

А. М. Яфясов¹, С. А. Варзин¹, С. А. Гуцев², В. М. Коцюбко²

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Белорусский государственный университет,
Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4

В эксперименте была использована электролитическая ячейка с электродами разной площади. Для исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) была разработана и реализована импульсная измерительная схема. Появилась возможность проводить эксперимент с малым и средним током за счёт большой скважности между измерительными импульсами. Такой подход позволял пренебрегать химическими реакциями в приэлектродных слоях объёмного заряда, а также получать воспроизводимые результаты измерений. Проведены измерения ВАХ в 1%-м растворе KCl. В эксперименте были получены симметричные вольт-амперные характеристики. Была найдена численная производная $I'(U)$. Была обсуждена форма кривых $I(U)$ и $I'(U)$. Приведены выкладки, показывающие, что для симметричной ВАХ электрический ток пропорционален гиперболическому синусу. Соответственно производная тока — гиперболическому косинусу. Представлена методика определения концентрации ионов в простых электролитах. Погрешность представленного метода — 10–12%. Предложенный метод измерения позволяет получать ВАХ без применения крупногабаритных установок, содержащих ртуть. Библиогр. 5 назв. Ил. 1.

Ключевые слова: вольт-амперные характеристики, электролит, ионы.

Для цитирования: Яфясов А. М., Варзин С. А., Гуцев С. А., Коцюбко В. М. Определение концентрации ионов из электролитических вольт-амперных характеристик // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 4. С. 429–435.
<https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.406>

А. М. Yafyasov¹, S. A. Varzin¹, S. A. Gutsev², V. M. Katsyubka²

THE ION CONCENTRATION DETERMINATION FROM CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF ELECTROLYTES

¹ St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² Belarusian State University, 4, pr. Nezavisimosti, Minsk, 220030, Republic of Belarus

In the experiment, an electrolytic cell with electrodes of different area was used. To study the current-voltage characteristics, a pulse-based measuring circuit was developed and implemented. It became possible to carry out an experiment with a small average current due to the large duty cycle between the measuring pulses. Such an approach made it possible to neglect chemical reactions in the near-electrode layers of the space charge, and also to obtain reproducible measurement results. Measurements of current-voltage characteristics in 1% KCl solution were carried out. In the experiment, symmetric current-voltage characteristics were obtained. A numerical derivative of $I'(U)$ was found. The shapes of the curves $I(U)$ and $I'(U)$ were discussed. The calculations are given showing that for a symmetric current-voltage characteristic the current is electrically proportional to the hyperbolic sine. Accordingly, the current derivative is a hyperbolic cosine. A technique for determining the concentration of ions in simple electrolytes is presented. The error of the presented method is 10–12%. The proposed method of measurement makes it

possible to obtain current-voltage characteristics without the use of large-size installations containing mercury. Refs 5. Figs 1.

Keywords: current-voltage characteristics, electrolyte, ions.

For citation: Yafyasov A. M., Varzin S. A., Gutsev S. A., Katsyubka V. M. The ion concentration determination from current-voltage characteristics of electrolytes. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 4 (62), iss. 4. P. 429–435.
<https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.406>

Введение. Метод аналогий не самый лучший способ исследования. Но что делать, когда нет основательных теоретических предпосылок для исследования нового явления? Такая ситуация похожа на точку ветвления в решении сложных задач. С одной стороны, изыскатель пытается остаться на привычной почве устоявшихся научных воззрений и изучает явления в терминах элементарных оценок. С другой — можно использовать популярный метод перебора всех возможных вариантов. И с третьей — можно довериться интуиции, которая часто приводит к непривычным идеям и формам исследования.

