров [см. уравнения (116) и (117)], можно установить природу лимитирующей стадии реакции. Действительно, если наиболее медленной стадией процесса является диффузия, то зависимость тока, измеренного на вращающемся дисковом электроде, от $\sqrt{\omega}$ должна быть прямолинейной и проходить через начало координат. Если скорость процесса определяется медленностью стадии разряда-ионизации, то ток не зависит от скорости вращения. В условиях смешанной кинетики наблюдается нелинейная зависимость тока от потенциала (рис. 83). В таких системах можно определить порядок реакции p . Действительно, измеряемый ток $i = k c_s^p$, а ток, определяемый стадией переноса электрона, $i = k c_0^p$. В условиях стационарной диффузии $C_s = C_0 (1 - i/i_d)$ и тогда

$$i = k C_0^p \left(1 - \frac{i}{i_d} \right)^p = i_k \left(1 - \frac{i}{a \sqrt{\omega}} \right)^p \quad (118)$$

где $a = 0.62 n F D^{2/3} \omega^{-1/2} \nu^{-1/6} c^0$.

Логарифмируя уравнение (118), получаем

$$\lg i = \lg i_k + p \lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{w}} \right). \quad (119)$$

Таким образом, зависимость $\lg i$ от $\lg(1 - i/a\sqrt{w})$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой дает порядок реакции p , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg i_k$.

Измерения на вращающемся дисковом электроде позволяют определить число электронов n , участвующих в электродном процессе, а также рассчитать коэффициенты диффузии электроактивных ионов или молекул. Поскольку ток на вращающемся дисковом электроде пропорционален концентрации реагирующего вещества, этот электрод может быть использован для аналитических целей. Так как вращающийся диск можно изготовить из любого достаточно инертного твердого металла, то тем самым можно расширить в анодную сторону область потенциалов определения различных веществ.

Стационарный режим работы вращающегося дискового электрода позволяет провести количественную проверку теории замедленного разряда для реакций восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и др. В самом деле, кинетический ток реакции I , определяемый медленностью стадии переноса электрона, можно количественно рассчитать по экспериментальным данным I_ϕ и $I_d^{(ox)}$ в области смешанной кинетики. Тем самым можно получить для дальнейшего анализа

функциональную зависимость $\vec{i} = f(E, \psi_1, z_{ox}, c_{ox})$ на разных электродах в широкой области потенциалов. Из экспериментально найденной зависимости скорости реакции от концентрации катионов фона C_K при $q < 0$ можно определить зарядовое число реагирующей частицы z_{ox} по методу Фрумкина и Петрия:

$$\left(\frac{\partial \ln \vec{i}}{\partial \ln c_K} \right)_{E - \frac{RT}{Z_K F} \ln C_K} = - \frac{z_{ox}}{z_K} \quad (120)$$

где Z_K – зарядовое число катиона фона. Для нахождения коэффициента переноса α экспериментальные данные $\lg \vec{i} - E$ (рис. 60) представляют в координатах исправленных тафелевских зависимостей, предполагая, что $\psi_1 = \psi_0$. В этих координатах для растворов разной концентрации фона поляризационная характеристика реакции восстановления аниона представляет собой общую прямую линию (рис. 85) с тангенсом угла наклона $\alpha nF/RT$, по которому и определяют α . На оси ординат прямая отсекает отрезок, равный $\ln(nF k_s^0 c_{ox}^0)$, знание которого позволяет рассчитать константу скорости электрохимической реакции k_s^0 .

Уменьшение скорости реакции восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ с ростом катодного потенциала наблюдается в области нулевого заряда, при переходе от $q > 0$ к $q < 0$. Следовательно, спад тока на поляризационных кривых восстановления этого аниона на разных металлах наблюдается при разных потенциалах, и скорость реакции при $E = \text{const}$ растет при переходе от металла с менее отрицательным значением $E_{q=0}$ к металлу с более отрицательным значением $E_{q=0}$ (рис. 86). Естественно, что при введении поправки на ψ_0 - потенциал, т. е. в координатах ИТЗ, получают одну линейную тафелевскую зависимость (рис. 87). Эти данные указывают, что изменение скорости реакции разряда аниона $S_2O_8^{2-}$ в соответствии с теорией замедленного разряда определяется только различием в структуре двойного электрического слоя на исследуемых электродах.

Установка для измерения поляризационных кривых на вращающемся дисковом электроде. В состав такой установки прежде всего входит электродвигатель постоянного тока, на валу которого укрепляется исследуемый электрод. Изменение скорости его вращения достигается изменением напряжения, подаваемого на мотор. Электрод можно вращать также с помощью двигателей трехфазного тока, которые обладают стабильной скоростью вращения. В этом случае электрод соединяется с мотором через систему шкивов передачи из крученой капроновой нити, натираемой канифолью. При этом скорость вращения варьируется

посредством смены передач между тремя блоками шкивов различных радиусов. Измерить скорость вращения можно механическим тахометром или строботаксиметром, который позволяет определять скорости вращения с точностью до 1 %. При измерениях скорости вращения тахометром вал тахометра присоединяют на короткое время к верхнему концу вала электрода. Поскольку тахометр потребляет часть мощности двигателя, то измеренная механическим тахометром скорость может оказаться несколько ниже фактической скорости вращения.

Исследуемые электроды изготавливают из разных металлов, и их конструкция должна

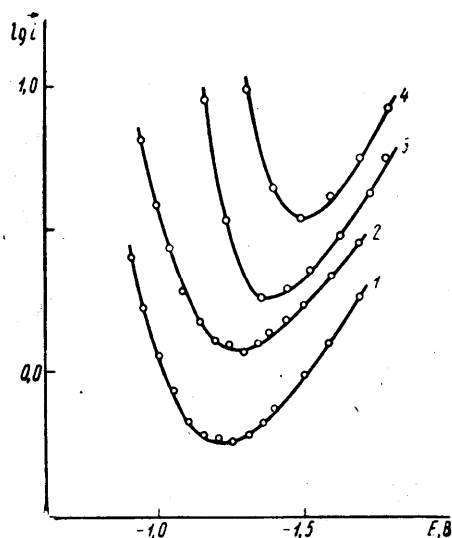


Рис. 86. Зависимость скорости восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ от потенциала в растворе 10^{-4} М $Na_2S_2O_8$ $9 \cdot 10^{-3}$ М NaF на электродах: 1-Sb; 2-Bi; 3-Pb; 4-Cd.

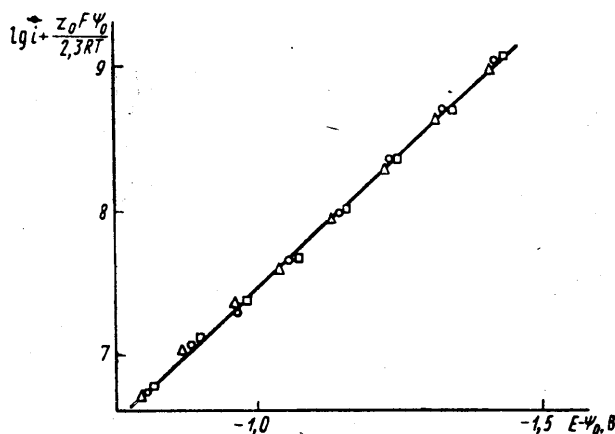


Рис. 87. Исправленные тафелевские зависимости для восстановления анионов 10^{-4} М $Na_2S_2O_8$ $9 \cdot 10^{-3}$ М NaF на электродах: ∇ -Sb; X-Bi; Δ -Pb; $\square$ -Cd.

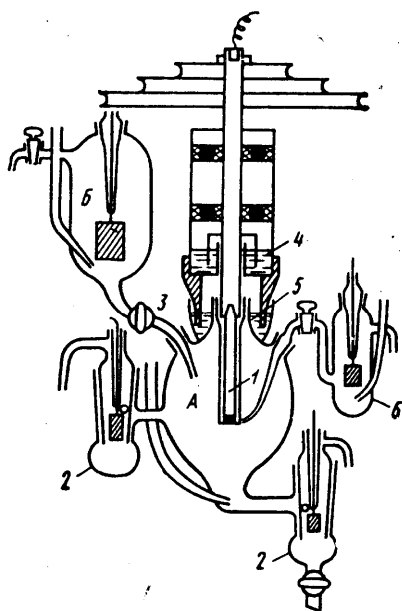


Рис. 88. Схема ячейки для вращающегося дискового электрода: 1 – вращающийся дисковый электрод; 2 – вспомогательные электроды; 3 – кран; 4 и 5 – гидравлические затворы; 6 – электрод сравнения; А – центральная часть ячейки; Б – ячейка для очистки раствора.

удовлетворять следующим требованиям: 1) отвечать условию сохранения ламинарного режима течения жидкости; 2) не допускать затекания раствора в зазор между исследуемым металлом и изолирующим цилиндром, в который помещается электрод.

Рабочую поверхность электродов определяют при помощи горизонтального микроскопа. Для изготовления электродов используют металлы высокой степени чистоты. Поверхность электродов должна быть зеркально-гладкой, чтобы видимая поверхность практически не отличалась от истинной и ее величина могла использоваться при расчете плотности тока $I = I_{изм}/S$.

Электрохимическая ячейка (рис. 88) состоит из центральной части Л, в которой помещаются рабочий электрод 7, и бокового сосуда Б, предназначенного для предварительной очистки раствора. Вспомогательные электроды 2 служат для поляризации исследуемого электрода. В растворах с концентрацией $> 10^{-2}$ моль/л вспомогательный электрод изготавливают из платины и отделяют от сосуда А краном. В случае более разбавленных растворов поляризация дискового электрода должна осуществляться с помощью электрода, который не отделен от сосуда А. При этом в качестве анода не следует применять платину, так как при анодной поляризации на платине

выделяется кислород, который переходит в раствор сосуда А и, восстанавливаясь на катоде, искажает поляризационные кривые. Поэтому в этом случае в качестве анода используют палладий, который предварительно насыщают водородом при электролизе 0,5 М раствора H_2SO_4 в отдельном сосуде. На таком аноде протекает реакция ионизации растворенного водорода.

Потенциал дискового электрода измеряют относительно электрода сравнения 3 при помощи капилляра Лuggина, который подводят на близкое расстояние к поверхности исследуемого электрода. Электрохимическая ячейка может быть соединена с механической частью установки при полной изоляции от внешней атмосферы различными способами: через вращающийся шлиф, гидравлические затворы 4 и 5 или торцовое уплотнение.

Методы определения чисел переноса.

Вопросам измерения чисел переноса и подвижностей ионов в растворах электролитов посвящено большое (количество как экспериментальных, так и теоретических работ. Особенно бурное развитие экспериментальной техники относится к началу XX века, когда наряду с использованием метода Гитторфа получили широкое распространение методы движущейся границы и э.д.с. Начиная с конца 40-х годов, интенсивно разрабатывается несколько новых методик. С их помощью было получено большое количество экспериментальных данных, которые существенно расширили имевшиеся сведения по числам переноса и подвижностям ионов в растворах различных химических соединений.

Основной характеристикой движения ионов в растворах является их подвижность. Величина подвижности зависит от всех параметров раствора и определяется как скорость движения ионов при градиенте потенциала, равном единице (1 В/см). Способность электролита переносить электрический ток, а, следовательно, его электропроводность, определяются суммарным зарядом и подвижностями ионов. Общий ток, проходящий через единичное сечение раствора, содержащего смесь различных ионов, равен:

$$i = F \sum_i c_i z_i u_i \quad (121)$$

где c_i , z_i , u_i – соответственно концентрация, заряд и подвижность ионов i -го сорта в растворе, F – постоянная Фарадея.

Часть тока, которая переносится ионами i сорта, называется числом переноса данного сорта ионов и может быть представлена в виде:

$$T_i = \frac{c_i z_i u_i}{\sum_i c_i z_i u_i} \quad (122)$$

Очевидно, что сумма чисел переноса всех сортов ионов, присутствующих в растворе

$$\sum_i T_i = 1. \quad (123)$$

В простейшем случае бинарного электролита, диссоциирующего на два иона ($MA = M^+ + A^-$), подвижности которых равны соответственно u_{M+} и u_{A-} , токовые числа переноса будут:

$$T_{M+} = \frac{u_{M+}}{u_{M+} + u_{A-}} \quad (124)$$

$$T_{A-} = \frac{u_{A-}}{u_{M+} + u_{A-}} \quad (125)$$

поскольку эквивалентные концентрации ионов равны. Экспериментально подвижности ионов могут быть определены путем измерения скорости ионов и градиента электрического поля. Первые попытки были предприняты Лоджем и Уземом. Однако в опытах оказалось весьма сложным определение напряженности электрического поля, а, следовательно, и подвижности с достаточной степенью точности. Поэтому в дальнейшем подвижности определялись расчетным путем из измеренных чисел переноса и электропроводностей растворов. К настоящему времени имеются данные по электропроводностям для большого количества электролитов. Данных по числам переноса значительно меньше. Это связано с тем, что

измерения чисел переноса представляют собой более сложную в экспериментальном отношении задачу.

Во всех существующих методах измерения чисел переноса о движении зарядов судят по перемещению атомов вещества определенного сорта. В полностью диссоциированных растворах, к которым в основном относятся растворы малых концентраций, перемещения зарядов и атомов тождественны. В этом случае существующие методы измерения дают правильную характеристику движения ионов в растворах. Положение осложняется, если вещество данного сорта может входить в состав как анионов, так и катионов. Существует большое количество экспериментальных работ, которые подтверждают факт образования в растворах ионных пар и групп из трех ионов, ионных тройников. Очень часто в растворах электролитов имеет место комплексообразование. Все это приводит к тому, что экспериментальные значения чисел переноса не соответствуют значениям, определяемым по уравнениям (124, 125). Если в растворе МА атомы М могут входить в состав как катионов, так и анионов, то значение чисел переноса, определяемое из опыта, может быть представлено в виде:

$$T_M = \frac{\sum_i^n z_i u_{ki} c_{ki} p_{kMi} - \sum_i^m z_i u_{Ai} c_{Ai} p_{AMi}}{\sum_i^n z_i u_{ki} c_{ki} - \sum_i^m z_i u_{Ai} c_{Ai}} \quad (126)$$

где u_{ki} , c_{ki} – подвижность и концентрация катионов i сорта,
 u_{Ai} , c_{Ai} – подвижность и концентрация анионов i сорта,
 p_{kMi} – количество атомов М, входящих в состав i компоненты катионов,
 p_{aMi} – количество атомов М, входящих в состав i компоненты анионов.

