

ПЕРМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

В. В. Пантелеева

**ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
задачи и упражнения**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. В. Пантелеева

**ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
задачи и упражнения**

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебно-методического пособия для студентов,
обучающихся по направлению подготовки магистров
«Химия» и по специальности «Фундаментальная
и прикладная химия»*



Пермь 2024

УДК 541.13(075.8)

ББК 24.57я73

П166

Пантелеева В. В.

П166 Импедансная спектроскопия электрохимических систем: задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / В. В. Пантелеева ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2024. – 5,11 Мб ; 129 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/Panteleeva-Impedansnaya-spektroskopiya-elektrohimicheskikh-sistem-zadachi-i-uprazhneniya.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-4105-5

В учебно-методическом пособии изложены теоретические основы электрохимической импедансной спектроскопии, в том числе способы графического представления импедансных данных и метод эквивалентных электрических схем. Рассмотрены подходы к анализу результатов импедансных измерений и способы извлечения информации о физико-химических процессах, протекающих на межфазных электрохимических границах. Приведены тестовые задания по теории метода, примеры анализа спектров импеданса и решения задач; предложены задачи и упражнения для самостоятельной работы.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по программе специалитета 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и направлению подготовки магистратуры 04.04.01 «Химия».

УДК 541.13(075.8)

ББК 24.57я73

Издается по решению ученого совета химического факультета

Пермского государственного национального исследовательского университета

Рецензенты: кафедра аналитической и физической химии Челябинского государственного университета (зав. кафедрой – д-р техн. наук, профессор **А. В. Колесников**; рец. – канд. хим. наук **А. И. Бирюков**); профессор кафедры технологии электрохимических производств Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, д-р хим. наук, проф. **Т. Н. Останина**

© ПГНИУ, 2024

© Пантелеева В. В., 2024

ISBN 978-5-7944-4105-5

Оглавление

Список обозначений и сокращений	4
Введение	7
1. Основные понятия и термины	9
2. Способы представления импедансных данных	16
3. Элементы эквивалентных электрических схем. Импеданс основных стадий электрохимических процессов	20
3.1. Сопротивление	20
3.1.1. Сопротивление электролита	21
3.1.2. Сопротивление переноса заряда	21
3.2. Емкость	22
3.2.1. Емкость двойного электрического слоя	23
3.2.2. Адсорбционная псевдоемкость	24
3.3. Индуктивность	25
3.4. Импеданс диффузии	26
3.5. Импеданс гомогенной химической реакции	28
3.6. Импеданс гетерогенной химической реакции	29
3.7. Элемент постоянной фазы	30
4. Основные структуры импедансных моделей	33
5. Импеданс некоторых межфазных процессов	37
5.1. Импеданс идеально поляризуемого электрода	37
5.2. Импеданс необратимой реакции переноса заряда	38
5.3. Импеданс Рэндлса – Эршлера	40
5.4. Импеданс Долина – Эршлера	42
5.5. Импеданс Фрумкина – Мелик-Гайказяна	43
5.6. Импеданс двухстадийной реакции с адсорбцией промежуточного вещества	44
5.7. Импеданс электрода при потенциале коррозии	45
6. Тестовые задания	47
6.1. Вариант I	47
6.2. Вариант II	54
7. Примеры решения задач	61
8. Задачи и упражнения	98
Список литературы	127

Список обозначений и сокращений

A	доля электрохимически активной поверхности электрода
a	константа уравнения Тафеля
b	константа уравнения Тафеля
ВСП	конечный элемент постоянной фазы
C	емкость
$C(\omega)$	комплексная емкость
C'	действительная составляющая комплексной емкости
C''	мнимая составляющая комплексной емкости
c_0	объемная концентрация реагента
C_a	адсорбционная емкость
C_{ads}	адсорбционная псевдоемкость
C_{dl}	емкость двойного электрического слоя
c_i	концентрация компонентов в растворе электролита
c_{inh}	концентрация ингибитора
СРЕ	элемент постоянной фазы
c_s	поверхностная концентрация
c_s^0	равновесное значение поверхностной концентрации
C_c	емкость покрытия
D	коэффициент диффузии
E	электродный потенциал
e^-	заряд электрона
E_{cor}	потенциал коррозии
E_{eq}	равновесный потенциал
F	постоянная Фарадея
f	частота переменного тока
I	сила тока
i	плотность тока
\bar{i}	скорость переноса заряда в прямом направлении
\tilde{i}	скорость переноса заряда в обратном направлении
i_0	плотность тока обмена
I_C	ток заряжения двойного слоя
i_{cor}	плотность тока коррозии
I_F	фарадеевский ток
I_m	амплитуда силы тока
\tilde{I}_m	комплексная амплитуда тока
j	мнимая единица
k	константа скорости реакции

L	индуктивность
$M(\omega)$	комплексный электрический модуль
M'	действительная составляющая комплексного электрического модуля
M''	мнимая составляющая комплексного электрического модуля
n	число электронов
p	параметр, характеризующий фазовый угол СРЕ
P	защитный эффект
Q	численное значение адмиттанса при $\omega = 1$ рад/с
q	заряд
q_1	заряд, необходимый для образования монослоя адсорбированных частиц
R	сопротивление, универсальная газовая постоянная
R_a	адсорбционное сопротивление
R_{ct}	сопротивление переноса заряда
R_d	диффузионное сопротивление
R_e	сопротивление электролита
R_p	поляризационное сопротивление
R_{por}	сопротивление раствора в порах
R_s	сопротивление раствора
T	температура
t	время
U	электрическое напряжение
U_m	амплитуда электрического напряжения
\tilde{U}_m	комплексная амплитуда напряжения
Y	адмиттанс
Y'	действительная составляющая адмиттанса
Y''	мнимая составляющая адмиттанса
$Y_{СРЕ}$	адмиттанс элемента постоянной фазы
Z	импеданс
$ Z $	модуль импеданса
Z'	действительная составляющая импеданса
Z''	мнимая составляющая импеданса
Z_a	фарадеевский импеданс анодной парциальной реакции
Z_{BCP}	импеданс конечного элемента постоянной фазы
Z_{BW}	конечный диффузионный импеданс
Z_C	импеданс емкости
Z_c	фарадеевский импеданс катодной парциальной реакции
$Z_{СРЕ}$	импеданс элемента постоянной фазы

Z_d	диффузионный импеданс
Z_F	фарадеевский импеданс
Z_G	импеданс Геришера
Z_{GBW}	обобщенный конечный диффузионный импеданс
Z_L	импеданс индуктивности
Z_R	импеданс сопротивления
Z_{RW}	импеданс ограниченной диффузии
Z_W	диффузионный импеданс Варбурга
α	коэффициент переноса
Γ	величина адсорбции
δ	толщина диффузионного слоя
ΔE	электродная поляризация
$\varepsilon(\omega)$	комплексная диэлектрическая проницаемость
ε'	действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости
ε''	мнимая составляющая комплексной диэлектрической проницаемости
η	перенапряжение
θ	степень заполнения поверхности
σ	постоянная Варбурга
τ	характеристическое время диффузии, временная константа
φ	фазовый угол
φ_i	начальная фаза колебаний тока
φ_u	начальная фаза колебаний напряжения
ω	циклическая (угловая) частота
ω_{\max}	циклическая частота, соответствующая максимуму $ Z'' $
ВЧ	высокие частоты
ДЭС	двойной электрический слой
НЧ	низкие частоты
ПАВ	поверхностно-активное вещество
СЧ	средние частоты
ЭИС	электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема

Введение

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является одним из самых эффективных и востребованных современных методов исследования электрохимических систем. Ее активно применяют в качестве информативного рабочего инструмента во всех фундаментальных и прикладных направлениях электрохимии для решения различных задач. С одной стороны, это обусловлено возросшим уровнем технического и программного обеспечения метода, что сокращает временные затраты на получение и обработку экспериментальных данных. С другой стороны, в настоящее время разработаны и научно обоснованы подходы, позволяющие получить довольно полную информацию как о свойствах изучаемой системы, так и о механизме процессов, протекающих в ней.

Метод ЭИС основан на определении отклика электрохимической системы на синусоидальное возмущение малой амплитуды (несколько милливольт) в широком диапазоне частот (от 10^6 до 10^{-4} Гц). Отношение возмущения (напряжения, потенциала) к сигналу отклика (току) определяет электрохимический импеданс. Импеданс является комплексной величиной, характеризуемой действительной и мнимой составляющими или же модулем и разностью фаз между переменными напряжением и током. Эффективность метода связана с его уникальной способностью разделения кинетики различных стадий, составляющих суммарный электрохимический процесс, благодаря тому что релаксация, обусловленная различными элементарными стадиями, проявляется на разных участках частотного диапазона в соответствии с характерными временами этих стадий. Если импеданс измерен в очень широком диапазоне частот, он содержит всю информацию, которую можно собрать о системе с помощью малоамплитудных методов.

Электрохимическая импедансная спектроскопия применяется для исследования кинетики и механизма катодных и анодных электродных процессов, коррозионного разрушения металлов и сплавов на их основе, свойств двойного электрического слоя, кинетики адсорбции ионов и органических веществ на электродах. С помощью ЭИС исследуют различные покрытия (проводящие, непроводящие, композиционные) на металлах. ЭИС – один из немногих электрохимических методов, позволяющих получать надежную информацию о свойствах слоев с очень большим омическим сопротивлением (таких, как слои полимеров и лакокрасочные покрытия на металлах, диэлектрические оксидные слои на вентильных металлах). Среди других приложений ЭИС – изучение характеристик химических источников тока, топливных элементов, суперконденсаторов, твердых электролитов, полупроводниковых, пористых и других типов

электродов со сложной геометрией, сенсоров, электрохромных устройств, наноразмерных и наноструктурированных объектов.

Возможности экспериментального изучения электрохимических систем еще более возрастают при использовании не только ЭИС, но и других видов импедансной спектроскопии, где некоторые из величин (сопряженных возмущений и откликов) не являются электрическими по природе. К таким видам импеданса относятся, например, электрогидродинамический, магнитогидродинамический, термоэлектрический, фотоэлектрохимический импеданс. При этом можно утверждать, что не все возможности импедансной спектроскопии еще раскрыты.

В данном пособии в сжатом виде рассмотрены теоретические основы ЭИС, в том числе способы графического представления импедансных данных и метод эквивалентных электрических схем. Особое внимание уделено вопросам анализа результатов ЭИС-измерений и способам извлечения информации о физико-химических процессах, протекающих на межфазных электрохимических границах. В практической части пособия приведены тестовые задания по теории ЭИС, примеры анализа спектров импеданса и решения задач, предложены задачи и упражнения для самостоятельной работы.

1. Основные понятия и термины

При наложении синусоидального напряжения малой амплитуды U_m на электрохимическую систему в ней протекает переменный ток малой амплитуды I_m , причем в общем случае оба колебания имеют различные фазы φ_u и φ_i (рис. 1.1):

$$U(t) = U_m \sin(\omega t + \varphi_u), \quad (1.1)$$

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi_i). \quad (1.2)$$

Здесь t – время, ω – циклическая (угловая) частота переменного тока. Циклическая частота связана с частотой переменного тока f (число полных колебаний синусоидального тока или напряжения в единицу времени) выражением $\omega = 2\pi f$ и представляет собой число полных колебаний данной величины за 2π с.

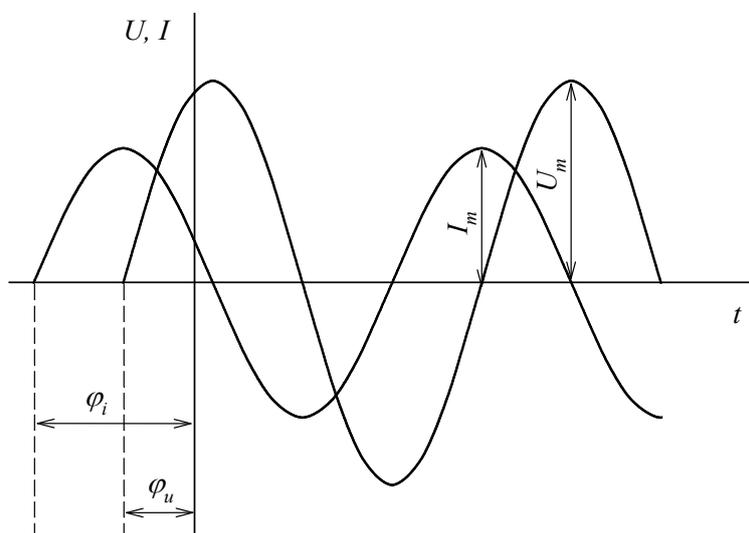


Рис. 1.1. Периодические синусоидальные напряжение и ток

Описание периодических процессов оказывается наиболее простым при комплексном представлении физических величин.

Математическая справка.

Комплексным числом z называется выражение вида $z = x + j \cdot y$, где x и y – действительные числа, а $j = \sqrt{-1}$ – так называемая мнимая единица. Если $x = 0$, то число $j \cdot y$ называется чисто мнимым; если $y = 0$, то число x отождествляется с действительным числом x .

Число x называется действительной частью комплексного числа z и обозначается $\text{Re}z$, а y – мнимой частью z и обозначается $\text{Im}z$.

Плоскость, на которой изображаются комплексные числа, называется комплексной плоскостью (рис. 1.2). Ось абсцисс называется действительной осью, так как на ней лежат действительные числа x , а ось ординат – мнимой осью, так как на ней лежат чисто мнимые комплексные числа $j \cdot y$. Задавая масштаб, по оси абсцисс откладывают единицу, по оси ординат – мнимую единицу j .

Любому комплексному числу $z = x + j \cdot y$ на комплексной плоскости соответствует точка с координатами (x, y) , где $x = \operatorname{Re}z$, $y = \operatorname{Im}z$ (рис. 1.2). Положение данной точки на комплексной плоскости можно задать и используя полярную систему координат. В этом случае число z определяется через радиус-вектор $\bar{\rho}$, соединяющий начало координат с точкой, отвечающей данному комплексному числу. Длина вектора $\bar{\rho}$ называется модулем этого числа и обозначается ρ . Величина угла между положительным направлением действительной оси и вектором $\bar{\rho}$ называется аргументом этого комплексного числа и обозначается $\arg z$ или α .

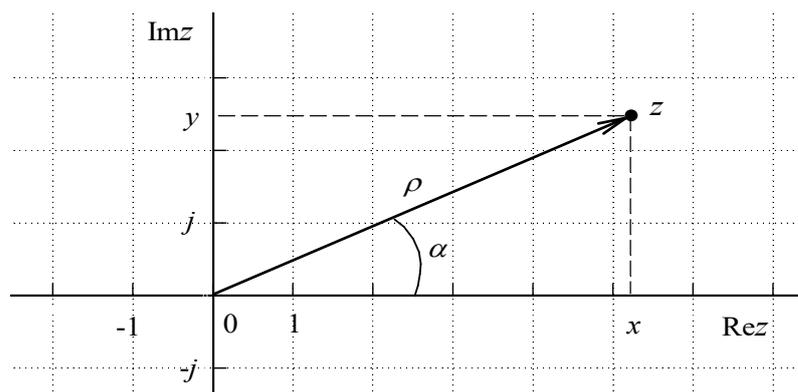


Рис. 1.2. Комплексная плоскость

Из рисунка 1.2 следует, что $x = \rho \cdot \cos \alpha$, $y = \rho \cdot \sin \alpha$, $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\operatorname{tg} \alpha = y/x$, и, таким образом, комплексное число $z = x + j \cdot y$ можно записать в виде:

$$z = \rho \cdot \cos \alpha + j \cdot \rho \cdot \sin \alpha.$$

Запись числа z в виде $z = x + j \cdot y$ называется алгебраической формой комплексного числа, в виде $z = \rho \cdot \cos \alpha + j \cdot \rho \cdot \sin \alpha$ – тригонометрической формой.

Используя формулу Эйлера:

$$e^{j\alpha} = \cos \alpha + j \sin \alpha, \quad (1.3)$$

комплексное число $z = \rho \cdot \cos \alpha + j \cdot \rho \cdot \sin \alpha$ можно записать и в так называемой экспоненциальной (показательной) форме: $z = \rho \cdot e^{j\alpha}$.

На комплексной плоскости экспонента от мнимого аргумента $e^{j\alpha}$ – это единичный вектор, проведенный из начала координат под углом α к действительной оси. Вектор $e^{j\omega t}$ совершает равномерное движение с угловой скоростью ω вокруг начала координат, а его проекции на оси x и оси y описывают гармонические колебания по закону $\cos\omega t$ и $\sin\omega t$ соответственно.

В связи с этим синусоидальное напряжение на ячейке и синусоидальный ток могут быть записаны в виде:

$$U = U_m e^{j(\omega t + \varphi_u)} = \tilde{U}_m \exp(j\omega t), \quad (1.4)$$

$$I = I_m e^{j(\omega t + \varphi_i)} = \tilde{I}_m \exp(j\omega t), \quad (1.5)$$

где $\tilde{U}_m = U_m \exp(j\varphi_u)$ и $\tilde{I}_m = I_m \exp(j\varphi_i)$ – комплексные амплитуды (фазоры) напряжения и тока соответственно. Вся информация о гармонических колебаниях содержится в комплексных амплитудах, а множитель $\exp(j\omega t)$ указывает только на характер колебания (гармоническое колебание).

Электрохимический импеданс равен:

$$Z = \frac{\tilde{U}_m}{\tilde{I}_m} = \frac{U_m \exp(j\varphi_u)}{I_m \exp(j\varphi_i)} = \frac{U_m}{I_m} \exp[j(\varphi_u - \varphi_i)] = \frac{U_m}{I_m} \exp(j\varphi) = |Z| \exp(j\varphi), \quad (1.6)$$

где φ – фазовый угол, $|Z|$ – модуль импеданса. Таким образом, электрохимический импеданс – комплексная величина, которая характеризуется либо величиной (модулем) импеданса $|Z|$ и фазовым углом φ , либо действительной Z' и мнимой Z'' составляющими:

$$Z = Z' + jZ''. \quad (1.7)$$

Все величины – $|Z|$, φ , Z' и Z'' – зависят от частоты переменного тока. Именно частотная зависимость составляющих импеданса (спектр импеданса) дает достаточно полную информацию об электрохимической системе.

Связь между $|Z|$ и φ , с одной стороны, и Z' и Z'' , с другой стороны, можно получить при рассмотрении рисунка 1.3:

$$Z' = |Z| \cos\varphi, \quad Z'' = |Z| \sin\varphi; \quad (1.8)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{Z''}{Z'}, \quad \varphi = \operatorname{arctg} \frac{Z''}{Z'}. \quad (1.9)$$

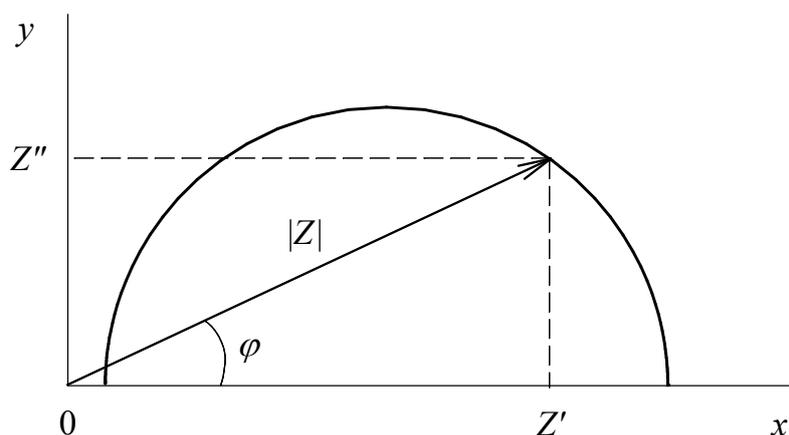


Рис. 1.3. Вектор импеданса

Импеданс – свойство линейных систем. В то же время электрохимические системы существенно нелинейны. Когда используется малый возмущающий сигнал (обычно не более 10 мВ), можно считать, что вольтамперная характеристика в окрестностях некоторой точки (E_0, I_0) , в которой измеряется электродный импеданс, линеаризуется (рис. 1.4). Точкой (E_0, I_0) в частном случае может быть точка $I_0 = 0$ (равновесный потенциал или потенциал коррозии). Для простого случая, когда ток является функцией только потенциала электрода, разложение в ряд Тейлора имеет вид:

$$\Delta I = \left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_0, I_0} \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dE^2} \right)_{E_0, I_0} (\Delta E)^2 + \dots \quad (1.10)$$

Для квазилинеаризации поляризационной кривой амплитуда возмущения должна быть такой, чтобы слагаемые $(1/2)(d^2 I/dE^2)(\Delta E)^2 + \dots$ были пренебрежимо малы по сравнению с первым слагаемым.

Выполнение условия линейности дает следующее: 1) при синусоидальном возмущении отклик также имеет синусоидальную форму; 2) частоты возмущения и отклика одинаковы; 3) величина импеданса не зависит от амплитуды сигнала (в пределах линейной области).

Кроме линейности система в ЭИС-измерениях должна отвечать следующим общим условиям: 1) причинность (измеряемый импеданс обусловлен только действием возмущающего сигнала); 2) стабильность (система должна быть стабильной и при снятии возмущения возвращаться в исходное состояние); 3) конечность значений импеданса (импеданс должен иметь конечные значения и быть непрерывной функцией при всех ω).

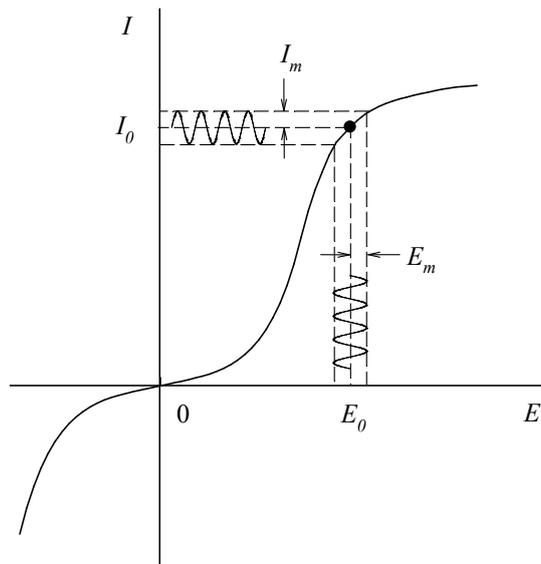


Рис. 1.4. Схематичное изображение поляризационной кривой. На постояннотоковую поляризацию (E_0, I_0) накладывается малоамплитудный синусоидальный сигнал

В общем случае переменный ток I , протекающий через границу электрод/раствор, складывается из двух составляющих – тока заряжения двойного слоя I_C и фарадеевского тока I_F , связанного с протеканием электрохимической реакции:

$$I = I_C + I_F. \quad (1.11)$$

В соответствии с соотношением (1.11) общая электрическая модель электрохимической системы (эквивалентная электрическая схема, ЭЭС) представляет собой параллельное соединение емкости двойного электрического слоя C_{dl} и фарадеевского импеданса Z_F (рис. 1.5). Эквивалентная электрическая схема – это линейная электрическая цепь, которая имеет тот же спектр импеданса, что и исследуемая система (или максимально близкий к нему).

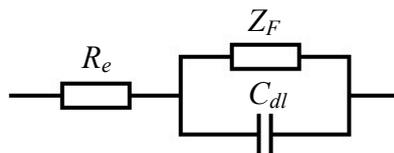


Рис. 1.5. Общий вид эквивалентной электрической схемы

Фарадеевский импеданс состоит из определенным образом соединенных элементов электрохимических цепей переменного тока: сопротивлений, емкостей и др., которые соответствуют различным стадиям суммарного электродного процесса. Природа элементов в ЭЭС и порядок их соединения отражают физическую сущность процессов, происходящих в электрохимической системе. Кроме C_{dl} и Z_F эквивалентная схема содержит сопротивление электролита R_e (в частном случае – сопротивление раствора R_s). Параллельное соединение

фарадеевского и двойнослойного импеданса образует межфазный (электродный) импеданс; межфазный импеданс и сопротивление электролита составляют импеданс ячейки.

Расчеты импеданса комбинаций элементов производят по простым правилам. При последовательном соединении элементов эквивалентной электрической схемы складываются их импедансы:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots \quad (1.12)$$

При параллельном соединении складываются адмиттансы Y , а импеданс рассчитывается по соотношению:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots \quad (1.13)$$

Для каждой эквивалентной схемы, состоящей из трех и более элементов, может быть подобрана другая схема (или другие схемы), состоящая из того же количества элементов того же рода, но отличающаяся от первой типом соединения элементов, причем частотная зависимость составляющих импеданса для них будет совпадать во всем диапазоне частот. Такие эквивалентные схемы называются тождественными. Пересчет одной тождественной схемы в другую производится по равенству $Z_1 = Z_2$ или $Y_1 = Y_2$, где индексы 1 и 2 относятся к рассматриваемым схемам. Если эквивалентные схемы действительно являются тождественными, то в соотношения между их элементами не будет входить частота ω . На рисунке 1.6 в качестве примера приведены тождественные эквивалентные электрические схемы.

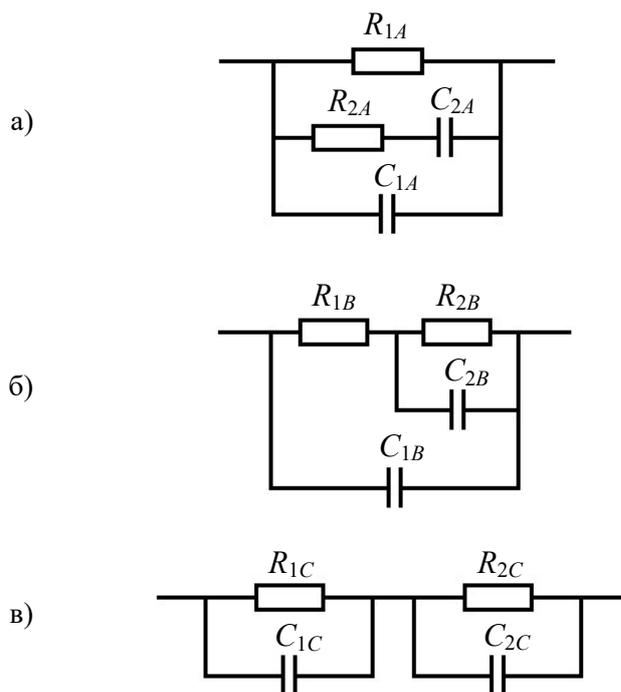


Рис. 1.6. Тождественные эквивалентные электрические схемы, содержащие по два сопротивления и две емкости

Для эквивалентных схем (*a*) и (*б*) соотношения тождественности имеют вид (вывод и обоснование соотношений тождественности для этих схем приведены в примере 7.2):

$$R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}, \quad (1.14)$$

$$R_{2A} = \frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}}, \quad (1.15)$$

$$C_{1A} = C_{1B}, \quad (1.16)$$

$$C_{2A} = C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2. \quad (1.17)$$

Следует отметить, что если тождественные эквивалентные схемы, приведенные на рисунке 1.6, удовлетворительно описывают некоторый экспериментальный спектр импеданса, то из трех схем для моделирования электрохимической системы (если на поверхности электрода нет оксидной или иной пленки) на практике можно использовать схемы (*a*) и (*б*), так как схема (*в*) по своей структуре не соответствует общей ЭЭС (рис. 1.5). В то же время не следует сводить анализ импедансных данных к формальному подбору эквивалентной схемы с целью более точного описания экспериментального спектра импеданса. Используемые при анализе данных эквивалентные схемы должны выбираться на основании определенных предположений об изучаемой электрохимической системе, которые задают природу элементов эквивалентной схемы и порядок их соединения.

Существование тождественных эквивалентных схем считается фактором, усложняющим интерпретацию импедансных данных. Однако эта сложность, вероятно, несколько преувеличена. Физический смысл параметров тождественных схем различается. Но конечные качественные и количественные выводы об исследуемом электродном процессе (природа стадий, значения кинетических параметров) не должны зависеть от того, какую модель среди тождественных мы выбираем (например, модель (*a*) или (*б*) на рис. 1.6), так как и теоретические, и экспериментальные параметры при переходе от одной тождественной эквивалентной схемы к другой изменяются одинаковым образом в соответствии с соотношениями тождественности.

2. Способы представления импедансных данных

Поскольку отклик системы обусловлен совокупностью многих факторов, то для наиболее полного и глубокого изучения всех интересующих исследователя деталей системы весьма полезным оказывается представление экспериментальных данных в разных координатах. Данные, полученные при исследовании электрохимических систем на переменном токе, могут быть записаны в виде частотных зависимостей таких комплексных величин, как:

1) импеданс $Z = Z' + jZ''$;

2) адмиттанс $Y = 1/Z = Y' + jY''$, где Y' и Y'' – действительная и мнимая составляющие Y .

Обе величины, импеданс и адмиттанс, объединяют в понятие «иммитанс»;

3) комплексная емкость $C(\omega) = Y/(j\omega) = C' - jC''$, где C' и C'' – действительная и мнимая составляющие $C(\omega)$. Или комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega) = Y/(j\omega C_0) = \varepsilon' - j\varepsilon''$. Здесь ε' и ε'' – действительная и мнимая составляющие $\varepsilon(\omega)$, C_0 – емкость конденсатора, имеющего те же геометрические параметры, что и исследуемый, но заполненного вакуумом;

4) комплексный электрический модуль $M(\omega) = 1/\varepsilon(\omega) = j\omega C_0 Z = M' + jM''$, где M' и M'' – действительная и мнимая составляющие $M(\omega)$.

Конкретный вид представления экспериментальных результатов выбирается исходя из требований удобства их последующего анализа и однозначности интерпретации. Для определенности будет использоваться понятие импеданса. Однако следует иметь в виду, что аналогичные рассуждения и выводы справедливы и для других комплексных величин. Формулы для перехода от одного представления к другому приведены в таблице 2.1.

Графические способы представления импеданса. В соответствии с двумя способами записи импеданса (уравнения (1.6) и (1.7)) применяются два основных способа отображения результатов измерения импеданса.

1. *График Найквиста*. Соответствует уравнению $Z = Z' + jZ''$ и отражает зависимость мнимой составляющей импеданса Z'' от действительной составляющей Z' (рис. 2.1). Другие названия этой зависимости – график на комплексной Z -плоскости, годограф импеданса, спектр импеданса. Поскольку в электрохимии импеданс преимущественно имеет емкостный характер, то есть $Z'' < 0$, то на графике Найквиста отрицательные значения Z'' чаще всего откладывают вверх от оси Z' . При построении графика необходимо использовать одинаковые масштабы по обеим осям; при этом форма графика не искажается, что не создает дополнительных затруднений при интерпретации полученных результатов.

