

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Б. Б. Дамаскин

В настоящее время наиболее точным методом изучения строения двойного слоя на границе металл/раствор является измерение емкости электрода. Принцип этого метода заключается в том, что на электрод, доведенный до любого потенциала от источника постоянного тока, накладывают переменный потенциал малой амплитуды.

Дифференциальную емкость определяют при помощи импедансного моста, в котором емкость электрода и сопротивление раствора сравнивают с магазином емкостей, последовательно соединенным с магазином сопротивлений. Если при этом на электроде происходит электрохимическая реакция (идеально поляризующийся электрод) и если время образования двойного электрического слоя меньше полупериода переменного тока *, то емкость такого электрода не должна зависеть от частоты переменного тока, применяемого для измерений.

Однако при использовании различных частот для изучения электродных процессов многие исследователи получали непонятную зависимость измеряемой емкости от частоты, получившую название дисперсии емкости [2, 3].

Грэм [4] показал, что одной из причин дисперсии емкости является несимметричность расположения электродов. В этом случае расстояние, которое должен был проходить ток между электродами, оказывалось различным, и при увеличении частоты элементы поверхности с очень большим омическим сопротивлением практически выпадали из измерений, что приводило к уменьшению емкости. Устранить эту причину дали из измерений, что приводило к уменьшению емкости. Устранить эту причину дали из измерений, что приводило к уменьшению емкости. Устранить эту причину дали из измерений, что приводило к уменьшению емкости.

Другой причиной дисперсии емкости является невозможность из-за большого внутреннего сопротивления обычно применяемого генератора повысить силу заряжающего тока до величины, обеспечивающей зарядку двойного слоя при повышенной частоте. Это затруднение было преодолено В. И. Мелик-Гайказяном [1, 6] применением понижающих трансформаторов с малым сопротивлением вторичной обмотки.

Третьей причиной дисперсии является наличие небольших индуктивностей в измерительной схеме моста. Эта причина была также устранена В. И. Мелик-Гайказяном включением в схему небольшой катушки самоиндукции в плечо, противоположное измерительному. Указанными улучшениями схем В. И. Мелик-Гайказяну удалось расширить диапазон частот при измерении в 1 *N* растворах до 500 000 *гц*.

При измерении емкости электрода в разбавленных растворах (0,01 *N* и ниже) дисперсия емкости передко наблюдается и при средних частотах, что не связано ни с одной из рассмотренных выше причин, а вытекает, как было нами выяснено, из особенностей импедансного моста.

В схеме импедансного моста [1, 6, 7] (рис. 1, *a*) важной особенностью является то, что схема постоянного тока включена параллельно измеряемому плечу, и поэтому при измерении уравниваются два плеча с комплексными сопротивлениями Z_1 (рис. 2, *a*) и Z_2 (рис. 2, *b*).

При высокой концентрации раствора и малом его сопротивлении R_1 ток через параллельные ветви CD и EF практически не проходит и в этом случае $C_1 \neq C_2$ и $R_1 \neq R_2$.

С уменьшением концентрации раствора и, следовательно, ростом его сопротивления R_1 большая часть тока станет проходить через ветви CD и EF , тогда $C_1 \neq C_2$ и $R_1 \neq R_2$, и результаты измерений будут искажены.

Как известно, в разбавленных растворах измерения емкости производят обычно при низких частотах переменного тока, так как с ростом частоты емкостная составляющая комплексного сопротивления резко уменьшается по сравнению с омической, понижая тем самым чувствительность моста к емкостной составляющей [8 — 10].

* Согласно данным В. И. Мелик-Гайказяна, время образования двойного электрического слоя на чистой поверхности ртути в 1*N* растворе хлористого калия меньше 10^{-6} сек. [1].