Суммирование производится по всем сортам катионов n и анионов m . Очевидно, что случай, когда $\sum_{i=1}^m$ становится больше $\sum_{i=1}^n$, соответствует аномальным значениям чисел переноса.

Таким образом, измеряемые на опыте числа переноса характеризуют собой отношение результирующего потока атомов вещества М к общему потоку заряженных частиц.

Взаимодействие ионов с растворителем приводит к образованию сольватных (гидратных) оболочек вокруг ионов, которые вместе с ионами движутся в электрическом поле. Из-за различия в степени сольватации и подвижностях катионов и анионов имеет место преимущественный перенос растворителя в одном направлении, что обусловило введение понятия о кажущихся и истинных числах переноса. В существующих методах определения чисел переноса в качестве координатной системы принимается растворитель и не учитывается его движение с ионами. В этом случае определяются кажущиеся или их часто называют гитторфовы числа переноса. При определении истинных чисел переноса в качестве – координатной системы выбирается раствор в целом, что автоматически учитывает преимущественное перемещение растворителя.

Экспериментальные методы определения кажущихся чисел переноса можно разделить на три группы: а) метод Гитторфа; б) методы, основанные на измерении э.д.с. гальванических цепей; в) методы, основанные на наблюдении за ионными границами.

В настоящем обзоре рассматриваются существующие методы определения кажущихся чисел переноса ионов в водных растворах электролитов, причем особое внимание уделено методикам, разработанным сравнительно недавно. Приводятся обобщенные экспериментальные данные по числам переноса в водных растворах электролитов. Вопросы, связанные с определением истинных чисел переноса и с измерениями в неводных растворителях, в обзоре не затрагиваются.

Метод Гитторфа.

Принцип метода был впервые предложен Гитторфом в 1853 году. Этот принцип удобно рассмотреть на примере бинарного электролита, диссоциирующего по схеме $MA = M^+ + A^-$. На

рис. 89 представлена электролитическая ячейка для определения чисел переноса. Если в процессе электролиза на электродах не происходит вторичных химических реакций и ионы, централизуясь, уходят из катодного пространства V_K то за время опыта t убыль катионов M^+ в объеме V_K будет:

$$P_{M^+} = \frac{It}{F} \quad (127)$$

где I – ток, проходящий через ячейку со стороны анода через сечение S в V_K . поступает поток катионов M^+ ;

$$I = \frac{T_{M^+}}{F} \frac{\partial q}{\partial t} + DS \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (128)$$

где T_{M^+} – число переноса ионов M^+ , q – количество электричества, перенесенное катионами, t – время опыта, D – коэффициент диффузии, S – сечение ячейки.

Обычно условия выбираются такими, чтобы за время опыта t концентрация раствора в средней части ячейки V_{cp} не изменялась. В этом случае диффузионный член $DS \frac{\partial c}{\partial x}$ и

$$I_{M^+} = \frac{IT_{M^+}}{F}. \quad (129)$$

Общий баланс катионов в объеме V_K .

$$\Delta P_{M^+} = \frac{It}{F} (1 - T_{M^+}) = \frac{It}{F} T_{A^-}. \quad (130)$$

Количество анионов, уходящих из V_K за время t

$$\Delta P_{A^-} = \frac{It}{F} T_{A^-}. \quad (131)$$

Полное изменение количества соли в катодном пространстве:

$$\Delta P_{MA} = \frac{It}{F} T_{A^-}. \quad (132)$$

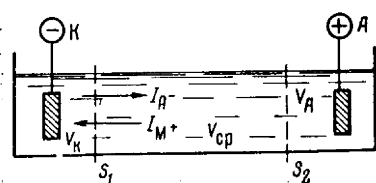


Рис. 89. Принципиальная схема электролитической ячейки для определений чисел переноса по методу Гитторфа, К и А – катод и анод электролитической ячейки; I_{M^+} и I_{A^-} – потоки катионов и анионов, соответственно; S_1 и S_2 – условные сечения, отделяющие среднюю часть ячейки; V_K и V_A – прикатодный и прианодный объемы.

Аналогичное рассмотрение может быть проведено и для анодного пространства. Значения ΔP_{MA} определяются из измерения концентраций исследуемых растворов до и после опыта. Изменения концентрации, вызванные прохождением тока, рассчитываются по отношению к определенному весу растворителя, присутствующему в растворе после окончания электролиза. Этим учитываются изменения плотности, а, следовательно, и объема раствора, за счет изменения количества электролита.

Анализ концентраций производится обычно с помощью взвешивания приэлектродных порций раствора. Поэтому такой метод часто называют аналитическим или гравиметрическим, В анализ может осуществляться методом меченых атомов.

Было предложено несколько конструкций измерительных приборов. Все они имеют катодное, анодное и среднее промежуточное отделения. В некоторых конструкциях приборов использовались пористые перегородки, в том числе перегородки, изготовленные из ионнообменных смол. Введение перегородок, как правило, приводит к изменению чисел переноса. Применение метода Гитторфа ограничивается несколькими факторами:

- а) Необходимостью выбора обратимых электродов или учета вторичных электродных процессов. Отсутствие точных сведений о вторичных продуктах реакции может привести к серьезному искажению результатов.
- б) Повышенными требованиями к точности анализа концентрации растворов.

- в) Необходимостью выбора оптимального теплового режима измерительного прибора.

В большинстве случаев экспериментаторы ограничиваются сравнительно малыми изменениями концентраций. Увеличение продолжительности электролиза или увеличение силы тока усиливает влияние перемешивания (диффузия, конвекция) на результаты измерений.

Точность результатов существенно зависит и от концентрации электролитов, так как при прочих равных условиях с ростом концентрации растворов уменьшаются относительные изменения концентрации. Для разбавленных растворов при помощи метода Гитторфа отдельные исследователи получают результаты с точностью до 0,2%. Получение точных результатов представляет собой весьма сложную задачу, поэтому в настоящее время для прецизионных измерений чисел переноса используется метод движущейся границы.

Методы основанные на измерении ЭДС гальванических цепей.

Измерения электродвижущих сил (э.д.с.) гальванических цепей лежат в основе двух методов определения чисел переноса. В первом из них, в методе э. д. с., используются данные по измерению электродвижущих сил концентрационных цепей. Во втором методе измеряются электродвижущие силы гальванических цепей, находящихся во внешнем гравитационном поле.

Процессы, происходящие в гальванических цепях, относятся к числу термодинамически обратимых, поэтому для их исследования применяются термодинамические методы.

Электрическая работа цепи, за исключением механической работы, связанной с изменением объема, равна изменению свободной энергии G , сопровождающему процессы в цепи. При постоянном давлении и температуре dG выражается через изменения химических потенциалов отдельных компонентов:

$$dG = Fd\varepsilon = \sum_i d\mu_i \quad (133)$$

Величина μ_i , в свою очередь, может быть представлена в виде:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (134)$$

где μ_i^0 – химический потенциал в стандартном состоянии, R – газовая постоянная, T – температура, a_i – активность i компоненты. Эти положения и используются при расчете э. д. с. цепей.

Концентрационные цепи являются разновидностью гальванических элементов. В отличие от источников э. д. с., электрическая энергия которых обусловлена суммарной химической реакцией, в концентрационных цепях электрическая энергия появляется в результате выравнивания концентраций между различными участками цепи. В зависимости от характера процессов, сопровождающих выравнивание концентраций, концентрационные цепи подразделяются на два типа.

а. В концентрационных цепях без переноса типа

(-)обрат. электрод к $A|MA(c_1)|$ обрат. электрод к $A|MA(c_2)|$ обрат. электрод к $A(+)$

непосредственного переноса электролита из одного раствора в другой не происходит. Растворы разделены дополнительным обратимым электродом. Перенос осуществляется косвенным образом в результате химических реакций. Если активности растворов отличаются на величину da , то для электродвижущей силы цепи без переноса в общем случае можно записать

$$d\varepsilon = \pm \frac{v}{v_{\pm} z_{\pm} F} d \ln a, \quad (135)$$

где v общее число ионов, образующихся при диссоциации молекул растворенного вещества, $z_{\pm}$ и $v_{\pm}$ – количество ионов одного знака и их валентность, соответственно. Знаки $\pm$ соответствуют ионам, по отношению к которым крайние электроды являются обратимыми.

б. В концентрационных цепях с переносом типа

(-)обрат. электрод к А| МА(с₁)| МА(с₂)|обрат. электрод к А(+)

имеется жидкостная граница между растворами различных концентраций. На границе возникает диффузионный потенциал, величина которого определяется разностью подвижностей катионов и анионов. Значение диффузионного потенциала зависит от разности работ переноса анионов от раствора с большей концентрацией к раствору – с меньшей и переноса катионов из разбавленного раствора в более концентрированный. Э. д. с. концентрационной цепи с переносом (εt) может быть представлена в виде:

$$d\varepsilon_{\pm} = \pm T_{\pm} \frac{\nu}{\nu_{\pm} z_{\pm} F} d \ln a \quad (136)$$

где $T_{\pm}$ – число переноса, относящееся к иону, по отношению к которому электроды необратимы. Соотношения (135) и (136) используются в методе ЭДС.

Для определения чисел переноса применяются две модификации метода э. д. с. В первой из них измеряются электродвижущие силы цепей с переносом и без переноса, содержащих сдан и тот же электролит. Концентрация одного из растворов постоянна, в то время как концентрация другого меняется. Значение чисел переноса определяется из наклонов кривых $\varepsilon=f(c)$ в соответствии с выражением

$$\frac{d\varepsilon_{\pm} / d \ln a}{d\varepsilon / d \ln a} = T_{\pm}, \quad (137)$$

где a – активность для раствора с меняющейся концентрацией.

Значения активностей для растворов различных концентраций должны быть определены независимым путем. Иногда зависимость активности от концентрации раствора $a=f(c)$ рассчитывают с помощью расширенной формулы Дебая–Хюккеля [63].

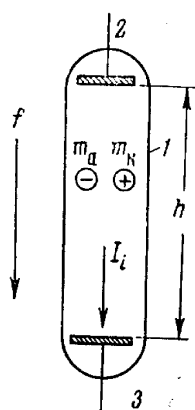


Рис. 90. Схема измерения электродвижущей силы гальванической ячейки в поле гравитационных сил: 1 – раствор; 2, 3 – электроды; h – расстояние между электродами; f – внешняя сила; I_i – поток компоненты i сорта; m_k , m_a – массы катионов и анионов.

Во второй модификации метода э. д. с. измеряют электродвижущие силы двух концентрационных цепей с переносом, в одной из которых диффузионный потенциал сведен к минимуму. Это достигается введением промежуточного электролита, в котором подвижности катионов и анионов близки друг другу. Обычно в качестве промежуточных электролитов пользуются хорошо изученными растворами KCl и NH_4NO_3 .

Для определения чисел переноса используются ячейки различной конструкции. Большое внимание уделяется вопросам, связанным с подбором электродов и образованию жидкостного соединения.

Применимость метода в ряде случаев ограничивается трудностью подбора соответствующих концентрационных цепей. Необходимость определения $a=f(c)$ усложняет методику и вносит дополнительные ошибки.

Возникновение электродвижущей силы гальванического элемента под влиянием внешних сил впервые было обнаружено Колли. Термодинамическое рассмотрение эффекта имеется в работах. Принципиальная схема измерений приведена на рис. 90. Сосуд 1 с обратимыми электродами 2 и 3, заполненный раствором исследуемого электролита МА, помещается в поле гравитационных сил f . В гравитационном поле катионы и анионы, имеющие разные массы m_i и объемы V_i , движутся с различными скоростями. Наиболее быстрые ионы заряжают электрод 3 до потенциала ε . Заряду электрода соответствует определенное внутреннее электрическое поле с градиентом $E = \frac{\varepsilon}{h}$ – которое выравнивает скорости ионов. С учетом выталкивающей силы,

действующей на ионы в растворе, выражение для потоков катионов и анионов может быть записано:

$$I = c_i \left(u_i m_i g - u_i V_i \rho g \pm u_i \frac{\varepsilon F}{h} \right) \quad (138)$$

где c_i – концентрация ионов i сорта, ρ – плотность раствора, g – ускорение силы тяжести.

Знак (+) соответствует медленному иону, (–) – быстрому. В гравитационном поле движение ионов приводит к перемещению вещества как целого, в результате чего ячейка становится концентрационным элементом. Э.д.с. концентрационного элемента с течением времени уменьшает гравитационную электродвижущую силу элемента. Изменение э. д. с. со временем экспериментально наблюдалось. Результирующая э. д. с. может быть рассчитана из условия равенства потоков катионов и анионов:

$$\varepsilon = -\frac{gh}{F} [T_k(m_k - V_k\rho) - T_a(m_a - V_a\rho)] + \varepsilon_1 \quad (139)$$

где

$$\varepsilon_1 = (T_a - T_k + 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_2 \left(c_1 + \int_0^t AI_i(t) dt \right)}{\gamma_1 c_1} \quad (140)$$

c_1 – исходная концентрация, $\gamma_{1,2}$ – коэффициенты активности, A – параметр, учитывающий распределение раствора в ячейке.

В частном случае для систем, состоящих из растворов иодидов, например, KI, с добавкой небольшого количества свободного йода, расчет числа переноса производится по формуле:

$$T_{K^+} = \frac{\varepsilon F |gh + \frac{1}{2}(M_{I_2} - V_{I_2}\rho)|}{M_{KI} - \bar{V}_{KI}\rho} \quad (141)$$

где M_{KI} и $\bar{V}_{KI}$ – молекулярный вес и парциальный объем соли. M_{I_2} и V_{I_2} – молекулярный вес и парциальный объем свободного йода.

Значительное увеличение эффекта было достигнуто помещением гальванической ячейки в центрифугу. На электродах ячейки, расположенных на расстоянии r_1 и r_2 от центра вращения, возникает э. д. с., обусловленная центробежным ускорением. При расчетах чисел переноса используется формула (139), в которой

$$gh = 2\pi^2 n^2 (r_1^2 - r_2^2) \quad (142)$$

где n – число оборотов в секунду.