Таблица 2.1 – Связь между действительными и мнимыми частями импеданса, адмиттанса, диэлектрической проницаемости и электрического модуля

	Z	Y	$\varepsilon(\omega)$	$M(\omega)$
Z	-	$Z' = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2}$ $Z'' = -\frac{Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$Z' = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$ $Z'' = -\frac{\varepsilon'}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$	$Z' = \frac{M''}{\omega C_0}$ $Z'' = -\frac{M'}{\omega C_0}$
Y	$Y' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$ $Y'' = -\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}$	-	$Y' = \omega C_0 \varepsilon''$ $Y'' = \omega C_0 \varepsilon'$	$Y' = \frac{\omega C_0 M''}{M'^2 + M''^2}$ $Y'' = \frac{\omega C_0 M'}{M'^2 + M''^2}$
$\varepsilon(\omega)$	$\varepsilon' = -\frac{Z''}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}$ $\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}$	$\varepsilon' = \frac{Y''}{\omega C_0}$ $\varepsilon'' = -\frac{Y'}{\omega C_0}$	-	$\varepsilon' = \frac{M'}{M'^2 + M''^2}$ $\varepsilon'' = \frac{M''}{M'^2 + M''^2}$
$M(\omega)$	$M' = -\omega C_0 Z''$ $M'' = \omega C_0 Z'$	$M' = \frac{\omega C_0 Y''}{Y'^2 + Y''^2}$ $M'' = \frac{\omega C_0 Y'}{Y'^2 + Y''^2}$	$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$ $M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$	-

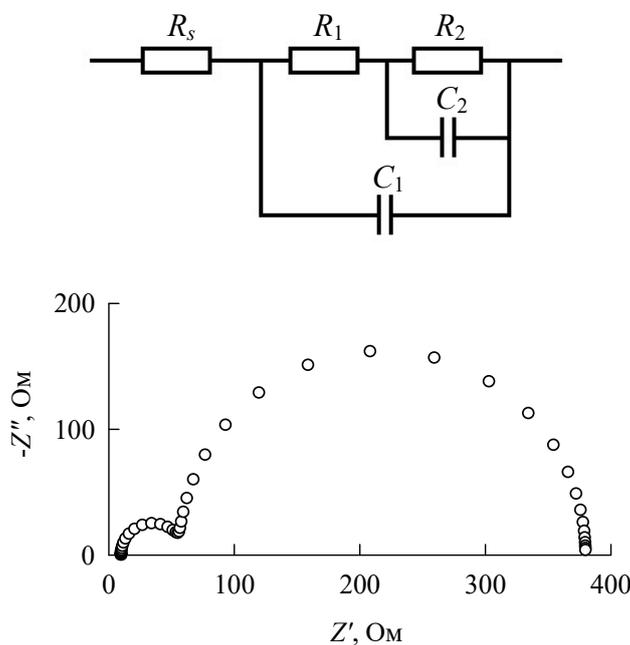


Рис. 2.1. График Найквиста для приведенной эквивалентной схемы при $R_s = 10$ Ом, $R_1 = 50$ Ом, $R_2 = 320$ Ом, $C_1 = 20$ мкФ, $C_2 = 560$ мкФ

2. *График Боде.* Соответствует полярной форме записи импеданса: $Z = |Z|e^{j\varphi}$. После логарифмирования получаем $\ln Z = \ln|Z| + j\varphi$. График отражает зависимость $\lg|Z|$ и фазового угла φ от логарифма частоты переменного тока (рис. 2.2).

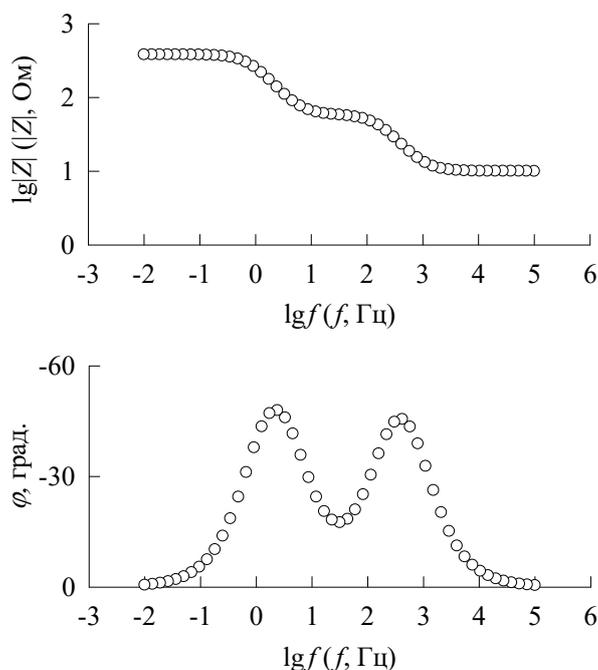


Рис. 2.2. График Бode для эквивалентной схемы, приведенной на рис. 2.1

Трехмерный график в координатах $Z' - Z'' - \lg f$ (рис. 2.3) можно рассматривать как наиболее полную характеристику импеданса исследуемой системы. Проекции этого графика на три плоскости представляют собой график Найквиста, $Z', \lg f$ - и $Z'', \lg f$ -зависимости.

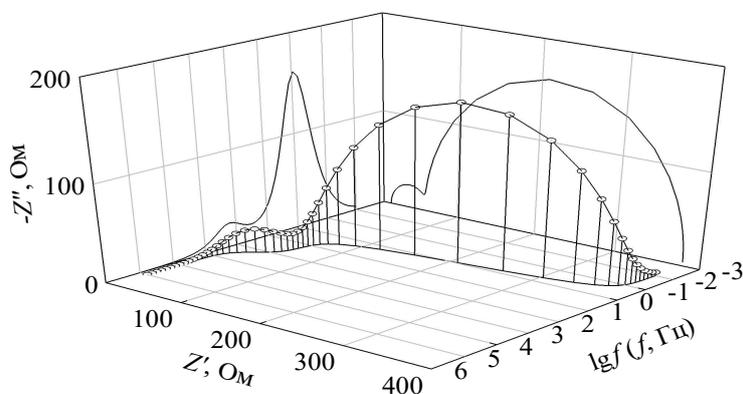


Рис. 2.3. Трехмерный график импеданса для эквивалентной схемы, приведенной на рис. 2.1

Результаты измерений или расчетов можно представить также на графиках комплексной плоскости адмиттанса, комплексной емкости и комплексного электрического модуля. Графики в комплексных плоскостях Z и Y чувствительны к резистивному поведению системы, а графики на плоскостях ωZ и Y/ω – к емкостному поведению. С другой стороны, графики на комплексных плоскостях Y и ωZ чувствительны к высоким частотам (ВЧ), а графики Z и Y/ω – к низким частотам (НЧ). Приведем примеры графических зависимостей в различных координатах (рис. 2.4).

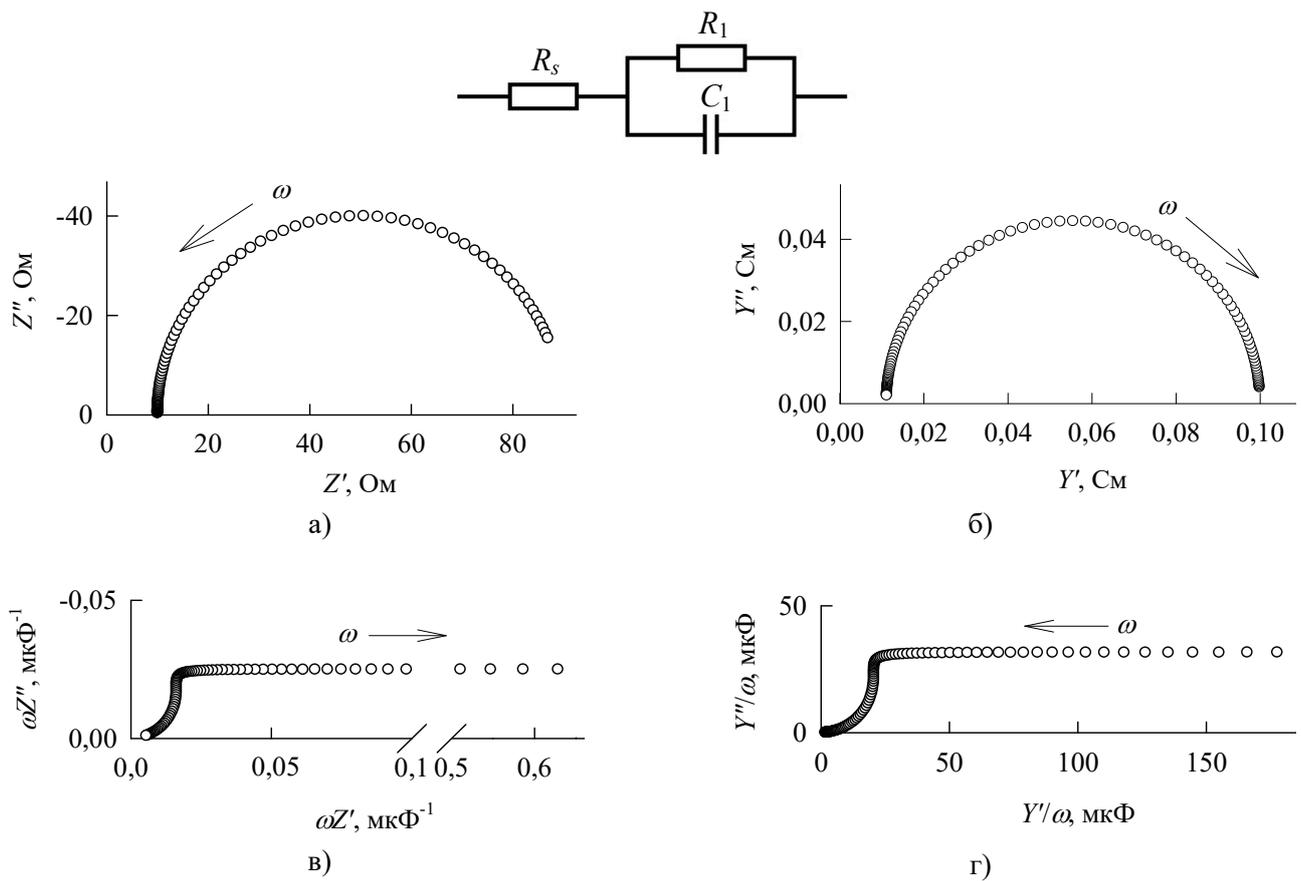


Рис. 2.4. Графики на комплексных плоскостях Z (а), Y (б), ωZ (в) и Y/ω (г) для приведенной эквивалентной схемы при $R_s = 10$ Ом, $R_1 = 80$ Ом, $C_1 = 40$ мкФ

3. Элементы эквивалентных электрических схем.

Импеданс основных стадий электрохимических процессов

В практике ЭИС-анализа при моделировании электрохимических систем с помощью эквивалентных электрических схем для описания отдельных элементарных стадий суммарного электродного процесса могут использоваться как обычные нераспределенные элементы (сопротивление, емкость, индуктивность), так и специфические элементы, которые, как правило, являются распределенными (импеданс диффузии, элемент постоянной фазы и др.). Рассмотрим импеданс основных элементов эквивалентных схем, которые наиболее часто встречаются при анализе результатов импедансных измерений.

3.1. Сопротивление

На сопротивлении отсутствует фазовый сдвиг между синусоидальным напряжением и током, импеданс сопротивления R не содержит мнимой составляющей, не зависит от частоты и равен величине сопротивления:

$$Z_R = R. \quad (3.1)$$

На графике Найквиста сопротивление отображается точкой на действительной оси (рис. 3.1). Размерность сопротивления (для электрохимических систем) выражается в Ом, Ом·см².

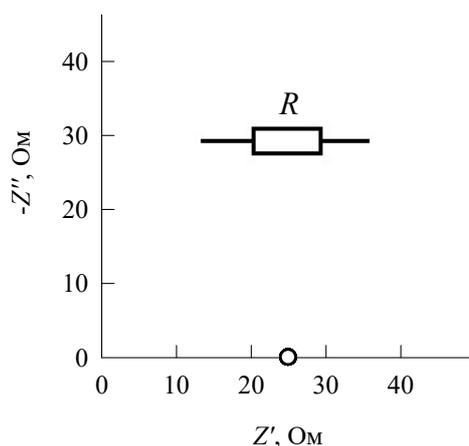


Рис. 3.1. График Найквиста для сопротивления R

Сопротивление может быть связано с такими физическими явлениями, как диссипация энергии, потенциальный барьер, электронная и ионная проводимость. В эквивалентных электрических схемах сопротивление присутствует в основном как сопротивление электролита и сопротивление переноса заряда.

3.1.1. Сопротивление электролита

Измеряемый импеданс электрохимической ячейки всегда включает в себя некоторое сопротивление электролита. В зависимости от метода измерения импеданса оно равно сопротивлению электролита между рабочим и вспомогательным электродами или между рабочим электродом и капилляром Луггина. Сопротивление электролита R_e в эквивалентной схеме включено последовательно с межфазным импедансом (рис. 1.5).

3.1.2. Сопротивление переноса заряда

Если скорость электрохимической реакции определяется скоростью присоединения или отдачи электронов электрохимически активными частицами, то зависимость плотности тока i от поляризации ΔE электрода выражается уравнением Батлера – Фольмера:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \Delta E}{RT}\right) \right\}, \quad (3.2)$$

где i_0 – плотность тока обмена электрохимической реакции; $\Delta E = E - E_{eq}$ (E_{eq} – равновесный потенциал); α – коэффициент переноса; n – число электронов, участвующих в стадии переноса заряда.

При измерении импеданса нелинейное уравнение (3.2) линеаризуется за счет использования малых ΔE , при которых экспоненты в (3.2) можно разложить в ряд:

$$\exp\left(\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}\right) \approx 1 + \frac{\alpha n F \Delta E}{RT}, \quad (3.3)$$

$$\exp\left[-\frac{(1-\alpha)n F \Delta E}{RT}\right] \approx 1 - \frac{(1-\alpha)n F \Delta E}{RT}. \quad (3.4)$$

При этом

$$i \approx i_0 \frac{n F \Delta E}{RT}. \quad (3.5)$$

При пропускании переменного тока через такую систему получаем соотношение:

$$Z_F = \frac{\Delta \tilde{E}}{\tilde{i}} = \frac{RT}{n F i_0} = R_{ct}, \quad (3.6)$$

где R_{ct} – сопротивление переноса заряда.

Уравнение (3.6) относится к фарадеевскому импедансу электрода, находящегося при равновесном потенциале. Если измерять импеданс поляризуемого электрода, находящегося в стационарном состоянии, то при малой амплитуде переменного тока поляризационная кривая также может быть линеаризована в окрестностях стационарного потенциала (рис. 1.4). Импеданс переноса заряда в этом случае будет равен:

$$R_{ct} = 1/(di/d\Delta E) = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\alpha \bar{i} + (1-\alpha)\bar{i}}, \quad (3.7)$$

где \bar{i} и \bar{i} – скорость переноса заряда в прямом и обратном направлении соответственно (слагаемые в уравнении (3.2)).

При значительной постоянноточковой поляризации, когда $\bar{i} \gg \bar{i}$, $\bar{i} \approx i$, сопротивление переноса заряда равно:

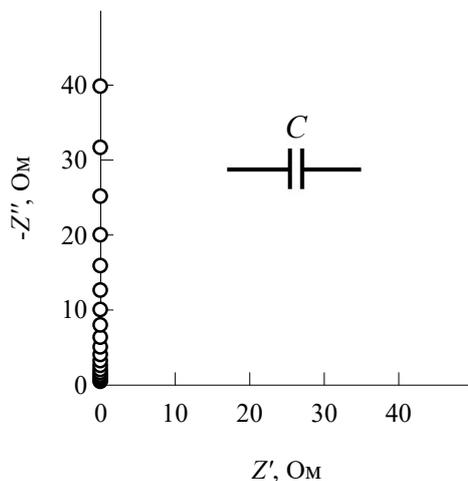
$$R_{ct} = \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \frac{1}{i}. \quad (3.8)$$

3.2. Емкость

Емкость – элемент электрической цепи, в котором происходит накопление заряда. Импеданс емкости C содержит только мнимую составляющую и уменьшается с увеличением частоты:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C}. \quad (3.9)$$

На графике Найквиста импеданс идеальной емкости имеет вид вертикальной прямой, совпадающей с осью ординат в области отрицательных значений (рис. 3.2). Размерность емкости выражается в Ф, Ф/см².



3.2. График Найквиста для емкости C

При наложении синусоидального сигнала на емкость напряжение отстает от тока по фазе на $\pi/2$. Это следует из выражения (3.9) и формулы Эйлера (1.3):

$$Z_C = -j \frac{1}{\omega C} = \exp\left(-j \frac{\pi}{2}\right) \frac{1}{\omega C} = \frac{\tilde{U}_{m,C}}{\tilde{I}_{m,C}} = \frac{U_{m,C} \exp(j\varphi_u)}{I_{m,C} \exp(j\varphi_i)},$$

то есть:

$$U_{m,C} \exp(j\varphi_u) = \frac{I_{m,C}}{\omega C} \exp\left[j\left(\varphi_i - \frac{\pi}{2}\right)\right],$$

$$\varphi_u = \varphi_i - \frac{\pi}{2}.$$

В эквивалентных электрических схемах емкость чаще всего используется как емкость двойного электрического слоя (ДЭС) и как адсорбционная псевдо-емкость C_{ads} в фарадеевском импедансе. Иногда учитывают также геометрическую емкость, которая определяется диэлектрической проницаемостью электролита и межэлектродным расстоянием в ячейке.

3.2.1. Емкость двойного электрического слоя

Граница раздела электрод/раствор аналогична конденсатору: она несет два противоположных по знаку и равных по величине заряда, один из которых расположен на электроде, а другой – в растворе. Одной из основных характеристик двойного электрического слоя является емкость C_{dl} . Дифференциальная емкость ДЭС определяется соотношением:

$$C_{dl} = \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_{p,T,c_i}, \quad (3.10)$$

где q – плотность заряда на электроде; c_i – концентрация компонентов в растворе электролита.

Дифференциальная емкость двойного электрического слоя зависит от потенциала E ; ее можно измерить, если амплитуда переменного потенциала ΔE не превышает нескольких милливольт. При достаточно малом ΔE дифференциальная емкость не зависит от величины электродной поляризации (линейное приближение).

Заряд ДЭС со стороны электролита формируется из электростатически и специфически адсорбированных ионов электролита, диффузной части двойного слоя и адсорбированных дипольных молекул растворителя или молекул других электрохимически неактивных веществ, например органических молекул. В то время как изменение электронного заряда в металле происходит практиче-

ски мгновенно, ионно-молекулярная обкладка двойного слоя образуется или перестраивается с конечной скоростью. Это ведет к релаксации заряжения ДЭС, то есть к дисперсии (частотной зависимости) измеряемой емкости. В соответствии с разными путями формирования заряда ДЭС возможны различные механизмы его релаксации: медленная адсорбция поверхностно-активных ионов или молекул, медленное формирование диффузной части двойного слоя, медленная переориентация дипольных молекул растворителя, адсорбированных на поверхности металла. В большинстве практических исследований с использованием метода импедансной спектроскопии предполагалось, что емкость двойного слоя C_{dl} не зависит от частоты. Эффекты, связанные с медленной адсорбцией, будут проанализированы в разделе 5.5 «Импеданс Фрумкина – Мелик-Гайказяна»; влияние шероховатости поверхности электрода на частотную дисперсию емкости двойного слоя будет рассмотрено в разделе 3.7 «Элемент постоянной фазы».

3.2.2. Адсорбционная псевдоемкость

Фарадеевский импеданс также может содержать емкостные элементы. Адсорбционная псевдоемкость C_{ads} связана с зависимостью заполнения поверхности электрода адсорбатом (например, промежуточным веществом стадийной электродной реакции) от потенциала электрода:

$$C_{ads} = \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma} \right) \frac{d\Gamma}{dE} = \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right) \frac{d\theta}{dE}, \quad (3.11)$$

где q – прошедший через границу раздела заряд; Γ – величина адсорбции; θ – степень заполнения поверхности. Производная $\partial q / \partial \theta = q_1 = \text{const}$, если формирование адсорбционного слоя происходит за счет реакции типа $A^+ + e^- \rightarrow A_{ads}$ (q_1 – величина заряда, который необходимо пропустить, чтобы образовался монослой адсорбированных частиц A_{ads}), то есть:

$$C_{ads} = q_1 \frac{d\theta}{dE}. \quad (3.12)$$

Таким образом, в отличие от емкости двойного электрического слоя, связанной с электростатическим взаимодействием зарядов на электроде и в растворе (без перехода зарядов через границу электрод/раствор), зарядение и разряд адсорбционной псевдоемкости C_{ads} происходит посредством фарадеевских процессов, включающих перенос зарядов через межфазную границу.

3.3. Индуктивность

Индуктивность L – элемент электрической цепи, в котором происходит накопление заряда (в магнитном поле). Импеданс индуктивности с увеличением частоты возрастает:

$$Z_L = j\omega L. \quad (3.13)$$

На индуктивности напряжение опережает ток по фазе на $\pi/2$. На графике Найквиста импеданс индуктивности отображается вертикальной прямой, совпадающей с осью ординат в области положительных значений (рис. 3.3). Размерность индуктивности – Гн, Гн·см².

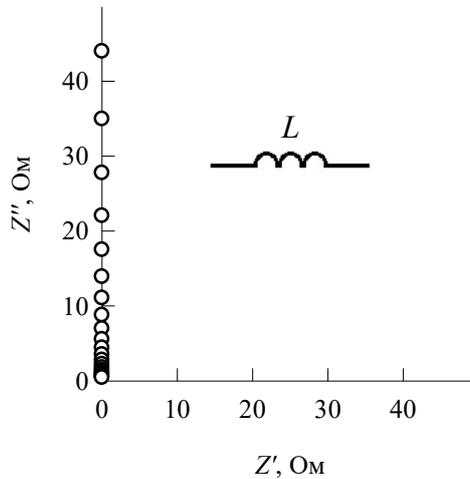


Рис. 3.3. График Найквиста для индуктивности L

Индуктивность проводов, токоподводов, электрохимической ячейки выступает одним из источников ошибок при импедансных измерениях в области высоких частот. Однако индуктивный элемент часто обнаруживается в составе фарадеевского импеданса, и тогда он обычно проявляется в области низких частот. Индуктивный импеданс может наблюдаться в случае любого двухстадийного процесса типа ЕЕ (E – электрохимическая стадия) с адсорбцией промежуточного вещества и во многих других более сложных процессах.

В электрохимических цепях переменного тока индуктивный элемент в фарадеевском импедансе следует интерпретировать не как обычную реальную индуктивность, которую связывают с циркулирующими токами и накоплением энергии в магнитном поле, а как псевдоиндуктивность (по аналогии с псевдоемкостью), дающую требуемый сдвиг фаз. Кроме того, фазовый угол индуктивного типа может быть создан и отрицательным дифференциальным сопротивлением, соединенным параллельно с отрицательной дифференциальной емкостью.

3.4. Импеданс диффузии

Импеданс электрохимической системы, в которой кинетика электродного процесса полностью контролируется диффузией реагента к поверхности электрода (то есть ток, протекающий через границу раздела электрод/электролит, равен потоку диффузии непосредственно у поверхности электрода), определяется уравнением:

$$Z_d = Z_{BW} = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{j\omega D}} \operatorname{th} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right), \quad (3.14)$$

где Z_d – диффузионный импеданс, c_0 – объемная концентрация реагента, δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии (рассматривается плоский электрод в предположении $D = \text{const}$).

Уравнение (3.14) может быть приведено к виду:

$$Z_{BW} = R_d \frac{\operatorname{th} \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{j\omega\tau}}, \quad (3.15)$$

где $\tau = \frac{\delta^2}{D}$ – характеристическое время диффузии (время прохождения диффундирующей частицы через диффузионный слой Нернста), $R_d = \frac{RT\delta}{(nF)^2 c_0 D}$ – диффузионное сопротивление.

Импеданс, определяемый уравнением (3.15), называется конечным импедансом диффузии, или конечным импедансом Варбурга Z_{BW} (BW – Bounded Warburg). Этот элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной.

В пределе $\omega \rightarrow \infty$ $\operatorname{th} x \rightarrow 1$ и из выражения (3.15) может быть получен диффузионный импеданс Варбурга Z_W , моделирующий импеданс идеальной линейной полубесконечной диффузии:

$$Z_d = Z_W = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{j\omega D}} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad (3.16)$$

где $\sigma = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{2D}}$ – постоянная Варбурга. Размерность σ – Ом·с^{-1/2}, Ом·см²·с^{-1/2}.

Это выражение диффузионного импеданса Варбурга получается в предположении, что концентрационная волна затухает лишь на бесконечном удалении от поверхности электрода. Здесь получили Z_W по той причине, что при высоких частотах глубина проникновения концентрационной волны существенно меньше толщины диффузионного слоя.

В пределе $\omega \rightarrow 0$ из уравнения (3.15) следует $Z_{BW} = R_d$, то есть импеданс диффузии переходит в омическое сопротивление.

Свойства диффузионного импеданса отличны от свойств обычных элементов электрических цепей (R , C , L) или их комбинаций, поэтому для его обозначения в эквивалентных схемах используется специальный значок W .

Пример графика импеданса на комплексной плоскости приведен на рисунке 3.4. В области достаточно высоких частот импеданс диффузии дает на графике Найквиста прямую линию с наклоном 45° , что характерно для импеданса Варбурга, а при более низких частотах график имеет вид дуги, которая завершается в точке $Z' = R_d$ при $\omega \rightarrow 0$.

Если измерения импеданса проводятся при наложении определенной поляризации постоянным током, то в выражении Z_d объемная концентрация c_0 должна быть заменена на среднюю поверхностную концентрацию c_s .

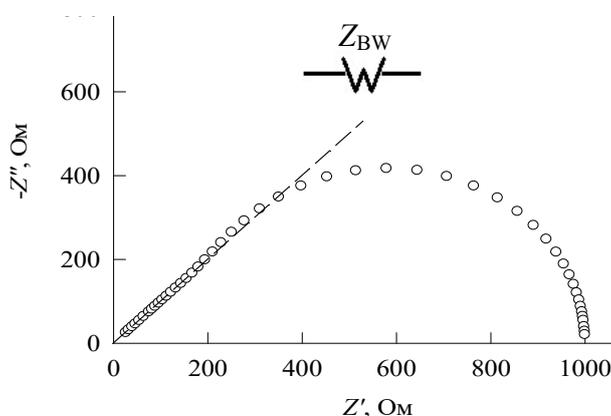


Рис. 3.4. Годограф конечного импеданса Варбурга. Пунктир – импеданс Варбурга

В электрохимии также используется обобщенный конечный импеданс диффузии:

$$Z_{GBW} = R_d \frac{\text{th}(j\omega\tau)^n}{(j\omega\tau)^n}. \quad (3.17)$$

В отличие от (3.15) здесь $n \neq 0,5$, то есть элемент GBW описывается тремя параметрами: R_d , n и τ . Таким образом, в области достаточно высоких частот:

$$-Z''_{GBW} = Z'_{GBW} \text{tg} \frac{n\pi}{2}, \quad (3.18)$$

то есть график Найквиста в этой области частот представляет собой прямую линию, как и для импеданса Варбурга, но с наклоном не $\text{tg}(\pi/4)$, а $\text{tg}(n\pi/2)$.

Часто возникает необходимость исследовать электрохимические реакции с участием веществ, диффундирующих в тонких пленках на электродах. Для таких случаев общее выражение импеданса диффузии имеет вид:

$$Z_d = R_d \frac{M(L,u) + \text{th}(ju)^{1/2} / (ju)^{1/2}}{1 + (ju)^{1/2} \text{th}(ju)^{1/2} M(L,u)}, \quad (3.19)$$

где $u = \omega L^2/D$ – приведенная частота; L – толщина пленки; $M = m\Delta c/\Delta J$, m – коэффициент массопереноса ($m = D/L$), c и J – концентрация и поток вещества (Δ обозначает отклонения этих величин от начальных стационарных значений). При $M(L,0) = 0$ из данного общего выражения получается импеданс вида (3.15). Граничное условие $\Delta J(L,t) = 0$, что соответствует $M(L,u) \rightarrow \infty$, приводит к уравнению:

$$Z_{RW} = R_d \frac{\text{cth}(ju)^{1/2}}{(ju)^{1/2}}. \quad (3.20)$$

Уравнение (3.20) применимо к тонкой пленке, нанесенной на подложку, не пропускаемую для диффундирующего вещества, или к пластинчатому электроду, внедрение вещества в который происходит симметрично с обеих сторон (так что условие $\Delta J = 0$ выполняется посередине пластинки).

График импеданса, соответствующий уравнению (3.20), приведен на рисунке 3.5. При низких частотах наблюдается емкостное поведение; емкость соответствует количеству вещества, накопленному в диффузионном слое. Вертикальная линия, которая является продолжением емкостного участка графика импеданса, отсекает на оси абсцисс отрезок, равный по величине $R_d/3$.

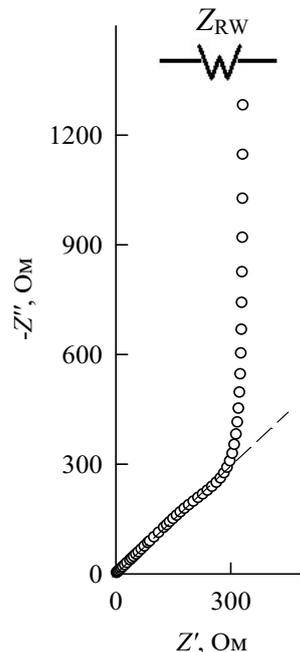


Рис. 3.5. Годограф импеданса ограниченной диффузии. Пунктир – импеданс Варбурга

3.5. Импеданс гомогенной химической реакции

Для определенности рассмотрим электрохимический процесс с последующей химической реакцией: $O + ne^- \leftrightarrow R \rightarrow V$. Стадия переноса заряда считается квазиравновесной, то есть кинетика процесса в целом определяется скоростью химической стадии. Предполагаем, что вещество R в месте реакции не

генерируется непосредственно в предшествующей электрохимической стадии, а доставляется к месту реакции диффузией (диффузия является полубесконечной); вещество O взято в избытке, и его диффузия не учитывается. Химическая реакция имеет первый порядок.

Импеданс гомогенной химической реакции, который также называют импедансом Геришера, равен:

$$Z_G = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{D(j\omega + k)}}, \quad (3.21)$$

где k – константа скорости химической реакции.

Поскольку аналогов такому импедансу в электротехнике нет, в эквивалентных электрических схемах импеданс Геришера обозначают специальным значком G .

Можно отметить следующие свойства импеданса Геришера. В предельном случае высоких частот ($k/\omega \ll 1$) импеданс Геришера переходит в импеданс Варбурга. В пределе низких частот ($k/\omega \gg 1$) импеданс Геришера переходит в омическое сопротивление:

$$R_G = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{kD}}. \quad (3.22)$$

Таким образом, импеданс Геришера дает конечное сопротивление при $\omega \rightarrow 0$, хотя вывод уравнения (3.21) основан на полубесконечной диффузии.

График Найквиста для импеданса Геришера приведен на рисунке 3.6.

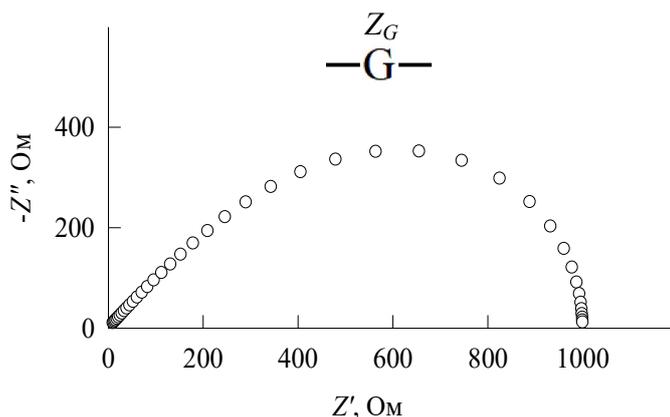


Рис. 3.6. Найдграф импеданса Геришера

3.6. Импеданс гетерогенной химической реакции

Рассмотрим процесс $O + ne^- \leftrightarrow R_{ads} \rightarrow B$, скорость которого определяется скоростью гетерогенной химической стадии; химическая реакция имеет первый порядок.

