

ЗАВИСИМОСТЬ ЕМКОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ ЧАСТОТЫ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ С ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Т. Борисова и М. Проскурнин

Целью настоящей работы являлось установление зависимости между емкостью Hg-электрода и частотой переменного тока, применяемого для измерения.

Работы Тона¹ показали существование такой зависимости, причем этими исследованиями было установлено, что для растворов, не содержащих ионов ртути, она выражается следующим уравнением:

$$C\sqrt{\omega} = \text{const.}$$

В виду того, что столь сильная зависимость емкости от частоты для ртутного электрода представляется мало вероятной (и само измерение при высоких частотах сопряжено с неточностями), нами была поставлена работа по определению такой зависимости иным методом, аналогичным описанному в другой нашей работе².

Емкость двойного слоя при высоких частотах представляет для переменного тока очень малое кажущееся сопротивление, выражающееся уравнением $R_c = \frac{1}{\omega C}$ и при частоте, например, 12 500 герц, до которой доходил Тон, оно достигает для поверхности ртути, равной 5 см², приблизительно 0,1 Ω . При таких условиях эта емкостная составляющая делается малой по сравнению с омическим сопротивлением раствора, и измерения становятся ненадежными. Нам удалось, приняв соответствующие предосторожности, дойти приблизительно до частоты в 3500 герц. Для увеличения максимально возможной частоты измерения были уменьшены сопротивление, самоиндукция и взаимоиндукция проводов, служащих для подведения токов высокой частоты. Влияние сопротивления раствора можно было уменьшить, приближая к поверхности ртути электрод (зонд) F (рис. 1), с которого подавалось напряжение на вход усилителя.

Опыт показал, что при расстояниях, меньших 0,5 мм, измерения становятся затруднительными; кроме того, при малых расстояниях возникает опасность искажения поля под влиянием зонда. Зонд представлял в наших опытах горизонтальный отрезок платиновой проволоки диаметром 0,2 мм. Расстояние между зондом и поверхностью ртути измерялось с помощью катетометра или отсчитывалось по микрометрическому винту, соединенному с зондом. Зная расстояние зонда от поверхности ртути и удельное сопротивление раствора, можно было вычислить омическую поправку. Введение этой поправки рационально лишь в том случае, когда она не превышает величины кажущегося сопротивления емкости. В качестве источника тока был применен ламповый генератор с самовозбуждением, собранный по пушпульной схеме. Настройка этого генератора произво-

¹ Тон, С. R., 200, 54, 1935.

² Т. Борисова и М. Проскурнин, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.

дилась путем изменения самоиндукции и подбора емкости. Частота выбиралась кратной 50 периодам и определялась по осциллографу из фигуры Лиссажу, применяя для развертки 50-периодный городской ток. Нам пришлось заменить ограничивающую емкость сопротивлением, так как в случае применения емкости облегчается прохождение гармоник, имеющих в генерируемом токе, и искажается форма кривой.

В некоторых наших опытах с большими амплитудами переменного тока наблюдалось появление в приборе на поверхности ртути капиллярных волн, затрудняющих измерение.

Поэтому на данном этапе работы были взяты малые амплитуды питающего переменного тока, порядка 1 mV.