При измерениях чисел переноса методом, использующим гравитационные ячейки, также как и в методе э. д. с., большое значение имеет выбор обратимых электродов. Крайне важно устранение радиального градиента температур.

Точность определения чисел переноса методом э.д.с. и методом, основанным на измерении э.д.с. гальванического элемента в поле сил тяжести, значительно меньше точности, даваемой методом движущейся границы. Принципиальные трудности во всех этих методах возникают при трактовке результатов для многокомпонентных систем. Для этих систем необходимо знать связь между э.д.с. гальванических ячеек и числами переноса отдельных компонент.

Методы основанные за наблюдениями за ионными границами.

Общие сведения об ионных границах и условиях их стабильности.

Факт существования устойчивых ионных границ между электролитами был положен в основу нескольких методик, измерения чисел переноса. Условия существования таких границ и основные закономерности сводятся к следующему. Если имеется два электролита M_1A и M_2A , не общие ионы которых обладают достаточной разницей подвижностей $u_{M_1}^+$ и $u_{M_2}^+$, то между ними можно образовать ионную границу. Для этого электролиты располагают так, чтобы $u_{M_1}^+$ и $u_{M_2}^+$ возрастали по направлению их движения в электрическом поле (рис. 91). Прохождение электрического тока через электролиты приводит к возникновению устойчивой границы раздела между ними, обусловленной разницей подвижностей катионов. Когда

состояние электролитов по обе стороны от границы стационарно, т. е. концентрации не изменяются, скорости V_1 и V_2 ионов M_1^+ и M_2^+ одинаковы и равны скорости движения границы V_{cp}

$$V_1 = V_2 = V_{cp} \quad (143)$$

Если раствор как целое не перемещается, то

$$V_{cp} = u_{M_1^+} E_1 = u_{M_2^+} E_2 \quad (144)$$

где E_1 и E_2 – напряженность электрического поля в электролитах M_1A и M_2A . Выразив E через плотность тока I для скорости границы, можно записать:

$$V_{cp} = jT_{M_1^+} / Fc_1 = jT_{M_2^+} / Fc_2 \quad (145)$$

где $T_{M_1^+}$ и $T_{M_2^+}$ – числа переноса катионов, c_1 и c_2 – концентрации растворов M_1A и M_2A .

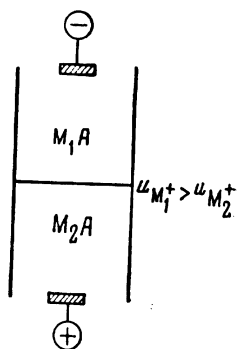


Рис. 91. Схема измерений по методу движущейся границы

Из условия (110) следует соотношение, которое известно под названием регулирующего соотношения Кольрауша. Учитывая, что в стационарном состоянии потоки растворителя по обе стороны от границы будут равны, регулирующее соотношение может быть представлено в виде:

$$\frac{T_i}{c_i} = const \quad (146)$$

где c_i – концентрация электролитов, выраженная в г-экв/кг растворителя.

Если концентрация индикаторного электролита (раствора, содержащего медленные ионы M^+ не удовлетворяет соотношению (146), то с течением времени происходит подстройка концентрации. Изменение концентрации в процессе подстройки описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{j}{F} \frac{\partial T(c)}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (147)$$

Пренебрегая диффузионным членом, можно записать выражение для скорости подстройки т. е. скорости движения фронта кольраушевой концентрации относительно границы:

$$V_{подстр} = V_{cp} = \frac{j}{F} \frac{\partial T(c)}{\partial c} \quad (148)$$

В большинстве растворов изменение чисел переноса с концентрацией $\frac{\partial T(c)}{\partial c}$ невелико, поэтому в первом приближении фронт кольраушевой концентрации будет двигаться от границы со скоростью ионов. Время установления стационарного состояния

$$\tau = \frac{l}{V_{подстр}} \quad (149)$$

где l – длина области, в которой концентрации принимают кольраушевское значение.

Отношение концентраций растворов в районе границы для случая одновалентных ионов может быть определено из соотношения:

$$\frac{c_2}{c_1} = b \cdot \exp\left(-\frac{u_1 - u_2}{u_1} \frac{e}{kT} \frac{V_{cp}}{u_2}\right) \quad (150)$$

где b – константа, u_1 и u_2 – подвижности не общих ионов, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, e – заряд электрона, x – расстояние от начала координат.

Это соотношение может быть использовано при оценке ширины ионных границ.

Стабильность границ и скорость подстройки существенно зависят от правильного подбора режима работы измерительной трубки. В первую очередь это касается диапазонов токов и электрических полей. Выделение джоулева тепла вызывает ряд эффектов, которые могут

существенно сказаться в методах, использующих ионные границы. Основные эффекты, связанные с температурным режимом:

а. Изменение температуры раствора. Из-за выделения джоулева тепла движение границы происходит при температуре, отличной от температуры внешней среды. Изменение числа переноса с температурой должно приводить также к изменению кольраушевской концентрации.

- а) Ионная конвекция. Подвижность ионов является функцией температуры, поэтому скорости ионов на различных расстояниях от центра трубки будут различными:

$$V_i = [u_0 + \beta \Delta T(\rho)]E \quad (151)$$

где β – температурный коэффициент подвижности, u_0 подвижность ионов при температуре T_0 .

- б) Поскольку граница движется с некоторой средней скоростью V_{zp} , то скорости ионов в некоторой центральной области будут больше скорости границы, а скорости ионов у стенок несколько меньше скорости границы. Таким образом, вдоль трубки будет происходить конвекция ионов со скоростью $\Delta V_i = V_i - V_{zp}$.

Такое движение ионов эквивалентно дополнительному диффузионному перемешиванию. Увеличение эффективного коэффициента диффузии вызывает размытие границы между электролитами.

- в) Конвективный унос индикаторного электролита. Это явление заключается в том, что часть индикаторного электролита конвективным потоком уносится в передний электролит. В большинстве случаев граница остается при этом достаточно резкой. Скорость границы становится нелинейной функцией тока. Конвективный унос индикаторного электролита связан с различием температур в переднем и индикаторном растворах и может быть уменьшен соответствующим подбором теплового режима работы трубки. Другой способ заключается во введении в измерительную трубку пористого заполнителя.

К настоящему времени известны несколько способов формирования границ и их регистрации. Четкую границу раздела между растворами можно получить одним из следующих способов.

- а) Метод срезанной границы. Простейший вариант этого метода представлен на рис. 67, а. Две тщательно притертые пластины 1 и 2 имеют отверстия, в которые вставляются концы трубок 3 и 4, заполненных различными растворами. При движении пластин концы трубок совмещаются, при этом капли растворов на концах трубок срезаются и образуется четкая граница раздела.
- б) Метод воздушного пузырька (воздушной пробки). На рис. 92, б Представлена часть измерительной трубки. Сосуды 5 и 6 предварительно заполняются раствором переднего электролита. Через вспомогательную трубку 7 в капилляр 8 вдавливается пузырек воздуха, который разделяет раствор на две части. Затем сосуд 6 заполняется раствором индикаторного электролита. Резкая граница раздела получается после выдавливания пузырька воздуха из капилляра 8 в трубку 7.
- в) Метод самовозникающей границы. В этом методе (рис. 92, в) используется растворимый электрод 9, над которым находится раствор M_1A . При электролизе образуется раствор индикаторного электролита M_2A с четкой границей раздела с передним раствором. Автоматическая подстройка концентрации индикаторного электролита имеет место лишь в непосредственной близости от границы.

- г) Метод пористого заполнителя. Смыкание растворов M_1A и M_2A осуществляется в пористом фильтре Φ (рис. 92, г). После включения тока граница формируется автоматически. Пористый заполнитель уменьшает влияние перемешивания и устраняет конвекцию растворов.

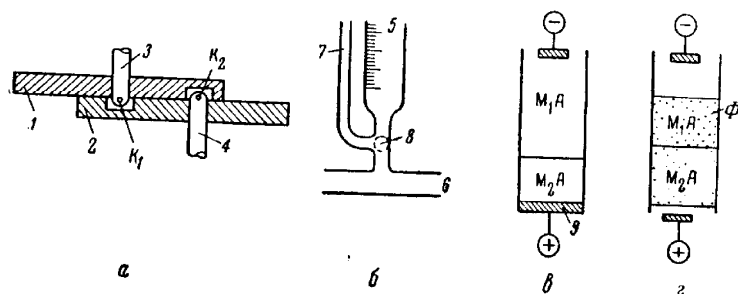


Рис. 92. Способы формирования ионных границ: а–метод срезанной границы; б–метод воздушного пузырька; в–метод самовозникающей границы; г – метод пористого заполнителя. 1,2–пришлифованные пластины; 3,4 – участки измерительной трубки; k_1 , k_2 –капли растворов, 5,6 – измерительная трубка; 7,8 – капилляры; 9 –растворимый электрод; Φ – пористый заполнитель.

Для регистрации границ используются различные методы. Основными из них являются:

- Оптические способы регистрации. Визуальное наблюдение используется в том случае, когда один из растворов содержит окрашенные ионы или когда показатели преломления исследуемых растворов сильно различаются. В ряде случаев была использована фотосъемка полутеневых проекций, а также наблюдение за дифракционной картиной, получаемой на экране, расположенном за измерительной трубкой при освещении ее узким пучком света.
- Способы, основанные на различии удельных электропроводностей и температур переднего и индикаторного электролитов. Для регистрации используются либо введенные внутрь трубки дополнительные электроды или микротермисторы.
- Способы с применением радиоактивных индикаторов. В исследуемые растворы (или в один из них) вводится небольшое количество β - и γ -активных добавок тех же элементов. Положение границы определяется с помощью хорошо коллимированных счетчиков излучения.

Методы измерения чисел переноса, в которых используются ионные границы, делятся на две группы: непосредственные методы – метод движущейся границы и метод совместного наблюдения движения ионов и раствора и косвенные методы, основанные на применении регулирующего соотношения Кольрауша.

Метод движущейся границы.

В основе метода движущейся границы лежит соотношение (145), устанавливающее связь между числом переноса и скоростью движения границы. Экспериментально определяется перемещение границы при прохождении определенного количества электричества. На рис. 93 изображен вертикальный разрез участка измерительной трубки. Объем V_0 , заключенный между сечениями с координатами x_0 и x_1 , обычно фиксируется с помощью меток и весьма точно определяется до опыта. Измеряя время t , в течение которого граница перемещается между метками, и зная ток I и концентрацию C_{M^+} исследуемого электролита, рассчитывают число переноса

$$T_{M^+} = \frac{V_0 C_{M^+} F}{It} \quad (152)$$

В расчетную формулу вводится затем ряд поправок, Миллер впервые указал на то, что изменение объема происходящее из-за электролиза и перемещения ионов, вызывает перемещение раствора относительно измерительной трубки. Величина поправки к объему V_0

может либо быть определена экспериментально, либо вычислена из данных по плотностям растворов и компонент электродов. При малых концентрациях исследуемых растворов необходима дополнительная поправка, связанная с переносом тока ионами, возникающими при диссоциации растворителя и следов примесей. С учетом поправок выражение для расчета чисел переноса имеет следующий вид:

$$T_i = \frac{F}{IT} (V_0 - \Delta V) \frac{1}{1 - L_0 / L} \quad (153)$$

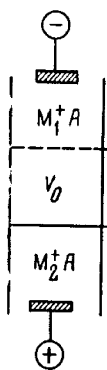


Рис. 93. Измерения методом движущейся границы x_0 — начальное положение границы; x_1 — конечное положение границы.

где ΔV — поправка Миллера, L — электропроводность раствора, L_0 — электропроводность, обусловленная примесями.

Измерения методом движущейся границы осложняются необходимостью подбора концентрации индикаторного электролита $c_{инд}$ в предварительных опытах. Скорости ионов равны скорости границы, если состояние электролитов

стационарно $\left(\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c_{инд}}{\partial t} = 0 \right)$ т. е. если выполняется

регулирующее соотношение Кольрауша. Результаты, приведенные в работах, свидетельствуют о том, что

автоматическое установление соотношения Кольрауша достигается полностью лишь в том случае, если исходная концентрация индикаторного электролита $c_{инд}^{исх}$ близка к кольраушевской $c_{инд}^K$. Практически величина отклонения $c_{инд}^{исх}$ от $c_{инд}^K$ не должна превышать 5–10%. При больших отклонениях процесс подстройки приводит к дополнительному перемещению раствора как целого. Так как до опыта значение $c_{инд}^K$ неизвестно, то обычно снимают зависимость $T_i = f(c_{инд}^{исх})$

вид которой приведен на рис. 69. Значение $c_{инд}^K$ соответствует середине интервала, в котором число переноса остается постоянным.

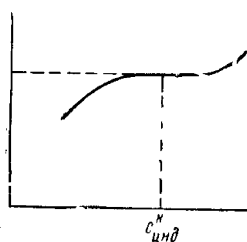


Рис. 94. Зависимость чисел переноса от концентрации индикаторного электролита при измерениях методом движущейся границы

Точность измерений чисел переноса уменьшается с увеличением концентрации исследуемых электролитов, поскольку увеличивается поправка, учитывающая перемещение раствора из-за движения границы.

Максимальная концентрация растворов, которые могут быть исследованы методом движущейся границы, не превышает 0,1N. Ограничения связаны с эффектами конвективного перемешивания и конвективного уноса. Использование пористого заполнителя не представляется возможным, так как метод не позволяет учитывать электроосмотическое перемещение раствора.

Разновидностью метода является аналитический и дифференциальный методы

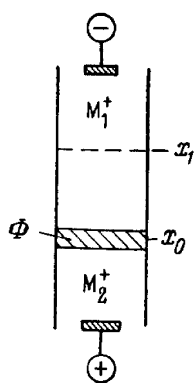


Рис. 95. Аналитический метод движущейся границы Φ — пористая перегородка; x_0 , x_1 — начальное и конечное положения ионной границы

движущейся границы.