Импеданс гетерогенной реакции равен:

$$Z_r = \frac{RT}{(nF)^2 c_s^0} \cdot \frac{1}{j\omega + k}, \quad (3.23)$$

где c_s^0 – равновесное значение поверхностной концентрации R_{ads} ; k – константа скорости гетерогенной реакции.

Выражение (3.23) соответствует параллельному соединению сопротивления R_r и емкости C_r :

$$R_r = \frac{RT}{(nF)^2 c_s^0 k}, \quad C_r = \frac{(nF)^2 c_s^0}{RT}. \quad (3.24)$$

Произведение $R_r C_r$ равно обратной величине константы скорости $1/k$.

3.7. Элемент постоянной фазы

Адмиттанс элемента постоянной фазы CPE (Constant Phase Element) равен:

$$Y_{CPE} = Q(j\omega)^p \quad (3.25)$$

или, после разделения на действительную и мнимую составляющие,

$$Y_{CPE} = Q\omega^p \left(\cos \frac{p\pi}{2} + j \sin \frac{p\pi}{2} \right). \quad (3.26)$$

Импеданс CPE равен:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p} = Q^{-1}\omega^{-p} \left(\cos \frac{p\pi}{2} - j \sin \frac{p\pi}{2} \right). \quad (3.27)$$

Здесь $0 < p < 1$ – параметр, характеризующий фазовый угол CPE, Q – численное значение адмиттанса при $\omega = 1$ рад/с. Размерность Q – Ом⁻¹·с ^{p} , Ом⁻¹·см⁻²·с ^{p} или Ф·с ^{$p-1$} , Ф·см⁻²·с ^{$p-1$} .

Как видно из уравнения (3.27), для CPE характерно постоянство отношения $Z''_{CPE}/Z'_{CPE} = \operatorname{tg} \varphi$; это отношение равно $\operatorname{tg}(p\pi/2)$. Для обозначения CPE в эквивалентных схемах используется специальный значок $\Rightarrow\Rightarrow$ (в более ранних работах можно встретить другие обозначения).

Элемент постоянной фазы формально можно рассматривать как универсальный элемент эквивалентных электрических схем. При $p = 1$ он представляет собой идеальную емкость, при $p = 0,5$ – импеданс Варбурга Z_W , при $p = 0$ – сопротивление R , при $p = -1$ – индуктивность L , при небольших отклонениях δ от указанных значений – соответствующий искаженный, неидеальный элемент (например, при $p = 1 - \delta$ – неидеальную емкость (емкость с утечкой), при $p = 0,5 \pm \delta$ – обобщенный импеданс Варбурга). На рисунке 3.7 показано многообра-

зие импедансного поведения элемента СРЕ, а также его некоторые основные свойства моделирования в зависимости от значения параметра p .

Обычно рассматривается элемент постоянной фазы емкостного типа, для которого параметр p мало отличается от единицы ($0,9 < p < 1,0$). Такой элемент часто используют вместо C_{dl} в эквивалентных схемах для твердых электродов, как идеально поляризуемых, так и неидеально поляризуемых. Если p ненамного меньше 1, элемент постоянной фазы близок к емкости, однако Q с этой емкостью не совпадает.

Элемент постоянной фазы возникает, когда межфазная область не строго однородна, то есть он описывает различные отклонения реальных систем от идеального поведения. Конкретными причинами появления СРЕ могут быть шероховатость поверхности, ее неоднородность, неравномерное распределение тока на электроде и др. Использование СРЕ в эквивалентных схемах в каждом случае требует объяснения причин появления этого элемента.

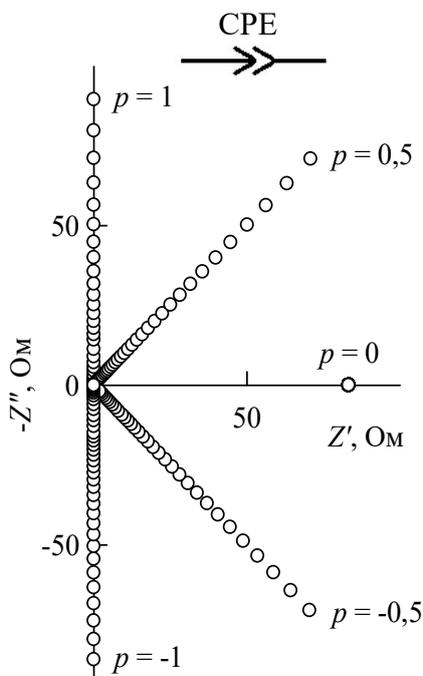


Рис. 3.7. Графики импеданса элемента постоянной фазы СРЕ в зависимости от значения параметра p при $Q = \text{const}$

Рассмотрим импеданс образца конечной толщины, элементарный объем которого имеет комплексную проводимость, описываемую элементом постоянной фазы СРЕ. Если принять, что объем образца однороден по отношению к импедансу и что при постоянном токе образец имеет конечную проводимость, то можно сформулировать следующие три допущения:

– проводимость элементарного объема представляет собой элемент СРЕ:

$$y_i(j\omega) = q_i(j\omega)^{p_i}, \quad (3.28)$$

где $y_i(j\omega)$ – объемная проводимость отрезка с порядковым номером i ; q_i и p_i – параметры модели СРЕ;

– объем однороден, следовательно:

$$y_i(j\omega) = y_{i\pm 1}(j\omega), \quad q_i = q_{i\pm 1}, \quad p_i = p_{i\pm 1}; \quad (3.29)$$

– для постоянного тока проводимость является конечной, то есть:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(j\omega) = R_0, \quad (3.30)$$

где R_0 – значение сопротивления при $\omega \rightarrow 0$.

Эти три допущения достаточны для полного определения задачи и вывода формулы, описывающей импеданс конечного элемента постоянной фазы ВСР. Решение этой задачи приводит к выражению для импеданса ВСР:

$$Z_{\text{ВСР}} = Q^{-1}(j\omega)^{-p} \text{th}[R_0 Q(j\omega)^p]. \quad (3.31)$$

Отметим некоторые основные свойства элемента ВСР.

При достаточно высоких частотах импеданс ВСР соответствует классическому элементу постоянной фазы СРЕ. Для частот ниже определенной граничной частоты импеданс ВСР может быть сведен к чистому сопротивлению.

Аналогично элементу СРЕ, который как обобщенный элемент может описывать импеданс диффузии в слое с бесконечной толщиной, элемент ВСР может моделировать для $p = 0,5$ импеданс диффузии в слое с конечной толщиной (конечный диффузионный импеданс Z_{BW}). Из выражения для импеданса элемента ВСР при $p = 0,5$ получается уравнение (3.15) для элемента Z_{BW} .

Модель (3.31) действует вполне удовлетворительно для значений p в интервале 0–0,6. Для значений $p > 0,6$ модель не дает адекватные диаграммы импеданса. Этот результат ожидаем, так как он является прямым следствием принятого допущения (3.30), которое постулирует, что изучаемый объект является проводником. Условие $p \rightarrow 1$ равносильно требованию к объекту как к идеальному изолятору, что противоречит упомянутому выше допущению.

4. Основные структуры импедансных моделей

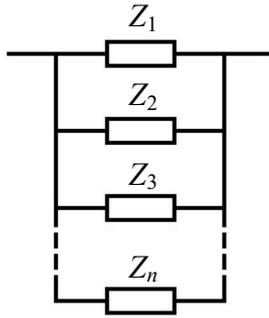
Описанные в предыдущих разделах структурные элементы моделируют импеданс отдельных элементарных стадий суммарного электрохимического процесса. В то же время любой электродный процесс представляет собой сложную гетерогенную реакцию, состоящую из ряда последовательных стадий; некоторые реакции могут протекать по двум или нескольким параллельным путям. Стадии, из которых складывается электродный процесс, могут иметь различную природу. Это могут быть электрохимические и химические стадии, массоперенос участников реакции и др. Следовательно, для наиболее полного и детального описания электрохимической системы, понимания процессов и явлений, выстраивающих поведение системы, требуется комбинация структурных элементов, определенным образом соединенных между собой. Подобная комбинация элементов будет служить моделью исследуемой системы и определять функциональную связь между независимыми и зависимыми переменными и параметрами модели; параметры модели, в свою очередь, будут связаны с характеристиками процессов, протекающих в электрохимической системе. Кроме того, модель позволит предсказать поведение системы и зависимость ее параметров от различных внешних и внутренних факторов.

В методе импедансной спектроскопии в качестве моделей электрохимических систем часто используют эквивалентные электрические схемы, хотя использование их не является обязательным этапом работы с импедансными данными. Так, в «кинетическом» методе анализа экспериментально измеренный импеданс как функция частоты сравнивается с импедансом, теоретически выведенным для конкретного механизма реакции и выраженным через константы скорости и иные кинетические параметры стадий процесса. Однако использование эквивалентных схем оправдывается возможностью более наглядного представления импеданса по сравнению с математическим выражением.

Таким образом, для целей импедансного моделирования необходимо построение модельных структур, составленных из отдельных элементов. С точки зрения системного анализа существуют три основные структуры, которые будут рассмотрены последовательно.

1. *Модель Максвелла.* Эта модель состоит из параллельных ветвей, причем каждая ветвь имеет свою собственную структуру (рис. 4.1). Физический смысл модели Максвелла можно интерпретировать как изображение одновременно протекающих параллельных явлений. Из этого следует основное применение данной структуры для моделирования параллельных явлений или реакций.

а)



б)

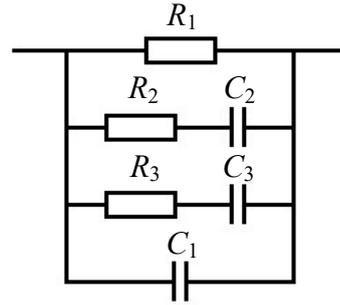


Рис. 4.1. Структура модели Максвелла: а) общий вид, б) пример

Импеданс модели на рисунке 4.1, а можно представить в виде:

$$Z = \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n} \right)^{-1} = (Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n)^{-1}. \quad (4.1)$$

В качестве примера на рисунке 4.1, б приведена эквивалентная электрическая схема, имеющая структуру Максвелла. Импеданс этой схемы равен:

$$Z = \left(\frac{1}{R_1} + j\omega C_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{j\omega C_2}} + \frac{1}{R_3 + \frac{1}{j\omega C_3}} \right)^{-1}. \quad (4.2)$$

2. Модель Фойгта. Структура этой модели (рис. 4.2) состоит из последовательно связанных звеньев, каждое из которых моделирует конечную проводимость с соответствующей постоянной времени τ . Эта модель находит применение при описании проводимости (импеданса) в объеме твердых поликристаллических электролитов, которым свойственна неомогенность, то есть каждому элементарному, локальному объему присущи определенная проводимость и собственная постоянная времени. Так, модель Фойгта позволяет учесть предполагаемое или экспериментально определенное дискретное распределение этих параметров. Кроме того, схема Фойгта используется для описания поведения электродов с поверхностными оксидными слоями, для моделирования процессов, состоящих из нескольких последовательных стадий с адсорбцией разных промежуточных веществ и др.

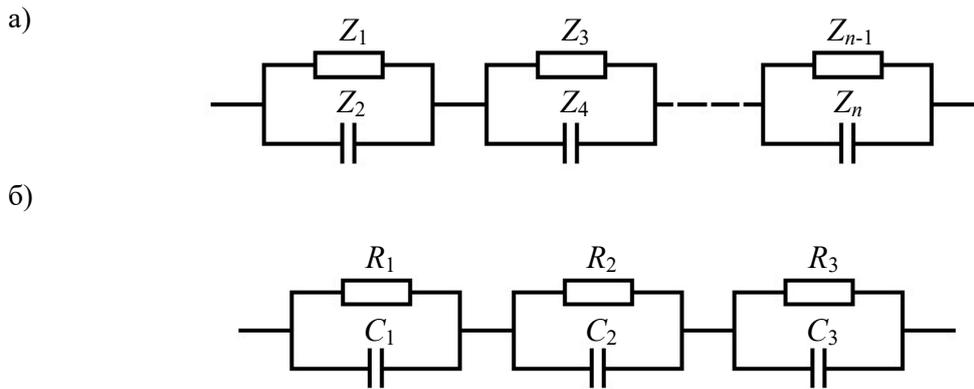


Рис. 4.2. Структура модели Фойгта: а) общий вид, б) пример

Для модели Фойгта (рис. 4.2, а) импеданс рассчитывается по соотношению:

$$Z = \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{Z_3} + \frac{1}{Z_4} \right)^{-1} + \dots + \left(\frac{1}{Z_{n-1}} + \frac{1}{Z_n} \right)^{-1}. \quad (4.3)$$

Импеданс эквивалентной схемы, приведенной на рисунке 4.2, б, равен:

$$Z = \left(\frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_2} + j\omega C_2 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_3} + j\omega C_3 \right)^{-1}. \quad (4.4)$$

3. *Лестничная модель.* Структура этой модели (рис. 4.3) специфична: она состоит из чередующихся параллельных и последовательных связей.

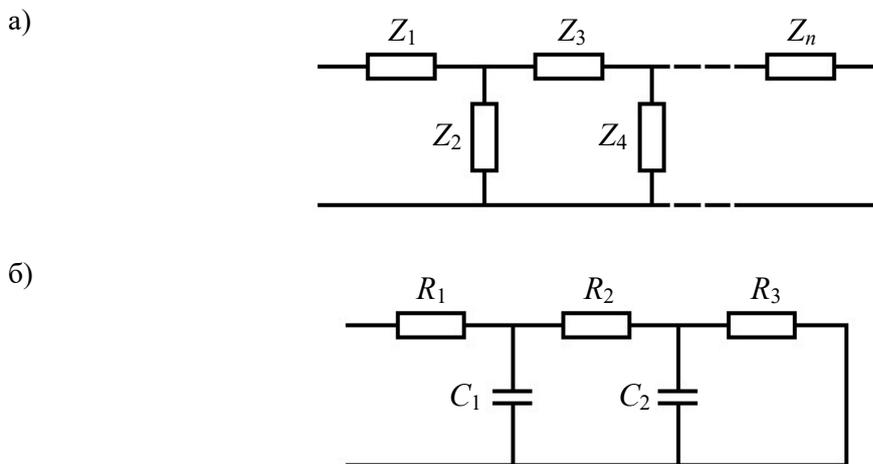


Рис. 4.3. Структура лестничной модели: а) общий вид, б) пример

Импеданс структуры (рис. 4.3, а) в общем виде определяется выражением:

$$Z = Z_1 + \frac{1}{\frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3 + \frac{1}{\frac{1}{Z_4} + \dots + \frac{1}{Z_n}}}}} = Z_1 + \frac{1}{Y_2 + \frac{1}{Z_3 + \frac{1}{Y_4 + \dots + Y_n}}}. \quad (4.5)$$

Импеданс схемы, приведенной на рисунке 4.3, б, равен:

$$Z = R_1 + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_3}}}}. \quad (4.6)$$

Описанные структуры являются базисными. При моделировании реальных объектов с целью полного отражения природы протекающих явлений иногда возникает необходимость в использовании смешанных структур, то есть комбинаций из описанных выше трех структур. Как видно из схематического изображения основных модельных структур, они построены из отдельных элементов, связанных между собой определенным способом. При этом могут быть выделены два основных типа связей – последовательные и параллельные, в зависимости от того, какие величины при этом типе связи суммируются – импедансы или адмиттансы.

5. Импеданс некоторых межфазных процессов

Среди большого числа возможных эквивалентных электрических схем, используемых для моделирования поведения электрохимических систем, можно выделить несколько основных структурных моделей, которые наиболее широко применяются в практике ЭИС-анализа. К этим моделям можно отнести схемы идеально поляризуемого электрода, необратимой реакции переноса заряда, Рэндлса – Эршлера, Долина – Эршлера, Фрумкина – Мелик-Гайказяна и др.

5.1. Импеданс идеально поляризуемого электрода

В этой модели принимается, что на электродной поверхности не протекают фарадеевские реакции и не происходят процессы, вызывающие частотную зависимость емкости двойного электрического слоя. В этом случае общий импеданс системы будет состоять из последовательно соединенных сопротивления раствора R_s и емкости двойного электрического слоя C_{dl} (рис. 5.1).

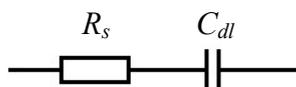


Рис. 5.1. Эквивалентная схема для идеально поляризуемого электрода

Импеданс этой схемы равен:

$$Z = R_s - j \frac{1}{\omega C_{dl}}. \quad (5.1)$$

Спектр импеданса, соответствующий схеме идеально поляризуемого электрода, представляет собой прямую линию, параллельную мнимой оси (рис. 5.2). При экстраполяции прямой до пересечения с действительной осью можно определить сопротивление раствора, а из произвольно выбранных значений мнимой составляющей импеданса при данной частоте ω (по соотношению $Z'' = -1/(\omega C_{dl})$) – двойнослойную емкость.

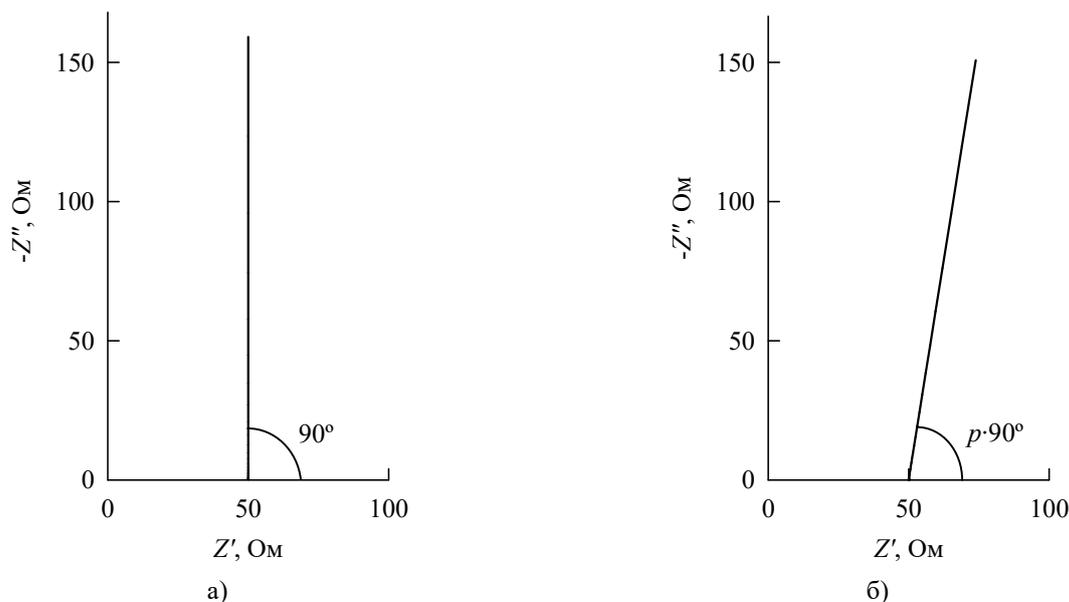


Рис. 5.2. Спектр импеданса для эквивалентной схемы на рис. 5.1 при моделировании двойного электрического слоя емкостью (а) и элементом постоянной фазы (б)

При моделировании двойного слоя элементом постоянной фазы (разд. 3.7) импеданс системы описывается уравнением:

$$Z = R_s + \frac{1}{Q(j\omega)^p}, \quad (5.2)$$

а спектр импеданса имеет вид наклонной прямой (рис. 5.1, б), угол наклона которой составляет $p \cdot 90^\circ$.

Емкость двойного слоя для последовательно соединенных сопротивления R_s и элемента СРЕ рассчитывается из величин Q и p по соотношению:

$$C_{dl} = (QR_s^{1-p})^{1/p}. \quad (5.3)$$

5.2. Импеданс необратимой реакции переноса заряда

Если на электроде протекает необратимая одностадийная реакция, не осложненная адсорбцией реагентов, то фарадеевский импеданс содержит только сопротивление переноса заряда R_{ct} и полный импеданс, включающий сопротивление раствора R_s и емкость двойного электрического слоя C_{dl} , соответствует эквивалентной схеме на рисунке 5.3.

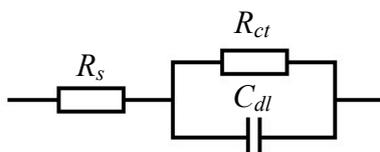


Рис. 5.3. Эквивалентная схема для электрода, на котором протекает необратимая электрохимическая реакция

Импеданс схемы равен:

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega C_{dl} R_{ct})^2} - j \frac{\omega C_{dl} R_{ct}^2}{1 + (\omega C_{dl} R_{ct})^2}. \quad (5.4)$$

На комплексной Z -плоскости эквивалентной схеме соответствует полуокружность, расположенная в емкостной полуплоскости, с центром на оси Z' (рис. 5.4). При $\omega \rightarrow \infty$ полуокружность отсекает на действительной оси отрезок, равный по величине R_s , а при $\omega \rightarrow 0$ – отрезок, равный сумме $R_s + R_{ct}$. Таким образом, по диаметру полуокружности может быть определено сопротивление переноса заряда. Далее, для электрода, находящегося при равновесном потенциале, по соотношению (3.6) может быть вычислена плотность тока обмена, а для поляризуемого электрода (при значительной постоянноточковой поляризации), находящегося в стационарном состоянии, по соотношению (3.8) – коэффициент переноса.

В точке максимума на графике Найквиста выполняется равенство:

$$\omega_{\max} C_{dl} R_{ct} = 1, \quad (5.5)$$

где ω_{\max} – циклическая частота, соответствующая максимуму $|Z''|$. Определив R_{ct} и ω_{\max} , из последнего равенства можно найти величину емкости двойного слоя. Подробно импеданс эквивалентной схемы на рисунке 5.3 разобран в примере 7.3.

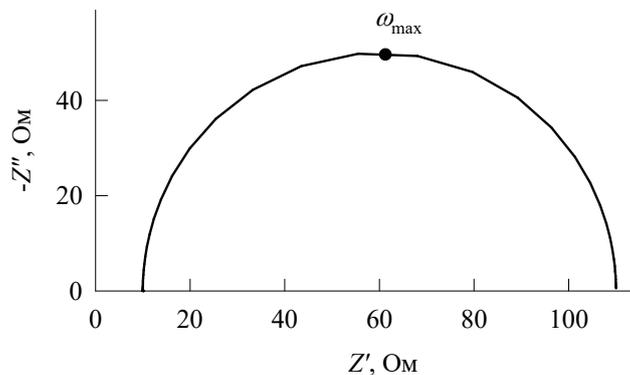


Рис. 5.4. Спектр импеданса для эквивалентной схемы на рис. 5.3

Если вместо емкости двойного слоя в эквивалентную схему на рисунке 5.3 включен элемент постоянной фазы, то график импеданса на комплексной плоскости имеет вид полуокружности, но с центром, расположенным ниже оси абсцисс (рис. 5.5); угол $(1 - p) \cdot 90^\circ$ называется углом смещения. Кривая описывается уравнением:

$$Z = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^p} = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^p}, \quad (5.6)$$

где τ – временная константа, $\tau = (RQ)^{1/p}$. В этом случае время релаксации не является дискретной величиной, а описывается некоторым распределением около среднего значения τ ; угол смещения дает представление о ширине распределения времени релаксации.

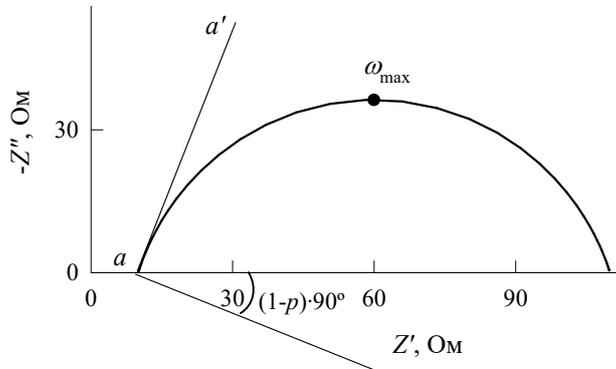


Рис. 5.5. Спектр импеданса для схемы на рис. 5.3 при использовании элемента СРЕ вместо емкости двойного слоя. Прямая aa' – касательная к графику импеданса при $\omega \rightarrow \infty$

Для определения емкости двойного слоя на основе величин Q и p при выполнении эквивалентной схемы на рисунке 5.3 с элементом постоянной фазы вместо емкости может быть использовано соотношение:

$$C_{dl} = Q\omega_{\max}^{p-1}. \quad (5.7)$$

5.3. Импеданс Рэндлса – Эршлера

Если электродная реакция $Ox + ne^- \rightarrow Red$, не осложненная специфической адсорбцией реагентов, не является полностью необратимой, то необходимо учесть наличие диффузионных ограничений, и эквивалентная схема усложняется. Полному импедансу в этом случае соответствует эквивалентная электрическая схема на рисунке 5.6, которая содержит импеданс диффузии Z_d . Эта схема называется эквивалентной схемой Рэндлса – Эршлера.

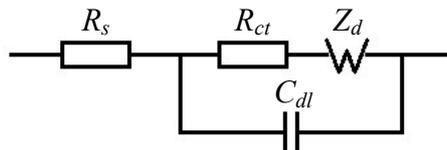


Рис. 5.6. Схема Рэндлса – Эршлера

Импеданс эквивалентной схемы с импедансом Варбурга, приведенной на рисунке 5.6, равен:

$$Z = R_s + \frac{R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \left(\omega C_{dl} \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 + \sqrt{\omega} \sigma C_{dl}) \right)}{(1 + \sqrt{\omega} \sigma C_{dl})^2 + \omega^2 C_{dl}^2 \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2}. \quad (5.8)$$

В широком диапазоне частот график импеданса для эквивалентной схемы Рэндлса – Эршлера имеет вид, приведенный на рисунке 5.7. Анализируя ВЧ-полуокружность, как описано в разделе 5.2, можно определить R_s , R_{ct} и C_{dl} , а по величине отрезка, отсекаемого прямой линией на оси абсцисс, – рассчитать постоянную Варбурга. Если известны число электронов в электродной реакции и концентрация электроактивного вещества, то по выражению для постоянной Варбурга (разд. 3.4) может быть определен коэффициент диффузии электроактивного вещества в растворе. Подробнее эта схема разобрана в примере 7.5.

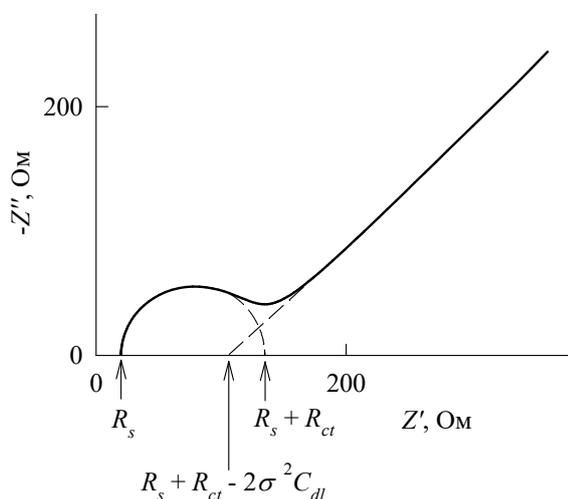


Рис. 5.7. Спектр импеданса для эквивалентной схемы Рэндлса – Эршлера

Для описания сложных электрохимических систем с неоднородной границей раздела также используют обобщенный импеданс Рэндлса – Эршлера. В этом случае эквивалентная схема (рис. 5.8) содержит элемент постоянной фазы вместо C_{dl} и конечный элемент постоянной фазы ВСП вместо импеданса Варбурга.

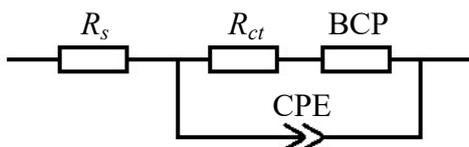


Рис. 5.8. Обобщенная модель Рэндлса – Эршлера

5.4. Импеданс Долина – Эршлера

Если рассматривается реакция, протекающая с конечной скоростью и сопровождающаяся накоплением вещества на поверхности электрода, например, адсорбция компонентов раствора (разд. 5.5), электросорбция и др., то в отсутствие диффузионных ограничений процесс описывается эквивалентной схемой Долина – Эршлера (рис. 5.9). В этой схеме зарядение емкости C_{ads} происходит через некоторое сопротивление R_1 , связанное с конечной скоростью реакции.

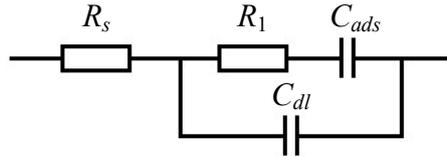


Рис. 5.9. Эквивалентная электрическая схема Долина – Эршлера

Импеданс схемы Долина – Эршлера равен:

$$Z = R_s + \frac{\omega^2 R_1 C_{ads}^2}{(\omega^2 R_1 C_{dl} C_{ads})^2 + (\omega C_{dl} + \omega C_{ads})^2} - j \frac{(\omega C_{dl} + \omega C_{ads}) + \omega^3 R_1^2 C_{dl} C_{ads}^2}{(\omega^2 R_1 C_{dl} C_{ads})^2 + (\omega C_{dl} + \omega C_{ads})^2}. \quad (5.9)$$

Спектр импеданса, соответствующий схеме Долина – Эршлера, состоит из полуокружности при высоких частотах и вертикальной прямой при низких частотах (рис. 5.10).

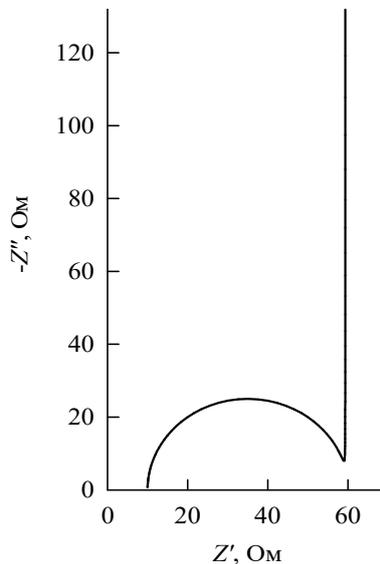


Рис. 5.10. Спектр импеданса для эквивалентной схемы на рис. 5.9

Как и в случае схемы Рэндлса – Эршлера, для описания сложных электрохимических систем с неоднородной границей раздела также используют обобщенный импеданс Долина – Эршлера. Тогда эквивалентная схема на рисунке 5.9 содержит элемент постоянной фазы вместо емкостей C_{ads} и C_{dl} .

5.5. Импеданс Фрумкина – Мелик-Гайказяна

Импеданс идеально поляризуемого электрода в растворе, содержащем поверхностно-активное вещество (ПАВ), которое не участвует в электрохимической реакции, называется импедансом Фрумкина – Мелик-Гайказяна (рис. 5.11). Поверхностная плотность заряда электрода в этом случае является функцией потенциала E и адсорбции Γ : $q = q(E, \Gamma)$.