Рассмотрим поэтому сначала поведение схемы, изображенной на рис. 1, а, при применении низких частот. Так как C_2 обычно меньше $0,001 \mu F$, то прохождением тока через ветвь EF (рис. 2) в случае низких частот можно пренебречь. Приравнявая в этом

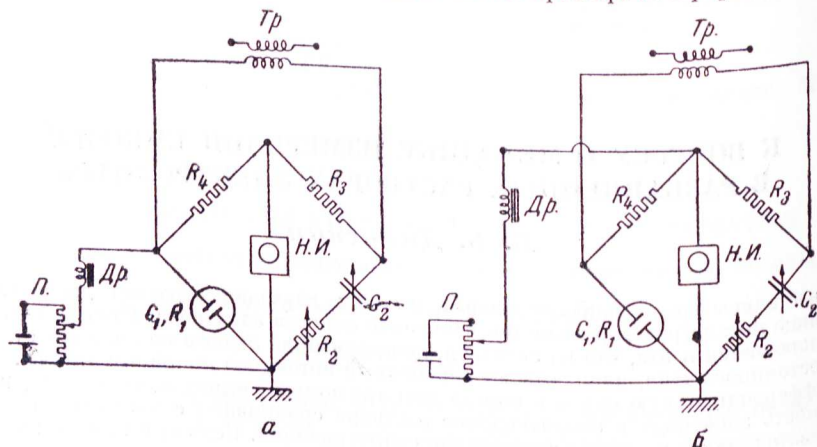


Рис. 1. Принципиальные схемы мостов переменного тока при поляризации электродов постоянным током

случае комплексные сопротивления Z_1 и Z_2 и разделяя вещественные и мнимые части, для значений C_2 и R_2 окончательно получим следующие формулы:

$$C_2 = \frac{(R_1 + r)^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C_1\omega}\right)^2}{L\omega^2 \left(\frac{L}{C_1} - R_1^2\right) - \frac{1}{C_1} \left(\frac{L}{C_1} - r^2\right)}, \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{R_1 r (R_1 + r) + R_1 L^2 \omega^2 + \frac{r}{C_1^2 \omega^2}}{(R_1 + r)^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C_1\omega}\right)^2}. \quad (2)$$

Анализ приведенных формул показывает, что при уменьшении частоты, даже в случае концентрированных растворов, должно наблюдаться уменьшение емкости

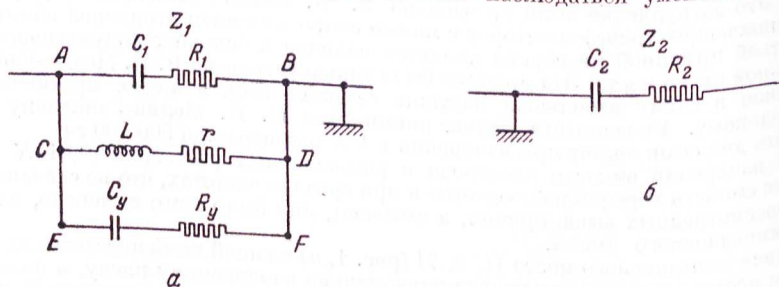


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы для плечей моста, изображенного на рис. 1, а (при условии $R_3 = R_4$): C_1 — емкость двойного слоя; R_1 — сопротивление раствора; L и r — индуктивность и сопротивление дросселя—Др; C_y и R_y — емкость и сопротивление утечки на землю через заземленные элементы экранировки моста

C_2 и резкое увеличение сопротивления R_2 , а затем и полная разбалансировка моста

$$C_2 \rightarrow \infty \text{ при } L\omega^2 \left(\frac{L}{C_1} - R_1^2\right) - \frac{1}{C_1} \left(\frac{L}{C_1} - r^2\right) = 0.$$

Действительно, эксперимент подтверждает сделанные заключения. На рис. 3 представлены кривые зависимости C_2 и R_2 от частоты, рассчитанные по формулам (1) и (2) при