Принцип аналитического метода состоит в следующем. Измерительный сосуд, разделенный на две части пористой перегородкой Φ (рис. 95), заполняется электролитами M_1A и M_2A . При пропускании тока граница выходит из фильтра (положение x_0) и через время t занимает положение x_1 . Количество ионов M_2^+ над фильтром определяется обычным аналитическим методом и позволяет рассчитывать числа переноса в растворе M_2A . Для расчета используется соотношение, аналогичное выражению (152):

$$T_{M_2^+} = \frac{V_0 C_{M_2^+} F}{It} \quad (154)$$

Недостаток этого метода состоит в неопределенности концентрации раствора M_2A , поступающего в объем над фильтром в том случае, когда исходные концентрации передних растворов не подобраны в соответствии с регулирующим соотношением Кольрауша. В общем случае это должно приводить к зависимости результатов от концентрации переднего электролита.

Дифференциальный метод использует концентрационные границы, образованные растворами разных концентраций c' и c'' одной и той же соли. Объем, проходимый границей, пропорционален разнице чисел переноса ионов при концентрации c' и c'' . Метод используется в основном для определения концентрационной зависимости чисел переноса, а также оказывается полезным в тех случаях, когда не может быть использован прямой метод. Расчетная формула имеет вид:

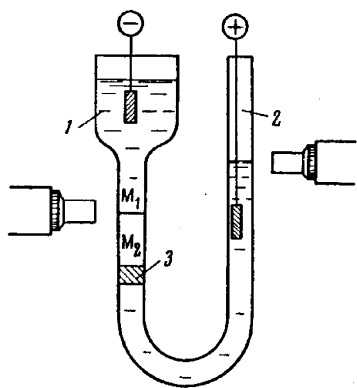
$$T_{M_2^+}' - T_{M_2^+}'' = \frac{V_0(c' - c'')F}{It} \quad (155)$$

Ограничение в применении этого метода связано с устойчивостью концентрационных границ.

Точность измерений методом движущейся границы в значительной степени определяется точностью положения ионных границ. Предельно достигнутая точность метода 0,03%.

Метод совместного наблюдения движения ионов и раствора

Каймаковым и Фиксом разработан метод измерений чисел переноса, свободный от ограничений и недостатков, присущих методу движущейся границы. В то время, как в методе движущейся границы координатная система связана с измерительной трубкой и перемещение раствора в целом учитывается миллеровской поправкой, в методе совместного наблюдения измеряется поток растворителя, проходящий через ионную границу, что достигается одновременным наблюдением за движением ионов и раствора. В общем случае перемещение раствора определяется: а) разностью уровней жидкостей в катодном и анодном коленах измерительной трубки (противоток); б) разницей в плотностях переднего и индикаторного раствора; в) электродными процессами и перемещением границ; г) электроосмотическим течением раствора.



Если раствор перемещается под действием внешних сил, то скорость границы $v_{гр}$ есть сумма скоростей ионов V_i и раствора V_p .

$$V_{gp} = V_i + V_p \quad (156)$$

т.е.

$$V_i = V_{gp} - V_p = \frac{jT_i}{Fc}$$

Это соотношение и лежит в основе метода совместного наблюдения движения ионов и раствора.

Рис. 96. Измерения методом совместного наблюдения: 1 – катодное колено измерительной трубки; 2 – анодное колено измерительной трубки; 3 –

принципиальная схема измерений чисел переноса представлена рис. 96. Измерения производятся в U-образной трубке, катодное 1 и анодное 2 колена которой разделены пористым фильтром 3. Фильтр служит гидродинамическим сопротивлением, а также областью, где формируется граница.

Общий способ определения чисел переноса заключается в измерении скоростей границы и раствора при различных плотностях тока. Графически строятся зависимости $V_{gp}=f(I)$ и $V_p=f(I)$. Очевидно, что результирующая зависимость представляет собой прямую линию, угол наклона которой связан с числом переноса соотношением;

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{T_i}{Fc_i} \quad (157)$$

где c_i – концентрация ионов в г-экв/л.

Вид экспериментальных зависимостей приведен на рис. 97. В методе совместного наблюдения нет необходимости подбирать концентрацию индикаторного электролита. Нарушение гидродинамического равновесия, связанное с установлением кольраушевской концентрации в этом методе автоматически учитывается. Управление движением границ с помощью противотока, а также использование пористых заполнителей значительно расширяют возможности метода в отношении диапазона температур и концентраций исследуемых электролитов.

Практически наиболее важным случаем являются измерения при неподвижной границе. Граница удерживается противотоком неподвижно относительно трубки, и измеряется накопление растворителя в анодном колене. Расчет числа переноса катионов производится по формуле:

$$T_{M^+} = \frac{F}{I} V_p c_i S_a, \quad (158)$$

где V_p – скорость накопления растворителя в анодном колене, c_i – концентрация ионов в г-экв/кг растворителя. I – общий ток через трубку, S_a – внутреннее сечение анодной трубки.

Таким образом, в расчетную формулу не входит сечение трубки, в которой находится граница. При расчетах чисел переноса следует учитывать возможное изменение объема накапливающегося растворителя.

С помощью метода совместного наблюдения получено значительное количество данных, относящихся к концентрированным растворам электролитов. Принципиально этот метод позволяет получать результаты с точностью, не уступающей точности метода движущейся границы.

Методы, основанные на использовании регулирующего соотношения Кольрауша

В прямых методах из данных одного опыта можно непосредственно определять значения чисел переноса. В методах, основанных на использовании регулирующего соотношения, числа переноса рассчитываются если известны стационарные концентрации следующих друг за

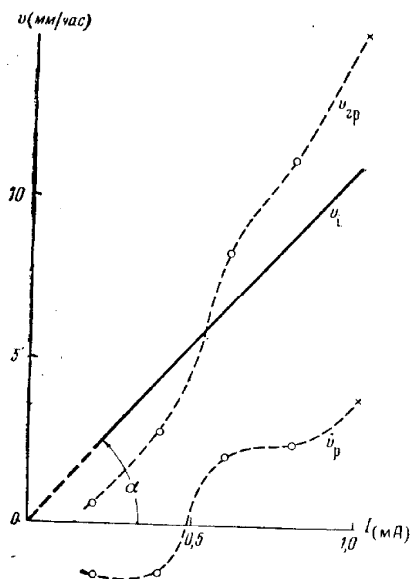


Рис. 97. Экспериментальные кривые, полученные методом совместного наблюдения 102, для растворов NH_4Cl с $c=3N$ при 20°C V_{zp} – скорость движения ионной границы; V_p – скорость движения раствора; V_i – скорость движения ионов.

другом электролитов и число переноса в одном из них. Задача определения чисел переноса сводится к соответствующему (подбору электролитов и экспериментальному определению стационарных концентраций. Первые определения стационарных концентраций были сделаны Кеди и Лонг-свортом. Хартли предложил метод определения стационарных концентраций, который был использован в ряде работ. Для определения концентраций использовался кондуктометрический анализ. На рис. 98 приведен участок измерительной трубки прибора Самиса и Хартли. Раствор переднего электролита, находящийся в трубке 1 и сосуде 2, приводился в соприкосновение с индикаторным электролитом, находящимся в трубке 4, методом воздушной пробки в переходе 3. При пропускании тока граница двигалась по трубке. Движение границы частично компенсировалось противотоком, в результате чего раствор кольраушевской концентрации (поступал в сосуд с измерительными электродами 5).

Верхний предел исследуемых концентраций ($0,1 N$) определялся отсутствием мер, уменьшающих влияние конвективного уноса.

Для определения стационарных концентраций может использоваться рефрактометрический анализ.

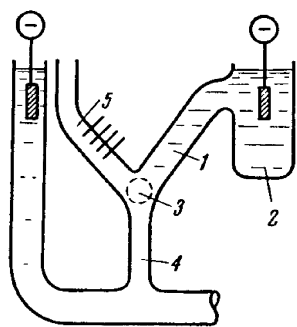


Рис. 98. Часть прибора Хартли и Самиса для определения кольраушевских концентраций. 1 – раствор переднего электролита; 2 – катодный сосуд; 3 – капиллярный переход; 4 – индикаторный электролит; 5 – дополнительный сосуд с вводами для измерения электропроводности исследуемых электролитов.

Решение вопросов, связанных с процессом подстройки в концентрированных растворах, привело к разработке новых методик. Особенностью работы с концентрированными растворами является устранение влияния конвективного уноса. Это осуществляется либо путем уменьшения диаметра измерительной трубки, либо применением пористых

заполнителей. Измерения могут проводиться в капиллярах с, диаметром – 0,1 мм при высоких напряжениях электрического туннеля. Определение стационарных концентраций может производиться путем измерения длин столбиков исследуемых электролитов, «зажатых» между передним и индикаторным растворами.

Существует возможность проводить измерения в широких трубках, заполненных кварцевым песком. Определение стационарных концентраций происходит либо с помощью введенных внутрь трубки Pt электродов, либо с помощью полупроводникового микротермистора.

Измерения чисел переноса и подвижностей в смесях электролитов.

Для исследования смесей растворов электролитов использовался как метод Гитторфа, так и метод движущейся границы. При измерении чисел переноса методом Гитторфа одновременно анализируется изменение концентраций всех компонент раствора в приэлектродных объемах. Нижний предел концентрации введенной примеси лимитируется точностью химического анализа компонент. Наибольшая общая концентрация смеси ограничивается конвективным перемешиванием. В первых работах по исследованию смесей методом Гитторфа был использован весьма несовершенный анализ, что привело авторов к ошибочным суждениям о структуре смесей бинарных электролитов. Наиболее точные результаты дает метод

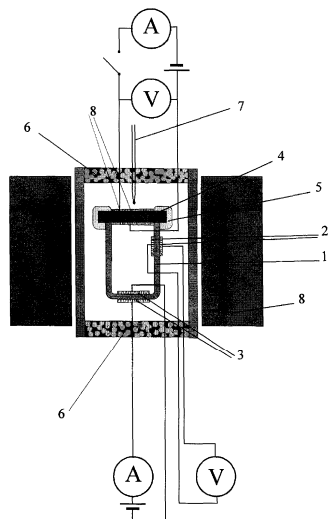


Рис.99. Схематическое изображение твердоэлектролитной ячейки для измерения чисел переноса методом Фарадеевской эффективности: 1 - твердый электролит (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия); 2 - электроды кислородного датчика; 3 - электроды кислородного насоса; 4 - исследуемый образец; 5 - высокотемпературное стекло; 6 - пористые керамические вставки; 7 - термопара; 8 - пористые платиновые электроды; 9 - электронагреватель.

движущейся границы. При измерениях этим методом образуется граница между смесью и индикаторным электролитом. При наложении электрического поля смесь разделяется и образуется вторая граница между ионами смеси, имеющими различные подвижности. Скорость движения этой границы пропорциональна числу переноса иона примеси. Применение метода движущейся границы ограничивается сравнительно малой общей концентрацией

исследуемых смесей ($C_{об} < 0,1N$). Описана методика измерения подвижностей и чисел переноса ионов, введенных в качестве малых (проценты или доли процента) примесей в концентрированные растворы электролитов. В основе методики лежит разделение смеси в электрическом поле и накопление примесных ионов между смесью и индикаторным электролитом. Границы находятся в пределах пористого заполнителя. Столбик выходящей примеси удерживается противотоком неподвижно относительно измерительной трубки. Определение чисел переноса примеси сводится к измерению количества вещества, находящегося в столбике. Точность результатов, полученных этим методом, составляет 2–3%.

Данных по числам переноса и подвижностям в смесях растворов получено сравнительно мало и в большинстве своем они носят отрывочный характер.

Метод Фарадеевской эффективности

Исследования чисел переноса методом Фарадеевской эффективности заключаются в определении соотношения между массопереносом через образец и переносом заряда. Измерения осуществлялись с помощью твердоэлектролитной ячейки, изображенной на рис.99. Ячейка изготовлялась из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и состояла из кислородного насоса и кислородного датчика. Керамическая мембрана из исследуемого материала с нанесенными платиновыми электродами приклеивалась на ячейку с помощью специального высокотемпературного стекла. Для избежания диффузионных затруднений в замкнутом объеме ячейки непосредственно перед приклейкой образца ячейка продувалась кислородом с помощью кислородного насоса. Наклейка образца осуществлялась после того, как э.д.с. датчика достигала величин, соответствующих парциальному давлению кислорода внутри ячейки ~ 1 атм. В ходе эксперимента кислород накачивался в ячейку через исследуемый образец при пропускании через него постоянного тока I_{in} . Одновременно кислород откачивался из ячейки с помощью твердоэлектролитного кислородного насоса (ток I_{out}). Величины тока выбирались таким образом, чтобы э.д.с. кислородного датчика была постоянной и близкой к нулю:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (159)$$

где P_1 и P_2 - парциальные давления кислорода внутри и снаружи ячейки, соответственно ($P_2 = 0.21 \cdot 10^5$ Па). В таком случае градиент химического потенциала кислорода поперек образца был незначительным.

В стационарных условиях потоки кислорода через образец (j_{in}) и через кислородный насос (j_{out}) эквивалентны:

$$j_{in} = j_{out} = I_{out} (4F)^{-1}, \quad (160)$$

при условии (124)

$$j_{in} = t_o I_{um} (4F)^{-1}, \quad (161)$$

и соответственно

$$t_o = \frac{I_{out}}{I_{in}} \quad (162)$$

где t_o - число переноса по ионам кислорода. Измерения проводились при температурах 1073-1223 К и $E < 0.8$ мВ. Напряжение, приложенное к образцам, варьировалось от 200 до 650 мВ.

Кулонометрия.

Кулонометрия имеет ряд преимуществ перед другими методами анализа: надежное определение чрезвычайно малых концентраций, легкость автоматизации, возможность использования неустойчивых реагентов, исключение стандартных растворов и возможность анализа без предварительной калибровки прибора по образцам с известным содержанием определяемого компонента.