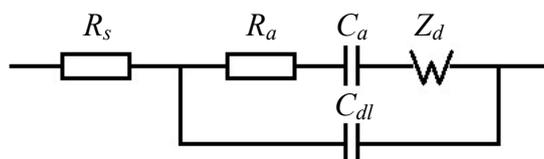


Рис. 5.11. Эквивалентная схема Фрумкина – Мелик-Гайказяна

Емкость C_{dl} в эквивалентной схеме на рисунке 5.11 отражает изменение заряда электрода при изменении его потенциала, емкость C_a – изменение заряда электрода при изменении заполнения поверхности электрода адсорбирующим веществом. Заряжение C_{dl} происходит очень быстро, а заряжение C_a – сравнительно медленно, что является одной из причин релаксации ДЭС (разд. 3.2.1). Сопротивление R_a и диффузионный импеданс Z_d в этой схеме связаны с конечной скоростью процессов адсорбции и диффузии ПАВ соответственно.

Импеданс эквивалентной схемы Фрумкина – Мелик-Гайказяна равен:

$$Z = R_s + \left(j\omega C_{dl} + \frac{j\omega C_a}{1 + j\omega C_a R_a + (1 + j)\omega^{1/2} \sigma C_a} \right)^{-1}. \quad (5.10)$$

Спектр импеданса, соответствующий схеме Фрумкина – Мелик-Гайказяна, представлен на рисунке 5.12.

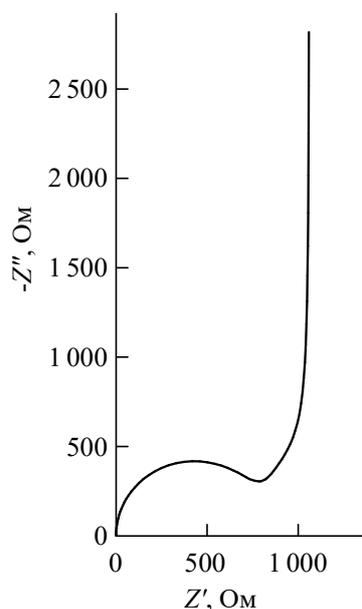
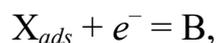
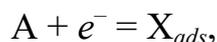


Рис. 5.12. Спектр импеданса для эквивалентной схемы на рис. 5.11

5.6. Импеданс двухстадийной реакции с адсорбцией промежуточного вещества

Для описания двухстадийной реакции с адсорбцией одного промежуточного вещества на электродной поверхности, которая в общем случае может быть представлена в виде:



при отсутствии влияния стадий массопереноса используется эквивалентная электрическая схема, приведенная на рисунке 5.13, а, или тождественные ей схемы (рис. 5.13, б–г). Эквивалентные схемы на рисунке 5.13 находят широкое применение при моделировании различных электродных процессов. Например, эти схемы используются (при дополнительных допущениях) для описания реакции выделения водорода, активного анодного растворения металлических электродов и др.

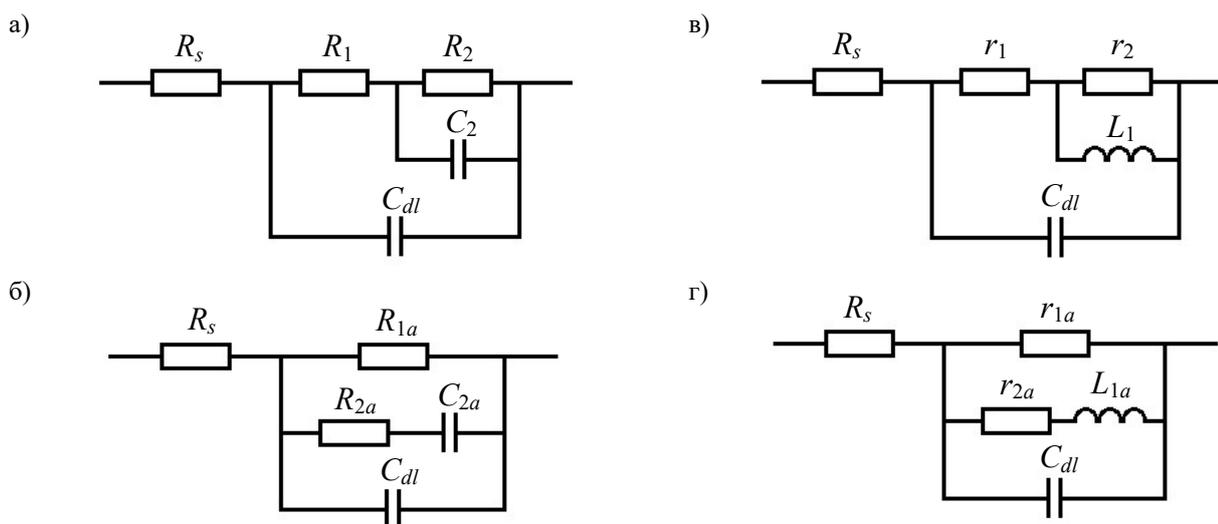


Рис. 5.13. Эквивалентные электрические схемы для двухстадийной реакции с адсорбцией промежуточного вещества на электродной поверхности

В схеме на рисунке 5.13, а: R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и емкость C_2 описывают адсорбцию интермедиата на поверхности электрода, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя. В зависимости от значений элементов этой схемы на комплексной Z -плоскости ей могут соответствовать различные виды графиков импеданса: две хорошо разделенные емкостные полуокружности (рис. 2.1, рис. 5.14, а); одна емкостная дуга (рис. 5.14, б); одна емкостная ВЧ-дуга и одна индуктивная НЧ-дуга (рис. 5.14, в) и др.

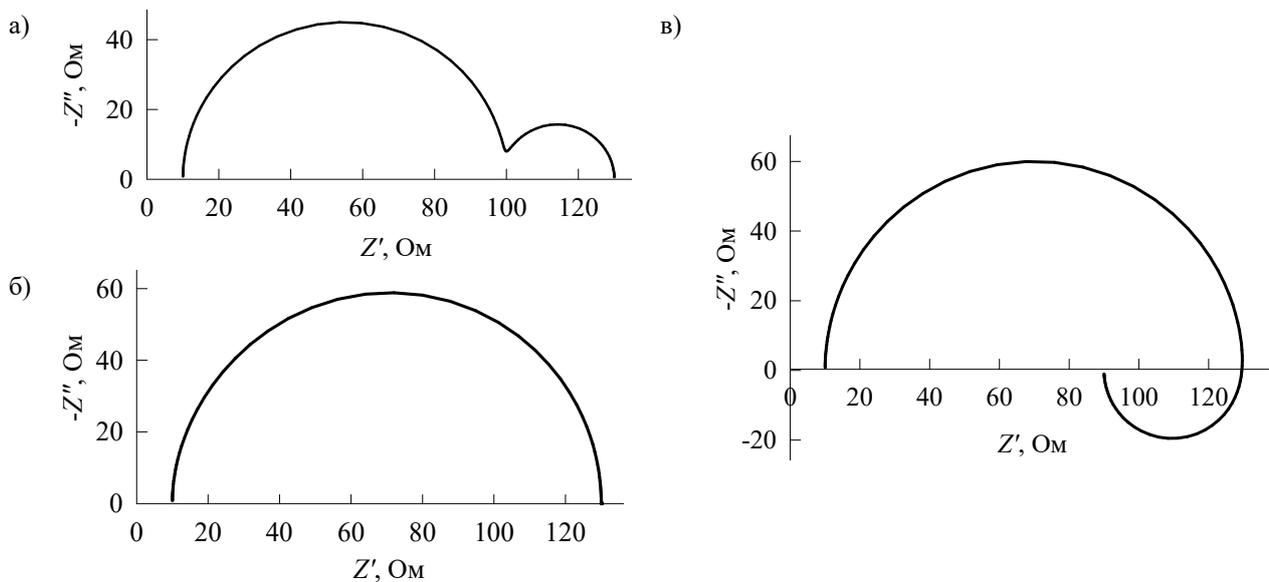


Рис. 5.14. Общий вид спектров импеданса для эквивалентной схемы на рис. 5.13

5.7. Импеданс электрода при потенциале коррозии

На корродирующем электроде одновременно протекает не менее одной анодной реакции и не менее одной катодной реакции. При этом сумма анодных токов по величине равна сумме катодных токов. Общий вид эквивалентной электрической схемы для корродирующего электрода представлен на рисунке 5.15.

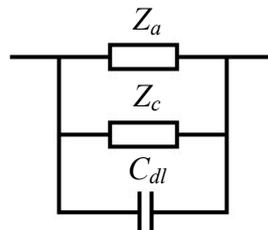


Рис. 5.15. Общий вид эквивалентной схемы электрода при потенциале коррозии

В схеме на рисунке 5.15: Z_a и Z_c – фарадеевские импедансы анодной и катодной реакций при потенциале коррозии E_{cor} , C_{dl} – емкость двойного электрического слоя на электроде при E_{cor} . Импедансы Z_a и Z_c могут содержать разные элементы.

В основе теоретического анализа импеданса корродирующих электродов лежит соотношение:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_a} + \frac{1}{Z_c} + j\omega C_{dl}. \quad (5.11)$$

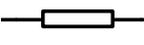
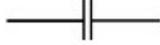
В этом уравнении содержится предположение о выполнении принципа суперпозиции параллельных реакций, согласно которому каждая из реакций да-

ет независимый вклад в общий фарадеевский процесс. Кроме того, уравнение соответствует независимому протеканию фарадеевских реакций и процесса зарядки двойного слоя. Сложные многостадийные анодные и катодные реакции с участием промежуточных адсорбированных частиц связаны конкуренцией этих частиц за поверхностные места.

В заключение раздела следует отметить, что приведенные эквивалентные электрические схемы и соответствующие им спектры импеданса являются теоретическими и не отражают всех процессов, протекающих в реальных электрохимических системах. При рассмотрении реальных объектов необходимо учитывать не только их отличие от идеализированных систем (например, через наличие распределенных элементов), но и исключительную сложность исследуемых систем и самые разнообразные отклики в зависимости от природы систем и совокупности параметров эксперимента. Так, при регистрации спектров импеданса возможно наложение процессов с близкими постоянными времени, что на комплексной Z -плоскости проявляется в перекрывании откликов от разных структурных элементов и слабом их разрешении. Для лучшего разрешения спектра импеданса и наиболее достоверной идентификации его элементов рекомендуется варьировать параметры эксперимента, среди которых могут быть температура, наложение внешней разности потенциалов, кислотность и состав электролита, концентрация электроактивного вещества и др. При этом изменяются вклады разных факторов в полный отклик системы на воздействие переменным током, что позволяет, во-первых, более надежно определить тип эквивалентной схемы и, во-вторых, проследить за изменением каждой составляющей отклика, связанной с определенным элементом схемы. Кроме того, при выборе эквивалентной схемы следует иметь в виду, что удачный выбор предполагает не только совпадение теоретической и экспериментальной Z'' , Z' -зависимостей, но и согласованность схемы с физической моделью системы. В ряде случаев достаточно ограничиться более простой эквивалентной схемой (содержащей меньшее число элементов), но более обоснованной и полнее соответствующей физической модели объекта.

6. Тестовые задания

6.1. Вариант I

1. В формуле для электрохимического импеданса $Z = Z' + jZ''$ величина Z' – это:
- а) действительная составляющая импеданса в) модуль импеданса
б) мнимая составляющая импеданса г) фазовый угол
2. Величина, обратная импедансу, называется:
- а) комплексный электрический модуль в) адмиттанс
б) комплексная емкость г) иммитанс
3. График, соответствующий уравнению $Z = Z' + jZ''$ и отражающий зависимость мнимой составляющей импеданса от действительной составляющей, называется:
- а) график комплексной проводимости в) график Найквиста
б) график Боде г) график комплексной емкости
4. Импеданс емкости C равен:
- а) $Z = C$ в) $Z = j\omega C$
б) $Z = 1/(j\omega C)$ г) $Z = C(j\omega)^{-p}$
5. Единицы измерения индуктивности L :
- а) Ом·см² в) Ф/см²
б) Гн·см² г) А/см²
6. Импеданс элемента постоянной фазы Q равен:
- а) $Z = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$ в) $Z = j\omega Q$
б) $Z = 1/(j\omega Q)^p$ г) $Z = Q(j\omega)^p$
7. Сопротивление R в эквивалентных схемах обозначается:
- а)  в) 
б)  г) 
8. При последовательном соединении элементов эквивалентной схемы складываются их:
- а) иммитансы в) адмиттансы
б) импедансы г) фазовые углы

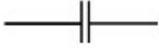
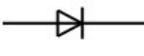
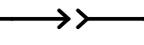
9. Элемент электрической цепи, в котором происходит накопление заряда в магнитном поле, – это:

- а) сопротивление
- б) индуктивность
- в) емкость
- г) импеданс диффузии

10. Единицы измерения постоянной Варбурга:

- а) $\text{Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$
- б) $\text{Гн}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-(p+1)}$
- в) $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{p-1}$
- г) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^p$

11. Элемент постоянной фазы СРЕ в эквивалентных схемах обозначается:

- а) 
- б) 
- в) 
- г) 

12. При каком значении параметра p элемент постоянной фазы СРЕ представляет собой идеальную емкость:

- а) 0
- б) 1
- в) -1
- г) 0,5

13. Для элемента СРЕ при всех частотах характерно:

- а) $Z'' = Z'$
- б) постоянство отношения Z''/Z'
- в) $-Z'' = Z'$
- г) постоянство разности $Z'' - Z'$

14. Параллельное соединение фарадеевского и двойнослойного импеданса образует:

- а) межфазный импеданс
- б) импеданс ячейки
- в) сопротивление электролита
- г) адмиттанс ячейки

15. Импеданс является комплексной величиной, характеризуемой:

- а) модулем импеданса и адмиттанса
- б) модулем комплексной емкости
- в) модулем импеданса и разностью фаз между переменными напряжением и током
- г) разностью фаз между переменными напряжением и током

16. На графике Найквиста импеданс индуктивности отображается:

- а) вертикальной прямой в области $Z'' > 0$
- б) вертикальной прямой в области $Z'' < 0$
- в) горизонтальной прямой в области $Z' > 0$
- г) точкой на действительной оси

17. Элемент постоянной фазы СРЕ может быть использован для моделирования:

- а) емкости
б) индуктивности
в) импеданса диффузии
г) а, б, в

18. Мнимая составляющая импеданса Z'' может быть рассчитана по формуле:

- а) $Z'' = |Z| (\sin\varphi + \cos\varphi)$
б) $Z'' = |Z| \sin\varphi$
в) $Z'' = |Z| \cos\varphi$
г) $Z'' = |Z| \operatorname{tg}\varphi$

19. Две величины – импеданс и адмиттанс – объединяют в понятие:

- а) оммитанс
б) иммитанс
в) комплексная емкость
г) комплексный электрический модуль

20. Диапазон значений амплитуды переменного сигнала, используемых при проведении электрохимических импедансных измерений, составляет:

- а) 100–500 мВ
б) 1–50 мВ
в) 0,01–1 мВ
г) 0,5–1 В

21. Линейная электрическая цепь, которая имеет тот же спектр импеданса, что и исследуемая система (или максимально близкий к нему), – это:

- а) тождественная схема
б) схема фарадеевского импеданса
в) схема подключения элементов цепи
г) эквивалентная электрическая схема

22. Действительные составляющие адмиттанса Y' и импеданса Z' связаны соотношением:

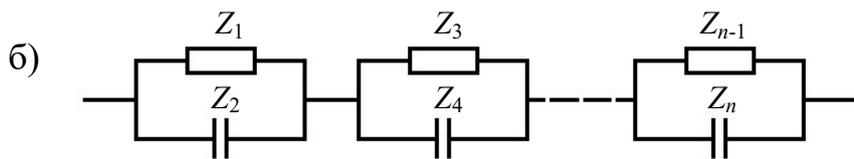
- а) $Y' = \frac{Z'}{|Z|^2}$
б) $Y' = Z' \cdot |Z|$
в) $Y' = -\frac{Z'}{|Z|^2}$
г) $Y' = \frac{Z'}{|Z|}$

23. Общая емкость C двух параллельно соединенных конденсаторов с емкостями C_1 и C_2 определяется по формуле:

- а) $C = C_1 + C_2$
б) $C = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}$
в) $C = (C_1 + C_2)/2$
г) $C = \frac{C_1 + C_2}{C_1 \cdot C_2}$

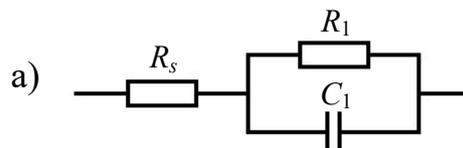
24. Общее сопротивление R двух последовательно соединенных сопротивлений R_1 и R_2 определяется по формуле:

- а) $R = R_1 + R_2$
б) $R = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$
в) $R = (R_1 + R_2)/2$
г) $R = \frac{R_1 + R_2}{R_1 \cdot R_2}$

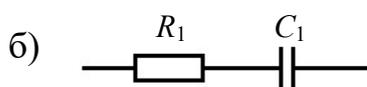


32. Привести в соответствие наименование эквивалентной электрической схемы и ее структуру:

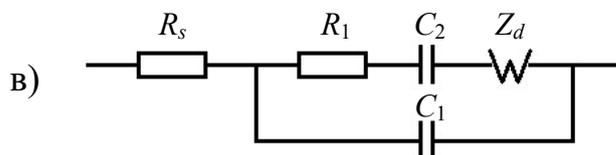
32.1 Схема Фрумкина – Мелик-Гайказяна



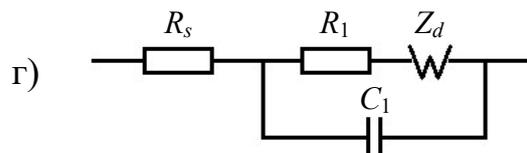
32.2 Схема гладкого идеально поляризуемого электрода



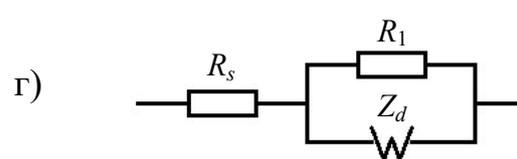
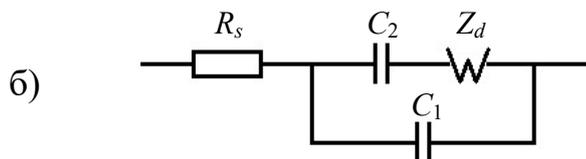
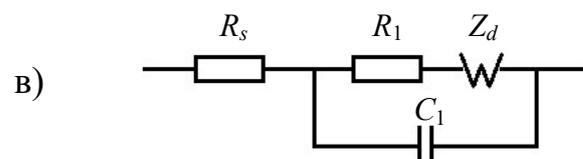
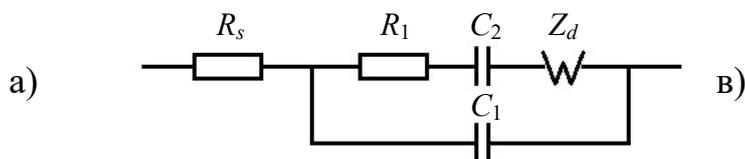
32.3 Схема Рэндлса – Эршлера



32.4 Схема необратимой реакции переноса заряда



33. Эквивалентная схема Фрумкина – Мелик-Гайказяна при диффузионном контроле процесса адсорбции имеет вид:



34. Импеданс последовательной RL -цепи равен:

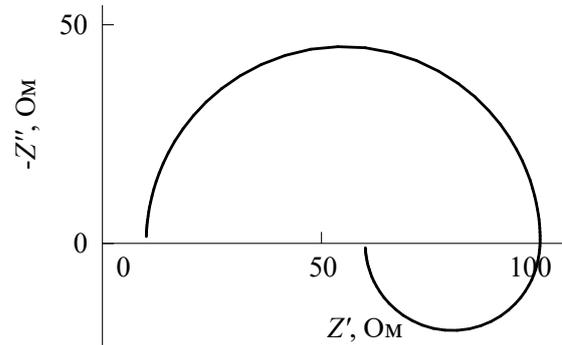
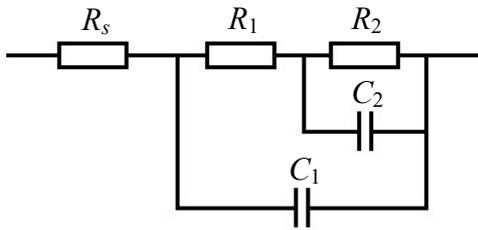
а) $Z = \frac{1}{R} + j\omega L$

в) $Z = R + \frac{1}{j\omega L}$

б) $Z = (R + j\omega L)^{-1}$

г) $Z = R + j\omega L$

40. При каких значениях элементов R_2 и C_2 эквивалентная электрическая схема соответствует спектру импеданса:



- а) $R_2 > 0, C_2 > 0$
 б) $R_2 < 0, C_2 > 0$

- в) $R_2 > 0, C_2 < 0$
 г) $R_2 < 0, C_2 < 0$

<i>Ответы:</i>	1 а	11 г	21 г	31 б
	2 в	12 б	22 а	32 1в, 2б, 3г, 4а
	3 в	13 б	23 а	33 б
	4 б	14 а	24 а	34 г
	5 б	15 в	25 б	35 а
	6 а	16 а	26 в	36 в
	7 б	17 г	27 а	37 в
	8 б	18 б	28 г	38 а
	9 б	19 б	29 а	39 а
	10 а	20 б	30 г	40 г

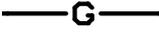
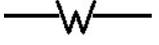
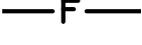
9. Элемент электрической цепи, в котором происходит накопление заряда в электрическом поле, – это:

- а) сопротивление
- б) индуктивность
- в) емкость
- г) импеданс диффузии

10. Единицами измерения параметра Q элемента СРЕ не являются:

- а) $\text{Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$
- б) $\text{Гн}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-(p+1)}$
- в) $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{p-1}$
- г) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-p}$

11. Диффузионный импеданс в эквивалентных схемах обозначается:

- а) 
- б) 
- в) 
- г) 

12. При каком значении параметра p элемент постоянной фазы СРЕ представляет собой идеальную индуктивность:

- а) 0
- б) 1
- в) -1
- г) 0,5

13. Для элемента СРЕ при всех частотах характерно:

- а) $|Z''| = |Z'|$
- б) постоянство фазового угла φ
- в) $-Z'' = Z'$
- г) постоянство разности $|Z''| - |Z'|$

14. Последовательное соединение сопротивления электролита и параллельно подключенных фарадеевского импеданса и двойнослойного импеданса образует:

- а) межфазный импеданс
- б) импеданс ячейки
- в) импеданс электролита
- г) комплексную емкость электролита

15. Импеданс является комплексной величиной, характеризуемой:

- а) действительной и мнимой составляющими импеданса
- б) разностью фаз между переменными напряжением и током
- в) модулем импеданса
- г) модулем адмиттанса

16. На графике Найквиста импеданс емкости отображается:

- а) вертикальной прямой в области $Z'' > 0$
- б) вертикальной прямой в области $Z'' < 0$
- в) горизонтальной прямой в области $Z' > 0$
- г) точкой на действительной оси

24. Общее сопротивление R двух параллельно соединенных сопротивлений R_1 и R_2 рассчитывается по формуле:

а) $R = R_1 + R_2$

в) $R = (R_1 + R_2)/2$

б) $R = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$

г) $R = \frac{R_1 + R_2}{R_1 \cdot R_2}$

25. Импеданс какого элемента электрической цепи содержит только действительную составляющую:

а) сопротивления R

в) элемента Варбурга Z_w

б) емкости C

г) элемента постоянной фазы CPE

26. Импеданс какого элемента электрической цепи содержит действительную и мнимую составляющие:

а) сопротивления R

в) индуктивности L

б) емкости C

г) элемента постоянной фазы CPE

27. Импеданс гомогенной химической реакции первого порядка равен:

а) $Z = \frac{RT}{(nF)^2 c_s^0} \cdot \frac{1}{j\omega + k}$

в) $Z = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{j\omega D}}$

б) $Z = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{D(j\omega + k)}}$

г) $Z = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{j\omega D}} \operatorname{th} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right)$

28. Сопротивление переноса заряда при значительной постоянноточковой поляризации рассчитывается по формуле:

а) $\frac{RT\delta}{(nF)^2 cD}$

в) $\frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\alpha \bar{i} + (1 - \alpha) \bar{i}}$

б) $\frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_0}$

г) $\frac{RT}{\alpha nF} \cdot \frac{1}{i}$

29. При моделировании последовательно протекающих процессов или явлений преимущественно используются:

а) модель Максвелла

в) модель Фойгта и лестничная модель

б) модели Максвелла и Фойгта

г) лестничная модель и модель Максвелла

30. При моделировании реальных систем с целью полного отражения природы протекающих процессов и явлений используются типы связей:

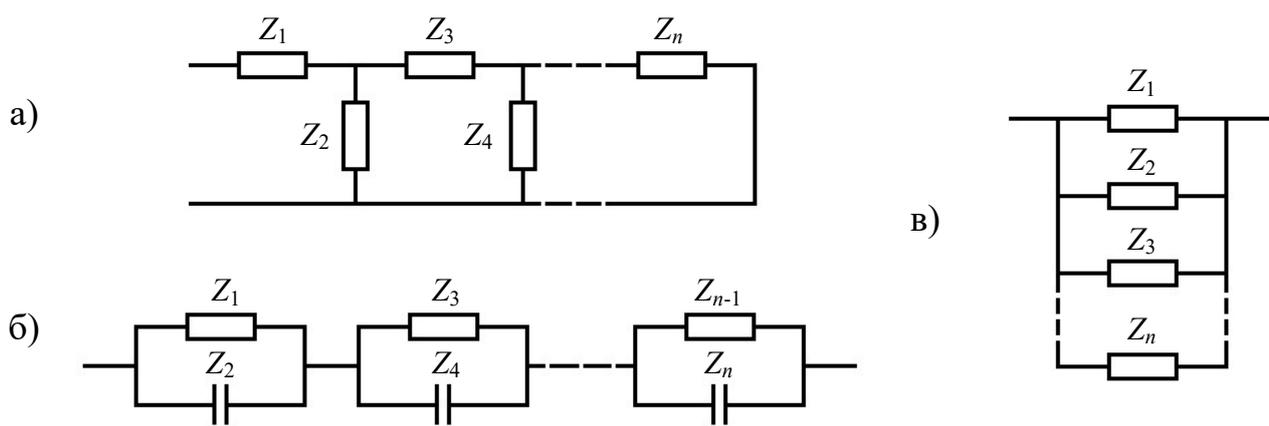
а) параллельные

в) комбинация последовательных

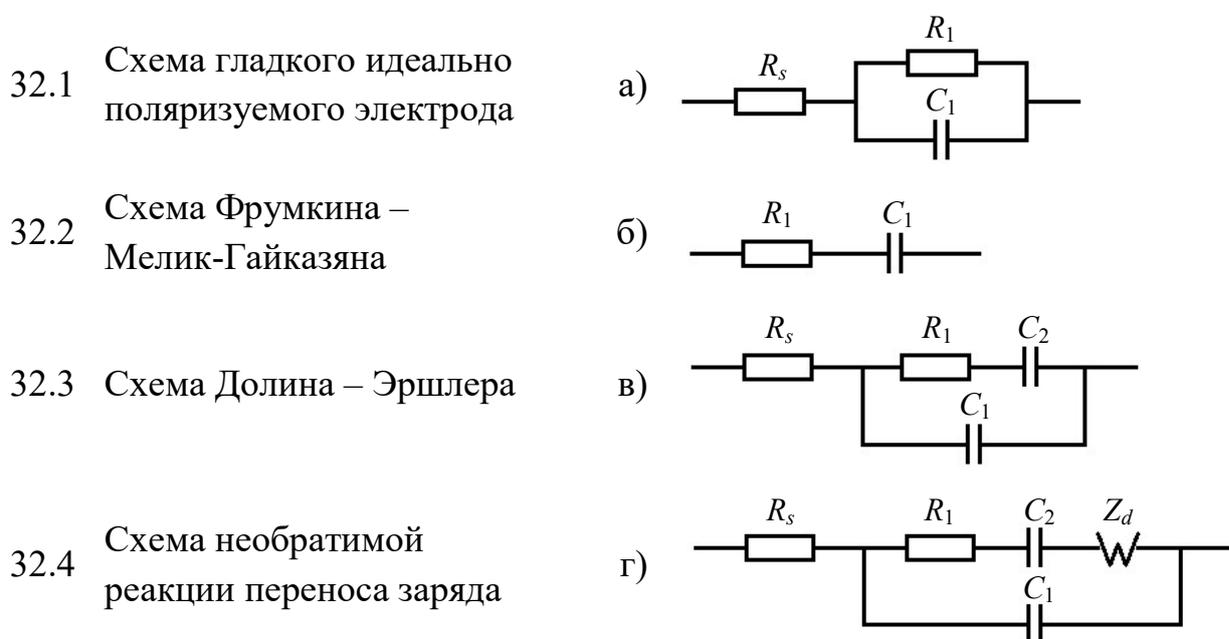
б) последовательные

и параллельных связей

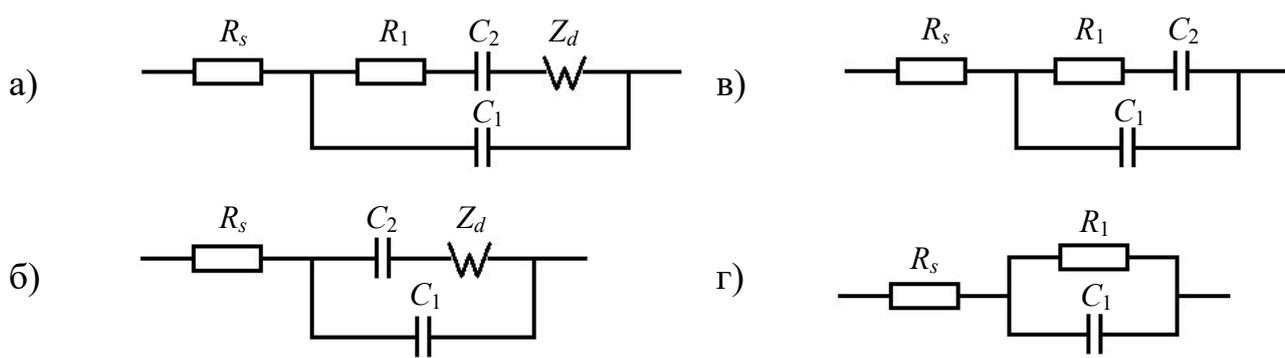
31. Тип соединения элементов какой структуры соответствует модели Максвелла:



32. Привести в соответствие наименование эквивалентной электрической схемы и ее структуру:



33. Эквивалентная схема Фрумкина – Мелик-Гайказяна при кинетическом контроле процесса адсорбции имеет вид:



составляет:

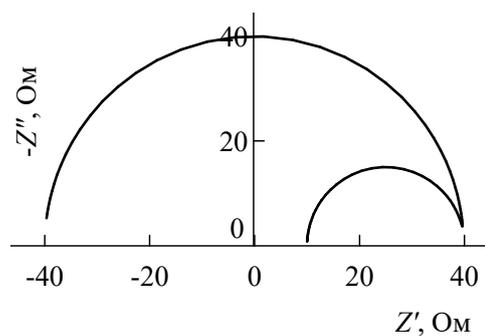
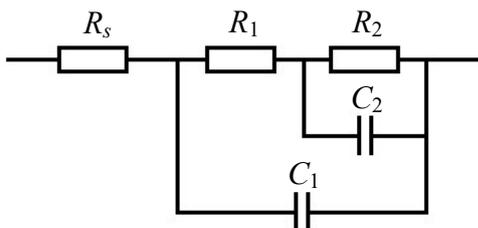
а) $Z' = R_s + R_1 + R_2$

в) $Z' = R_1 + R_2$

б) $Z' = R_s + \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$

г) $Z' = R_s + R_1$

40. При каких значениях элементов R_2 и C_2 эквивалентная электрическая схема соответствует спектру импеданса:



а) $R_2 > 0, C_2 > 0$

в) $R_2 > 0, C_2 < 0$

б) $R_2 < 0, C_2 > 0$

г) $R_2 < 0, C_2 < 0$

<i>Ответы:</i>	1 г	11 б	21 а	31 в
	2 а	12 в	22 в	32 1б, 2Г, 3В, 4а
	3 б	13 б	23 а	33 в
	4 а	14 б	24 б	34 в
	5 в	15 а	25 а	35 а
	6 а	16 б	26 г	36 в
	7 в	17 г	27 б	37 б
	8 в	18 в	28 г	38 б
	9 в	19 г	29 в	39 г
	10 а	20 в	30 в	40 б

7. Примеры решения задач

Пример 7.1. Пересчитать параллельную R_1C_1 -цепь (рис. 7.1, а) на эквивалентную ей последовательную R_2C_2 -цепь (рис. 7.1, б) для переменного тока частотой ω .