$L = 65,2 \text{ эг}$; $r = 7530 \text{ }\Omega$; $R_1 = 15 \text{ }\Omega$ и $C_1 = 0,5 \text{ }\mu\text{F}$ ($17,7 \text{ }\mu\text{F}/\text{см}^2$ в пересчете на единицу поверхности)*. Кроме того, на рис. 3 приведены также экспериментальные точки, полученные нами в 1 N растворе KCl при $\varphi = -1,1 \text{ В}$ (н. к. э.). Хорошее согласие экспериментальных данных с рассчитанными теоретически говорит о том, что формулы (1) и (2) не только качественно, но и количественно объясняют наблюдаемые при низких частотах отклонения емкости и сопротивления от истинных значений при использовании схемы, изображенной на рис. 1, а.

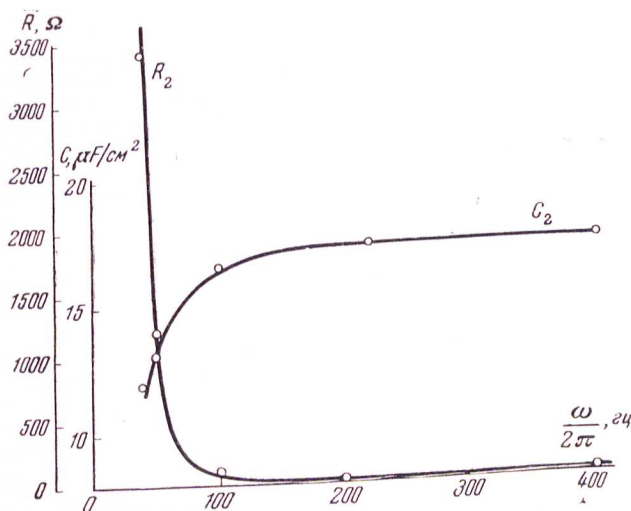


Рис. 3. Кривые зависимости C_2 и R_2 от частоты, рассчитанные по формулам (1) и (2), и экспериментальные точки для 1 N раствора KCl при $\varphi = -1,1 \text{ В}$ (н. к. э.)

Рассмотрим теперь поведение этой схемы при более высоких частотах. Как показывает расчет, произведенный по формулам (1) и (2), и, как это видно из рис. 3, начиная с некоторой частоты (в наших опытах приблизительно с 400 эг), прохождением точки через ветвь CD (рис. 2) можно пренебречь. Однако с увеличением частоты и с разбавлением раствора (увеличение R_1) начинает сказываться влияние ветви EF . Таким образом, учитывая лишь ветви CD и EF (рис. 2), для значений C_2 и R_2 получим следующие формулы:

$$C_2 = \frac{(R_1 + R_y)^2 \omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}{\omega^2 C_1 C_y (R_1^2 C_1 + R_y^2 C_y) + (C_1 + C_y)}; \quad (3)$$

$$R_2 = \frac{R_1 R_y (R_1 + R_y) \omega^2 C_1^2 C_y^2 + R_y C_y^2 + R_1 C_1^2}{(R_1 + R_y)^2 \omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}. \quad (4)$$

Эти формулы можно упростить, если учесть, что при используемых нами параметрах схемы величины C_2 и R_2 мало зависят от величины сопротивления R_y . Действительно, полагая $R_1 = 10^4 \Omega$; $C_1 = 10^{-6} \text{ F}$; $C_y = 5,55 \cdot 10^{-10} \text{ F}$; $\omega = 2\pi \cdot 800$, получим с точностью до 0,5%:

$$1) \text{ при } R_y = 1,25 \cdot 10^4 \Omega; \quad C_2 \approx 0,419 \text{ }\mu\text{F},$$

$$R_2 \approx 10^4 \Omega;$$

$$2) \text{ при } R_y = 0;$$

$$C_2 \approx 0,419 \text{ }\mu\text{F},$$

$$R_2 \approx 10^4 \Omega.$$

Таким образом, приравнивая R_y нулю, получим следующие формулы:

$$C_2 = \frac{R_1^2 \omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}{R_1^2 \omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)}; \quad (5)$$

$$R_2 = \frac{R_1 C_1^2}{R_1^2 \omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}. \quad (6)$$

* Значения R_1 с C_1 приравнивались R_2 и C_2 при высокой частоте, когда отсутствовала дисперсия этих величин, L и r получены из экспериментальных данных при частоте переменного тока, равной 50 эг.