При электролизе на ячейке можно задавать или напряжение (потенциал), или величину тока. В соответствии с

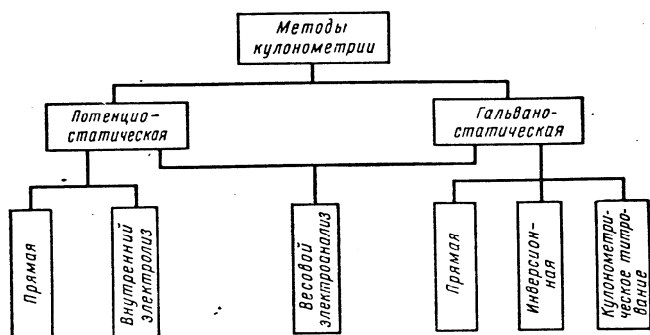


Рис. 100. Классификация кулонометрических методов

этим методы кулонометрического анализа разделяют на две большие группы (рис. 100): потенциостатическую кулонометрию, когда потенциал рабочего электрода или остается

неизменным в течение всего времени электролиза или изменяется по определенному закону, и гальваностатическую кулонометрию, когда величина тока, текущего через рабочий электрод, в течение всего времени электролиза останется неизменной.

Потенциостатическая кулонометрия объединяет несколько методов: прямой метод (прямая потенциостатическая кулонометрия), метод внутреннего электролиза и метод весового электроанализа (электрогравиметрия).

Прямая потенциостатическая кулонометрия осуществляется на установке (рис. 100), где электролитическая ячейка *Я* соединяется с источником напряжения *П*, разность потенциалов которого задается с определенной точностью (потенциостат). Один из электродов ячейки остается неполяризуемым, т. е. его потенциал сохраняет постоянное значение независимо от величины тока. Для этого он должен иметь большую поверхность. Потенциал второго – рабочего – электрода задается напряжением, накладываемым на ячейку, которое измеряется вольтметром *В*. Электролиз ведут до полного превращения анализируемого вещества, что определяется по снижению тока до незначительной величины. Количество вещества вычисляется по закону Фарадея. Величина тока измеряется амперметром *А*, а количество электричества кулонометром *К*.

Прямой потенциостатической кулонометрией можно пользоваться и в том случае, когда в результате электродных процессов образуются растворимые продукты реакции, поскольку для кулонометрии образование осадков не имеет значения.

Внутренний электролиз – один из методов потенциостатической кулонометрии, когда количественное выделение металлов из раствора происходит в результате электролиза внутри электролитической ячейки без применения внешнего источника напряжения с последующим весовым определением или колориметрическим определением после растворения.

В методах весового электроанализа (электрогравиметрия) определение ведут по весу вещества, выделившегося на электроде в процессе электролиза. Этот метод хотя и возник раньше кулонометрии, однако является ее частным случаем. Электровесовым методом можно пользоваться для непосредственного определения элементов, а также для их количественного разделения. Такое разделение можно производить как гальваностатическим, так и потенциостатическим методами. Последним методом пользуются в том случае, когда возможно одновременное выделение на электроде нескольких металлов.

Гальваностатическая кулонометрия также объединяет несколько методов: электрогравиметрию, рассмотренную выше, прямой метод (прямая гальваностатическая кулонометрия), инверсионный метод (инверсионная гальваностатическая кулонометрия) и кулонометрическое титрование.

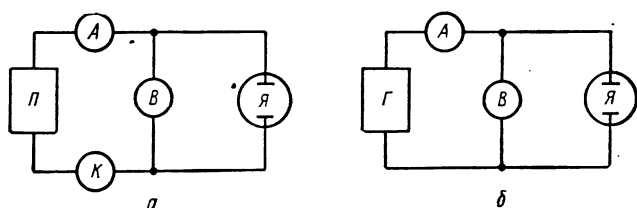


Рис. 101. Принципиальные схемы кулонометрических устройств:

а – потенциостатическая; б – гальваностатическая

Прямая гальваностатическая кулонометрия осуществляется на установке, изображенной на рис. 101 б. Для поддержания неизменной заданной величины тока при электролизе используется гальваностат *Г*. Когда величина тока поддерживается неизменной, то количество электричества *Q* определяется с большей точностью, чем в потенциостатической кулонометрии, так как ток и время определяются с погрешностью не более 0,1 %.

В инверсионной гальваностатической кулонометрии анализируемое вещество предварительно выделяется в виде осадка на рабочем электроде и затем растворяется путем электролиза, при этом определяется количество электричества (прямая кулонометрия).

В кулонометрическом титровании используется метод электролитического генерирования (образования) титранта. В этом случае получается картина, похожая на обычное титриметрическое определение, отличающееся тем, что титрант получают в ходе самого титрования. Поэтому такой метод гальваностатической кулонометрии получил название кулонометрического титрования, а электрод, на котором получают (генерируют) титрант, называют генераторным электродом. Для определения конечной точки при

кулонометрическом титровании используются потенциометрический, амперометрический, фотометрический или другие методы индикации.

Весовой электроанализ (электрогравиметрия)

Весовой электроанализ является наиболее простым методом кулонометрии, так как при этом методе не требуется, чтобы ток расходовался на реакцию осаждения со 100%-ым выходом. Поскольку ток не измеряют, а требуется только специфичность реакции осаждения,

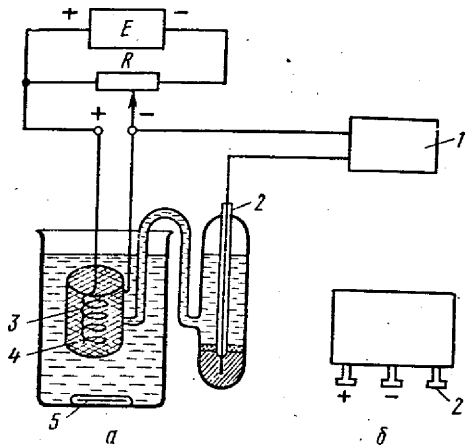


Рис. 102. Схема установки для электролиза на платиновом электроде (а) и соединение электродов при использовании потенциостата (б): 1 – потенциометр; 2 – нормальный каломельный электрод; 3 – платиновый анод; 4 – платиновая сетка (катод); 5 – магнитная мешалка

Для ускорения электролиза раствор, перемешивают механической или магнитной мешалками или путем вращения электрода. Схема установки для электролиза на платиновом электроде приведена на рис. 102, а. Потенциал рабочего электрода регулируется вручную перемещением движка потенциометра R. В случае использования потенциостата величина потенциала рабочего электрода регулируется автоматически. При этом электроды вспомогательный,

рабочий и сравнения подключаются к трем клеммам потенциостата (рис. 102, б).

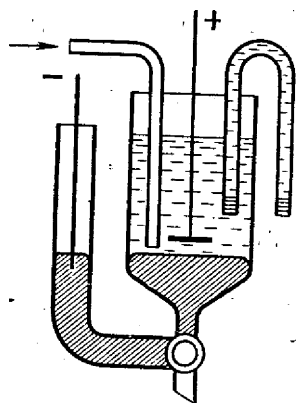


Рис. 103. Схема ячейки для электролиза на ртутном катоде.

Электролиз можно производить также с применением ртутного катода. Этот метод чаще применяется для удаления из раствора больших количеств мешающих элементов, с последующим определением элементов, оставшихся в растворе. Иногда осаждение на ртутном катоде проводят для количественного определения выделенного металла с последующей отгонкой ртути или переводением его в раствор электролитическим окислением.

Большое перенапряжение водорода на ртути позволяет работать в широком диапазоне потенциалов и выделять большое число металлов, образующих амальгамы. Схема ячейки для электролиза на ртутном катоде приведена на рис. 103. Без регулирования потенциала рабочего электрода в 0,1 н. серной кислоте осаждаются железо, медь, никель, кобальт, цинк, германий, серебро, кадмий, индий, олово, хром, молибден, свинец, висмут, селен, теллур, ртуть, золото, платина, иридий, родий и палладий. Плохо осаждаются марганец, рутений, мышьяк и сурьма. Полностью остаются в растворе алюминий, бор, бериллий, тантал, ниобий, вольфрам, РЗЭ, титан, цирконий, уран, ванадий и плутоний.

Для повышения избирательности метода электролиз ведут при контролируемом потенциале. Если потенциалы выделения двух элементов различаются больше, чем на 250–300

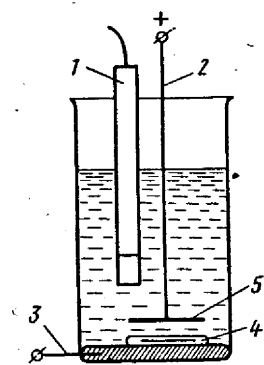


Рис. 104. Ячейка с ртутным катодом для разделения электролизом: 1 – электрод сравнения; 2 – проводник; 3 – ртутный катод; 4 – магнитная мешалка; 5 – платиновый анод.

мВ, можно произвести количественное разделение. Ячейка для проведения разделения с ртутным катодом при контролируемом потенциале приведена на рис. 104.

Внутренний электролиз.

Внутренним электролизом называют электролиз без внешнего источника напряжения, когда - оба электрода ячейки замкнуты накоротко и на одном из них идет реакция окисления, а на другом реакция восстановления, т. е. когда ячейка работает как гальванический элемент (рис. 105).

Для проведения внутреннего электролиза с целью определения содержания меди в растворе можно использовать цинковый и платиновый электроды, погруженные в анализируемый раствор, содержащий ионы меди. После короткого замыкания оба электрода должны принять одинаковый потенциал φ (рис. 106, а), при котором медь осаждается на платине по уравнению реакции: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ (кривая 1), а цинк переходит в раствор: $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$ (кривая 2).

Подобным образом можно выделить следы сурьмы, кобальта и висмута. При этом должно соблюдаться условие: $i_a = i_k = I$.

Для определения таллия (III) в анализируемый раствор погружают платиновый анод и электрод из двуокиси свинца. На платиновом аноде происходит окисление таллия и осаждение в виде окиси: $2\text{Tl}^+ - 2e^- = \text{Tl}_2\text{O}_3$ (рис. 81, б, кривая 2). Двуокись свинца восстанавливается до ионов Pb^{2+} и переходит в раствор: $\text{PbO}_2 + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$ (рис. 106, б, кривая 1).

Если разделить анодное и катодное пространство пористой перегородкой и применить в качестве анода платиновую сетку, погруженную в раствор восстановителя-ванадия (II), хрома (II) или же в амальгаму натрия в растворе щелочи, то в анодной камере пойдет окисление V(II) до V(IV) (рис. 106, в, кривая 1) или Cr(II), или Na(Hg), а в катодной – реакция восстановления (рис. 106, в, кривая 2). При этом $i_a = i_k = I_{\text{нач}}$. Сопротивление при электролизе в этом случае увеличивается, ток падает и в конце электролиза принимает значение $i_a = i_k = I_{\text{кон}}$. Разность потенциалов при этом будет равна $E_{\text{кон}}$. Пользуясь этим методом, можно заменить мешающий элемент в растворе другим элементом, тоже образующим амальгаму:

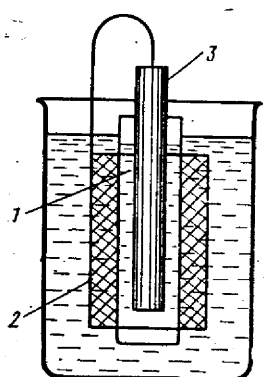
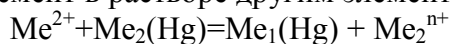


Рис. 105. Конструкция ячейки при использовании метода внутреннего электролиза: 1 – пористая перегородка; 2 – цилиндр из платиновой сетки; 3 – цинковый стержень

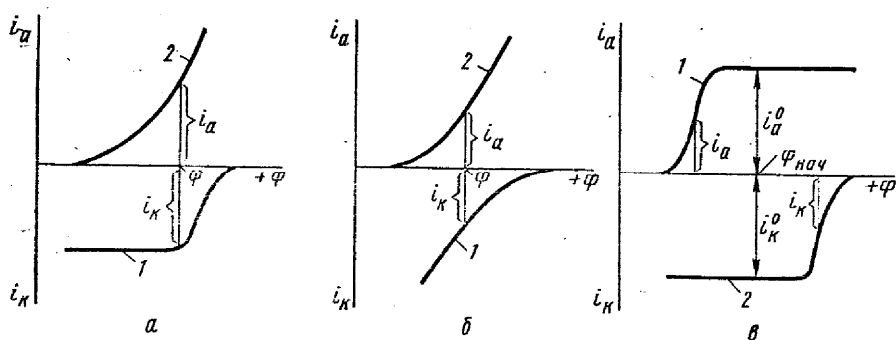


Рис. 106. Поляризационные кривые при определении меди с цинковым анодом (а), таллия с катодом из PbO_2 (б), электролиз при разделенных анодном и катодном пространствах (в)

Теоретические основы кулонометрического анализа.

Кулонометрический анализ заключается в определении количества электричества, расходуемого в ходе электрохимической реакции. Для электрохимической реакции



можно определить массу окисленного вещества Оке, если известно количество электричества, т. е. общее количество электронов, отданных восстановителем Red, и число электронов n , отданных одной молекулой.

В кулонометрии электролиз проводится или при неизменяющемся потенциале рабочего электрода – *потенциостатический* метод, или при неизменяющемся токе через электрод – *гальваностатический* метод. Распространенным вариантом гальваностатического метода является кулонометрическое титрование. В этом случае при электролизе получают (электрогенерируют) вещество А, которое служит реактивом для определения вещества В, т. е. вступает с ним в химическую реакцию: $A+B=AB$. Определив количество электричества, израсходованное на получение вещества А, можно вычислить массу вещества В, находящегося в анализируемой пробе. Кулонометрическое титрование аналогично объемному титрованию.

Для проведения анализа методом прямой кулонометрии и кулонометрическим титрованием необходимо соблюдать перечисленные ниже условия:

- электролиз следует вести в таких условиях, чтобы протекала только одна требующаяся электрохимическая реакция, т. е. выход по току должен быть равен 100%. Для этого нужно знать поляризационные кривые $i=f(\varphi)$ для всех веществ, присутствующих в растворе;
- необходимо иметь способ обнаружения конца электрохимической реакции при прямом кулонометрическом определении или точки эквивалентности при кулонометрическом титровании;

для вычисления массы электрохимически прореагировавшего вещества необходимо определить количество израсходованного на реакцию электричества. Для вычисления массы пользуются законом Фарадея: $W = \frac{AQ}{96500n}$, где A – атомный вес элемента, n – валентность, Q – количество электричества.