Рис. 7.1. Параллельная R_1C_1 -цепь (а) и последовательная R_2C_2 -цепь (б)

Решение.

Для пересчета параллельной R_1C_1 -цепи на эквивалентную ей последовательную R_2C_2 -цепь запишем выражения импеданса для каждой цепи.

1. Импеданс Z_1 параллельной R_1C_1 -цепи равен:

$$Z_1 = \left(\frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \right)^{-1} = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1}. \quad (7.1)$$

Найдем действительную Z_1' и мнимую Z_1'' составляющие импеданса параллельной R_1C_1 -цепи. Для этого умножим и разделим правую часть уравнения (7.1) на комплексное число, сопряженное числу $(1 + j\omega R_1 C_1)$:

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1} \cdot \frac{(1 - j\omega R_1 C_1)}{(1 - j\omega R_1 C_1)} = \frac{R_1 - j\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} - j \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}. \quad (7.2)$$

Выпишем отдельно выражения для действительной и мнимой составляющих импеданса:

$$Z_1' = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}; \quad Z_1'' = -\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}. \quad (7.3)$$

2. Импеданс Z_2 последовательной R_2C_2 -цепи равен:

$$Z_2 = R_2 + \frac{1}{j\omega C_2} = R_2 - \frac{j}{\omega C_2}. \quad (7.4)$$

Выражения для действительной Z_2' и мнимой Z_2'' составляющих импеданса имеют вид:

$$Z_2' = R_2; \quad Z_2'' = -\frac{1}{\omega C_2}. \quad (7.5)$$

3. Из теории комплексных чисел известно, что комплексные числа (в нашем случае это $Z_1 = Z_1' + jZ_1''$ и $Z_2 = Z_2' + jZ_2''$) равны между собой только тогда,

когда равны их действительная и мнимая части. Приравняв действительные и мнимые составляющие импеданса параллельной R_1C_1 -цепи и последовательной R_2C_2 -цепи, получаем:

$$\begin{aligned} Z_1' &= Z_2'; \\ R_2 &= \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}. \end{aligned} \quad \begin{aligned} Z_1'' &= Z_2''; \\ -\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} &= -\frac{1}{\omega C_2}; \\ C_2 &= \frac{1 + (\omega R_1 C_1)^2}{(\omega R_1)^2 C_1} = C_1 + \frac{1}{(\omega R_1)^2 C_1}. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Ответ: $R_2 = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}; C_2 = C_1 + \frac{1}{(\omega R_1)^2 C_1}.$

Пример 7.2. Доказать, что эквивалентные электрические схемы, приведенные на рисунке 1.6, а, б, являются тождественными; найти соотношения между параметрами схем. Вычислить значения элементов схемы на рисунке 1.6, а, если величины параметров схемы на рисунке 1.6, б составляют: $R_{1B} = 20$ Ом, $R_{2B} = 80$ Ом, $C_{1B} = 20$ мкФ, $C_{2B} = 0,05$ Ф.

Решение.

Для нахождения соотношений тождественности между параметрами эквивалентных схем на рис. 1.6, а, б запишем выражения адмиттанса для каждой цепи.

1. Адмиттанс Y_1 эквивалентной схемы на рисунке 1.6, а равен:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \frac{1}{R_{1A}} + \frac{1}{R_{2A} + \frac{1}{j\omega C_{2A}}} + j\omega C_{1A} = \frac{1}{R_{1A}} + \frac{j\omega C_{2A}}{1 + j\omega C_{2A} R_{2A}} + j\omega C_{1A} = \\ &= \frac{1}{R_{1A}} + \frac{j\omega C_{2A}}{1 + j\omega C_{2A} R_{2A}} \cdot \frac{1 - j\omega C_{2A} R_{2A}}{1 - j\omega C_{2A} R_{2A}} + j\omega C_{1A} = \frac{1}{R_{1A}} + \frac{j\omega C_{2A} + (\omega C_{2A})^2 R_{2A}}{1 + (\omega C_{2A} R_{2A})^2} + j\omega C_{1A}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Выпишем выражения для действительной Y_1' и мнимой Y_1'' составляющих адмиттанса:

$$Y_1' = \frac{1}{R_{1A}} + \frac{(\omega C_{2A})^2 R_{2A}}{1 + (\omega C_{2A} R_{2A})^2}, \quad Y_1'' = \omega C_{1A} + \frac{\omega C_{2A}}{1 + (\omega C_{2A} R_{2A})^2}. \quad (7.8)$$

2. Адмиттанс Y_2 эквивалентной схемы на рисунке 1.6, б):

$$\begin{aligned}
 Y_2 &= \frac{1}{R_{1B} + \frac{1}{\frac{1}{R_{2B}} + j\omega C_{2B}}} + j\omega C_{1B} = \frac{1}{R_{1B} + \frac{R_{2B}}{1 + j\omega C_{2B}R_{2B}}} + j\omega C_{1B} = \\
 &= \frac{1}{\frac{R_{1B} + R_{2B} + j\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B}}{1 + j\omega C_{2B}R_{2B}}} + j\omega C_{1B} = \\
 &= \frac{1 + j\omega C_{2B}R_{2B}}{(R_{1B} + R_{2B}) + j\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B}} \cdot \frac{(R_{1B} + R_{2B}) - j\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B}}{(R_{1B} + R_{2B}) - j\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B}} + j\omega C_{1B} = \quad (7.9) \\
 &= \frac{(R_{1B} + R_{2B}) - j\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B} + j\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B} + j\omega C_{2B}R_{2B}^2 + (\omega C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2} + j\omega C_{1B} = \\
 &= \frac{(R_{1B} + R_{2B}) + j\omega C_{2B}R_{2B}^2 + (\omega C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2} + j\omega C_{1B}.
 \end{aligned}$$

Выражения для действительной Y_2' и мнимой Y_2'' составляющих адмиттанса имеют вид:

$$Y_2' = \frac{(R_{1B} + R_{2B}) + (\omega C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2}, \quad Y_2'' = \omega C_{1B} + \frac{\omega C_{2B}R_{2B}^2}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2}. \quad (7.10)$$

3. Комплексные числа (в нашем случае это $Y_1 = Y_1' + jY_1''$ и $Y_2 = Y_2' + jY_2''$) равны между собой тогда, когда равны их действительная и мнимая части, то есть:

$$Y_1' = Y_2', \quad Y_1'' = Y_2''.$$

Приравняем действительные составляющие адмиттанса эквивалентных схем (выражения (7.8) и (7.10)) и проведем некоторые преобразования:

$$\begin{aligned}
 Y_1' &= Y_2', \\
 \frac{1}{R_{1A}} + \frac{(\omega C_{2A})^2 R_{2A}}{1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2} &= \frac{(R_{1B} + R_{2B}) + (\omega C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2}, \\
 \frac{1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2 + (\omega C_{2A})^2 R_{1A}R_{2A}}{R_{1A} \cdot (1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2)} &= \frac{(R_{1B} + R_{2B}) + (\omega C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2}, \\
 [1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2 + (\omega C_{2A})^2 R_{1A}R_{2A}] \cdot [(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2] &= \\
 = [(R_{1B} + R_{2B}) + (\omega C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}] \cdot [R_{1A} \cdot (1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2)] & \quad (7.11)
 \end{aligned}$$

Раскроем скобки в левой и правой частях уравнения (7.11):

$$\begin{aligned}
& (R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 + (R_{1B} + R_{2B})^2 \cdot (\omega C_{2A} R_{2A})^2 + (\omega C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 \cdot (\omega C_{2A} R_{2A})^2 + \\
& + (R_{1B} + R_{2B})^2 \cdot (\omega C_{2A})^2 R_{1A} R_{2A} + (\omega C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 \cdot (\omega C_{2A})^2 R_{1A} R_{2A} = \\
& = R_{1A} \cdot (R_{1B} + R_{2B}) + (\omega C_{2B} R_{2B})^2 R_{1A} R_{1B} + (\omega C_{2A} R_{2A})^2 \cdot R_{1A} \cdot (R_{1B} + R_{2B}) + \\
& + (\omega C_{2A} R_{2A})^2 \cdot (\omega C_{2B} R_{2B})^2 R_{1A} R_{1B}.
\end{aligned} \tag{7.12}$$

Выражение (7.12) является многочленом четвертой степени относительно ω с неопределенными коэффициентами. Для нахождения коэффициентов составим и решим систему уравнений, приравняв коэффициенты при ω в одинаковых степенях.

Коэффициенты при ω^0 :

$$(R_{1B} + R_{2B})^2 = R_{1A} \cdot (R_{1B} + R_{2B}). \tag{7.13}$$

Из выражения (7.13) следует, что:

$$R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}. \tag{7.14}$$

Выражение (7.14) является одним из соотношений тождественности эквивалентных схем на рисунке 1.6, *а*, *б* и связывает сопротивление R_{1A} и сопротивления R_{1B} и R_{2B} .

Коэффициенты при ω^2 :

$$\begin{aligned}
& (C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 + (R_{1B} + R_{2B})^2 \cdot (C_{2A} R_{2A})^2 + (R_{1B} + R_{2B})^2 \cdot (C_{2A})^2 R_{1A} R_{2A} = \\
& = (C_{2B} R_{2B})^2 R_{1A} R_{1B} + (C_{2A} R_{2A})^2 \cdot R_{1A} \cdot (R_{1B} + R_{2B}).
\end{aligned} \tag{7.15}$$

В уравнении (7.15) вместо сопротивления R_{1A} подставим сумму $R_{1B} + R_{2B}$, раскроем скобки, приведем подобные члены:

$$\begin{aligned}
& (C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 + R_{1A}^2 \cdot (C_{2A} R_{2A})^2 + (C_{2A})^2 R_{1A}^3 R_{2A} = (C_{2B} R_{2B})^2 (R_{1B} + R_{2B}) R_{1B} + (C_{2A} R_{2A})^2 \cdot R_{1A}^2, \\
& (C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 + (C_{2A})^2 R_{1A}^3 R_{2A} = (C_{2B} R_{2B})^2 R_{1B}^2 + (C_{2B} R_{2B})^2 R_{1B} R_{2B}, \\
& (C_{2A})^2 R_{1A}^3 R_{2A} = (C_{2B} R_{2B})^2 R_{1B} R_{2B}.
\end{aligned} \tag{7.16}$$

Коэффициенты при ω^4 :

$$(C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 \cdot (C_{2A} R_{2A})^2 + (C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 \cdot (C_{2A})^2 R_{1A} R_{2A} = (C_{2A} R_{2A})^2 \cdot (C_{2B} R_{2B})^2 R_{1A} R_{1B}. \tag{7.17}$$

Разделим левую и правую части (7.17) на произведение $R_{2A} R_{1B} R_{2B}^2 C_{2A}^2 C_{2B}^2$:

$$R_{2A} R_{1B} + R_{1A} R_{1B} = R_{1A} R_{2A}. \tag{7.18}$$

Подставим в полученное выражение (7.18) вместо сопротивления R_{1A} сумму $R_{1B} + R_{2B}$:

$$R_{2A}R_{1B} + (R_{1B} + R_{2B})R_{1B} = (R_{1B} + R_{2B})R_{2A}. \quad (7.19)$$

Раскроем скобки и выразим сопротивление R_{2A} :

$$R_{2A}R_{1B} + R_{1B}^2 + R_{1B}R_{2B} = R_{1B}R_{2A} + R_{2B}R_{2A}, \quad (7.20)$$

$$R_{2A} = \frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}}. \quad (7.21)$$

Выражение (7.21) связывает сопротивление R_{2A} и сопротивления R_{1B} и R_{2B} .

Вернемся к уравнению (7.16) и подставим в него вместо сопротивления R_{1A} выражение (7.14), а вместо сопротивления R_{2A} выражение (7.21):

$$C_{2A}^2(R_{1B} + R_{2B})^3 \left(\frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}} \right) = (C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}R_{2B}. \quad (7.22)$$

Выразим из уравнения (7.22) емкость C_{2A} :

$$C_{2A}^2 = \frac{(C_{2B}R_{2B})^2 R_{1B}R_{2B}^2}{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})^4}, \quad (7.23)$$

$$C_{2A} = C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2. \quad (7.24)$$

Выражение (7.24) связывает емкость C_{2A} эквивалентной схемы на рисунке 1.6, а и емкость C_{2B} , сопротивления R_{1B} и R_{2B} схемы на рисунке 1.6, б.

Таким образом, из равенства $Y_1' = Y_2'$ были найдены требуемые выражения (7.14), (7.21), (7.24).

Далее приравняем мнимые составляющие адмиттанса эквивалентных схем, приведенных на рисунке 1.6, а, б:

$$Y_1'' = Y_2'',$$

$$\omega C_{1A} + \frac{\omega C_{2A}}{1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2} = \omega C_{1B} + \frac{\omega C_{2B}R_{2B}^2}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2}. \quad (7.25)$$

Разделим левую и правую части выражения (7.25) на ω и приведем к общему знаменателю:

$$\frac{C_{1A} + C_{1A}(\omega C_{2A}R_{2A})^2 + C_{2A}}{1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2} = \frac{C_{1B}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{1B}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + C_{2B}R_{2B}^2}{(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2}. \quad (7.26)$$

$$\begin{aligned} & [C_{1A} + C_{1A}(\omega C_{2A}R_{2A})^2 + C_{2A}] \cdot [(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2] = \\ & = [1 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2] \cdot [C_{1B}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{1B}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + C_{2B}R_{2B}^2] \end{aligned} \quad (7.27)$$

Раскроем скобки в левой и правой частях уравнения (7.27):

$$\begin{aligned}
& C_{1A}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{1A}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + C_{1A}(\omega C_{2A}R_{2A})^2 \cdot (R_{1B} + R_{2B})^2 + \\
& + C_{1A}(\omega C_{2A}R_{2A})^2 \cdot (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + C_{2A}(R_{1B} + R_{2B})^2 + \\
& + C_{2A}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 = C_{1B}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{1B}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + \\
& + C_{2B}R_{2B}^2 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2 C_{1B}(R_{1B} + R_{2B})^2 + \\
& + (\omega C_{2A}R_{2A})^2 C_{1B}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2 C_{2B}R_{2B}^2.
\end{aligned} \tag{7.28}$$

Снова получили многочлен четвертой степени с неопределенными коэффициентами. Для нахождения коэффициентов составим систему уравнений, приравняв коэффициенты при ω в одинаковых степенях.

Коэффициенты при ω^0 :

$$C_{1A}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{2A}(R_{1B} + R_{2B})^2 = C_{1B}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{2B}R_{2B}^2. \tag{7.29}$$

Коэффициенты при ω^2 :

$$\begin{aligned}
& C_{1A}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + C_{1A}(\omega C_{2A}R_{2A})^2 \cdot (R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{2A}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 = \\
& = C_{1B}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2 C_{1B}(R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2A}R_{2A})^2 C_{2B}R_{2B}^2.
\end{aligned} \tag{7.30}$$

Коэффициенты при ω^4 :

$$C_{1A}(\omega C_{2A}R_{2A})^2 \cdot (\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2 = (\omega C_{2A}R_{2A})^2 C_{1B}(\omega C_{2B}R_{1B}R_{2B})^2. \tag{7.31}$$

Из уравнения (7.31) следует, что:

$$C_{1A} = C_{1B}. \tag{7.32}$$

Выражение (7.32) связывает емкость C_{1A} и емкость C_{1B} .

Подставив в уравнение (7.29) вместо емкости C_{1B} емкость C_{1A} , получаем:

$$\begin{aligned}
& C_{1A}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{2A}(R_{1B} + R_{2B})^2 = C_{1A}(R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{2B}R_{2B}^2, \\
& C_{2A}(R_{1B} + R_{2B})^2 = C_{2B}R_{2B}^2,
\end{aligned} \tag{7.33}$$

$$C_{2A} = C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2. \tag{7.34}$$

Выражение (7.34) для емкости C_{2A} совпадает с ранее полученным выражением (7.24).

Подставив в уравнение (7.30) вместо емкости C_{1B} емкость C_{1A} , получаем:

$$\begin{aligned} C_{1A}(\omega C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 + C_{1A}(\omega C_{2A} R_{2A})^2 \cdot (R_{1B} + R_{2B})^2 + C_{2A}(\omega C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 = \\ = C_{1A}(\omega C_{2B} R_{1B} R_{2B})^2 + (\omega C_{2A} R_{2A})^2 C_{1A} (R_{1B} + R_{2B})^2 + (\omega C_{2A} R_{2A})^2 C_{2B} R_{2B}^2. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Приводим подобные члены:

$$C_{2A} = C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2. \quad (7.36)$$

Выражение (7.36) для емкости C_{2A} совпадает с ранее полученными выражениями (7.24) и (7.34).

Таким образом, соотношения тождественности для эквивалентных схем на рисунке 1.6, а, б имеют вид:

$$\begin{aligned} R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}, & \quad C_{2A} = C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2, \\ R_{2A} = \frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}}, & \quad C_{1A} = C_{1B}. \end{aligned} \quad (7.37)$$

В соотношения (7.37) между элементами эквивалентных схем не входит частота ω . Следовательно, схемы на рисунке 1.6, а, б являются тождественными.

Вычислим значения элементов схемы на рисунке 1.6, а, если величины параметров схемы на рисунке 1.6, б составляют: $R_{1B} = 20$ Ом, $R_{2B} = 80$ Ом, $C_{1B} = 20$ мкФ, $C_{2B} = 0,05$ Ф:

$$\begin{aligned} R_{1A} &= R_{1B} + R_{2B} = 20 + 80 = 100 \text{ Ом}; \\ R_{2A} &= \frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}} = \frac{20 \cdot 100}{80} = 25 \text{ Ом}; \\ C_{2A} &= C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2 = 0,05 \cdot \left(\frac{80}{100} \right)^2 = 0,032 \text{ Ф}; \\ C_{1A} &= C_{1B} = 20 \text{ мкФ}. \end{aligned}$$

Ответ: $R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}$; $R_{2A} = \frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}}$; $C_{2A} = C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2$; $C_{1A} = C_{1B}$.

$R_{1A} = 100$ Ом; $R_{2A} = 25$ Ом; $C_{2A} = 0,032$ Ф; $C_{1A} = 20$ мкФ.

Пример 7.3. Показать, что последовательно подключенные сопротивление R_s и параллельная $R_1 C_1$ -цепь (рис. 2.4) дают на комплексной Z -плоскости полуокружность с координатами центра $Z' = R_s + R_1/2$, $Z'' = 0$. Определить координаты точек пересечения полуокружности с осью Z' .

Решение.

1. Сопротивление R_s и параллельная R_1C_1 -цепь в схеме на рисунке 2.4 соединены последовательно, поэтому импеданс схемы Z определяется как сумма их импедансов:

$$Z = Z_1 + Z_2. \quad (7.38)$$

Импеданс Z_1 равен:

$$Z_1 = R_s. \quad (7.39)$$

Импеданс Z_2 равен:

$$Z_2 = \left(\frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \right)^{-1} = \frac{R_1}{(1 + j\omega R_1 C_1)}. \quad (7.40)$$

Импеданс Z схемы равен:

$$\begin{aligned} Z &= R_s + \frac{R_1}{(1 + j\omega R_1 C_1)} = R_s + \frac{R_1}{(1 + j\omega R_1 C_1)} \cdot \frac{(1 - j\omega R_1 C_1)}{(1 - j\omega R_1 C_1)} = \\ &= R_s + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} - j \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}. \end{aligned} \quad (7.41)$$

Действительная и мнимая составляющие импеданса схемы на рисунке 2.4 равны:

$$Z' = R_s + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}; \quad Z'' = -\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}. \quad (7.42)$$

Перепишем Z' и Z'' в более удобном для анализа виде:

$$Z' - R_s = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}; \quad Z'' = -\omega R_1 C_1 \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}. \quad (7.43)$$

Можно заметить, что $(Z' - R_s)$ и Z'' связаны между собой соотношением:

$$Z'' = -\omega R_1 C_1 (Z' - R_s). \quad (7.44)$$

Отсюда:

$$\omega R_1 C_1 = -\frac{Z''}{Z' - R_s}. \quad (7.45)$$

Подставим вместо $\omega R_1 C_1$ отношение $-Z''/(Z' - R_s)$ в уравнение (7.43) для действительной составляющей импеданса:

$$Z' - R_s = \frac{R_1}{1 + \left(\frac{Z''}{Z' - R_s} \right)^2}. \quad (7.46)$$

Умножим обе части уравнения (7.46) на произведение $(Z' - R_s) \cdot \left(1 + \left(\frac{Z''}{Z' - R_s} \right)^2 \right)$.

Получаем:

$$(Z' - R_s)^2 + Z''^2 = R_1(Z' - R_s). \quad (7.47)$$

Перенесем $R_1(Z' - R_s)$ из правой части уравнения в левую:

$$(Z' - R_s)^2 + Z''^2 - R_1(Z' - R_s) = 0. \quad (7.48)$$

Добавим $(R_1/2)^2$ в обе части уравнения (7.48) и перепишем его в удобном для анализа виде:

$$(Z' - R_s)^2 - 2 \cdot \frac{R_1}{2} \cdot (Z' - R_s) + \left(\frac{R_1}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_1}{2}\right)^2. \quad (7.49)$$

Выделив квадрат разности (первые три слагаемых в левой части выражения (7.49)), получим уравнение годографа импеданса:

$$\left(Z' - \left(R_s + \frac{R_1}{2}\right)\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_1}{2}\right)^2. \quad (7.50)$$

Выражение (7.50) является уравнением окружности. Так как мнимая составляющая в данном случае имеет один знак (выражение (7.42)), то на комплексной Z -плоскости получаем полуокружность с центром на оси Z' в точке, отстоящей от начала координат на расстояние $R_s + R_1/2$; радиус полуокружности равен $R_1/2$.

2. Для определения координат точек пересечения годографа импеданса с осью Z' вернемся к анализу действительной и мнимой составляющих импеданса (выражение (7.42)) для рассматриваемой схемы и определим их значения при частотах $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$.

Действительная Z' и мнимая Z'' части импеданса схемы равны:

$$Z' = R_s + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}; \quad Z'' = -\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}.$$

Видим, что при частоте $\omega \rightarrow \infty$: $Z' = R_s$, $Z'' = 0$, а при частоте $\omega \rightarrow 0$: $Z' = R_s + R_1$, $Z'' = 0$.

Таким образом, координаты точек пересечения годографа импеданса с осью Z' равны:

$$(R_s, 0), (R_s + R_1, 0). \quad (7.51)$$

На рисунке 7.2 представлен график импеданса на комплексной Z -плоскости с указанием координат центра полуокружности и точек пересечения годографа импеданса с осью Z' .

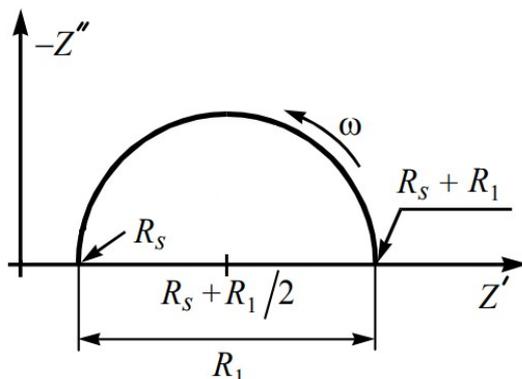


Рис. 7.2. Годограф импеданса для схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления R_s и параллельной $R_1 C_1$ -цепи

Ответ: $(R_s, 0)$; $(R_s + R_1, 0)$.

Пример 7.4. На рисунке 7.3 приведен спектр импеданса, которому соответствует эквивалентная электрическая схема на рисунке 2.4. Определить значения элементов эквивалентной схемы, если частота в точке, обозначенной f , равна 150 Гц.

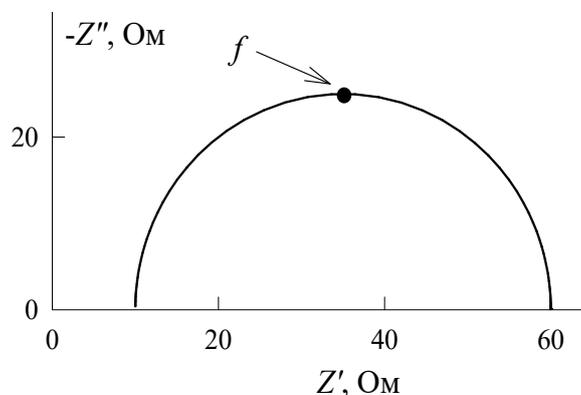


Рис. 7.3. Спектр импеданса для эквивалентной электрической схемы на рис. 2.4

Решение.

В примере 7.3 было показано, что действительная Z' и мнимая Z'' составляющие импеданса для схемы на рисунке 2.4 равны:

$$Z' = R_s + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}; \quad Z'' = -\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}.$$

При частоте $\omega \rightarrow \infty$: $Z' = R_s$, $Z'' = 0$.

При частоте $\omega \rightarrow 0$: $Z' = R_s + R_1$, $Z'' = 0$.

Таким образом, из координат точек пересечения годографа импеданса с осью Z' могут быть определены сопротивления R_s и R_1 . Из годографа импеданса следует, что сопротивления R_s и R_1 равны 10 и 50 Ом соответственно.

Чтобы найти величину емкости C_1 , необходимо провести некоторые расчеты. В точке, обозначенной на рисунке 7.3 через f , величины $(Z' - R_s)$ и $-Z''$ равны. Принимая во внимание, что (уравнение (7.43)):

$$Z' - R_s = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}; \quad Z'' = -\omega R_1 C_1 \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2},$$

можно записать:

$$Z' - R_s = -Z'', \quad (7.52)$$

$$\frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} = \omega R_1 C_1 \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}, \quad (7.53)$$

$$\omega R_1 C_1 = 1. \quad (7.54)$$

Из выражения (7.54) найдем величину емкости C_1 :

$$C_1 = 1/(\omega R_1) = 1/(2\pi f R_1) = 1/(2 \cdot 3,14 \cdot 150 \cdot 50) = 21,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ф} = 21,2 \text{ мкФ}.$$

Ответ: $R_s = 10$ Ом; $R_1 = 50$ Ом; $C_1 = 21,2$ мкФ.

Пример 7.5. Провести анализ эквивалентной электрической схемы Рэндлса – Эршлера на комплексной Z -плоскости (записать выражения для импеданса, действительной и мнимой составляющих импеданса), если для моделирования процессов массопереноса в приэлектродном слое раствора используется диффузионный импеданс Варбурга (рис. 7.4). Изобразить годограф импеданса на комплексной плоскости, указать характеристические точки.

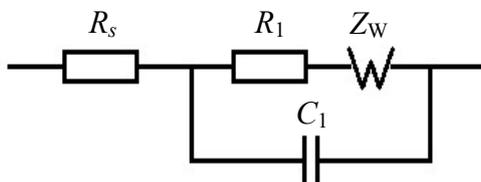


Рис. 7.4. Схема Рэндлса – Эршлера с диффузионным импедансом Варбурга

Решение.

Импеданс эквивалентной схемы, приведенной на рисунке 7.4, равен:

$$Z = R_s + \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right)^{-1}, \quad (7.55)$$

где $Z_1 = R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j)$; $Z_2 = \frac{1}{j\omega C_1}$.

Подставим выражения Z_1 и Z_2 в выражение (7.55):

$$\begin{aligned}
 Z &= R_s + \left(\frac{1}{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}} + j\omega C_1 \right)^{-1} = R_s + \left(\frac{1 + j\omega R_1 C_1 + j\sqrt{\omega}\sigma C_1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1}{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}} \right)^{-1} = \\
 &= R_s + \frac{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1) + j(\omega R_1 C_1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)} \cdot \frac{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1) - j(\omega R_1 C_1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1) - j(\omega R_1 C_1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)} = \\
 &= R_s + \frac{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + \omega R_1^2 C_1 + 2\sqrt{\omega}\sigma R_1 C_1 + 2\sigma^2 C_1 \right)}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)^2 + (\omega R_1 C_1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)^2} = \\
 &= R_s + \frac{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \left(\omega C_1 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1) \right)}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)^2 + \omega^2 C_1^2 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2}.
 \end{aligned} \tag{7.56}$$

После разделения действительной и мнимой частей импеданса получим:

$$Z' = R_s + \frac{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)^2 + \omega^2 C_1^2 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2}; \tag{7.57}$$

$$-Z'' = \frac{\omega C_1 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C_1)^2 + \omega^2 C_1^2 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2}. \tag{7.58}$$

При высоких частотах $R_1 \gg \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$ уравнение (7.56) переходит в уравнение (7.41), то есть в этой области частот годограф импеданса представляет собой полуокружность радиусом $R_1/2$.

При низких частотах знаменатель в уравнениях (7.57) и (7.58) стремится к 1. В этом случае:

$$Z' = R_s + R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}; \quad (7.59)$$

$$-Z'' = 2\sigma^2 C_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}. \quad (7.60)$$

Исключение ω из уравнений (7.59) и (7.60) приводит к уравнению прямой линии с наклоном 45° :

$$-Z'' = Z' - R_s - R_1 + 2\sigma^2 C_1. \quad (7.61)$$

В широком диапазоне частот годограф импеданса с учетом рассмотренных предельных случаев имеет вид, приведенный на рисунке 7.5. Анализируя ВЧ-полуокружность, можно определить R_s , R_1 и C_1 , а по величине отрезка, отсекаемого прямой линией на оси абсцисс, рассчитать постоянную Варбурга.