Учитывая также, что $C_1 \gg C_y$, окончательно получим

$$C_2 \approx \frac{(R_1^2 \omega^2 C_y^2 + 1) C_1}{R_1^2 \omega^2 C_y C_1 + 1}; \quad (7)$$

$$R_2 \approx \frac{R_1}{R_1^2 \omega^2 C_y^2 + 1}. \quad (8)$$

Из этих формул следует, что величины емкости C_2 и сопротивления R_2 должны уменьшаться с увеличением частоты и сопротивления R_1 (т. е. с разбавлением раствора), причем относительное изменение емкости с частотой значительно превосходит относительное изменение сопротивления. Этот вывод подтверждается экспериментально.

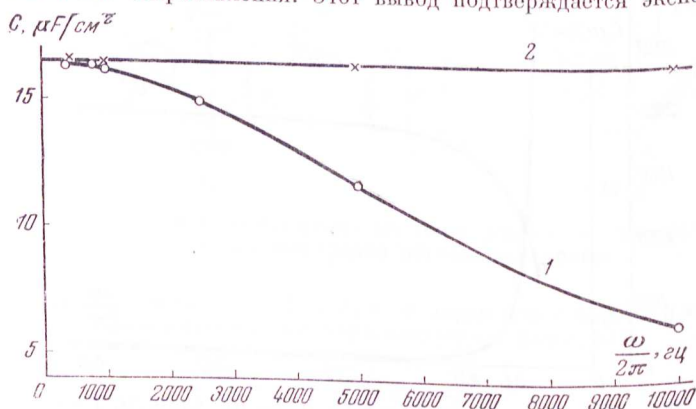


Рис. 4. Зависимость C_2 : 1 — от частоты, рассчитанная по формуле (7), и экспериментальные точки для 0,01 N KCl при $\varphi = -1,2$ V (н. к. э.); 2 — экспериментальные данные для 0,01 N KCl при $\varphi = -1,2$ V (н. к. э.), полученные на мостике, собранном по схеме рис. 1, б

На рис. 4 приведена кривая изменения емкости с частотой, рассчитанная по формуле (7) при $R_1 = 1000 \Omega$; $C_1 = 0,5 \mu F$ ($16,5 \mu F/cm^2$ в пересчете на единицу поверхности) и $C_y = 843 \pi F^*$ (кривая 1), а также экспериментальные данные, полученные в 0,01 N растворе KCl при $\varphi = -1,2$ V (н. к. э.). Как видно из рис. 4, экспериментальные точки в пределах ошибок опыта укладываются на теоретически рассчитанную кривую. Таким образом наблюдаемые на опыте отклонения измеряемых величин C_2 и R_2 от истинных значений C_1 и R_1 получают хорошее объяснение при рассмотрении параллельных соединений (рис. 2), имеющих в схеме, изображенной на рис. 1, а. В то же время рассмотренный материал показывает непригодность в общем виде этой схемы для измерений в разбавленных растворах и при низких частотах.