Потенциостатическая кулонометрия.

Предположив что электрохимическая реакция окисления протекает по уравнению (163) и известны поляризационные кривые на данном электроде для веществ Red, Оке и всех других веществ в растворе. В этом случае электрод должен иметь такой потенциал, чтобы на нем шла только реакция (125). Тогда на эту реакцию; будет использован весь расходуемый ток и количество окисленного вещества, – выраженное в грамм-молекулах или грамм-ионах, будет равно Q/nF .

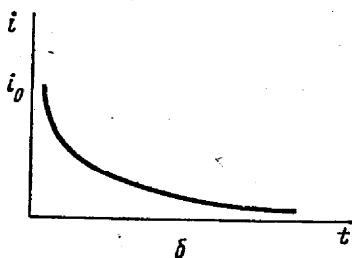
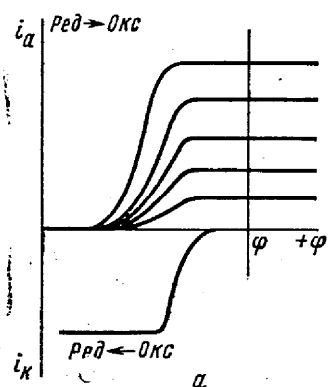


Рис. 107. Потенциостатическая кулонометрия: а – поляризационные кривые; б – изменение величины тока электролиза во времени

Установление конца электрохимической реакции. В ходе кулонометрического определения при потенциале φ (рис. 107, а) концентрация анализируемого вещества непрерывно понижается, снижается уровень его диффузионной площадки, в результате величина тока уменьшается и стремится к нулю. Уменьшение тока идет по экспоненциальной кривой (рис. 107, б). Величина тока в любой

момент времени определяется по уравнению

$$I = I_0 \cdot 10^{-kT} \quad (164)$$

где I_0 – ток в начальный момент электролиза; k – константа, зависящая от коэффициента диффузии электроактивного вещества, площади электрода, объема раствора; t – время электролиза. Для создания возможно большего тока потенциал электрода выбирают в области предельного диффузионного тока. Во всех случаях теоретический конец электролиза ($c=0$, $I=0$) достигается только через бесконечное время и количество электричества в этом

случае $Q = \int_0^{\infty} i dt$. Практически электролиз заканчивают, когда ток

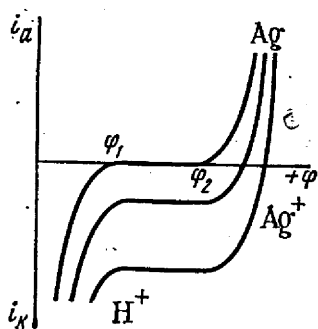


Рис. 108. Поляризационные кривые при определении серебра осаждением потенциостатическим методом

снижается до очень малой величины, например до 0,001 от первоначальной величины. При этом погрешность равна 0,1%.

Определение количества электричества. Определение количества электричества, израсходованного на реакцию, производится путем измерения тока в течение всего процесса электролиза с последующим определением величины интеграла, соответствующего площади, ограниченной осями координат и кривой (рис. 107, б).

Более точный способ определения – это включение в цепь химического кулонометра, т. е. второй электрохимической ячейки. В кулонометре выход по току должен быть равен 100% при условии уменьшения тока в течение электролиза в 100–500 раз. Необходимо также определить количество грамм-молей вещества, подвергнувшегося разложению. Тогда можно вычислить количество

электричества, прошедшего через цепь, по формуле $Q = nFm$.

Определить количество выделившегося в кулонометре вещества можно путем его взвешивания, измерения объема, колориметрического определения, полярографически, объемным методом или с помощью той же кулонометрии, но при неизменяющейся величине тока. Если это определение проводить объемным или кулонометрическим методом, то конец реакции определяется потенциометрически, амперометрически, фотометрически или кондуктометрически.

Наконец, существуют кулонометры с электронным интегрированием, включаемые в общую электрическую цепь с ячейкой, автоматически измеряющие количество проходящего электричества.

Общая характеристика метода. Метод обладает высокой избирательностью. Избирательность определения достигается выбором рабочего потенциала электрода, при котором можно осуществить необходимую реакцию в присутствии посторонних мешающих веществ. Кроме того, избирательность можно повысить, поддерживая потенциал с высокой

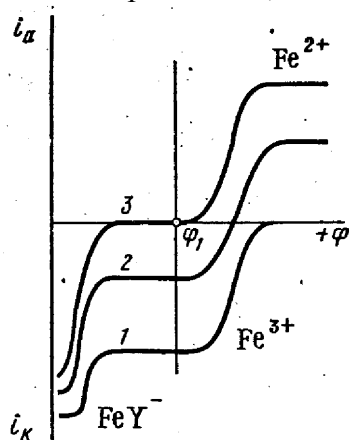


Рис. 109. Изменение поляризационных кривых при реакции комплексообразования Fe^{3+} с ЭДТА.

точностью. Чувствительность метода ограничена величиной остаточного тока.

Точность метода зависит от точности определения количества электричества, необходимого для полного окисления или восстановления определяемого вещества:

$$Q = Q_{\text{общ}} - Q_{\text{ост}} \quad (165)$$

где $Q_{\text{общ}}$ – количество электричества, измеренное в процессе электролиза;

$Q_{\text{ост}}$ – количество электричества, расходуемое при отсутствии определяемого вещества. При определении больших количеств вещества $Q_{\text{ост}} < Q_{\text{общ}}$. В этом случае точность метода зависит от метода измерения Q . Если величиной $Q_{\text{ост}}$ нельзя пренебречь, то точность зависит от ее воспроизводимости.

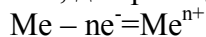
Химические кулонометры позволяют измерять величины $Q_{\text{ост}} > 10$ к с точностью 0,1%. Электронные интеграторы дают точность от ± 1 до 0,1%. Планиметрия площади применяется для

измерения малых количеств электричества ($\sim 10^{-5}$ К) с точностью от 1 до 5%.

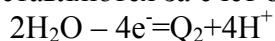
Гальваностатическая кулонометрия.

Если анализируемое вещество находится на электроде в твердом состоянии в виде металлической пленки, пленки окисла металла или соли, то для определения его количества можно использовать гальваностатическую кулонометрию.

Так, для реакции окисления металла Me



окисление можно производить при неизменяющейся величине тока I . В конце реакции, когда окислятся последние следы металла, необходимые для прохождения тока, электроны поставляются за счет окисления молекул воды:



Эти реакции будут сопровождаться резкими скачками потенциала от φ_1 до φ_2 (рис. 110, а). Изменение величины φ в ходе реакции показано на рис. 110, б при $I = \text{const}$.

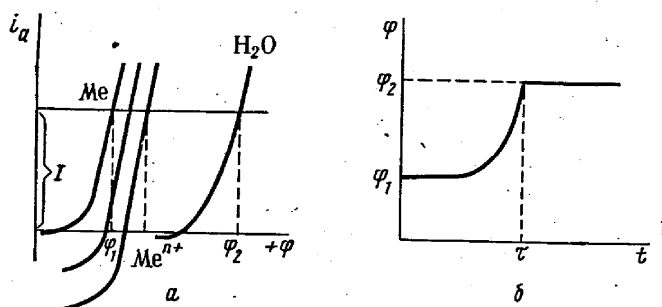


Рис. 110. Изменение поляризационных кривых в гальваностатической кулонометрии (а) и изменение потенциала во времени (б)

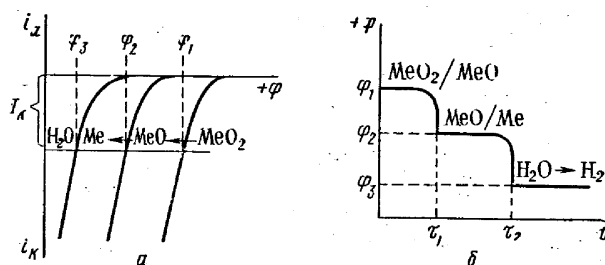
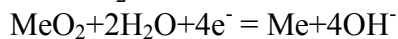
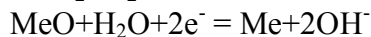
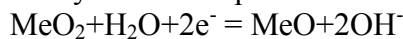


Рис. 111. Изменение поляризационных кривых в гальваностатической кулонометрии при реакции восстановления (а) и изменение потенциала во времени (б) *

Аналогичные явления происходят при восстановлении окиси металла до металла. На рис. 85, а показаны поляризационные кривые такого восстановления. Восстановление происходит с промежуточным образованием низшего окисла металла.



На рис. 111, б показаны скачки потенциала, относящиеся к различным стадиям восстановления при $I_k = \text{const}$.

Рассматриваемый метод применим, как указывалось выше, для анализа металлических покрытий, окисных пленок, пленок солей (например AgCl) и т. п. Метод можно использовать также после предварительного выделения анализируемого вещества на твердом электроде с последующим растворением (инверсионная кулонометрия).

Гальваностатическая кулонометрия позволяет определять очень малые количества вещества с большой точностью. Чувствительность метода очень высока: при токе электролиза 10^{-6} А в течение одной секунды с электрода переходит в раствор 10^{-11} г-экв вещества, что приблизительно эквивалентно 10^{-9} г.

Недостаток метода состоит в том, что последние следы вещества сходят с поверхности электрода неравномерно, что может вызвать значительные изменения величины тока, которые не поддаются регулированию.

Величину тока электролиза можно поддерживать постоянной вручную с точностью до 1% и автоматически с помощью гальваностатов с точностью до 0,1%. При помощи электрического хронометра продолжительность электролиза можно измерять с точностью до 0,1%. Очень короткие промежутки времени могут быть измерены с помощью осциллографа или синхроскопа.

Кулонометрическое титрование (титрование в гальваностатическом режиме)

Для определения количества вещества В оно титруется веществом А:



Причем в отличие от обычного индикаторного титрования необходимое количество вещества А не добавляется по каплям к объему вещества В, а получается внутри объема вещества В путем электролиза, например окислением третьего вещества С по реакции



Электролиз для получения вещества А необходимо проводить при 100%-ном выходе по току. Иначе говоря, никаких побочных реакций происходить не должно, так как о количестве полученного вещества А СУДЯТ по количеству пошедшего на электролиз электричества. Измерять количество электричества легче при неизменяющейся величине тока. Кроме того, необходимо каким-либо способом фиксировать конец реакции (128) для определения точки эквивалентности.

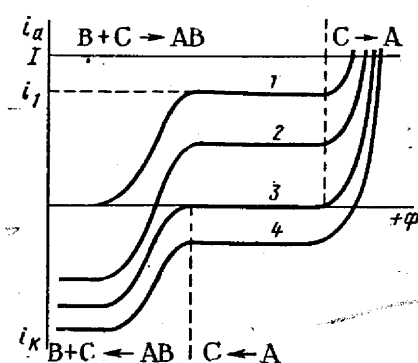


Рис. 112. Схема изменения поляризационных кривых в ходе кулонометрического титрования.

Определение количества электричества при неизменной величине тока сводится к измерению времени титрования между кулонометрическим и индикаторным титрованием существует определенная аналогия: измерение объема заменяется измерением времени, а установка титра раствора — измерением величины тока.

Конец химической реакции (точка эквивалентности) обнаруживается способами, применяющимися при объемном анализе: с помощью химических индикаторов, потенциометрически, амперометрически, фотометрически, спектрофотометрически и т. д.

Кулонометрическое титрование в гальваностатическом режиме может проводиться для реакций, которые проходят быстро и количественно, например для реакций нейтрализации, окисления — восстановления, комплексообразования и осаждения. Оптимальные условия проведения электролиза можно предсказать при рассмотрении изменения поляризационных кривых $i=f(\varphi)$ в ходе титрования.

Область применения метода. Кулонометрическое титрование может применяться во всех случаях, где используются методы обычного объемного анализа. Различие состоит в том, что при кулонометрическом титровании могут применяться малоустойчивые реактивы: соединения урана (V), меди (I), серебра (II), титана (III), олова (II), бром, хлор и др. с которыми очень трудно работать при обычных способах объемного анализа. Можно использовать микрокулонометрию, когда анализ проводят в малых объемах (0,01 мл) В этом случае при использовании сравнительно разведенных растворов кислот, окислителей или восстановителей можно определять до 10^{-8} – 10^{-9} г-иона вещества.

Метрологические свойства метода. Измерение количества электричества можно производить достаточно точно: время измеряется с точностью выше 0,1%, ток может регулироваться вручную с точностью 1% и автоматически с точностью 0,1%

Чувствительность определения количества вещества составляет 10^{-9} г-экв что соответствует количеству электричества $10 \text{ мкА} \cdot 10^{-3} \text{ сек.}$. Определение таких количеств вещества методами обычного объемного анализа невозможно. Чувствительность кулонометрического титрования ограничена существованием остаточного тока.

Точность и чувствительность метода зависят от способа определения конца реакции. Наиболее чувствительными являются спектрофотометрия и амперометрия.

Кулонометры. Поскольку в потенциостатической кулонометрии в цепи электролитической ячейки протекают токи, изменяющиеся во времени, а о количестве окисленного или восстановленного вещества судят по количеству электричества, прошедшего через ячейку, необходимо применять приборы для измерения количества электричества. Причем точность кулонометрического определения определяется точностью метода определения количества электричества или метода интегрирования кривых ток — время.

Выбор конкретного прибора или метода зависит не только от требующейся точности, но и от величины токов, от ожидаемого полного количества электричества и от сопротивления системы.

Для интегрирования кривых ток–время используются различные методы и приборы: графические, механические, электрохимические и электронные.

Графический метод интегрирования кривой ток – время является наиболее простым. Однако он менее точен, так как трудно произвести точный отсчет величины тока в начальной стадии электролиза, когда ток, протекающий через ячейку, изменяется быстро. Площадь, ограниченную кривой ток – время, можно определить взвешиванием или с помощью планиметра.

Предложен также метод суммирования тока в координатах логарифм тока – время. При отсутствии вторичных реакций такие графики представляют собой прямую линию.

В настоящее время разработан ряд самописцев (механических или электронных), которые дают непосредственно график логарифм тока – время с точностью 0,1%.