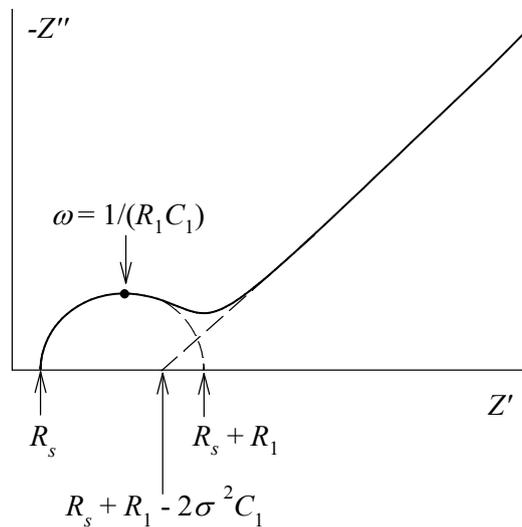


Рис. 7.5. Спектр импеданса для эквивалентной схемы на рис. 7.4

Ответ:

$$Z = R_s + \frac{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \left(\omega C_1 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 + \sqrt{\omega} \sigma C_1) \right)}{(1 + \sqrt{\omega} \sigma C_1)^2 + \omega^2 C_1^2 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2};$$

$$Z' = R_s + \frac{R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(1 + \sqrt{\omega} \sigma C_1)^2 + \omega^2 C_1^2 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2}; \quad -Z'' = \frac{\omega C_1 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 + \sqrt{\omega} \sigma C_1)}{(1 + \sqrt{\omega} \sigma C_1)^2 + \omega^2 C_1^2 \left(R_1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2}.$$

Пример 7.6. В импедансных измерениях в отсутствие поляризации постоянным током на серебряном электроде в расплаве KCl-NaCl , содержащем $5,89 \cdot 10^{-6}$ моль/ см^3 ионов серебра, найдено значение тангенса фазового угла $\text{tg} \varphi = -1,32$ при частоте

$f = 10$ кГц ($T = 1098$ К). Рассчитать коэффициент диффузии ионов Ag^+ в расплаве, если известно, что емкость двойного электрического слоя равна 58 мкФ/см². Принять, что процесс описывается эквивалентной электрической схемой, состоящей из параллельно подключенных импеданса Варбурга и двойнослойной емкости (рис. 7.6).

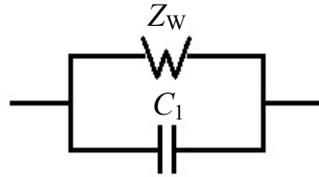


Рис. 7.6. Схема, состоящая из параллельно подключенных импеданса Варбурга и двойнослойной емкости

Решение.

Запишем выражение импеданса для эквивалентной электрической схемы, приведенной на рисунке 7.6:

$$Z = \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right)^{-1}, \quad (7.62)$$

где $Z_1 = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j)$; $Z_2 = \frac{1}{j\omega C}$.

Подставим значения Z_1 и Z_2 в уравнение (7.62):

$$\begin{aligned} Z &= \left(\frac{1}{\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j)} + j\omega C \right)^{-1} = \left(\frac{\sqrt{\omega}}{\sigma-j\sigma} + j\omega C \right)^{-1} = \left(\frac{\sqrt{\omega} + j\omega\sigma C + \omega\sigma C}{\sigma-j\sigma} \right)^{-1} = \\ &= \frac{\sigma-j\sigma}{(\sqrt{\omega} + \omega\sigma C) + j\omega\sigma C} \cdot \frac{(\sqrt{\omega} + \omega\sigma C) - j\omega\sigma C}{(\sqrt{\omega} + \omega\sigma C) - j\omega\sigma C} = \\ &= \frac{\sqrt{\omega}\sigma + \omega\sigma^2 C - j\omega\sigma^2 C - j\sigma\sqrt{\omega} - j\omega\sigma^2 C - \omega\sigma^2 C}{(\sqrt{\omega} + \omega\sigma C)^2 + (\omega\sigma C)^2} = \\ &= \frac{\sqrt{\omega}\sigma - j(2\omega\sigma^2 C + \sigma\sqrt{\omega})}{(\sqrt{\omega} + \omega\sigma C)^2 + (\omega\sigma C)^2} = \frac{\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j(2\sigma^2 C + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C)^2 + (\sqrt{\omega}\sigma C)^2}. \end{aligned} \quad (7.63)$$

Выпишем отдельно выражения для действительной и мнимой составляющих импеданса:

$$Z' = \frac{\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C)^2 + (\sqrt{\omega}\sigma C)^2}; \quad -Z'' = \frac{\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + 2\sigma^2 C}{(1 + \sqrt{\omega}\sigma C)^2 + (\sqrt{\omega}\sigma C)^2}. \quad (7.64)$$

Тангенс фазового угла φ равен отношению мнимой и действительной составляющих импеданса:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} = -\frac{\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + 2\sigma^2 C}{\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}} = -(1 + 2\sigma C\sqrt{\omega}). \quad (7.65)$$

По условию задачи $\operatorname{tg} \varphi$ равен $-1,32$:

$$1 + 2\sigma C\sqrt{\omega} = 1,32. \quad (7.66)$$

Из уравнения (7.66) найдем значение постоянной Варбурга σ :

$$\sigma = \frac{1,32 - 1}{2C\sqrt{\omega}} = \frac{0,16}{C\sqrt{\omega}} = \frac{0,16}{58 \cdot 10^{-6} \sqrt{2 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot 10^3}} = 11,03 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}.$$

Запишем выражение для расчета постоянной Варбурга, из которого далее найдем коэффициент диффузии D ионов Ag^+ в расплаве:

$$\sigma = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{2D}}, \quad (7.67)$$

$$D = \left(\frac{RT}{\sqrt{2}(nF)^2 c_0 \sigma} \right)^2 = \left(\frac{8,314 \cdot 1098}{\sqrt{2} \cdot 96500^2 \cdot 5,89 \cdot 10^{-6} \cdot 11,03} \right)^2 = 11,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Ответ: $D_{\text{Ag}^+} = 11,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Пример 7.7. Определить значения элементов эквивалентной схемы:

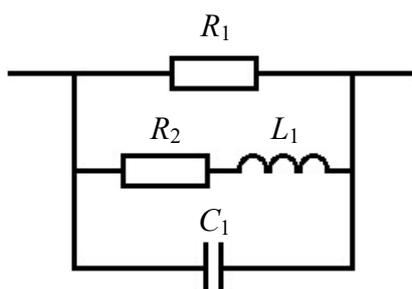


Рис. 7.7. Схема для работы с адмиттансом

если известно, что при частотах переменного тока $f \rightarrow \infty$ и $f \rightarrow 0$ действительная составляющая адмиттанса равна $0,1$ и $0,125 \text{ См}$ соответственно; при $f = 10 \text{ Гц}$ действительная и мнимая составляющие адмиттанса равны $0,115$ и $-0,011 \text{ См}$ соответственно.

Решение.

Запишем выражение адмиттанса Y для эквивалентной электрической схемы на рисунке 7.7:

$$\begin{aligned} Y &= \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2 + j\omega L_1} + j\omega C_1 = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2 + j\omega L_1} \cdot \frac{R_2 - j\omega L_1}{R_2 - j\omega L_1} + j\omega C_1 = \\ &= \frac{1}{R_1} + \frac{R_2 - j\omega L_1}{R_2^2 + (\omega L_1)^2} + j\omega C_1. \end{aligned} \quad (7.68)$$

Выпишем действительную и мнимую составляющие адмиттанса:

$$Y' = \frac{1}{R_1} + \frac{R_2}{R_2^2 + (\omega L_1)^2}, \quad Y'' = \omega C_1 - \frac{\omega L_1}{R_2^2 + (\omega L_1)^2}. \quad (7.69)$$

Для определения параметров эквивалентной схемы сначала найдем значения Y' при частотах $f \rightarrow \infty$ и $f \rightarrow 0$.

1. Величина Y' при частоте $f \rightarrow \infty$ равна $Y' = \frac{1}{R_1}$.

По условию задачи при $f \rightarrow \infty$ величина Y' составляет 0,1 См. Отсюда находим, что сопротивление $R_1 = 10$ Ом.

2. При частоте $f \rightarrow 0$ действительная составляющая импеданса равна:

$$Y' = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}.$$

По условию задачи при $f \rightarrow 0$ величина Y' составляет 0,125 См, то есть:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0,125.$$

Из этого выражения следует, что сопротивление $R_2 = 40$ Ом.

3. Из значений действительной и мнимой составляющих адмиттанса (выражение (7.69)) при $f = 10$ Гц найдем индуктивность L_1 и емкость C_1 .

Из выражения для Y' вычислим индуктивность L_1 :

$$\begin{aligned} Y' &= \frac{1}{R_1} + \frac{R_2}{R_2^2 + (\omega L_1)^2}, \\ 0,115 &= \frac{1}{10} + \frac{40}{1600 + (2 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot L_1)^2}, \\ L_1 &= 0,52 \text{ Гн.} \end{aligned}$$

Из выражения для Y'' вычислим емкость C_1 :

$$Y'' = \omega C_1 - \frac{\omega L_1}{R_2^2 + (\omega L_1)^2},$$

$$-0,011 = 2 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot C_1 - \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot 0,52}{1600 + (2 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot 0,52)^2},$$

$$C_1 = 19,9 \text{ мкФ.}$$

Ответ: $R_1 = 10 \text{ Ом}$; $R_2 = 40 \text{ Ом}$; $L_1 = 0,52 \text{ Гн}$; $C_1 = 19,9 \text{ мкФ}$.

Пример 7.8. Записать выражение комплексной емкости $C(\omega)$ для эквивалентной электрической схемы, приведенной на рисунке 4.1. Определить значения действительной C' и мнимой C'' составляющих комплексной емкости при частотах $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$. Построить график комплексной емкости в диапазоне частот от 20 кГц до 0,2 Гц при произвольно выбранных значениях элементов эквивалентной схемы, указать направление изменения частоты.

Решение.

Запишем выражение для комплексной емкости $C(\omega)$:

$$C(\omega) = C' + jC'' = \frac{1}{j\omega Z} = \frac{Y}{j\omega} = -j \frac{Y}{\omega}. \quad (7.70)$$

Адмиттанс эквивалентной электрической схемы на рисунке 4.1 равен:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \frac{1}{Z_4}, \quad (7.71)$$

где

$$\begin{aligned} Z_1 &= R_1, & Z_3 &= R_3 + \frac{1}{j\omega C_3}, \\ Z_2 &= R_2 + \frac{1}{j\omega C_2}, & Z_4 &= \frac{1}{j\omega C_1}. \end{aligned} \quad (7.72)$$

Подставим выражения (7.72) в уравнение (7.71):

$$Y = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{j\omega C_2}} + \frac{1}{R_3 + \frac{1}{j\omega C_3}} + j\omega C_1. \quad (7.73)$$

Так как $C(\omega) = \frac{Y}{j\omega}$, то:

$$\frac{Y}{j\omega} = \frac{1}{j\omega R_1} + \frac{C_2}{1 + j\omega R_2 C_2} + \frac{C_3}{1 + j\omega R_3 C_3} + C_1. \quad (7.74)$$

Запишем выражение для комплексной емкости:

$$C(\omega) = C_1 - \frac{j}{\omega R_1} + \frac{C_2 - j\omega R_2 C_2^2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{C_3 - j\omega R_3 C_3^2}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} =$$

$$= C_1 + \frac{C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{C_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} - j \left(\frac{1}{\omega R_1} + \frac{\omega R_2 C_2^2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{\omega R_3 C_3^2}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} \right). \quad (7.75)$$

И отдельно выпишем выражения для действительной и мнимой составляющих комплексной емкости:

$$C' = C_1 + \frac{C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{C_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^2}, \quad (7.76)$$

$$C'' = - \left(\frac{1}{\omega R_1} + \frac{\omega R_2 C_2^2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{\omega R_3 C_3^2}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} \right). \quad (7.77)$$

Определим значения действительной и мнимой составляющих комплексной емкости при частотах $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$. При частоте $\omega \rightarrow \infty$: $C' = C_1$, $C'' = 0$. При частоте $\omega \rightarrow 0$: $C' = C_1 + C_2 + C_3$, $C'' \rightarrow \infty$.

На рисунке 7.8 приведен график комплексной емкости для эквивалентной схемы на рисунке 4.1 при следующих значениях элементов: $R_1 = 50$ Ом, $R_2 = 20$ Ом, $R_3 = 30$ Ом, $C_1 = 20$ мкФ, $C_2 = 100$ мкФ, $C_3 = 0,002$ Ф. На рисунке 7.8, а график построен в диапазоне частот от 20 кГц до 0,2 Гц; на рисунке 7.8, б отдельно показана его ВЧ-область.

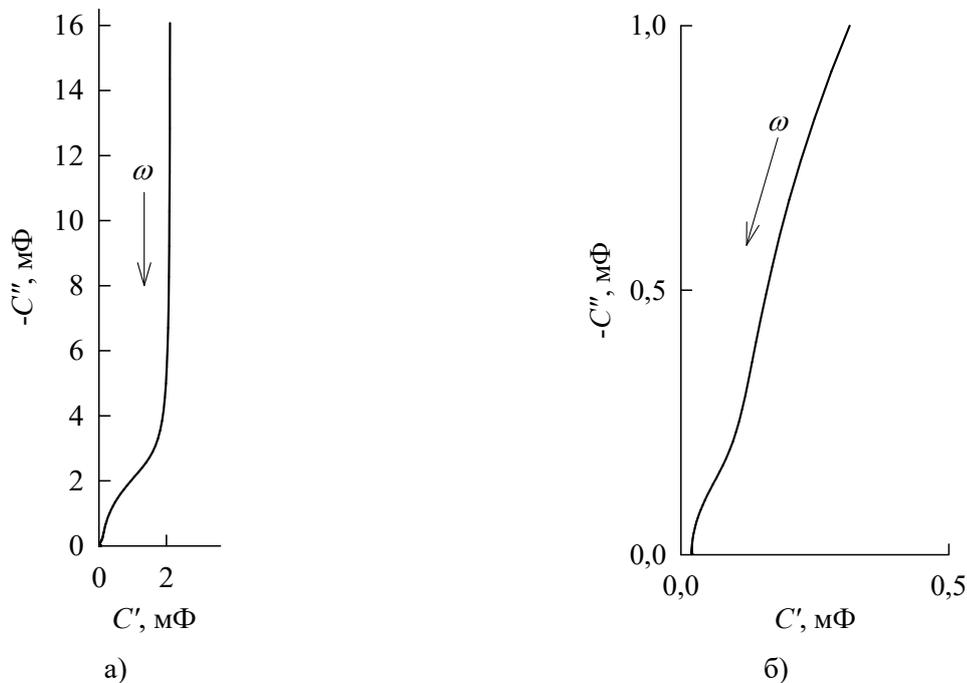


Рис. 7.8. График комплексной емкости для эквивалентной схемы на рис. 4.1 при $R_1 = 50$ Ом, $R_2 = 20$ Ом, $R_3 = 30$ Ом, $C_1 = 20$ мкФ, $C_2 = 100$ мкФ, $C_3 = 0,002$ Ф: а) диапазон частот от 20 кГц до 0,2 Гц, б) увеличенная высокочастотная область

Ответ:

$$C(\omega) = C_1 + \frac{C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{C_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} - j \left(\frac{1}{\omega R_1} + \frac{\omega R_2 C_2^2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{\omega R_3 C_3^2}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} \right).$$

При частоте $\omega \rightarrow \infty$: $C' = C_1$, $C'' = 0$. При частоте $\omega \rightarrow 0$: $C' = C_1 + C_2 + C_3$, $C'' \rightarrow \infty$.

Пример 7.9. Для схемы, приведенной на рисунке 7.9, построить графики импеданса, адмиттанса и комплексной емкости при следующих значениях элементов: $R_1 = 10$ Ом, $R_2 = 50$ Ом, $C_1 = 20$ мкФ, $C_2 = 2000$ Ф. Нанести на графики направление изменения частоты ω .

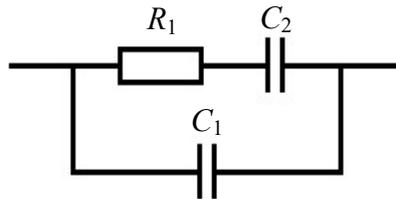


Рис. 7.9. Эквивалентная схема для работы с графиками импеданса, адмиттанса и комплексной емкости

Решение.

1. График импеданса. Запишем выражение для расчета импеданса эквивалентной схемы на рисунке 7.9:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}, \quad (7.78)$$

где $Z_1 = R_1 + \frac{1}{j\omega C_2}$, $Z_2 = \frac{1}{j\omega C_1}$.

Подставим выражения Z_1 и Z_2 в уравнение (7.78):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_1 + \frac{1}{j\omega C_2}} + j\omega C_1 = \frac{j\omega C_2}{1 + j\omega R_1 C_2} + j\omega C_1. \quad (7.79)$$

Импеданс Z равен:

$$\begin{aligned} Z &= \left(\frac{j\omega C_2}{1 + j\omega R_1 C_2} + j\omega C_1 \right)^{-1} = \left(\frac{j\omega C_2 + j\omega C_1 - \omega^2 R_1 C_1 C_2}{1 + j\omega R_1 C_2} \right)^{-1} = \\ &= \frac{1 + j\omega R_1 C_2}{j\omega C_1 + j\omega C_2 - \omega^2 R_1 C_1 C_2} \cdot \frac{j(\omega C_1 + \omega C_2) + \omega^2 R_1 C_1 C_2}{j(\omega C_1 + \omega C_2) + \omega^2 R_1 C_1 C_2} = \\ &= - \frac{j(\omega C_1 + \omega C_2) + j\omega^3 R_1^2 C_1 C_2^2 - \omega^2 R_1 C_2^2}{(\omega^2 R_1 C_1 C_2)^2 + (\omega C_1 + \omega C_2)^2}. \end{aligned} \quad (7.80)$$

Выпишем отдельно выражения для действительной и мнимой составляющих импеданса:

$$Z' = \frac{\omega^2 R_1 C_2^2}{(\omega^2 R_1 C_1 C_2)^2 + (\omega C_1 + \omega C_2)^2}, \quad (7.81)$$

$$Z'' = -\frac{\omega C_1 + \omega C_2 + \omega^3 R_1^2 C_1 C_2^2}{(\omega^2 R_1 C_1 C_2)^2 + (\omega C_1 + \omega C_2)^2}. \quad (7.82)$$

Для графического представления импедансных данных необходимо рассчитать величины Z' и Z'' при различной частоте ω , используя значения элементов, указанные в условии задачи: $R_1 = 10$ Ом, $R_2 = 50$ Ом, $C_1 = 20$ мкФ, $C_2 = 2000$ Ф. Полученные данные в диапазоне частот ω от 31 400 до 4 рад/с приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Значения действительной и мнимой составляющих импеданса, адмиттанса и комплексной емкости для схемы на рис. 7.9.

№ п/п	ω , рад/с	Z' , Ом	$-Z''$, Ом	Y' , мСм	Y'' , мСм	C' , мкФ	$-C''$, мкФ
1	31 400	0,1	1,6	20,0	628,0	20,0	0,6
2	9 420	0,6	5,2	20,0	188,4	20,0	2,1
3	4 396	2,5	10,8	20,0	88,0	20,0	4,5
4	2 826	5,6	15,7	20,0	56,6	20,0	7,1
5	2 010	9,9	19,9	20,0	40,3	20,0	10,0
6	1 444	16,1	23,4	20,0	29,0	20,1	13,8
7	1 005	24,6	25,0	20,0	20,3	20,2	19,9
8	691	33,4	23,6	20,0	14,1	20,4	28,9
9	502	39,3	20,5	20,0	10,4	20,8	39,8
10	314	44,7	15,5	20,0	6,9	22,0	63,6
11	188	47,4	11,5	19,9	4,8	25,6	105,9
12	94	48,6	9,8	19,8	4,0	42,3	209,9
13	31	49,0	17,3	18,2	6,4	204,2	578,3
14	19	49,0	27,2	15,6	8,7	459,6	828,2
15	13	49,0	40,0	12,2	10,0	795,9	974,6
16	9	49,0	53,0	9,4	10,2	1 079,7	998,2
17	6	49,0	79,1	5,7	9,1	1 454,3	900,8
18	4	49,0	112,8	3,2	7,5	1 696,1	736,8

На основе найденных значений Z' и Z'' построим график импеданса и нанесем на него направление изменения частоты (рис. 7.10).

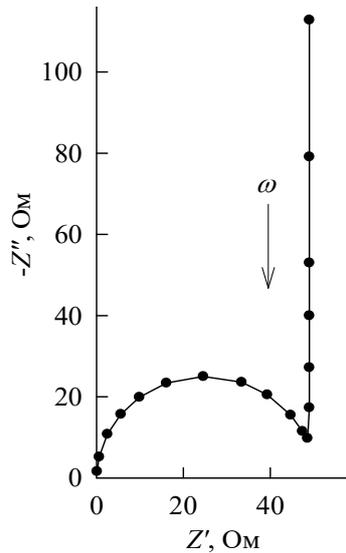


Рис. 7.10. График импеданса для эквивалентной схемы на рис. 7.9 при $R_1 = 10 \text{ Ом}$, $R_2 = 50 \text{ Ом}$, $C_1 = 20 \text{ мкФ}$, $C_2 = 2000 \text{ мкФ}$

2. График адмиттанса. Поскольку адмиттанс определяется как величина обратная импедансу, то, используя выражение (7.79), можно записать:

$$Y = \frac{j\omega C_2}{1 + j\omega R_1 C_2} \cdot \frac{1 - j\omega R_1 C_2}{1 - j\omega R_1 C_2} + j\omega C_1 = \frac{j\omega C_2 + \omega^2 R_1 C_2^2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2} + j\omega C_1. \quad (7.83)$$

Выпишем отдельно действительную и мнимую составляющие адмиттанса:

$$Y' = \frac{\omega^2 R_1 C_2^2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2}, \quad Y'' = \omega C_1 + \frac{\omega C_2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2}. \quad (7.84)$$

Рассчитанные значения действительной и мнимой составляющих адмиттанса приведены в таблице 7.1, график адмиттанса – на рисунке 7.11.

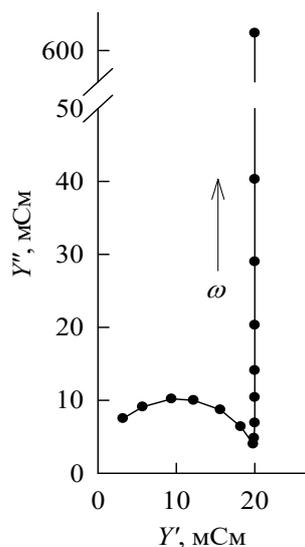


Рис. 7.11. График адмиттанса для эквивалентной схемы на рис. 7.9 при $R_1 = 10 \text{ Ом}$, $R_2 = 50 \text{ Ом}$, $C_1 = 20 \text{ мкФ}$, $C_2 = 2000 \text{ мкФ}$

3. График комплексной емкости. Согласно выражению (7.70), комплексная емкость равна:

$$C(\omega) = C' + jC'' = \frac{1}{j\omega Z} = \frac{Y}{j\omega}.$$

Используя выражение (7.83) для адмиттанса, запишем:

$$C(\omega) = \frac{Y}{j\omega} = \frac{1}{j\omega} \left(\frac{j\omega C_2 + \omega^2 R_1 C_2^2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2} + j\omega C_1 \right) = C_1 + \frac{C_2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2} - j \frac{\omega R_1 C_2^2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2}. \quad (7.85)$$

Выпишем действительную и мнимую составляющие комплексной емкости:

$$C' = C_1 + \frac{C_2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2}, \quad (7.86)$$

$$C'' = -\frac{\omega R_1 C_2^2}{1 + (\omega R_1 C_2)^2}. \quad (7.87)$$

Рассчитанные значения C' и C'' приведены в таблице 7.1, график комплексной емкости – на рисунке 7.12.

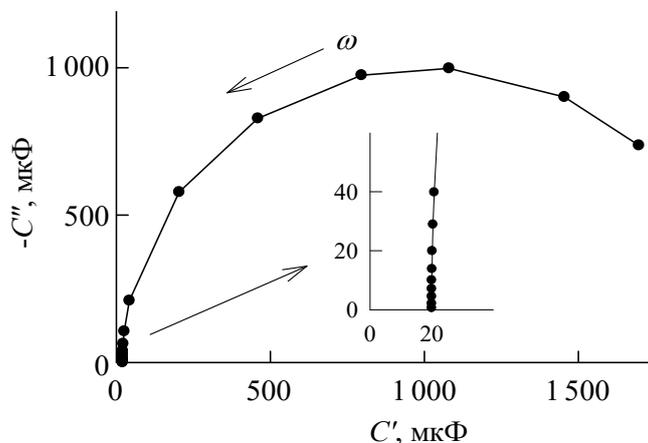


Рис. 7.12. График комплексной емкости для эквивалентной схемы на рис. 7.9 при $R_1 = 10$ Ом, $R_2 = 50$ Ом, $C_1 = 20$ мкФ, $C_2 = 2000$ мкФ

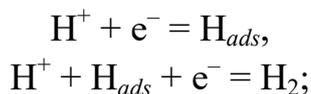
Пример 7.10. При исследовании реакции выделения водорода на ртутном электроде в растворе 0,01 М HCl ($T = 298$ К) в области потенциалов тафелевской зависимости на комплексной Z -плоскости зарегистрированы идеальные емкостные полуокружности. Вычислить коэффициенты a и b в уравнении Тафеля, коэффициент переноса α и плотность тока обмена i_0 , если известно, что при перенапряжении 1,22 В диаметр полуокружности составляет $1,6$ Ом·см², а величина плотности тока равна $31,5$ мА/см².

Решение.

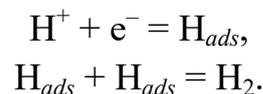
Спектры импеданса, соответствующие реакции выделения водорода на ртутном электроде в области потенциалов выполнения тафелевской зависимости, представляют собой идеальные полуокружности. Следовательно, для моделирования спектров импеданса может быть использована эквивалентная электрическая схема, приведенная на рисунке 5.3 (анализ подобной схемы подробно проведен при разборе примера 7.3). Эта схема описывает одностадийные реакции, не осложненные адсорбционными процессами, химическими и диффузионными стадиями, с лимитирующей стадией переноса заряда через границу раздела электрод/раствор.

При обсуждении механизмов реакции выделения водорода, как правило, рассматривают два маршрута:

1) разряд – электрохимическая десорбция:



2) разряд – рекомбинация:



Выполнение эквивалентной схемы на рисунке 5.3 указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является либо разряд, либо электрохимическая десорбция (величина n – число электронов, в дальнейших расчетах равна единице). Диаметр полуокружности на комплексной Z -плоскости при перенапряжении 1,22 В соответствует сопротивлению переноса заряда R_{ct} , которое связано с плотностью тока i (при том же значении перенапряжения) следующим соотношением:

$$R_{ct} = \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \frac{1}{i}. \quad (7.88)$$

Из уравнения (7.88) найдем коэффициент переноса α :

$$\alpha = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{iR_{ct}} = \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \cdot \frac{1}{31,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6} = 0,51.$$

Зная коэффициент переноса, можно вычислить тафелевский наклон b :

$$b = -\frac{2,3RT}{\alpha n F} = -\frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,51 \cdot 1 \cdot 96500} = -0,116 \text{ В}. \quad (7.89)$$

Вычислим константу a в уравнении Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (7.90)$$

По условию задачи известно, что при перенапряжении 1,22 В величина плотности тока равна $31,5 \text{ мА/см}^2$, то есть:

$$-1,22 = a - 0,116 \cdot \lg(31,5 \cdot 10^{-3}),$$

$$a = -1,39 \text{ В.}$$

Величину плотности тока обмена рассчитаем из константы a :

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_0 = -b \lg i_0, \quad (7.91)$$

$$\lg i_0 = -\frac{a}{b} = -\frac{-1,39}{-0,116} = -11,98.$$

$$i_0 = 10^{-11,98} = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ А/см}^2.$$

Ответ: $a = -1,39 \text{ В}$; $b = -0,116 \text{ В}$; $\alpha = 0,51$; $i_0 = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ А/см}^2$.

Пример 7.11. При изучении кинетики адсорбции цианид-ионов на серебряном электроде с обновляемой срезом поверхностью в растворе $1,0 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ М NaCN}$, продуваемом водородом, была получена следующая зависимость адмиттанса (См/см^2) системы от частоты переменного тока ω :

$$Y = \frac{29 \cdot 10^{-6} j \omega}{1 + 110,2 \cdot 10^{-6} j \omega + 9,57 \cdot 10^{-3} (1 + j)} + 15,1 \cdot 10^{-6} j \omega. \quad (7.92)$$

Определить параметры процесса адсорбции и двойнослойную емкость, если известно, что измерения проведены с поправкой на омические потери в растворе, кинетика адсорбции является смешанной, а массоперенос удовлетворительно моделируется импедансом Варбурга.

Решение.

По условию задачи процесс адсорбции CN^- -ионов на Ag -электроде может быть описан эквивалентной электрической схемой на рисунке 7.13. Эта схема представляет собой импеданс Фрумкина – Мелик-Гайказяна (рис. 5.11), в котором не учитывается сопротивление раствора R_s , а для моделирования диффузионных ограничений используется импеданс Варбурга Z_W :

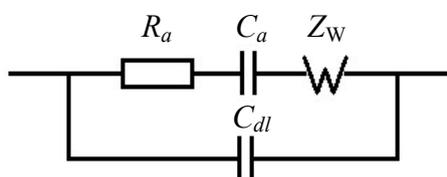


Рис. 7.13. Эквивалентная схема, моделирующая адсорбцию CN^- -ионов на Ag -электроде

Запишем выражение адмиттанса для схемы на рисунке 7.13:

$$\begin{aligned}
Y &= \frac{1}{R_a + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j) + \frac{1}{j\omega C_a}} + j\omega C_{dl} = \\
&= \frac{j\omega C_a}{j\omega R_a C_a + (1+j)\sqrt{\omega}\sigma C_a + 1} + j\omega C_{dl}.
\end{aligned}
\tag{7.93}$$

Таким образом, адмиттанс равен:

$$Y = \frac{j\omega C_a}{1 + j\omega R_a C_a + (1+j)\sqrt{\omega}\sigma C_a} + j\omega C_{dl}.
\tag{7.94}$$

Сопоставим выражение (7.94) с зависимостью адмиттанса системы Ag / 1,0 М Na₂SO₄ + 0,001 М NaCN от частоты ω , приведенной в условии задачи (выражение (7.92)).

Выражения (7.92) и (7.94) представляют собой одну и ту же функциональную зависимость, из которой могут быть определены кинетические параметры адсорбции.

Из числителя первого слагаемого выражения (7.92) определяется емкость C_a , она равна 29 мкФ/см²; из второго слагаемого – емкость C_{dl} , она равна 15,1 мкФ/см².