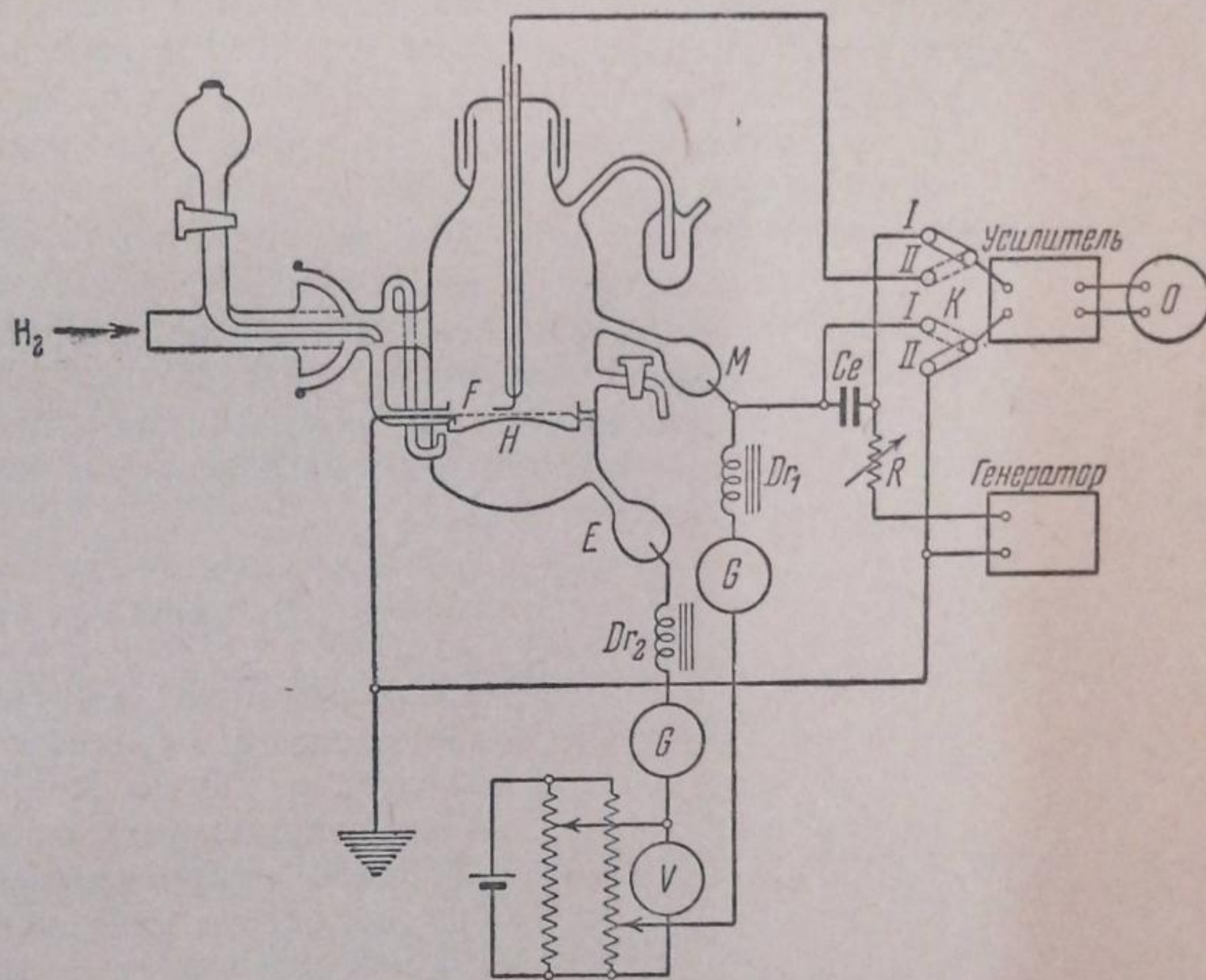


Рис. 1

На рис. 1 изображена схема установки. Переменная составляющая тока проходила через ограничивающее сопротивление R , эталон емкости C_E , далее через вспомогательный электрод M , через раствор и поверхность ртути обратно к генератору. Падение напряжения переменного тока на эталоне емкости и на поверхности ртутного электрода могло быть измерено с помощью осциллографа O . Комбинированный переключатель K позволял подавать на усилитель измеряемую амплитуду либо с обкладок эталонного конденсатора, либо с зонда F и ртутного электрода H . При таком сравнении сила переменного тока остается постоянной, так как сопротивление цепи не изменяется и следовательно, отношение амплитуд на ртути и на эталоне обратно пропорционально их емкостям. Для повышения точности отсчетов эталон C_E был взят большой емкости, сравнимой с емкостью двойного слоя. Он представлял собой магазин емкостей до 200 μF . Конденсаторы безиндукционного типа имели бумажную изоляцию. Для постоянной поляризации служил электрод M , для измерения величины поляризации — нормальный каломельный электрод E . Цепи постоянной и переменной поляризации были разделены дросселями Dr_1 и Dr_2 . В виду малой чувствительности применяемого нами прецизионного катодного осциллографа (Mazda 7H), потребовалось очень большое усиление, порядка миллиона. Нами был применен четырехкаскадный усилитель на сопротивлениях. Первые два каскада были собраны на высококачественных пентодах (Mazda AC/S2 Pen) с питанием от аккумуляторных батарей. Третий каскад имел два пентода CO 187, из которых один служил усилителем, другой — инвертером для поворачивания фазы на 180° . Последний каскад был собран по пушпульной схеме и давал неискаженную амплитуду до 1300 V.

Нами были сняты кривые емкости ртутного электрода в 1 N KCl при частотах от 50 до 3500 герц. Измерения показали наличие небольшой дисперсии. Из кривых, представленных на рис. 2, видно, что заметно изменяется емкость только в „пике“, недалеко от максимума электро-

капиллярной кривой, и в области анодной поляризации. Во всяком случае это падение емкости ни в какой части кривой не достигает таких больших значений, какие следуют из теории Тона. Так, из наших данных получается, что при повышении частоты от 50 до 3500 герц, т. е. в 70 раз, емкость падает в области поляризации от $-1,0$ В до $-1,2$ В в 1,07 раза, максимум в 1,47 раза при потенциале $-0,45$ В. Из других данных полу-