Известны двухкоординатные электронные самописцы, которые могут применяться для токов в пределах 10^{-5} – 10^{-1} А и для зарядов 10^{-3} – 10^3 К при точности 3%.

В самое последнее время предложены электронные устройства для интегрирования тока. Наилучшие результаты получаются с помощью приборов, в которых интегрирование производится измерением полного потенциала, до которого заряжается за время электролиза прецизионный конденсатор.

Электронные приборы могут, работать совместно с пересчетными устройствами, позволяющими производить цифровой отсчет непосредственно в кулонах или микрограммэквивалентах.

Электрохимические кулонометры по своей сущности являются электролизерами, в которых каким-либо способом определяют количество вещества, образовавшегося после катодной, анодной или суммарной реакции при условии 100%-ного выхода по току для осуществляемых электродных процессов. После определения количества образовавшегося вещества, пользуясь законом Фарадея, легко вычислить количество электричества Q , если известно уравнение реакции.

По способу определения количества вещества, образовавшегося в ходе электрохимической реакции, электрохимические кулонометры делятся на несколько групп: эллектрогравиметрические, газовые, колориметрические и кулонометрические.

К электрогравиметрическим кулонометрам - относятся медный, серебряный и галогено-серебряный. Эти кулонометры имеют простое устройство. Точность определения здесь обусловлена качеством (плотностью) осадка, точностью взвешивания и чувствительностью аналитических весов.

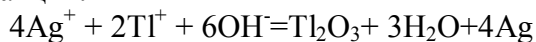
Работа, медного кулонометра основана на осаждении плотного слоя металлической меди на платиновом катоде из концентрированного раствора сульфата меди (1 М CuSO_4 , 1 М K_2SO_4 , 0,1 М H_2SO_4). По окончании электролиза электрод промывают, сушат и взвешивают. При определении очень малых количеств электричества точность определения несколько снижается вследствие взаимодействия меди в осадке с ионами Cu^{2+} в растворе с образованием Cu^+ .

Работа серебряного кулонометра основана на осаждении металлического серебра на платиновом катоде из раствора азотнокислого серебра. Для того чтобы концентрация ионов серебра в растворе не уменьшалась при измерении больших количеств электричества, в качестве анода используют серебряную пластину. Преимущество серебряного кулонометра перед медным состоит в том, что серебро имеет в три раза больший электрохимический эквивалент и не окисляется на воздухе. Недостатком является рыхлость осадка серебра, который легко осыпается при неаккуратном промывании, а иногда дает слишком высокие результаты, что объясняется осаждением серебряной пыли и включениями маточного раствора.

Плотные осадки серебра получаются при использовании аммиачных или цианистых растворов солей серебра.

Несмотря на указанные недостатки, серебряные кулонометры широко применяются и в настоящее время.

В 1957 г. Фоли предложил кулонометр, в котором используются соли серебра и таллия при pH=9,5. При электролизе происходит реакция:



при которой получают плотные осадки серебра без участия цианистых растворов.

Галогено-серебряный кулонометр удобно применять для определения микроколичеств электричества. На серебряном аноде осаждается слой галогенида серебра при электролизе раствора галогенида щелочных металлов. Наилучшим является йод-серебряный кулонометр с 5%-ным раствором иодида калия в качестве электролита. Анод представляет собой серебряную спираль, а катод — спираль, покрытую слоем иодида серебра путем электролиза.

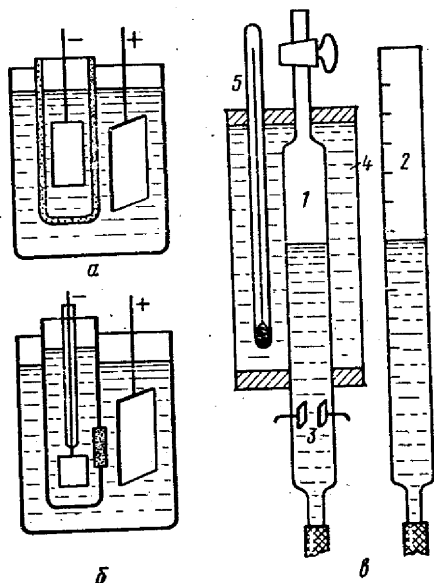
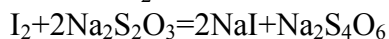
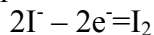


Рис. 113. Конструкции электрохимических кулонометров: а — электрогравиметрический; б — титрационный; в — газовый (1 — электролизер; 2 — бюретка; 3 — платиновые электроды; 4 — термостатирующая рубашка; 5 — термометр)

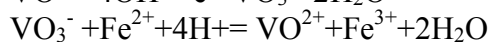
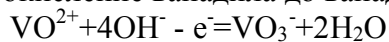
Схематическая конструкция электрогравиметрического кулонометра приведена на рис. 113, а. Катод расположен в пористом сосуде, который предохраняет от потерь осаждаемого металла на катоде, при случайном опадании кристаллов в процессе электролиза и при промывании.

В титрационных кулонометрах при электролизе образуются растворимые продукты окисления или восстановления, которые затем титруют стандартными растворами. В таких кулонометрах можно использовать различные реакции, например:

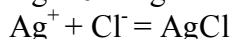
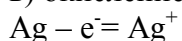
а) реакцию окисления иодида до йода и титрование последнего тиосульфатом



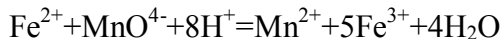
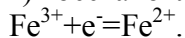
б) окисление ванадила до ванадата в щелочной среде и титрование солью Мора



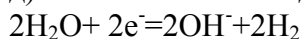
в) окисление серебряного анода и титрование галогенидом



г) восстановление трехвалентного железа до двухвалентного и титрование перманганатом



д) восстановление воды до ионов OH^- и титрование их кислотой



Точность определения количества электричества зависит от точности установления титра и измерения израсходованного объема титранта.

Титрационные кулонометры пригодны только для определения сравнительно больших количеств электричества.

Схематическое устройство титрационного кулонометра приведено на рис. 87, б. Анолит и католит здесь разделены для устранения химической реакции между ними. Контакт между электродами производится через пористую перегородку, впаянную в стенку внутреннего сосуда. Титрование образовавшегося в результате электролиза вещества происходит непосредственно во внутренней пробирке после извлечения электрода.

Принцип работы газовых кулонометров состоит в измерении объема газа, выделяющегося в результате электрохимической реакции.

Простейшим из них является водяной кулонометр, основанный на электролизе воды (рис. 50, б). Разложение воды происходит в электролизере 1, представляющем собой стеклянную трубку с краном, соединенную резиновой трубкой с бюреткой 2. В нижнюю часть электролизера впаяны два платиновых электрода 3 площадью около 2 см^2 . Электролизер помещен в стеклянную рубашку 4, заполненной водой, температуру которой можно поддерживать постоянной с точностью $0,1^0$ и контролируя термометром 5. Объем электролита в бюретке можно менять в зависимости от величины измеряемого количества электричества. Обычно достаточным является объем, равный 100 мл , что соответствует количеству электричества 500 К .

При разложении воды на платиновых электродах, находящихся в одной камере, получают водород и кислород. Объем смеси этих газов измеряют, приводят к нормальным условиям (0^0 С и 760 мм рт. ст.) и вычисляют, количество электричества по формуле

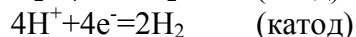
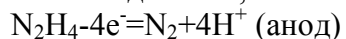
$$Q = \frac{VnF}{22.414 \cdot 1.5} \quad (166)$$

Для увеличения, электропроводности в электролизере применяют не чистую воду, а раствор нейтральных солей ($0,5M\text{ K}_2\text{SO}_4$ или $1M\text{ Na}_2\text{SO}_4$), при работе с ними ошибка не превышает $0,1\%$ (соли должны быть марки х. ч.)

Теоретически $1K$ электричества соответствует $0,1741\text{ мл}$ смеси кислорода и водорода. Для устранения погрешности, возникающей от растворения газа в воде, проводят предэлектролиз током $50 - 100\text{ мА}$ в течение примерно $5-10\text{ мин}$ для насыщения раствора газом. При введении поправок необходимо также учитывать парциальное давление водяных паров в газовой смеси.

При измерении больших количеств электричества водяной, кулонометр дает заниженные результаты вследствие образования перекиси водорода на аноде.

Для получения очень точных результатов можно применять кулонометры других конструкций, например, для работы при малых плотностях тока в качестве электролита можно использовать $0,1M$ раствор сернокислого гидразина ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), который на аноде окисляется до азота, а на катоде образуется водород по реакциям:



Так же как и в водяном кулонометре, при нормальных условиях одному кулону электричества соответствует объем $0,1741\text{ мл}$ смеси азота и водорода. Такой кулонометр особенно удобен для работы в диапазоне $5-20\text{ К}$. Для целей кулонометрии может успешно применяться реакция выделения кислорода из перекисного кобальтового комплекса $(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2(\text{NH}_3)_5^{5+}$. При этом на $1 F$ выделяется $1,25\text{ г-экв}$ кислорода.

Малые количества электричества ($0,01-10\text{ К}$) можно с достаточной точностью определять с помощью колориметрических кулонометров.

Принцип их работы основан на изменении оптической плотности растворов при электролизе. В колориметрических кулонометрах используются электрохимические реакции, сопровождающиеся изменением окраски раствора. Например, разложение или образование перманганата, ряда визуальных индикаторов, чувствительных к изменению рН в результате электролиза воды, изменение интенсивности окрашивания комплекса йода с крахмалом или раствора йода, образующегося при окислении йодида. Изменение оптической плотности растворов измеряется с помощью электро- или спектрофотометров. Этот метод очень чувствителен, но недостаточно точен.

Принцип действия кулонометрических кулонометров основан на катодном осаждении металла из концентрированных растворов его соли на электроде из благородного металла при 100% -ном выходе по току. После завершения основной реакции осажденный металл растворяют анодно в гальваностатическом режиме. Продолжительность процесса определяют с помощью электрохронометра или секундомера. Окончание процесса обнаруживают по резкому скачку потенциала анода, измеряемого относительно электрода сравнения. В этом случае обычно применяют медный кулонометр, который позволяет измерять количество электричества в широких пределах: от $0,01$ до 100 К , с достаточной точностью.

Электролитические ячейки (электролизеры). При разработке конструкции электролитической ячейки для потенциостатической кулонометрии необходимо принимать во внимание следующие факторы:

- 1) отношение объема электролита в ячейке к площади электродов;
- 2) способ перемешивания;
- 3) тип используемых электродов;
- 4) возможность термостатирования;
- 5) разделение анодной и катодной областей;
- 6) обеспечение деаэрации;
- 7) омическое сопротивление ячейки.

Рассмотрим значение каждого из этих факторов.

Так как потенциостатическая кулонометрия имеет дело с гетерогенными процессами, то продолжительность электролиза зависит от соотношения объема раствора и площади поверхности электрода

$$v = \frac{S}{V} \quad (167)$$

где v – скорость электролиза; S – площадь поверхности электрода; V – объем раствора.

Перемешивание раствора значительно ускоряет процесс электролиза, увеличивая конвекцию. В системе с твердыми электродами в качестве мешалки может быть использован сам рабочий электрод. В случае ртутного электрода обычно применяются механические мешалки, которые одновременно с раствором перемешивают и ртутный электрод. Вполне удовлетворительные результаты дают и магнитные мешалки.

В подавляющем большинстве случаев электролиз в потенциостатическом режиме проводится с ртутными или платиновыми электродами. Высокое перенапряжение на ртути является важным преимуществом при использовании ртути в качестве катода. Однако в качестве анода из-за окисления ртуть использовать нельзя. Кроме того, на ртути легко определяется истинная рабочая поверхность, поверхность ртути легко обновляется, а сама ртуть легко очищается. Самое большое значение имеет то, что для выбора условий электролиза могут применяться полярографические данные потенциалов полуволн.

Наиболее подходящим электродным материалом при анодной поляризации является платина. Платиновые электроды могут использоваться и для электроосаждения, так как их легко взвешивать и восстанавливать.

Меньше требований предъявляется к вспомогательным электродам. Для облегчения поддержания потенциала рабочего электрода необходимо, чтобы вспомогательный электрод имел большую активную поверхность, на которой легче поддерживать величину тока электролиза. Для этой цели может быть использован графитовый стержень или платиновая сетка.

Для того чтобы предотвратить попадание продуктов электролиза, образующихся на вспомогательном электроде, на рабочий электрод, применяются пористые мембраны или блоки из пористого стекла, которые вплавляются непосредственно в ячейку. Недостатком пористых стеклянных дисков является увеличение их электрического сопротивления после долгого употребления.

Для удаления из системы кислорода, который может восстанавливаться при потенциалах чуть более отрицательных, чем потенциал насыщенного каломельного электрода, и других легко восстанавливающихся примесей применяется очищенный азот или двуокись углерода.

Желательно, чтобы электролитическая ячейка имела малое электрическое сопротивление, так как большое сопротивление требует высокого напряжения для электролиза.

Схематическая конструкция ячейки приведена на рис. 88. Ячейка состоит из двух сосудов: электролизера и электрода сравнения 4. В электролизере находятся рабочий ртутный электрод 2, спиральный вспомогательный электрод 3, мешалка 6 и соединительная трубка электрода сравнения 4. Деаэрация электролита производится инертным газом, подводимым через трубку 5. Ртутный рабочий электрод соединяется с электрической цепью посредством контактной трубки 9 через резиновый шланг, заполненный ртутью.

Принципиальная схема простейшей установки для иотенциоста-гической кулонометрии приведена на рис. 89. Этой схемой можно пользоваться при отсутствии потенциостата, когда источником напряжения для электролиза является аккумуляторная батарея 1, потенциал рабочего электрода в ячейке 4 определяется милливольтметром 3 и поддерживается постоянным регулировкой движка на делителе напряжения 2. Величина тока отсчитывается на, миллиамперметре 6, количество электричества определяется кулонометром 5.