Второе слагаемое в знаменателе выражения (7.92) представляет собой произведение $j\omega R_a C_a$, а следовательно, из него можно определить сопротивление R_a :

$$R_a = \frac{110,2 \cdot 10^{-6}}{C_a} = \frac{110,2 \cdot 10^{-6}}{29 \cdot 10^{-6}} = 3,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2.$$

Третье слагаемое в знаменателе выражения (7.92) равно произведению $(1+j)\sqrt{\omega}\sigma C_a$. Из этого произведения можно найти постоянную Варбурга σ :

$$\sigma = \frac{9,57 \cdot 10^{-3}}{C_a} = \frac{9,57 \cdot 10^{-3}}{29 \cdot 10^{-6}} = 330 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}.$$

Ответ: $R_a = 3,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $\sigma = 330 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$; $C_a = 29 \text{ мкФ/см}^2$; $C_{dl} = 15,1 \text{ мкФ/см}^2$.

Пример 7.12. Фарадеевский импеданс реакции восстановления кислорода при коррозии Fe-электрода в растворе 3 % NaCl удовлетворительно описывается эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда R_{ct} и диффузионного импеданса Варбурга Z_w . Определить величины R_{ct} и σ , если известна зависимость действительной и мнимой составляющих импеданса от частоты переменного тока (табл. 7.2).

Таблица 7.2 – Значения действительной и мнимой составляющих фарадеевского импеданса реакции восстановления кислорода при коррозии Fe-электрода в растворе 3 % NaCl

f , Гц	Z' , Ом	Z'' , Ом	f , Гц	Z' , Ом	Z'' , Ом	f , Гц	Z' , Ом	Z'' , Ом
10 000	20,2	-0,18	199,5	21,3	-1,27	3,98	29,0	-9,00
8 913	20,2	-0,19	177,8	21,3	-1,35	3,55	29,5	-9,53
7 943	20,2	-0,20	158,5	21,4	-1,43	3,16	30,1	-10,1
7 079	20,2	-0,21	141,3	21,5	-1,51	2,82	30,7	-10,7
6 310	20,2	-0,23	125,9	21,6	-1,60	2,51	31,3	-11,3
5 623	20,2	-0,24	112,2	21,7	-1,69	2,24	32,0	-12,0
5 012	20,3	-0,25	100,0	21,8	-1,80	2,00	32,7	-12,7
4 467	20,3	-0,27	89,1	21,9	-1,90	1,78	33,5	-13,5
3 981	20,3	-0,28	79,4	22,0	-2,01	1,58	34,3	-14,3
3 548	20,3	-0,30	70,8	22,1	-2,13	1,41	35,1	-15,1
3 162	20,3	-0,32	63,1	22,3	-2,26	1,26	36,0	-16,0
2 818	20,3	-0,34	56,2	22,4	-2,39	1,12	36,9	-16,9
2 512	20,4	-0,36	50,1	22,5	-2,54	1,00	38,0	-18,0
2 239	20,4	-0,38	44,7	22,7	-2,69	0,89	39,0	-19,0
1 995	20,4	-0,40	39,8	22,8	-2,85	0,79	40,1	-20,1
1 778	20,4	-0,43	35,5	23,0	-3,01	0,71	41,3	-21,3
1 585	20,5	-0,45	31,6	23,2	-3,19	0,63	42,6	-22,6
1 413	20,5	-0,48	28,2	23,4	-3,38	0,56	43,9	-23,9
1 259	20,5	-0,51	25,1	23,6	-3,58	0,50	45,4	-25,4
1 122	20,5	-0,54	22,4	23,8	-3,79	0,45	46,9	-26,9
1 000	20,6	-0,57	20,0	24,0	-4,02	0,40	48,5	-28,5
891,3	20,6	-0,60	17,8	24,3	-4,26	0,35	50,1	-30,1
794,3	20,6	-0,64	15,8	24,5	-4,51	0,32	51,9	-31,9
707,9	20,7	-0,67	14,1	24,8	-4,78	0,28	53,8	-33,8
631,0	20,7	-0,71	12,6	25,1	-5,06	0,25	55,8	-35,8
562,3	20,8	-0,76	11,2	25,4	-5,36	0,22	57,9	-37,9
501,2	20,8	-0,80	10,0	25,7	-5,68	0,20	60,2	-40,2
446,7	20,8	-0,85	8,91	26,0	-6,01	0,18	62,6	-42,6
398,1	20,9	-0,90	7,94	26,4	-6,37	0,16	65,1	-45,1
354,8	21,0	-0,95	7,08	26,7	-6,75	0,14	67,8	-47,8
316,2	21,0	-1,01	6,31	27,1	-7,15	0,13	70,6	-50,6
281,8	21,1	-1,07	5,62	27,6	-7,57	0,11	73,6	-53,6
251,2	21,1	-1,13	5,01	28,0	-8,02	0,10	76,8	-56,7
223,9	21,2	-1,20	4,47	28,5	-8,49			

Решение.

Запишем выражение импеданса для последовательно соединенных сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса Варбурга:

$$Z = R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j) = R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}. \quad (7.95)$$

Выпишем действительную и мнимую составляющие импеданса:

$$Z' = R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}; \quad Z'' = -\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}. \quad (7.96)$$

Из анализа выражений (7.96) следует, что зависимости Z' и $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$ являются линейными, наклон прямых имеет одинаковое значение и равен постоянной Варбурга σ , прямые отстоят друг от друга на расстояние, равное по величине сопротивлению R_{ct} .

Построим графики зависимостей Z' и $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$ (рис. 7.14).

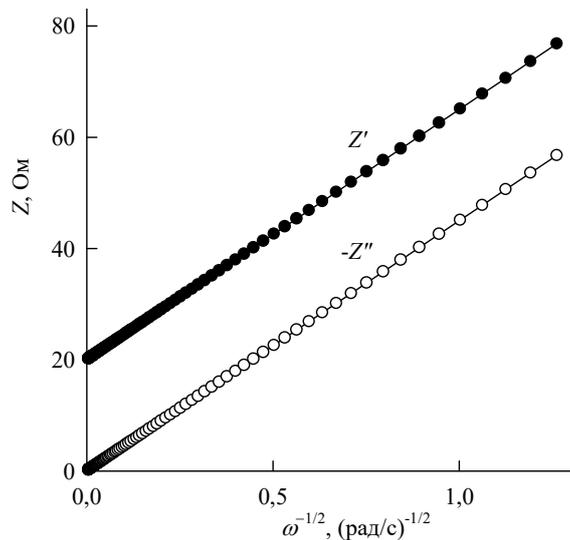


Рис. 7.14. Графики зависимостей действительной и мнимой составляющих импеданса от $\omega^{-1/2}$ для схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса Варбурга

Так как прямые имеют одинаковый наклон, для расчета σ можно использовать любую из зависимостей Z' или $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$. Проведем расчет величины σ по зависимости $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$:

$$\sigma = \frac{-Z''(f_1) - (-Z''(f_2))}{(2\pi f_1)^{-1/2} - (2\pi f_2)^{-1/2}} = \frac{56,7 - 0,18}{(2 \cdot 0,1 \cdot \pi)^{-1/2} - (2 \cdot 10000 \cdot \pi)^{-1/2}} = \frac{56,52}{1,258} = 44,9 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}.$$

Из рисунка 7.14 следует, что сопротивление R_{ct} составляет 20 Ом (расстояние между точками пересечения зависимостей Z' и $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$ с осью ординат).

Ответ: $R_{ct} = 20 \text{ Ом}$; $\sigma = 44,9 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

Пример 7.13. При исследовании ингибирующих свойств замещенного тетразола ФЦДб в растворе 0,5 М H_3PO_4 на стальном электроде были получены следующие значения поляризационного сопротивления R_p и емкости двойного электрического слоя C_{dl} :

$c(\text{ФЦДб}), \text{ моль/л}$	$R_p, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_{dl}, \text{ мкФ/см}^2$
–	19,9	74,4
0,01	42,2	56,3
0,1	68,5	48,6

Определить защитный эффект P и степень заполнения θ поверхности электрода ингибитором коррозии в зависимости от его концентрации; при расчетах учесть, что с увеличением концентрации ингибитора наклон анодной и катодной поляризационных кривых в тафелевской области не меняется.

Решение.

При электрохимических методах определения скорости коррозии измеряют поляризационное сопротивление R_p , из которого рассчитывают ток коррозии и ее скорость, используя соотношение Штерна – Гири:

$$i_{cor} = \frac{B}{R_p} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)R_p}, \quad (7.97)$$

где $B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)}$ и тафелевские константы катодного b_c и анодного b_a процессов известны.

Поляризационное сопротивление из импедансных данных определяется как низкочастотный предел импеданса, исправленный на сопротивление раствора:

$$R_p = |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty} = Z'(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - Z'(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty}. \quad (7.98)$$

Степень защиты от коррозии рассчитывают по соотношению:

$$P = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \cdot 100\%, \quad (7.99)$$

где R_p^0 и R_p – поляризационное сопротивление в растворе без ингибитора и с ингибитором соответственно.

Поскольку величина коэффициента B в уравнении (7.97) при переходе от неингибированного раствора к ингибированному в общем случае может измениться, соотношение (7.99) следовало бы записать в виде:

$$P = \frac{B_0 / R_p^0 - B / R_p}{B_0 / R_p^0} \cdot 100\% = \frac{R_p / B - R_p^0 / B_0}{R_p / B} \cdot 100\% = 1 - \frac{R_p^0}{R_p} \frac{B}{B_0} \cdot 100\%, \quad (7.100)$$

где B_0 и B – коэффициенты в уравнении (7.97) для раствора без ингибитора и с ингибитором соответственно.

Однако в условии задачи отмечено, что с увеличением концентрации ингибитора наклон анодной и катодной поляризационных кривых в тафелевской области не меняется, поэтому для определения защитного эффекта используем соотношение (7.99):

1) при концентрации ФЦД6, равной 0,01 моль/л:

$$P = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \cdot 100 \% = \frac{42,2 - 19,9}{42,2} \cdot 100 \% = 52,8 \%;$$

2) при концентрации ФЦД6, равной 0,1 моль/л:

$$P = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \cdot 100 \% = \frac{68,5 - 19,9}{68,5} \cdot 100 \% = 70,9 \%.$$

Для определения степени заполнения θ поверхности электрода адсорбированными молекулами органического ингибитора используем соотношение:

$$\theta = \frac{C_{dl,0} - C_{dl}}{C_{dl,0} - C_{dl,1}}, \quad (7.101)$$

где $C_{dl,0}$, C_{dl} и $C_{dl,1}$ – двойнослойная емкость в фоновом растворе при данной концентрации ингибитора c_{inh} и предельном заполнении поверхности молекулами ингибитора соответственно. Величина $C_{dl,1}$ определяется экстраполяцией зависимости $1/C_{dl}$ от $1/c_{inh}$ до $1/c_{inh} = 0$.

Определим величину $C_{dl,1}$. Для этого построим график зависимости $1/C_{dl}$ от $1/c_{inh}$ и экстраполируем его до пересечения с осью ординат (рис. 7.15).

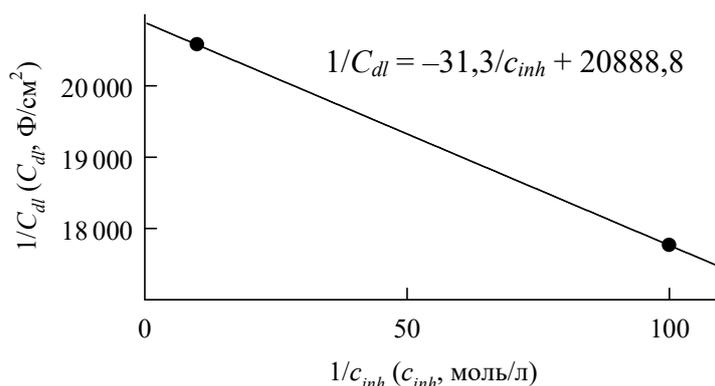


Рис. 7.15. График зависимости $1/C_{dl}$ от $1/c_{inh}$ для определения величины $C_{dl,1}$

Более точное значение $C_{dl,1}$ можно найти по уравнению прямой, отражающей функциональную зависимость $1/C_{dl}$ от $1/c_{inh}$ (рис. 7.15); значение 20888,8 в этом уравнении соответствует $1/C_{dl,1}$. Следовательно, емкость $C_{dl,1}$ равна:

$$C_{dl,1} = \frac{1}{20888,8} = 47,9 \text{ мкФ/см}^2.$$

Определим степень заполнения:

1) при концентрации ФЦДб, равной 0,01 моль/л:

$$\theta = \frac{C_{dl,0} - C_{dl}}{C_{dl,0} - C_{dl,1}} = \frac{74,4 - 56,3}{74,4 - 47,9} = 0,68;$$

2) при концентрации ФЦДб, равной 0,1 моль/л:

$$\theta = \frac{C_{dl,0} - C_{dl}}{C_{dl,0} - C_{dl,1}} = \frac{74,4 - 48,6}{74,4 - 47,9} = 0,97.$$

Ответ:

$c(\text{ФЦДб}), \text{ моль/л}$	0,01	0,10
$P, \%$	52,80	70,90
θ	0,68	0,97

Пример 7.14. В импедансных измерениях при исследовании коррозии стального электрода с защитным органическим покрытием в растворе 0,5 М H_2SO_4 получено значение емкости двойного электрического слоя C_{dl} , равное 8,2 мкФ/см². Оценить долю электрохимически активной поверхности A электрода, если известно, что емкость двойного слоя на непокрытом стальном электроде в тех же условиях равна 64,5 мкФ/см².

Решение.

Металл с органическим покрытием обычно корродирует так же, как незащищенный металл, но на сильно уменьшенной поверхности, в местах, где защитный слой имеет дефекты – поры, тогда как изолирующая часть покрытия дает характерное емкостное поведение при высоких частотах. Долю электрохимически активной поверхности A , на которой протекает коррозионный процесс, можно определить по соотношениям:

$$A = \frac{C_{dl}}{C_{dl}^0}, \quad (7.102)$$

$$A = \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}}, \quad (7.103)$$

где C_{dl} и R_{ct} – соответственно удельная емкость и удельное сопротивление переноса заряда на корродирующем металле с органическим покрытием; C_{dl}^0 и R_{ct}^0 – соответственно удельная емкость и удельное сопротивление переноса заряда на непокрытом металле.

Для расчета доли электрохимически активной поверхности электрода используем соотношение (7.102); по условию задачи величины C_{dl} и C_{dl}^0 составляют соответственно 8,2 и 64,5 мкФ/см²:

$$A = \frac{C_{dl}}{C_{dl}^0} = \frac{8,2 \cdot 10^{-6}}{64,5 \cdot 10^{-6}} = 0,127.$$

Таким образом, величина A равна 0,127, или 12,7 %.

Ответ: $A = 0,127$.

Пример 7.15. Показать, что эквивалентной электрической схеме, состоящей из последовательно соединенных сопротивления раствора R_s и параллельных R_1C_1 - и R_2C_2 -цепей (рис. 7.16), на комплексной Z -плоскости могут соответствовать различные формы графиков импеданса (две хорошо разделенные емкостные полуокружности, одна емкостная дуга с центром в области $Z'' > 0$ и др.).

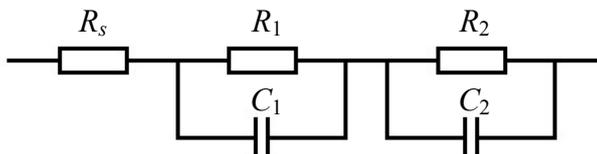


Рис. 7.16. Эквивалентная электрическая схема, состоящая из последовательно соединенных сопротивления R_s и параллельных R_1C_1 - и R_2C_2 -цепей

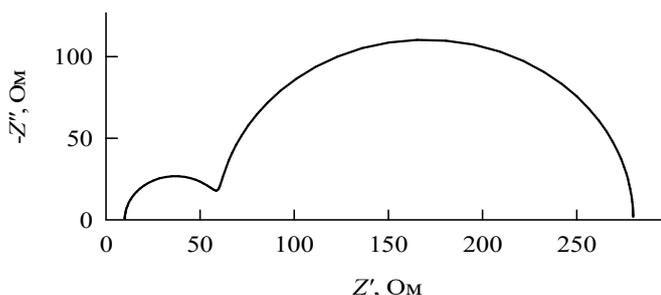
Решение.

Запишем выражение импеданса для эквивалентной схемы на рисунке 7.16:

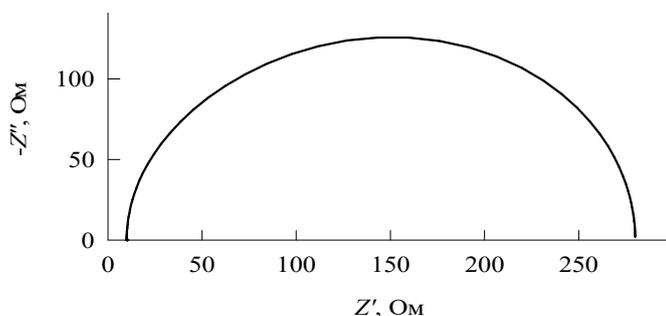
$$Z = R_s + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} - j \left(\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right). \quad (7.104)$$

Рассчитаем действительную и мнимую составляющие импеданса для схемы на рисунке 7.16 в диапазоне частот от 100 кГц до 0,1 Гц; значения элементов схемы подберем таким образом, чтобы графики импеданса принимали различную форму (табл. 7.3; рис. 7.17).

- а) $R_s = 10$ Ом, $R_1 = 220$ Ом,
 $R_2 = 50$ Ом, $C_1 = 60$ мкФ,
 $C_2 = 2$ мкФ



б) $R_s = 10 \text{ Ом}, R_1 = 220 \text{ Ом},$
 $R_2 = 50 \text{ Ом}, C_1 = 60 \text{ мкФ},$
 $C_2 = 90 \text{ мкФ}$



в) $R_s = 10 \text{ Ом}, R_1 = 120 \text{ Ом},$
 $R_2 = 150 \text{ Ом}, C_1 = 60 \text{ мкФ},$
 $C_2 = 10 \text{ мкФ}$

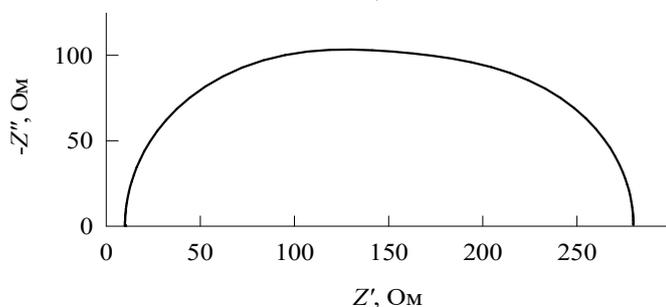


Рис. 7.17. Графики импеданса схемы на рис. 7.16 при различных значениях элементов

Таблица 7.3 – Значения Z' и Z'' для схемы на рисунке 7.16 при различных значениях элементов

$f, \text{Гц}$	а) $R_s = 10 \text{ Ом}, R_1 = 220 \text{ Ом},$ $R_2 = 50 \text{ Ом}, C_1 = 60 \text{ мкФ},$ $C_2 = 2 \text{ мкФ}$		б) $R_s = 10 \text{ Ом}, R_1 = 220 \text{ Ом},$ $R_2 = 50 \text{ Ом}, C_1 = 60 \text{ мкФ},$ $C_2 = 90 \text{ мкФ}$		в) $R_s = 10 \text{ Ом}, R_1 = 120 \text{ Ом},$ $R_2 = 150 \text{ Ом}, C_1 = 60 \text{ мкФ},$ $C_2 = 10 \text{ мкФ}$	
	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
100 000	10,0	-0,82	10,0	-0,04	10,0	-0,19
87 096	10,0	-0,94	10,0	-0,05	10,0	-0,21
75 858	10,0	-1,08	10,0	-0,06	10,0	-0,24
66 069	10,0	-1,24	10,0	-0,07	10,0	-0,28
57 544	10,0	-1,43	10,0	-0,08	10,0	-0,32
50 119	10,1	-1,64	10,0	-0,09	10,0	-0,37
43 652	10,1	-1,88	10,0	-0,10	10,0	-0,43
38 019	10,1	-2,16	10,0	-0,12	10,0	-0,49
33 113	10,1	-2,48	10,0	-0,13	10,0	-0,56
28 840	10,2	-2,84	10,0	-0,15	10,0	-0,64
25 119	10,2	-3,26	10,0	-0,18	10,0	-0,74
21 878	10,3	-3,74	10,0	-0,20	10,0	-0,85
19 055	10,3	-4,29	10,0	-0,23	10,0	-0,97
16 596	10,5	-4,91	10,0	-0,27	10,0	-1,12
14 454	10,6	-5,63	10,0	-0,31	10,0	-1,29
12 589	10,8	-6,44	10,0	-0,35	10,0	-1,48
10 965	11,0	-7,35	10,0	-0,40	10,0	-1,69
9 550	11,4	-8,39	10,0	-0,46	10,0	-1,95
8 318	11,8	-9,55	10,0	-0,53	10,0	-2,23
7 244	12,3	-10,9	10,0	-0,61	10,0	-2,56
6 310	13,0	-12,3	10,0	-0,70	10,0	-2,94
5 495	13,9	-13,8	10,0	-0,80	10,1	-3,38
4 786	15,0	-15,5	10,0	-0,92	10,1	-3,88
4 169	16,4	-17,3	10,0	-1,06	10,1	-4,45

Продолжение таблицы 7.3

$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
3 631	18,1	-19,1	10,0	-1,22	10,1	-5,11
3 162	20,1	-20,9	10,0	-1,40	10,2	-5,87
2 754	22,5	-22,6	10,0	-1,61	10,2	-6,74
2 399	25,3	-24,1	10,0	-1,84	10,3	-7,73
2 089	28,4	-25,4	10,0	-2,12	10,4	-8,87
1 820	31,7	-26,2	10,0	-2,43	10,5	-10,2
1 585	35,1	-26,7	10,0	-2,79	10,7	-11,7
1 380	38,6	-26,7	10,0	-3,20	10,9	-13,4
1 202	41,9	-26,3	10,1	-3,68	11,2	-15,3
1 047	44,9	-25,5	10,1	-4,22	11,6	-17,6
912,0	47,7	-24,5	10,1	-4,85	12,1	-20,1
794,3	50,1	-23,3	10,1	-5,56	12,7	-23,0
691,8	52,1	-22,1	10,2	-6,39	13,6	-26,3
602,6	53,8	-21,0	10,3	-7,33	14,7	-30,0
524,8	55,2	-19,9	10,3	-8,41	16,1	-34,2
457,1	56,3	-19,1	10,5	-9,65	18,0	-38,8
398,1	57,3	-18,4	10,6	-11,1	20,3	-44,0
346,7	58,0	-18,0	10,8	-12,7	23,3	-49,6
302,0	58,6	-17,9	11,0	-14,6	27,1	-55,7
263,0	59,1	-18,1	11,4	-16,7	31,9	-62,1
229,1	59,6	-18,6	11,8	-19,1	37,6	-68,7
199,5	60,0	-19,4	12,3	-21,8	44,5	-75,3
173,8	60,5	-20,6	13,0	-25,0	52,7	-81,8
151,4	60,9	-22,1	14,0	-28,5	62,0	-87,7
131,8	61,5	-24,1	15,2	-32,5	72,3	-92,9
114,8	62,1	-26,4	16,7	-36,9	83,4	-97,1
100,0	63,0	-29,3	18,7	-41,9	95,1	-100,2
87,1	64,0	-32,6	21,2	-47,3	106,9	-102,2
75,9	65,3	-36,5	24,4	-53,3	118,7	-103,2
66,1	67,0	-40,9	28,2	-59,7	130,2	-103,4
57,5	69,2	-46,0	33,0	-66,5	141,4	-103,0
50,1	72,0	-51,6	38,7	-73,6	152,2	-102,2
43,7	75,6	-57,9	45,4	-80,9	162,8	-101,1
38,0	80,1	-64,6	53,3	-88,4	173,3	-99,8
33,1	85,8	-71,8	62,4	-95,7	183,7	-98,1
28,8	92,7	-79,2	72,8	-102,8	194,1	-95,9
25,1	101,2	-86,6	84,5	-109,5	204,4	-93,1
21,9	111,3	-93,7	97,5	-115,4	214,5	-89,7
19,1	122,9	-100,0	111,7	-120,3	224,2	-85,4
16,6	136,0	-105,2	127,0	-123,9	233,2	-80,5
14,5	150,3	-108,7	143,2	-125,7	241,4	-75,0
12,6	165,3	-110,3	159,7	-125,7	248,6	-69,1
11,0	180,5	-109,8	176,1	-123,6	254,7	-63,1
9,55	195,2	-107,4	191,8	-119,6	259,9	-57,1
8,32	209,1	-103,1	206,5	-113,9	264,2	-51,2
7,24	221,7	-97,3	219,7	-106,9	267,7	-45,7

$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
6,31	232,7	-90,5	231,2	-99,0	270,4	-40,5
5,50	242,2	-83,2	241,0	-90,6	272,6	-35,8
4,79	250,1	-75,6	249,2	-82,1	274,3	-31,6
4,17	256,5	-68,0	255,8	-73,7	275,7	-27,7
3,63	261,7	-60,8	261,2	-65,8	276,7	-24,3
3,16	265,9	-54,1	265,5	-58,4	277,5	-21,3
2,75	269,1	-47,8	268,8	-51,6	278,1	-18,6
2,40	271,6	-42,2	271,4	-45,5	278,5	-16,3
2,09	273,6	-37,1	273,4	-39,9	278,9	-14,2
1,82	275,1	-32,5	275,0	-35,0	279,1	-12,4
1,58	276,3	-28,5	276,2	-30,6	279,4	-10,8
1,38	277,2	-24,9	277,1	-26,8	279,5	-9,41
1,20	277,8	-21,7	277,8	-23,4	279,6	-8,20
1,05	278,4	-19,0	278,3	-20,4	279,7	-7,15
0,91	278,7	-16,6	278,7	-17,8	279,8	-6,23
0,79	279,1	-14,4	279,0	-15,5	279,8	-5,43
0,69	279,3	-12,6	279,3	-13,6	279,9	-4,73
0,60	279,5	-11,0	279,4	-11,8	279,9	-4,12
0,52	279,6	-9,57	279,6	-10,3	279,9	-3,59
0,46	279,7	-8,34	279,7	-8,97	279,9	-3,12
0,40	279,8	-7,26	279,8	-7,81	280,0	-2,72
0,35	279,8	-6,33	279,8	-6,81	280,0	-2,37
0,30	279,9	-5,51	279,9	-5,93	280,0	-2,07
0,26	279,9	-4,80	279,9	-5,17	280,0	-1,80
0,23	279,9	-4,18	279,9	-4,50	280,0	-1,57
0,20	279,9	-3,64	279,9	-3,92	280,0	-1,36
0,17	280,0	-3,17	280,0	-3,41	280,0	-1,19
0,15	280,0	-2,76	280,0	-2,97	280,0	-1,04
0,13	280,0	-2,41	280,0	-2,59	280,0	-0,90
0,11	280,0	-2,10	280,0	-2,26	280,0	-0,79
0,10	280,0	-1,83	280,0	-1,96	280,0	-0,68

Пример 7.16. Предложить и обосновать возможные эквивалентные электрические схемы для моделирования поведения стального электрода с нанесенным на него лакокрасочным покрытием в растворе 3 % NaCl. Изобразить графики импеданса, соответствующие процессу коррозионного разрушения электрода.

Решение.

Представим коррозионное разрушение электрода в виде последовательно протекающих процессов. Графики импеданса, соответствующие этим процессам, приведены на рисунке 7.18; эквивалентные схемы – на рисунке 7.19.

1. Погружение стального электрода с покрытием в раствор 3 % NaCl. На первом этапе исследований электрохимический импеданс металла с бездефектным покрытием ведет себя как импеданс емкости:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_c}, \quad (7.105)$$

где C_c – емкость покрытия, равная:

$$C_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d}, \quad (7.106)$$

где ε – диэлектрическая постоянная материала покрытия, ε_0 – электрическая постоянная ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), d – толщина покрытия.

Для моделирования поведения металлического электрода с бездефектным покрытием может быть использована эквивалентная схема, состоящая из последовательно соединенных сопротивления электролита R_s и емкости покрытия C_c (рис. 7.19, а). Этой эквивалентной схеме на графике комплексной Z -плоскости соответствует вертикальная прямая, расположенная в емкостной полуплоскости. Однако на практике график импеданса обычно имеет вид не вертикальной прямой, как для емкости (уравнение (7.105)), а наклонной прямой, как для элемента СРЕ (рис. 7.18, а).

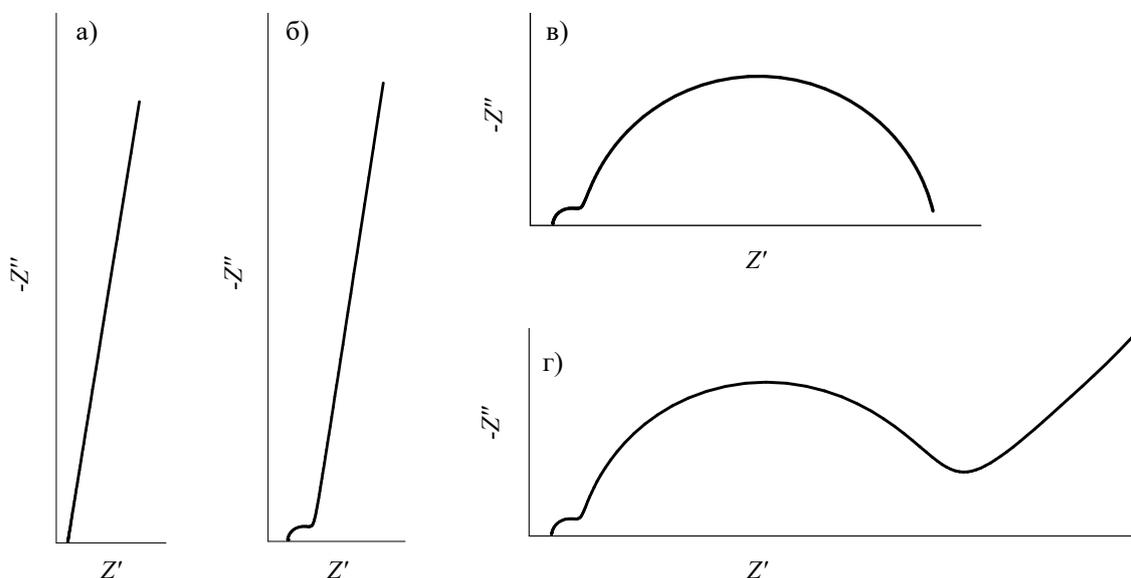


Рис. 7.18. Спектры импеданса, соответствующие различным стадиям разрушения защитного покрытия (схематично, пояснения в тексте)

2. При воздействии коррозионной среды на систему металл/покрытие дефекты покрытия создают пути ионной проводимости, возникновение которых ведет

к появлению дуги в ВЧ-области спектра импеданса (рис. 7.18, б). Диаметр этой дуги численно равен сопротивлению электролита в порах R_{por} покрытия.

3. При дальнейшем проникновении раствора становится возможным его контакт с металлом подложки. На поверхности подложки на дне пор начинается коррозия. На спектрах импеданса ей соответствует вторая емкостная дуга (рис. 7.18, в), диаметр которой равен величине сопротивления переноса заряда R_{ct} .