Значительного улучшения в работе моста можно добиться, включая в схему, изображенной на рис. 1, а, вместо дросселя высокоомное сопротивление ($1 - 2 M \Omega$). С такой схемой работал В. И. Мелик-Гайказян при частоте 20 гц [1]. Выражения для C_2 и R_2 в этом случае легко получить, если в формулах (1) и (2) принять $L = 0$. Тогда

$$C_2 = \frac{(R_1 + r)^2 C_1^2 \omega^2 + 1}{r^2 C_1 \omega^2}; \quad (9)$$

$$R_2 = \frac{R_1 r (R_1 + r) C_1^2 \omega^2 + r}{(R_1 + r)^2 C_1^2 \omega^2 + 1}. \quad (10)$$

Учитывая, что $r \gg R_1$, получим

$$C_2 \approx \frac{r^2 C_1^2 \omega^2 + 1}{r^2 C_1 \omega^2}; \quad (11)$$

$$R_2 \approx \frac{R_1 r^2 C_1^2 \omega^2 + r}{r^2 C_1^2 \omega^2 + 1}. \quad (12)$$

* Величина C_y определена из экспериментальных данных при частоте 10 000 гц.

Полагая $r = 10^6 \Omega$; $C_1 = 10^{-6} \text{ F}$; $\omega = 2\pi \cdot 20$, получим $r^2 C_1^2 \omega^2 = 1,575 \cdot 10^4 \gg 1$, и таким образом

$$C_2 \approx C_1 \quad (\text{причем } C_2 > C_1); \quad (13)$$

$$R_2 \approx R_1 + \frac{1}{r C_1^2 \omega^2}. \quad (14)$$

При тех же данных разность $R_2 - R_1$ по формуле (14) составит около 64Ω . В работе В. И. Мелик-Гайказяна [11] наблюдалось завышение сопротивления примерно на ту же величину, но объяснялось автором только эффектом затекания раствора в капилляр. Хотя эффект затекания безусловно имеется, так как устранение недостатков схемы не снимает полностью связанных с ним явлений (увеличение R_2 и C_2), тем не менее в расчетах величины затекания могут появиться ошибки, если не учитывать особенностей схемы.

Недостатки, имеющиеся в схеме рис. 1, а, могут быть устранены применением схемы, изображенной на рис. 1, б. В принципе такая схема была впервые предложена Грэмом [4]. Однако автор не указал на преимущества такой схемы, заметив лишь, что она была одной из лучших среди других, испробованных им для измерений емкости двойного слоя. По-видимому, этим и объясняется тот факт, что указанная схема не получила распространения в электрохимических исследованиях [1, 6, 12].

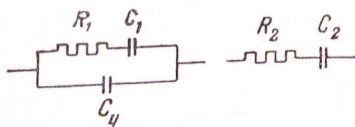
Укажем преимущества схемы рис. 1, б по сравнению со схемой рис. 1, а. В схеме рис. 1, а поляризация постоянным током включается параллельно измеряемому плечу моста, что, как мы показали, в ряде случаев приводит к серьезным отклонениям работы схемы от нормальной. В схеме рис. 1, б поляризация постоянным током включается параллельно измерительной диагонали моста. В этом случае при сбалансированном мосте автоматически исключаются возможные утечки на землю через схему постоянного тока. Схема постоянного тока, таким образом, здесь является шунтом нулевого индикатора, не влияя на работу плечей моста и лишь уменьшая чувствительность индикатора нуля. Включение дросселя в схеме рис. 1, б увеличивает сопротивление шунта и, таким образом, поддерживает чувствительность нуля-инструмента на достаточно высоком уровне, что особенно важно в случае измерений с разбавленными растворами. Тем не менее при монтаже указанной схемы параллельно измеряемому (иногда измерительному) плечу оказывается включена очень небольшая емкость (в нашей схеме порядка 50 пФ), которая при достаточно высоких сопротивлениях (в разбавленных растворах) оказывает заметное влияние на измеренные величины согласно формулам (7) и (8). Эффект этот связан с тем, что для избежания наводок электрических полей все элементы схемы экранированы, а экранировка заземлена, и, таким образом, в схеме моста имеются так называемые паразитные емкости на землю. Изменением длины подводящих проводов, а также изменением расположения приборов (иногда неполным заземлением экранировки), в конце концов, удастся свести к минимуму эту паразитную емкость. Однако путь этот весьма трудоемок и длителен. Значительно проще, взяв достаточно разбавленный раствор (например, $0,001 \text{ N KCl}$), по наблюдаемой дисперсии емкости с частотой определить величину паразитной емкости согласно формуле

$$C_y \approx \frac{C_1 - C_2}{R_1^2 \omega^2 C_1 C_2 - 1}, \quad (15)^*$$

а затем, подобрав соответствующий конденсатор, поставить его в смежное плечо моста. Плечи моста оказываются, таким образом, симметричными, и мост дает правильные показания, не зависящие от частоты переменного тока.