Гальваностатическая кулонометрия – кулонометрическое титрование

Основными узлами установки для кулонометрического титрования являются следующие:

- 1) источник постоянного тока, способный поддерживать величину тока в генераторной цепи длительное время практически постоянной;
- 2) устройство для определения количества электричества, потребляющегося в генераторной цепи в течение определенного отрезка времени;
- 3) электролитическая ячейка, в которую вмонтированы генераторные электроды;
- 4) индикаторная система, с помощью которой можно следить за ходом титрования и устанавливать момент конца титрования;
- 5) хронометр для определения продолжительности времени электролиза.

Гальваностаты – источники неизменяющегося тока. В качестве источника неизменяющегося тока можно использовать батареи достаточной емкости, например несколько батарей БАС-80, соединенных последовательно. При работе с не очень большими величинами и генераторного тока такой источник обеспечивает нормальное питание установки

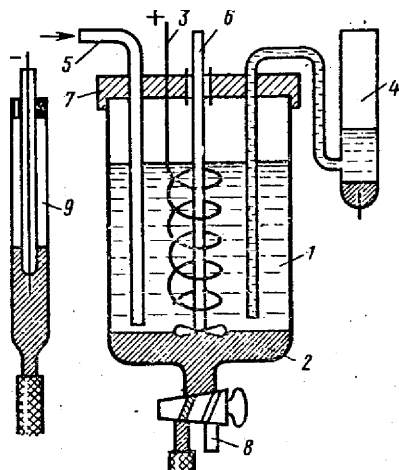


Рис. 114. Ячейка для потенциостатической кулонометрии: 1–корпус; 2–рабочий ртутный электрод; 3 – вспомогательный электрод; 4 – электрод сравнения; 5–трубка, для подвода газа; 6–мешалка; 7–крышка; 8 – трубка для слива; 9 – трубка для контакта

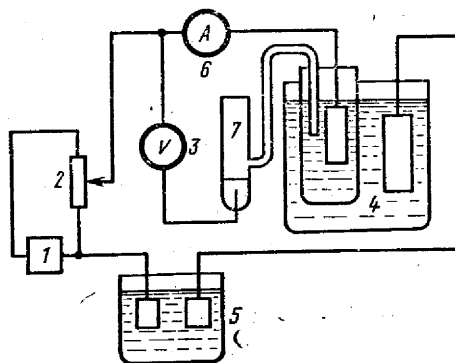


Рис. 115. Схема установки для потенциостатической кулонометрии: 1–источник напряжения; 2–делитель напряжения; 3 – милливольтметр; 4 – ячейка; 5– 6 – миллиамперметр; 7 – электрод сравнения

в течение длительного времени (до 1–2 месяцев). В качестве источника тока можно применять также стабилизированный выпрямитель ВС-12, который питается от сети переменного тока. Установка с этим выпрямителем работает вполне устойчиво и не требует особого внимания аналитика для контроля генераторного тока.

Наиболее стабильно работающими источниками неизменяющегося постоянного тока являются потенциостаты. Они легко превращаются в гальваностаты, т. е. в приборы, дающие на выходе неизменяющийся постоянный ток, если в цепь генераторных электродов включить достаточно большое сопротивление (порядка 100 кОм).

Устройства для определения количества электричества. Для вычисления количества определяемого вещества необходимо знать количество электричества, израсходованного на

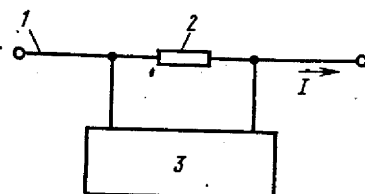


Рис. 116 Схема для точного измерения величины тока: 1 – цепь генераторных электродов; 2 – стандартное сопротивление; 3 – потенциометр постоянного тока

получение титранта, который вступает в реакцию с анализируемым веществом. Количество электричества можно определить как и в потенциостатической кулонометрии, применяя кулонометры или электронные интеграторы. При этом отпадает необходимость в строгой стабилизации генераторного тока, так как кулонометр точно фиксирует количество электричества, пошедшее на титрование. Рассмотренные ранее кулонометры пригодны и для кулонометрического титрования. Однако наиболее просто количество электричества можно определить измерением падения напряжения на стандартном сопротивлении величиной 1, 10 или 100 Ом при помощи точного

потенциометра постоянного тока (рис. 1116). Величину тока в цепи вычисляют по закону Ома, а количество электричества находят, умножив величину тока (в А) на время (в с), в течение которого происходило титрование.

Классификация и краткая характеристика методов исследования.

Электрохимические методы исследования подразделяются на классические и релаксационные. Классические методы иногда называют стационарными, а релаксационные – нестационарными.

В стационарных методах исследования параметры электрохимических реакций определяют на основе анализа поляризационных кривых, не изменяющих свою форму во времени.

Релаксационные, или нестационарные методы отличаются от стационарных тем, что фиксируемую величину получают через определённый промежуток времени. Релаксация – возвращение системы из неравновесного состояния, вызванного внешними причинами в равновесное. В электрохимической системе релаксация – выравнивание при помощи диффузии неравномерного распределения концентрации регулирующих веществ у поверхности электрода, которое возникло в результате резкого отклонения электрохимической системы от состояния равновесия.

Таким образом, в релаксационных методах изучения электрохимической кинетики наблюдают поведение электрода в течении очень короткого промежутка времени (10^{-5} – 10^{-4}) после отклонения от равновесных условий из-за резкого изменения потенциала электрода или тока.

При изучении кинетики электродных процессов электрохимическую систему выводят из равновесия одним из следующих способов.

1. Потенциостатические методы. На рабочий электрод подается контролируемый потенциал, отличный от равновесного значения, и измеряется отклик электрода на это смещение, фиксируется либо ток, либо заряд, либо электрический импеданс. С точки зрения техники измерений некоторым преимуществом обладают эти методы, так как скорость электродного процесса является функцией потенциала, а не наоборот. Потенциостатическим методом можно исследовать любые реальные зависимости между скоростью электрохимической реакции и потенциалом, даже наиболее сложные (z-образные)

2. Гальваностатические методы. Через электрохимическую систему пропускается контролируемый ток и регистрируется потенциал электрода. Потенциал при этом является функцией плотности тока, (скорости реакции) состава электролита и других переменных.

3. Кулоностатические методы. Пропускание контролируемого заряда через электрохимическую систему и измерение потенциала.

Эти три общих способа включают в себя методы классические и релаксационные. Рассмотрим более детально содержание конкретных методик исследования электрохимических систем.

При использовании стационарных методов поляризационную кривую снимают в возможно более широком интервале потенциалов или плотностей тока, но лишь в той области, где протекает только одна изучаемая реакция. Первой задачей является установление влияния

диффузионных ограничений на скорость реакции. Поэтому, если измерения проводят на стационарном электроде, то снимают поляризационную кривую при перемешивании электролита. Зависимость поляризационной кривой от перемешивания электролита указывает на значительный вклад диффузионных ограничений, и тогда метод стационарных измерений непригоден для выяснения механизма реакций. Стационарным методом можно воспользоваться, улучшая перемешивание электролита, т.е. проводя измерения, например, на вращающемся дисковом электроде. В простейшем случае, если поляризационная кривая в широкой области потенциалов не зависит от перемешивания, то ее обработка в координатах $\varphi - \lg i$ позволяет определить плотность тока обмена и коэффициенты переноса. При этом обычно получаются тафельские участки большой протяженности, что указывает на низкое значение плотности тока обмена. Протяженность тафельского участка может быть увеличена, если при построении поляризационной кривой сделать поправку на изменение концентрации вблизи поверхности электрода. Это может быть сделано построением поляризационной кривой в координатах $\varphi - \lg(i/(1-i/i_{np}))$

Если поляризационная кривая не зависит от перемешивания лишь в узкой области перенапряжений (60-100 мВ), то ее обработку, необходимо проводить с учетом обратной составляющей плотности тока (например, с использованием координат Есина). Для поляризационной кривой, сильно зависящей от перемешивания, плотность тока обмена может быть оценена из микрополяризационных измерений в области перенапряжений (5-10 мВ) по уравнению

В этой области зависимость между током обмена и перенапряжением линейна и не зависит от коэффициента переноса. Надежная оценка плотности тока обмена по этому уравнению возможна, если ток обмена на порядок ниже предельной диффузионной плотности тока.

Далее для анализа поляризационных кривых необходимо установить природу предельной плотности тока. На вращающемся электроде значение предельной диффузионной плотности тока прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения диска. Для кинетических предельных токов, определяемых замедленностью стадий гомогенной или гетерогенной химической реакции значение предельной плотности тока не зависит от перемешивания.

Если скорость процесса в изучаемой области потенциалов лимитируется стадией переноса электрона, то из поляризационных кривых находят ток обмена и коэффициенты переноса. Для более достоверной интерпретации экспериментальных результатов необходимо снять как катодные, так и анодные поляризационные кривые.

При более высоких перенапряжениях на одной или обеих поляризационных кривых в полулогарифмических координатах может наблюдаться изменение наклона, свидетельствующее об изменении природы замедленной стадии.

В методе стационарных поляризационных измерений поляризационные кривые снимают в зависимости от активности всех компонентов, присутствующих в растворе, и участников электродной реакции. ОТЗ необходимо для определения порядков электрохимических реакций. Поляризационные кривые необходимо снимать также и для случая, когда концентрация одной из форм (окисленной или восстановленной) равна нулю. При работе с очень низкими концентрациями исходных веществ и продуктов реакции получение поляризационной кривой в растворе фона обязательно. Снятие катодной кривой в растворе фона позволяет, во-первых, определить область потенциалов, в которой не происходит восстановления фона или разложения растворителя и, во-вторых, установить наличие загрязнений в фоновом электролите.

Таким образом, перед обработкой поляризационные кривые должны быть исправлены с учетом омического падения потенциала и плотности тока фона.

Недостатком метода является то, что он пригоден только для реакций с относительно малыми плотностями тока обмена. Тем не менее этот метод является чрезвычайно полезным для практических целей, так как дает возможность получать необходимые при технологических расчетах характеристики электродных процессов.

Нестационарные методы можно подразделить по задаваемым, на электрод потенциалу или току на потенциодинамические и токодинамические (гальванодинамические). В потенцио- и гальванодинамических методах задаваемая величина изменяется во времени по линейному закону:

$$\varphi = \varphi_H \pm w_1 \tau \quad i = i_H \pm w_2 \tau \quad (169)$$

где φ_H и i_H – начальное значение задаваемой величин (а в частном случае может быть $\varphi_H = \varphi_p$ или $i_H = 0$). w_1 – скорость изменения (развертки) потенциала или w_2 .

В свою очередь, по функциональной зависимости задаваемой величины от времени или по форме импульса нестационарные кинетические методы делятся на динамические, импульсные и периодические.

Потенциодинамический метод также называют хроновольтамперометрией с линейной разверткой потенциала, что точно отражает функциональную зависимость потенциала от времени, о Хроновольтамперометрия с линейной разверткой потенциала на ртутном капельном электроде называется классический полярографическим методом, а на твердых микроэлектродах – полярографией на твердых электродах. Аналогично для гальванодинамического метода применяется название хроногальванометрия с линейной разверткой тока.

Иногда потенцио- и гальванодинамические поляризационные кривые, снятые с невысокой скоростью развертки тока или потенциала, совпадают со стационарными. В этом случае их обработку можно проводить так же, как и на стационарных кривых. Если зависимость тока носит монотонный характер, то потенцио- и гальваностатические поляризационные кривые совпадают.

Если на электрод задают один импульс постоянного тока или потенциала, то метод называют импульсным гальваностатическим (метод гальваностатического импульса) или импульсным потенциостатическим. При малом значении импульса тока или потенциала т.е. при малых отклонениях от равновесного потенциала эти метода часто называют основным гальваностатическим и основным потенциостатическим. По зависимости измеряемой величины от времени импульсный гальваностатический метод называют хронопотенциометрией (так как при наложении постоянного тока происходят изменения

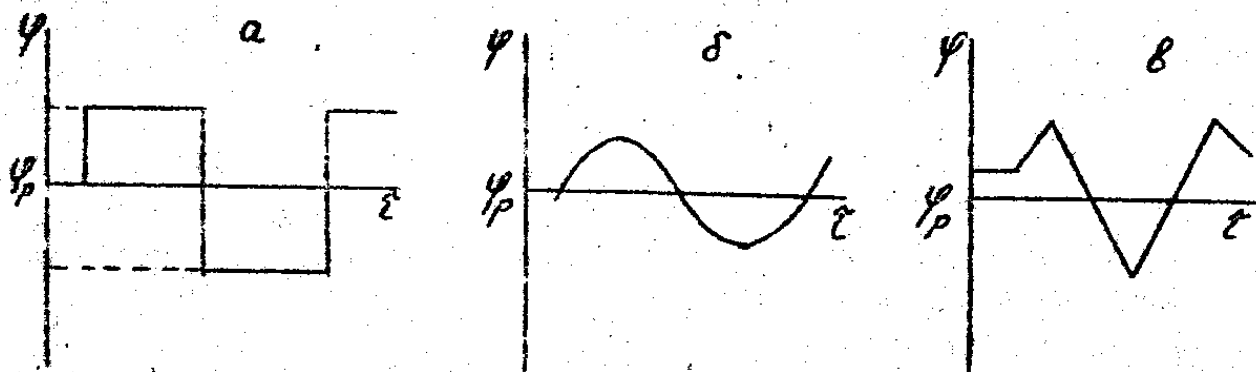


Рис.117. Различные виды импульсов, подаваемых на электрод.

потенциала во времени), а импульсный потенциостатический – хроногальванометрией. Для снижения вклада процесса заряжения двойного слоя в импульсном гальваностатическом методе используется двойной импульс тока.

В периодических методах применяют в основном три формы сигнала, повторяющихся с определенным периодом, а именно прямоугольный импульс тока или потенциала и их пилообразная и синусоидальная зависимость от времени. Если на электрод подается ток или потенциал, изменяющийся по заданному, показанному на рис.91 а и б, то метод называется периодическим импульсным (гальваностатическим, или потенциостатическим). При подаче на электрод пилообразного напряжения (рис. 91 В) метод обычно называют циклической хроновольтамперометрией.

Метод, характеризующийся наложением на электрод синусоидального напряжения при равновесном потенциале, называется к импедансным методом при обратном потенциале.

Комбинации этих методов позволяют подучить более сложные зависимости задаваемой величины от времени.