Каждая полученная в эксперименте кривая несёт определённую информацию об объекте исследования. Задача экспериментатора — получить её максимум из имеющихся опытных данных. Один из распространённых методов исследования в электромагнетизме — измерение вольт-амперных характеристик ($I(U)$, ВАХ). По историческим причинам наиболее развитой теорией вольт-амперометрии явилась зондовая теория Ленгмюра. Её основа — упрощающие предположения, которые, с одной стороны, позволяют описать кривую в рамках классической статистики. С другой стороны, они легко реализуемы в лабораторных условиях при исследовании плазмы низкой плотности. Из экспериментальных данных была найдена асимптотика зондовой кривой, которая имела зависимость $I(U) \sim U^{1/2}$. Это позволило Ленгмюру разработать методики по определению концентрации заряженных частиц в плазме, их температуры, а также метод оценки слоя объёмного заряда (СОЗ) [1]. Следовательно, при неизвестной функции распределения (ФР) заряженных частиц для создания соответствующих методик обычно используют экспериментальную кривую $I(U)$. Такой подход представляет собой определённую методическую ценность.

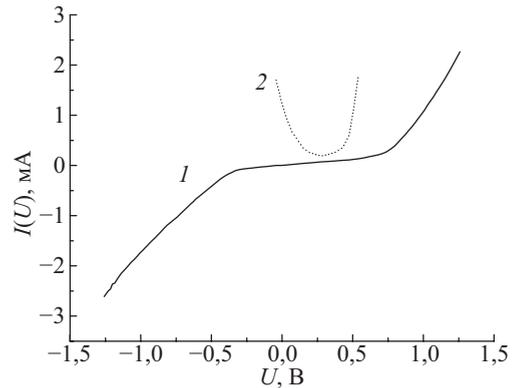
Очевидно, существуют некие объективные причины, из-за которых вольт-амперометрия в электролитах не позволила создать методики по расчёту концентрации ионов и их температуры. Это тем более удивительно, что ещё в начале XX в. метод полярографии успешно применялся для качественного и количественного состава растворов [2]. Следует напомнить, что в этом методе концентрацию частиц оценивают методом довесок, а температуру определяют путём прямых измерений при помощи термометра. По всей видимости, применение этих методик и приостановило развитие теории.

Целью данной работы является определение формы кривой ВАХ в электролитах, а также определение концентрации ионов из кривой $I(U)$.

Экспериментальные данные. Чтобы понять, объяснить и теоретически описать явление, его следует максимально упростить [3]. Поступим согласно этому принципу. Соберём электролитическую ванну размером 5×5 см, а электрический ток, который через неё проходит, можно генерировать и измерять при помощи операционных усилителей. Электроды изготовим из никеля или другого относительно инертного металла. Для детального исследования формы ВАХ изготовим электроды с сильно различающимися площадями. Это позволит выявить зависимость электрического тока от подвижностей ионов. В качестве носителей выберем 1%-й раствор KCl. Это вещество не только доступно для приобретения, но входящие в него ионы имеют очень близкие по абсо-

Рис. ВАХ 1%-го раствора KCl:

1 — ВАХ электролита; 2 — её численная производная



плотному значению подвижности и, соответственно, скорости. В описанных условиях измерим кривые $I(U)$. Регистрацию ВАХ проведём в импульсном режиме, поскольку этот метод позволит минимизировать выделение пузырьков газа на поверхности электродов, а также осаждение на них растворённых веществ [4]. Экспериментальная кривая $I(U)$ и её численная производная $I'(U)$ изображены на рисунке.

Минимум производной определяет расположение плавающего потенциала, т. е. потенциал, который приобретает электрод при тепловом движении ионов:

$$V = \frac{kT_i}{q} \int \frac{D_p - D_n}{b_p + b_n} \frac{\nabla n}{n} dr,$$

где kT — тепловая энергия иона; D — коэффициент диффузии соответствующего сорта ионов; b — подвижность ионов; q — заряд иона; n — концентрация носителей.

Поскольку коэффициенты диффузии и их подвижности в данном эксперименте очень близки, то плавающий потенциал практически равен потенциалу пространства, а последние, в свою очередь, близки к нулю.