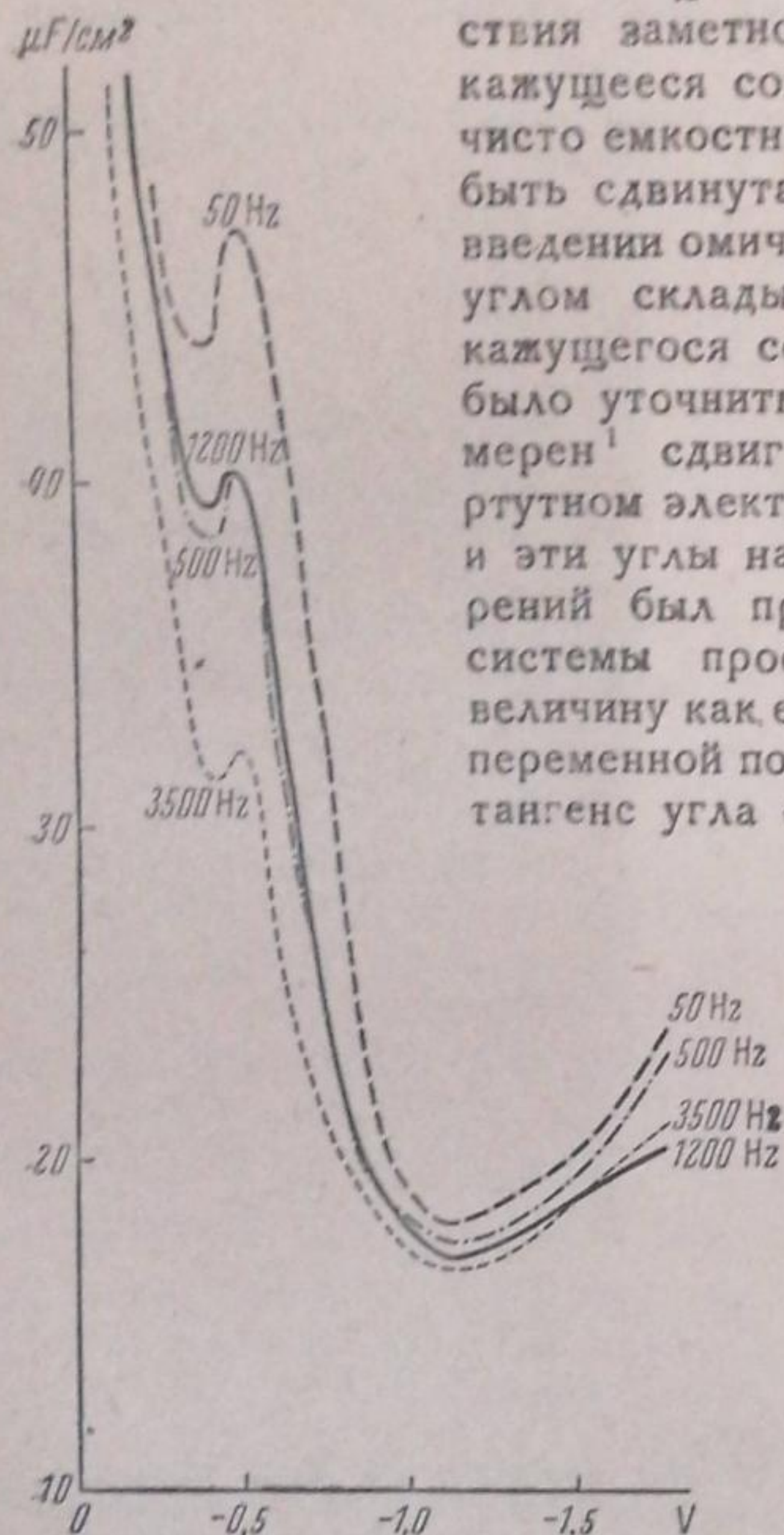


Рис. 2

чаются еще меньшие значения дисперсии. В виду отсутствия заметной дисперсии, можно предположить, что кажущееся сопротивление двойного слоя имеет почти чисто емкостный характер, т. е. фаза напряжения должна быть сдвинута против силы тока на 90° . Так как при введении омической поправки требуется знать, под каким углом складывать векторы омической составляющей кажущегося сопротивления двойного слоя, необходимо было уточнить вопрос о сдвиге фаз. Поэтому был измерен¹ сдвиг фаз напряжения против силы тока на ртутном электроде при применении 50-периодного тока, и эти углы найдены близкими к 90° . Для этих измерений был применен компенсатор переменного тока системы проф. Нестеренко, позволяющий измерить величину как емкостной, так и омической составляющей переменной поляризации, и из их отношения вычислить тангенс угла сдвига фаз.

Выводы

1. Были измерены емкости ртутного электрода в 1 N растворе KCl при частотах от 50 до 3500 герц.

2. При поляризациях от $-1,0$ до $-1,2$ В было получено небольшое снижение емкости с увеличением частоты. Такое изменение лежит в пределах ошибок измерения. Образование двойного слоя в этой области протекает, следовательно, достаточно быстро.

В области максимума электрокапиллярной кривой наблюдается заметная дисперсия емкости, что нахо-

дится в связи с перестройкой двойного слоя и изменением знака заряда ионов, образующих его внешнюю обкладку. Процесс этот, вероятно, протекает с конечной скоростью.

3. Изменение емкости с частотой во всяком случае далеко не достигает тех значений, которые предполагал и наблюдал Тон.

Считаем приятным долгом выразить благодарность акад. А. Фрумкину за его ценное руководство и интерес, проявленный к нашей работе.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
8 января 1940 г.

¹ Дипломная работа П. М. Нассонова, не опубликована.