На собранной таким образом схеме не было обнаружено дисперсии емкости с частотой на ртутном электроде в форме висячей капли в $0,001 \text{ N}$ растворе KCl , вплоть до частоты 1000 гц и в $0,01 \text{ N}$ растворе KCl до частоты 10000 гц . Экспериментальные данные для $0,01 \text{ N KCl}$ при $\varphi = -1,2 \text{ В}$ (н. к. э.) приведены на рис. 4 (кривая 2). В указанных выше работах В. И. Мелик-Гайказяна измерения были произведены только до $0,01 \text{ N}$ растворов, причем в последних емкость двойного слоя определялась при

* Формула (15) выводится из равенства комплексных сопротивлений Z_1 и Z_2 для соединений типа



при условии $R_1 \approx R_2$, что имеет место при $C_1 \gg C_y$.

частоте 20 гц. Наиболее точные данные по величинам емкости двойного слоя в 0,001 N растворах принадлежат Грэму [13], однако автор не указывает, при каких частотах были проведены измерения.

Выводы

1. Показано, что изменение емкости и сопротивления с частотой, наблюдаемое при работе со схемой рис. 1, а при низких частотах, объясняются параллельной утечкой на землю через дроссель или сопротивление.

2. Дисперсия емкости в разбавленных растворах может быть количественно объяснена параллельным подключением к плечу моста паразитной емкости при заземлении сердечника дросселя или экранировки моста.

3. Показано преимущество включения схемы постоянного тока параллельно измерительной диагонали моста.

Считаю своей приятной обязанностью выразить благодарность акад. А. Н. Фрум-кину за просмотр рукописи.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
13.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Мелик-Гайказян, П. И. Долин, Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений, Изд-во АН СССР, М. 1950, стр. 115.
2. F. K r ü g e r, Z. phys. Chem., 45, 1, 1903.
3. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta Phys. chim. URSS, 12, 371, 1940.
4. D. C. G r a h a m e, J. Amer. Chem. Soc., 68, 301, 1946.
5. D. C. G r a h a m e, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2975, 1949.
6. В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии, 26, 560, 1952.
7. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 14, 886, 1940.
8. К. Б. Карандеев, Мостовые методы измерений, Гостехиздат УССР, Киев, 1953, стр. 83—85.
9. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta phys. chim. URSS, 4, 819, 1936.
10. М. А. Проскурнин, М. А. Ворсица, Докл. АН СССР, 24, 915, 1939.
11. В. И. Мелик-Гайказян, Изучение кинетики адсорбции поверхностно-активных веществ на ртутном электроде, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1950, стр. 86—88.
12. R. S. H a n s e n, R. E. M i n t u r n and D. A. H i c k s o n. J. Phys. Chem. 60, 1185, 1956.
13. D. C. G r a h a m e, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4819, 1954.

CONCERNING THE METHOD OF CAPACITANCE MEASUREMENT IN DILUTE ELECTROLYTE SOLUTIONS

B. B. Damaskin (Moscow)

Summary

The change in capacitance and resistance with frequency observed in working with the diagram 1, a at low frequencies is due to parallel leakage to the ground through the choke coil or the resistance.

The dispersion of capacitance in dilute solutions may be quantitatively explained as due to the parasitic capacitance parallel to the arm of the bridge arising on grounding the choke coil core or screening the bridge.

The advantage of connecting a direct current circuit parallel to the measuring arm of the bridge has been demonstrated.