Теоретическое описание ВАХ. Если внимательно присмотреться к рисунку, то читателя осеняет: кривая 2 не что иное, как цепная линия. Тогда кривая 1 есть не что иное, как гиперболический синус. После расчётов слоя объёмного заряда (СОЗ) было получено, что с учётом граничных условий зависимость толщины слоя от прикладываемого напряжения имеет вид

$$\left(\frac{h}{2D}\right)^2 = c \ln \left[\operatorname{ch} \left(\frac{\varepsilon q U}{2kT} \right) \right] \rightarrow c \frac{\varepsilon q U}{2kT}.$$

Асимптотика приведена для условия $qU \gg kT$. Расчёты также показывают, что толщина слоя перестаёт возрастать при эффективном потенциале $\varepsilon q U / (2kT) = 7$. Ему соответствует напряжение около 0,7 В, подаваемое на электрод. Между тем «медленная» часть ВАХ расположена в интервале от $-0,6$ до $+0,6$ В. То есть слой сформировался раньше, чем кривая электрического тока переходит в фазу быстрого роста. Итак, на интервале от $-0,8$ до $0,8$ В на графике ВАХ есть как минимум шесть особых точек: потенциал пространства, плавающий потенциал, напряжения, при которых СОЗ уже сформировался, и точки перегиба $I(U)$ от интервала медленно нарастающего тока до фазы быстрорастущей ВАХ.

Как известно, электрическое поле связано с плотностью заряда уравнением Пуассона

$$\operatorname{div} E = 4\pi\rho = 4\pi q(n_p - n_n). \quad (1)$$

В свою очередь, как следует из работы [5],

$$n_p - n_n = n_0 \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{qU}{kT}\right) \right] = 2n_0 \operatorname{sh}\left(\frac{qU}{kT}\right).$$

При подстановке в (1), с учётом плоской геометрии электролитической ванны, запишем

$$\frac{dE}{dx} = -8\pi nq \operatorname{sh}\left(\frac{qU}{kT}\right).$$

Умножим обе части уравнения на

$$2E dx = -2dU,$$

в результате получаем уравнение

$$dE^2 = 16\pi nq \operatorname{sh}\left(\frac{qU}{kT}\right) dU,$$

которое элементарно интегрируется:

$$E^2 = 16\pi nqkT \operatorname{ch}\left(\frac{qU}{kT}\right) + C.$$

Постоянную C находим из условия, чтобы на аноде электрическое поле также обращалось в нуль. Это приводит к выражению

$$E^2 = 16\pi nqkT \left[\operatorname{ch}\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] = 32\pi nkT \operatorname{sh}^2\left(\frac{qU}{kT}\right).$$

При извлечении квадратного корня перед выражением надо взять знак «+», так как если поле положительно, то и потенциал положителен. И наоборот, если поле отрицательно, то и потенциал отрицателен:

$$E = -\frac{dU}{dx} = 4\sqrt{2\pi nkT} \operatorname{sh}\left(\frac{qU}{kT}\right).$$

В результате интегрирования получаем

$$\operatorname{th}\left(\frac{qU}{kT}\right) = C_1 \exp\left(-\frac{x}{D}\right),$$

где D — дебаевский радиус.

Постоянную интегрирования C_1 можно выразить через потенциал на границе плазмы. Таким путём получим

$$\operatorname{th}\left(\frac{qU}{kT}\right) = \operatorname{th}\left(\frac{qU_0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{x}{D}\right).$$

Сам потенциал U_0 легко связать с напряжённостью внешнего электрического поля:

$$E_0 = 2\pi\sigma.$$

При $x = 0$ должно быть $E = E_0$, поэтому

$$E_0 = 4\sqrt{2\pi nkT} \operatorname{sh} \left(\frac{qU}{kT} \right).$$

Таким образом, на участке малого тока основное падение потенциала происходит в СОЗ, остаточное напряжение выводит противоионы (в силу квазинейтральности) на другой электрод. Если мы поменяем знак потенциала, подаваемый на электрод, то получим симметричную систему, как будто мы просто переставили сами электроды. Следовательно, основное падение подаваемого на электрод потенциала происходит в слое толщиной шесть-восемь дебаевских радиусов. Здесь электрическое поле очень большое и крайне неоднородное. За пределами слоя остаточное поле распределено на расстоянии между двумя слоями электродов. Это расстояние (в нашем эксперименте оно составляет 5 см) имеет значительную протяжённость. Получается, что и потенциал мал, и расстояние, на котором он приложен, велико. Следовательно, здесь поле мало. И не только мало, но и однородно. Тогда в самом слое нужно ввести параметр $\epsilon(U)$, который учитывает поляризацию, разделение зарядов. А на макроскопическом промежутке поле мало и однородно, следовательно, здесь $\epsilon(U) \rightarrow 1$, что является сейчас общеизвестным и общепринятым фактом. Иными словами, на этом интервале поляризация настолько мала, что её и учитывать не надо. Следовательно, на этом участке можно использовать ФР Максвелла, в то время как в СОЗ необходимо использовать ФР, определяемую из кинетического уравнения. Теперь остаётся сделать последний шаг к описанию формы ВАХ.

Поскольку при диффузионном движении скорость частицы определяется как

$$v = bE,$$

с учётом формулы для плотности тока получаем

$$J(U) = C_3 qnbE = C_3 qnbE_0 \cdot 4\sqrt{2\pi nkT} \operatorname{sh} \left(\frac{qU_0}{kT} \right).$$

Таким образом, действительно, симметричная электролитическая ВАХ представляет собой гиперболический синус, а её производная — гиперболический косинус

$$J'(U) = C_3 qnbE_0 \cdot 4\sqrt{2\pi nkT} \operatorname{ch} \left(\frac{qU_0}{kT} \right).$$

Таким образом, теоретическое обоснование формы электролитических ВАХ было сделано автором работы [5] ещё в прошлом веке. Удивительно, что оно не получило своего практического применения и апробаций в научных публикациях.

Обсуждение полученных результатов. Попробуем оценить плотность ионов по кривой $I(U)$, представленной на рисунке. Возьмём ток в 1 мА, чтобы выйти на резко растущую часть ВАХ. Этому значению тока соответствует потенциал около 1,1 В. Тогда с учётом подвижности ионов калия, равной $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, и площади меньшего электрода, равной $0,022 \text{ см}^2$, получим

$$n\sqrt{n} = \frac{J(U)}{C_3 qnbE_0 \cdot 4\sqrt{2\pi nkT} \operatorname{sh} \left(\frac{qU_0}{kT} \right)} = \frac{0,0011/0,022}{C_3 \cdot 1,032 \cdot 10^{-28} \cdot 6,8 \cdot 10^{-4} E_0 \operatorname{sh} \left(\frac{qU_0}{kT} \right)}.$$

Электрическое поле находим по отношению потенциала к толщине слоя. Так, при потенциале 1 В расстояние между электродами около 5 см. С учётом падения напряжения в слое объёмного заряда получаем оценку поля между электродами:

$$E_0 = (1,1 \div 0,75) \text{ В/5 см} = 0,07 \text{ В/см.}$$

Плотность ионов после извлечения степени (0,67) составляет $9,685 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Реальная плотность (1%-й KCl) составляет $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В проведённых расчётах мы полагаем $C_3 \text{ sh } \eta \sim 1$. Таким образом, в предложенной методике погрешность плотности ионов составила менее 9%.

Выводы. Для получения симметричной экспериментальной кривой $I(U)$ была детально разработана методика эксперимента. Во-первых, использовалось вещество, у которого положительные и отрицательные ионы имеют очень близкие значения подвижностей и масс. Во-вторых, электролитическая ванна была изготовлена с сильно различающимися площадями электродов. Реализация двух вышеперечисленных условий позволяла получать такую форму ВАХ, у которой сила электрического тока зависела от подвижности ионов. Так, к примеру, в растворе H_2SO_4 поток положительных частиц на электрод был на порядок выше потока отрицательных ионов. В растворах NaCl и KCl были получены симметричные ВАХ. В-третьих, для исследования $I(U)$ была разработана и реализована импульсная измерительная схема. Появилась возможность проводить эксперимент с малым и средним током за счёт большой скважности между измерительными импульсами. Такой подход позволял пренебрегать химическими реакциями в приэлектродных слоях, а также получать воспроизводимые результаты измерений. В работе представлена экспериментальная ВАХ в 1%-м растворе KCl. Была обсуждена форма кривой $I(U)$. Приведены выкладки, показывающие, что для симметричной ВАХ электрический ток пропорционален гиперболическому синусу. Соответственно, производная тока пропорциональна гиперболическому косинусу. Представлена методика определения концентрации ионов в простых электролитах. Погрешность представленного метода составляет 10–12%.

Литература

1. Чен Ф. Ф. Электрические зонды. М.: Мир, 1967. 202 с.
2. Гейровский Я. Полярографический метод. Теория и практическое применение / пер. с чеш. (перераб. и доп. автором для рус. изд.). Л.: ОНТИ, 1937. 223 с.
3. Фейман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике: в 9 т. Т. 5. Электричество и магнетизм. М.: Мир, 1977. 302 с.
4. Варзин С. А., Гуцев С. А., Коцюбко В. М. Сравнение вольт-амперных характеристик в растворах электролитов NaCl и KCl, измеренных с помощью стационарной и импульсной схем // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62), вып. 2. С. 131–137.
5. Сивухин Д. К. Общий курс физики: в 5 т. Т. 3. Электричество. М.: Наука, 1977. 688 с.

References

1. Chen F. F. *Electric probes. Plasma diagnostic techniques*. New York, Academic Press, 1965. 200 p. [Russ. ed.: Chen F. F. *Elektricheskie zondy*. Moscow, Mir Publ., 1967. 202 p.]
2. Heyrovsky Ya. *Polarograficheskii metod. Teoriia i prakticheskoe primenenie [Polarographic method. Theory and practical application: Czech translation (revised and supplemented by the author for the Russian edition)]*. Leningrad, ONTI, 1937. 223 p. (In Russian)
3. Feiman R., Leiton R., Sands M. *Feinmanovskie lektzii po fizike: v 9 t. T. 5. Elektrichestvo i magnetizm [Feinman lectures on physics, in 9 volumes. Vol. 5. Electricity and magnetism]*. Moscow, Mir Publ., 1977. 302 p. (In Russian)

4. Varzin S. A., Gutsev S. A., Katsyubka V. M. Sravnenie vol't-ampernykh kharakteristik v rastvorakh elektrolitov NaCl i KCl, izmerennykh s pomoshch'iu statsionarnoi i impul'snoi skhem [Comparison of current-voltage characteristics in solutions of the NaCl and KCl electrolytes measured by means of stationary and pulse schemes]. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*, 2017, vol. 4 (62), iss. 2, pp. 131–137. (In Russian)

5. Sivukhin D. K. *Obshchii kurs fiziki: v 5 t. T. 3. Elektrichestvo* [General course of physics, in 5 volumes. Vol. 3. Electricity]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 688 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 18 августа 2017 г.

Контактная информация

Яфясов Адиль Маликович — доктор физико-математических наук, профессор;
e-mail: yafyasov@bk.ru

Варзин Сергей Александрович — доктор медицинских наук, профессор; e-mail: drvarzin@mail.ru

Гуцев Сергей Анатольевич — кандидат физико-математических наук; e-mail: gsa_ges@mail.ru

Коцюбко Владислав Михайлович — студент; e-mail: contra27@mail.ru

Yafyasov Adil Malikovich — Doctor of Physics and Mathematics, Professor; e-mail: yafyasov@bk.ru

Varzin Sergey Aleksandrovich — Doctor of Medicine, Professor; e-mail: drvarzin@mail.ru

Gutsev Sergey Anatolievich — PhD; e-mail: gsa_ges@mail.ru

Katsyubka Vladislav Mikhailovich — student; e-mail: contra27@mail.ru