4. Развитие коррозии может вызвать блокирование пор нерастворимыми продуктами коррозии. При этом затрудняется доступ реагентов к поверхности металла, и процесс коррозии протекает с диффузионными ограничениями. В результате на графике импеданса в области наиболее низких частот появляется участок, соответствующий процессам массопереноса (рис. 7.18, г); на графике показана только его начальная прямолинейная часть, характерная для импеданса Варбурга.

Выберем эквивалентные схемы, описывающие поведение металлического электрода с нанесенным на него пористым покрытием при разрушении покрытия.

При наличии пор с электролитом общая модель металла с покрытием имеет вид, представленный на рисунке 7.19, б. Здесь R_s – сопротивление раствора за пределами пленки покрытия, R_{por} – сопротивление раствора в порах покрытия, C_c – емкость покрытия, Z – межфазный импеданс границы металл/электролит на дне пор. Конкретный вид этого импеданса зависит от природы коррозионных процессов на данном металле в данной среде.

Для моделирования поведения системы, которой соответствуют спектры импеданса на рисунке 7.18, в, может быть использована схема, в которой Z представляет собой параллельное соединение сопротивления переноса заряда и емкости ДЭС (рис. 7.19, в) или элемента СРЕ. В этом случае $R_{ct}C_{dl}$ -цепь на графике импеданса будет описывать НЧ-полуокружность. При возникновении диффузионных ограничений для описания системы может быть использована схема на рисунке 7.19, г. Сопротивление R_{an} в этой схеме соответствует анодной парциальной реакции, последовательное соединение сопротивления R_{cat} и импеданса диффузии Z_d – катодному процессу восстановления O_2 в растворе 3 % NaCl.

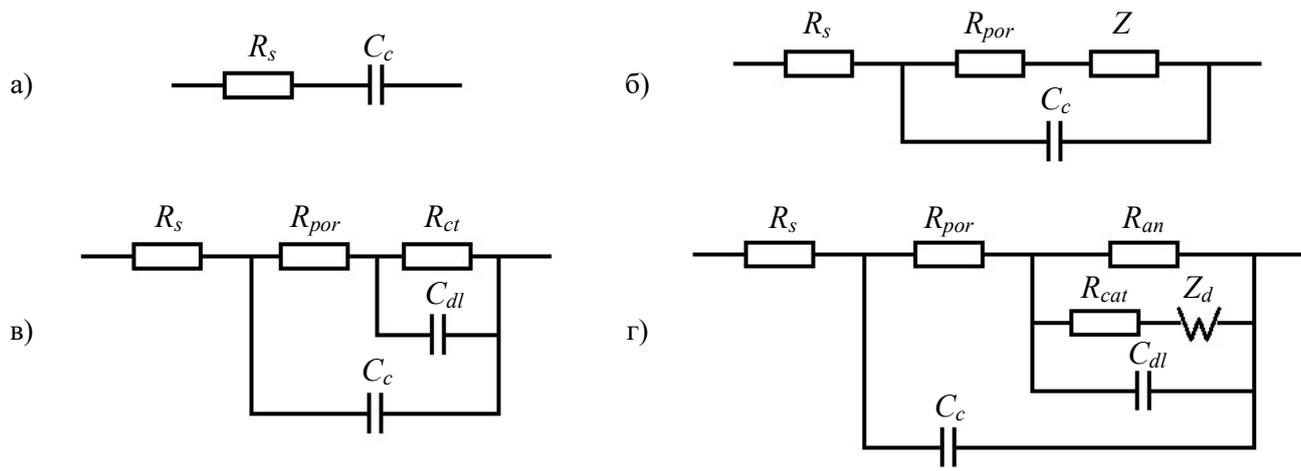


Рис. 7.19. Эквивалентные электрические схемы металла с бездефектным (а) и пористым (б–г) покрытием в растворе электролита при E_{cor} : а) бездефектное покрытие; б) общий вид; в) активационный контроль электрохимических реакций, г) параллельное протекание анодного и катодного процессов (для нейтральных сред)

8. Задачи и упражнения

1. Показать, что параллельная RC -цепь дает на комплексной Z -плоскости полуокружность с координатами центра $Z' = R/2$, $Z'' = 0$; на комплексной Y -плоскости – луч, выходящий из точки $1/R$ на оси Y' и параллельный оси Y'' . Изобразить годографы импеданса и адмиттанса для параллельной RC -цепи на комплексных плоскостях, указать направление увеличения частоты.

2. Провести анализ последовательной RC -цепи на комплексных Z - и Y -плоскостях. Изобразить годографы импеданса и адмиттанса на комплексных плоскостях, указать направление увеличения частоты.

3. Показать, что для параллельной RC -цепи значение циклической частоты переменного тока ω , при котором абсолютные значения действительной Z' и мнимой Z'' составляющих импеданса равны, определяется выражением: $\omega = \frac{1}{RC}$.

4. Показать, что последовательная R_1C_1 -цепь, шунтированная сопротивлением R_2 , дает на комплексной Y -плоскости полуокружность, координаты точек пересечения которой с осью Y' составляют: при $\omega \rightarrow \infty$ $Y' = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$, $Y'' = 0$; при $\omega \rightarrow 0$

$$Y' = \frac{1}{R_2}, Y'' = 0.$$

5. Показать, что последовательная R_1C_1 -цепь, шунтированная емкостью C_2 , дает на комплексной $\frac{Y}{\omega}$ -плоскости полуокружность, координаты точек пересечения которой с осью $\frac{Y''}{\omega}$ составляют: при $\omega \rightarrow \infty$ $\frac{Y'}{\omega} = 0$, $\frac{Y''}{\omega} = C_2$; при $\omega \rightarrow 0$ $\frac{Y'}{\omega} = 0$, $\frac{Y''}{\omega} = C_1 + C_2$. Определить координаты центра полуокружности.

Ответ: $\frac{Y'}{\omega} = 0$; $\frac{Y''}{\omega} = \frac{C_1}{2} + C_2$.

6. Определить действительную Z' и мнимую Z'' составляющие импеданса для эквивалентной электрической схемы, состоящей из последовательно соединенных параллельной R_1C_1 -цепи и емкости C_2 . Провести анализ схемы на комплексных Z - и Y -плоскостях.

Ответ: $Z' = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}$; $-Z'' = \frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{1}{\omega C_2}$.

7. Определить действительную Z' и мнимую Z'' составляющие импеданса для параллельной RL -цепи. Провести анализ схемы на комплексных Z - и Y -плоскостях.

Ответ: $Z' = \frac{(\omega L)^2 R}{R^2 + (\omega L)^2}$; $Z'' = \frac{\omega L R^2}{R^2 + (\omega L)^2}$.

8. Записать формулу для расчета импеданса Z эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных параллельной $R_1 L_1$ -цепи и конденсатора C_1 .

Ответ: $Z = \frac{(\omega L_1)^2 R_1}{R_1^2 + (\omega L_1)^2} + j \frac{\omega L_1 R_1^2}{R_1^2 + (\omega L_1)^2} - j \frac{1}{\omega C_1}$.

9. Записать выражение для расчета импеданса Z эквивалентной электрической схемы, которая состоит из двух параллельных $R_1 C_1$ - и $R_2 C_2$ -цепей, соединенных последовательно.

Ответ: $Z = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} - j \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} - j \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}$.

10. Записать выражение для расчета адмиттанса Y эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных сопротивления R , импеданса Варбурга Z_W и емкости C .

Ответ: $Y = \frac{1}{R} + \frac{\sqrt{\omega}}{2\sigma} + j \frac{\sqrt{\omega}}{2\sigma} + j\omega C$.

11. Определить действительную Y' и мнимую Y'' составляющие адмиттанса для эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных сопротивления R_1 , последовательной $R_2 C_2$ -цепи и емкости C_1 .

Ответ: $Y' = \frac{1}{R_1} + \frac{(\omega C_2)^2 R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}$; $Y'' = \omega C_1 + \frac{\omega C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}$.

12. Определить действительную C' и мнимую C'' составляющие комплексной емкости для последовательной RC -цепи.

Ответ: $C' = \frac{C}{1 + (\omega RC)^2}$; $C'' = -\frac{\omega RC^2}{1 + (\omega RC)^2}$.

13. Определить действительную C' и мнимую C'' составляющие комплексной емкости для эквивалентной схемы, состоящей из параллельно соединенных сопротивления R и импеданса Варбурга Z_W .

Ответ: $C' = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\omega}}$; $C'' = -j \frac{1}{\omega R} - j \frac{1}{2\sigma\sqrt{\omega}}$.

14. Для эквивалентной электрической схемы, состоящей из параллельно соединенных последовательной $R_1 C_1$ -цепи и сопротивления R_2 , записать выражение для расчета комплексной емкости $C(\omega)$.

Ответ: $C(\omega) = \frac{C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} - j \frac{\omega R_1 C_1^2}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} - j \frac{1}{\omega R_2}$.

15. Пересчитать последовательную RC -цепь на эквивалентную ей последовательную rL -цепь для переменного тока частотой ω .

Ответ: $r = R$; $L = -\frac{1}{\omega^2 C}$.

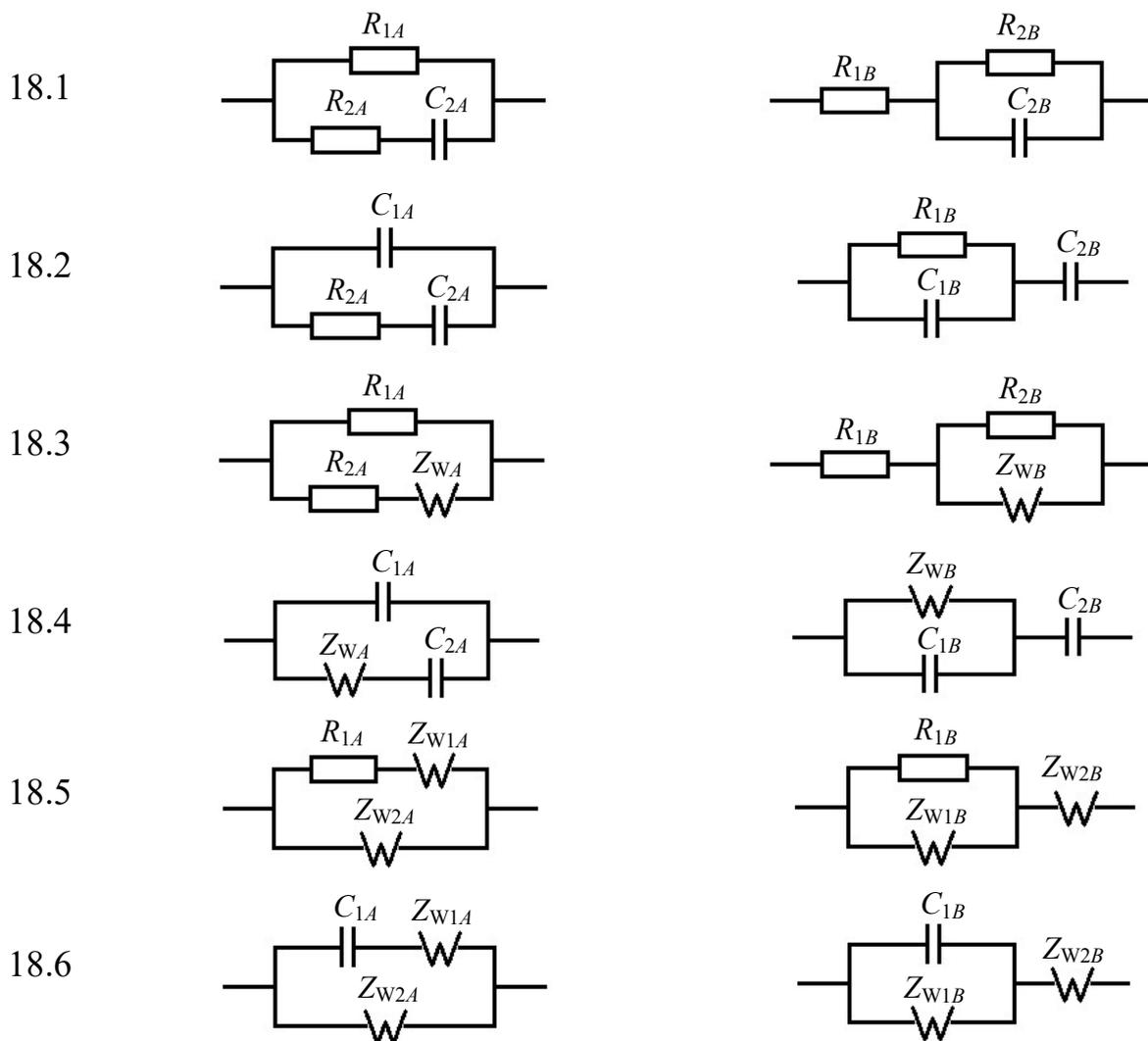
16. Пересчитать параллельную RC -цепь на эквивалентную ей последовательную rL -цепь для переменного тока частотой ω .

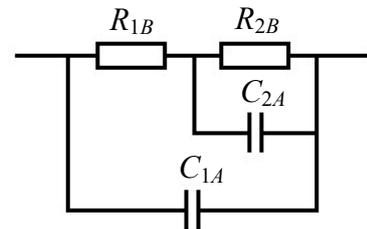
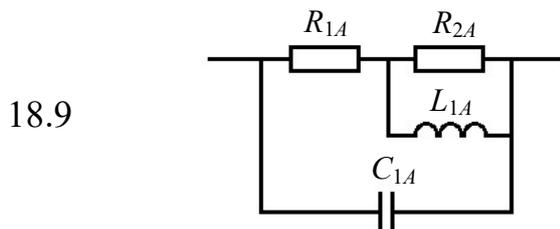
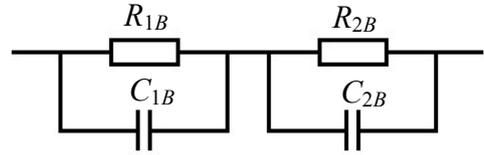
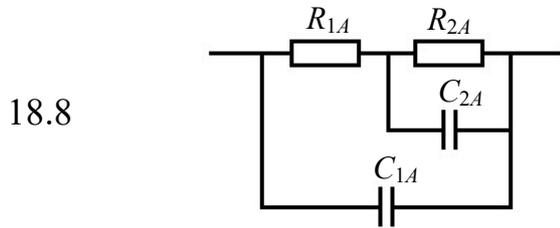
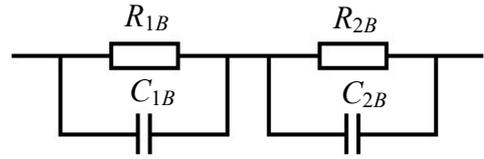
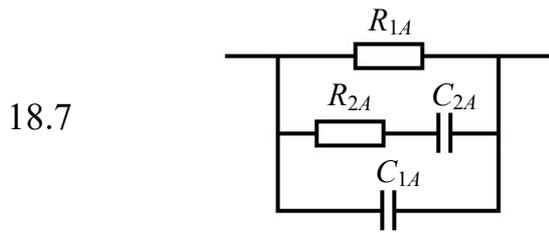
Ответ: $r = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$; $L = -\frac{R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$.

17. Пересчитать последовательную $R_1 C_1$ -цепь на эквивалентную ей параллельную $R_2 C_2$ -цепь для переменного тока частотой ω .

Ответ: $R_2 = R_1 + \frac{1}{(\omega C_1)^2 R_1}$; $C_2 = \frac{C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}$.

18. Доказать, что эквивалентные электрические схемы являются тождественными. Найти соотношения между параметрами схем.





Ответы:

$$18.1. R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}; R_{2A} = \frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}}; C_{2A} = C_{2B} \left(\frac{R_{2B}}{R_{1B} + R_{2B}} \right)^2.$$

$$18.2. R_{2A} = R_{1B} \left(\frac{C_{1B} + C_{2B}}{C_{2B}} \right)^2; C_{1A} = \frac{C_{1B}C_{2B}}{(C_{1B} + C_{2B})}; C_{2A} = \frac{C_{2B}^2}{(C_{1B} + C_{2B})}.$$

$$18.3. R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}; R_{2A} = \frac{R_{1B}(R_{1B} + R_{2B})}{R_{2B}}; \sigma_A = \sigma_B \left(\frac{R_{1B} + R_{2B}}{R_{2B}} \right)^2.$$

$$18.4. \sigma_A = \sigma_B \left(\frac{C_{1B} + C_{2B}}{C_{1B}} \right)^2; C_{1A} = \frac{C_{1B}C_{2B}}{(C_{1B} + C_{2B})}; C_{2A} = \frac{C_{2B}^2}{(C_{1B} + C_{2B})}.$$

$$18.5. \sigma_{1A} = \frac{\sigma_{2B}(\sigma_{1B} + \sigma_{2B})}{\sigma_{1B}}; \sigma_{2A} = \sigma_{1B} + \sigma_{2B}; R_{1A} = R_{1B} \left(\frac{\sigma_{1B} + \sigma_{2B}}{\sigma_{1B}} \right)^2.$$

$$18.6. \sigma_{1A} = \frac{\sigma_{2B}(\sigma_{1B} + \sigma_{2B})}{\sigma_{1B}}; \sigma_{2A} = \sigma_{1B} + \sigma_{2B}; C_{1A} = C_{1B} \left(\frac{\sigma_{1B}}{\sigma_{1B} + \sigma_{2B}} \right)^2.$$

$$18.7. R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}; R_{2A} = \frac{R_{1B}R_{2B}(R_{1B} + R_{2B})(C_{1B} + C_{2B})^2}{(R_{1B}C_{1B} - R_{2B}C_{2B})^2}; C_{1A} = \frac{C_{1B}C_{2B}}{(C_{1B} + C_{2B})};$$

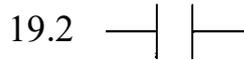
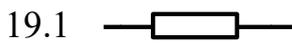
$$C_{2A} = \frac{(R_{1B}C_{1B} - R_{2B}C_{2B})^2}{(R_{1B} + R_{2B})^2(C_{1B} + C_{2B})}.$$

$$18.8. R_{1A} = \frac{R_{1B}R_{2B}(C_{1B} + C_{2B})^2}{R_{1B}C_{1B}^2 + R_{2B}C_{2B}^2}; R_{2A} = \frac{R_{1B}C_{1B} - R_{2B}C_{2B}}{R_{1B}C_{1B}^2 + R_{2B}C_{2B}^2}; C_{1A} = \frac{C_{1B}C_{2B}}{(C_{1B} + C_{2B})};$$

$$C_{2A} = \frac{(R_{1B}C_{1B}^2 - R_{2B}C_{2B}^2)^2}{(R_{1B}C_{1B} - R_{2B}C_{2B})^2(C_{1B} + C_{2B})}.$$

$$18.9. R_{1A} = R_{1B} + R_{2B}; R_{2A} = -R_{2B}; L_{1A} = -C_{2B}R_{2B}^2; C_{1A} = C_{1B}.$$

19. Определить модуль импеданса $|Z|$ и фазовый угол φ для элементов эквивалентной электрической схемы:



20. Для последовательной RC -цепи определить значения модуля импеданса $|Z|$, фазового угла φ , действительной Z' и мнимой Z'' составляющих импеданса при частоте переменного тока f , равной 100 Гц, если сопротивление R составляет $50 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, емкость $C - 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$.

Ответ: $Z' = 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $Z'' = -159,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $|Z| = 166,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $\varphi = -72,6$ град.

21. Для параллельной RC -цепи определить значения модуля импеданса $|Z|$, фазового угла φ , действительной Z' и мнимой Z'' составляющих импеданса при частоте переменного тока f , равной 1 кГц, если сопротивление R составляет $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, емкость $C - 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$.

Ответ: $Z' = 7,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $Z'' = -4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $|Z| = 8,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $\varphi = -32,1$ град.

22. Для параллельной RL -цепи определить значения модуля импеданса $|Z|$, фазового угла φ , действительной Z' и мнимой Z'' составляющих импеданса при частоте переменного тока f , равной 1 кГц, если сопротивление R составляет $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, индуктивность $L - 10^{-3} \text{ Гн}\cdot\text{см}^2$.

Ответ: $Z' = 2,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $Z'' = 4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $|Z| = 5,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $\varphi = 57,9$ град.

23. Для параллельной RC -цепи определить значения модуля адмиттанса $|Y|$, фазового угла φ , действительной Y' и мнимой Y'' составляющих адмиттанса при частоте переменного тока f , равной 1 кГц, если сопротивление R составляет $40 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, емкость $C - 20 \text{ мкФ/см}^2$.

Ответ: $Y' = 0,025 \text{ См/см}^2$; $Y'' = 0,126 \text{ См/см}^2$; $|Y| = 0,128 \text{ См/см}^2$; $\varphi = 78,8$ град.

24. Для последовательной R_1C_1 -цепи, шунтированной сопротивлением R_2 , определить значения модуля импеданса $|Z|$, фазового угла φ , действительной Z' и мнимой Z'' составляющих импеданса при частоте переменного тока f , равной 500 Гц, если сопротивления R_1 и R_2 составляют 10 и 30 $\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно, емкость $C_1 - 20 \text{ мкФ/см}^2$.

Ответ: $Z' = 10,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $Z'' = -7,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $|Z| = 13,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $\varphi = -36,2$ град.

25. Для последовательной R_1C_1 -цепи, шунтированной емкостью C_2 , определить значения модуля адмиттанса $|Y|$, фазового угла φ , действительной Y' и мнимой Y'' составляющих адмиттанса при частоте переменного тока f , равной 100 Гц, если сопротивление R составляет $20 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, емкости C_1 и $C_2 - 10^{-3}$ и 10^{-5} Ф/см^2 соответственно.

Ответ: $Y' = 49,7 \text{ мСм/см}^2$; $Y'' = 10,3 \text{ мСм/см}^2$; $|Y| = 50,8 \text{ мСм/см}^2$; $\varphi = 11,7$ град.

26. Для параллельной RC -цепи определить значение частоты переменного тока f , при котором абсолютные значения действительной Z' и мнимой Z'' составляющих импеданса равны, если сопротивление R составляет $60 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, емкость $C - 40 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

Ответ: $f = 66,3 \text{ Гц}$.

27. Для параллельной RC -цепи определить значение частоты переменного тока f , при котором действительная Y' и мнимая Y'' составляющие адмиттанса равны, если сопротивление R составляет $20 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, емкость $C - 50 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

Ответ: $f = 159,2 \text{ Гц}$.

28. Для параллельной RL -цепи определить значение частоты переменного тока f , при котором действительная Z' и мнимая Z'' составляющие импеданса равны, если сопротивление R составляет $26,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, индуктивность $L - 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Гн}\cdot\text{см}^2$.

Ответ: $f = 3,5 \text{ кГц}$.

29. Для параллельной RL -цепи определить значение частоты переменного тока f , при котором абсолютные значения действительной Y' и мнимой Y'' составляющих адмиттанса равны, если сопротивление R составляет $38,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, индуктивность $L - 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ Гн}\cdot\text{см}^2$.

Ответ: $f = 1,3 \text{ кГц}$.

30. Для параллельной RC -цепи определить диапазон частот f , при которых абсолютное значение мнимой Z'' составляющей импеданса превышает значение действительной Z' составляющей более чем в 10 раз, если сопротивление R равно 50 Ом , емкость $C - 20 \text{ мкФ}$.

Ответ: $f > 1592,4 \text{ Гц}$.

31. Для параллельной RL -цепи определить диапазон частот f , при которых действительная Y' составляющая адмиттанса превышает абсолютное значение мнимой Y'' составляющей более чем в 100 раз, если сопротивление R равно 20 Ом , индуктивность $L - 0,03 \text{ Гн}$.

Ответ: $f > 10,6 \text{ кГц}$.

32. Для параллельной RC -цепи определить значения модуля комплексной емкости $|C(\omega)|$, фазового угла φ , действительной C' и мнимой C'' составляющих при частоте переменного тока f , равной 1 кГц , если сопротивление R составляет $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, емкость $C - 20 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

Ответ: $C' = 15,9 \text{ мкФ}/\text{см}^2$; $C'' = 20 \text{ мкФ}/\text{см}^2$; $|C(\omega)| = 25,6 \text{ мкФ}/\text{см}^2$; $\varphi = 51,5 \text{ град}$.

33. Для параллельной RC -цепи определить значение частоты переменного тока f , при котором абсолютные значения действительной C' и мнимой C'' составляющих комплексной емкости равны, если сопротивление R составляет 10 Ом, емкость $C = 20$ мкФ.

Ответ: $f = 796,2$ Гц.

34. Для параллельной RL -цепи определить значение частоты переменного тока f , при котором выполняется неравенство $C' > C''$, если сопротивление R составляет 40 Ом, индуктивность $L = 0,005$ Гн.

Ответ: $f > 1273,9$ Гц.

35. Для последовательной RC -цепи построить графики Найквиста и Боде в диапазоне частот f от 10 кГц до 0,1 Гц, если сопротивление R составляет 150 Ом, емкость C равна 40 мкФ.

36. Для параллельной RC -цепи построить графики Найквиста и Боде в диапазоне частот f от 10 кГц до 1 Гц, если сопротивление R составляет 100 Ом, емкость C равна 20 мкФ.

37. Для параллельной RL -цепи построить графики Найквиста и Боде в диапазоне частот f от 20 кГц до 10 Гц, если сопротивление R составляет 50 Ом, индуктивность L равна 0,02 Гн.

38. Для параллельной RC -цепи построить график Y'', Y' -зависимости в диапазоне частот f от 10 кГц до 10 Гц, если сопротивление R составляет 30 Ом, емкость C равна 20 мкФ.

39. Для последовательной RL -цепи построить график Y'', Y' -зависимости в диапазоне частот f от 20 кГц до 50 Гц, если сопротивление R составляет 20 Ом, индуктивность L равна 0,003 Гн.

40. Для схемы, состоящей из последовательно подключенных сопротивления R_s и параллельной $R_1 C_1$ -цепи, построить график Y'', Y' -зависимости в диапазоне частот f от 10 кГц до 1 Гц при следующих значениях элементов: $R_s = 10$ Ом, $R_1 = 100$ Ом, $C_1 = 20$ мкФ.

41. Для схемы, состоящей из последовательно подключенных сопротивления R_1 и параллельной $R_2 C_2$ -цепи, построить график импеданса в диапазоне частот f от 10 кГц до 0,5 Гц при следующих значениях элементов: $R_1 = 50$ Ом, $R_2 = -30$ Ом, $C_2 = -40$ мкФ.

42. Для последовательной $RCPE$ -цепи построить график Найквиста и график Боде в диапазоне частот f от 20 кГц до 10 Гц, если сопротивление R составляет 10 Ом·см², параметры Q и p элемента CPE равны 80 мкФ·см⁻²·с^{-0,1} и 0,9 соответственно.

43. Для параллельной RCPE-цепи построить графики импеданса, адмиттанса и комплексной емкости в диапазоне частот f от 10 кГц до 0,1 Гц, если сопротивление R составляет $120 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а величины Q и p (параметры элемента CPE) – соответственно $60 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-0,2}$ и 0,8.

44. Для эквивалентной электрической схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления R_s и параллельной $R_1\text{CPE}_1$ -цепи, построить графики импеданса, адмиттанса и комплексной емкости при следующих значениях элементов: $R_s = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $R_1 = 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $Q_1 = 20 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{p-1}$, $p = 1,0; 0,9; 0,8$. Использовать диапазон частот f от 20 кГц до 1 Гц.

45. Построить график комплексной емкости $C(\omega)$ для эквивалентной электрической схемы, приведенной на рисунке 1.6, а, при $R_{1A} = 50 \text{ Ом}$, $R_{2A} = 500 \text{ Ом}$, $C_{1A} = 20 \text{ мкФ}$ и $C_{2A} = 10 \text{ мкФ}$ в диапазоне частот f от 20 кГц до 0,1 Гц.

46. Показать, что если электрохимический процесс на электроде описывается эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления раствора R_s и параллельной R_1C_1 -цепи, то сопротивление R_s можно определить из графика зависимости R_2 от $1/(\omega^2 C_2)$ при экстраполяции на $\omega \rightarrow \infty$, где R_2 и C_2 – сопротивление и емкость, измеренные для той же системы в зависимости от частоты переменного тока по последовательной эквивалентной схеме.

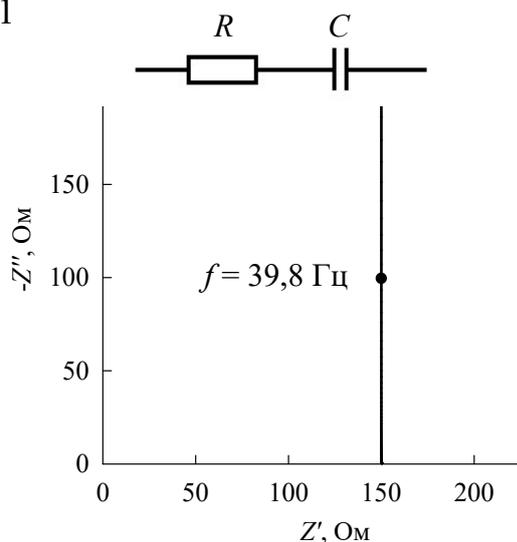
47. Показать, что если для электрохимической системы выполняется эквивалентная схема Рэндлса – Эршлера, то зависимости составляющих фарадеевского импеданса Z_F' и $-Z_F''$ от $\omega^{-1/2}$ для этой системы имеют вид двух параллельных прямых с наклоном σ (постоянная Варбурга), зависимость $-Z_F''$ от $\omega^{-1/2}$ экстраполируется в начало координат, а зависимость Z_F' от $\omega^{-1/2}$ отсекает на оси ординат отрезок, равный по величине сопротивлению переноса заряда R_{ct} .

48. Показать, что если вблизи равновесного потенциала фарадеевский импеданс металлического электрода, на котором протекает реакция $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- = \text{Me}$, удовлетворительно описывается эквивалентной электрической схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса Варбурга, то должна выполняться линейная полулогарифмическая зависимость между потенциалом электрода и константой Варбурга. Приняв, что предлогарифмический коэффициент составляет 0,092 В (при использовании десятичного логарифма и при температуре 973 К), определить число электронов, участвующих в электродной реакции.

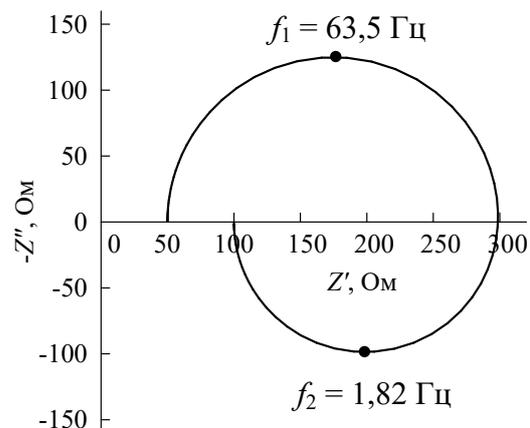
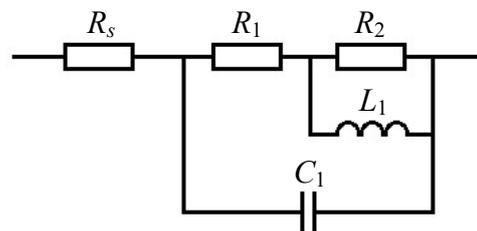
Ответ: $n = 2$.

49. Приведены спектры импеданса и соответствующие им эквивалентные электрические схемы. Определить значения элементов схем.

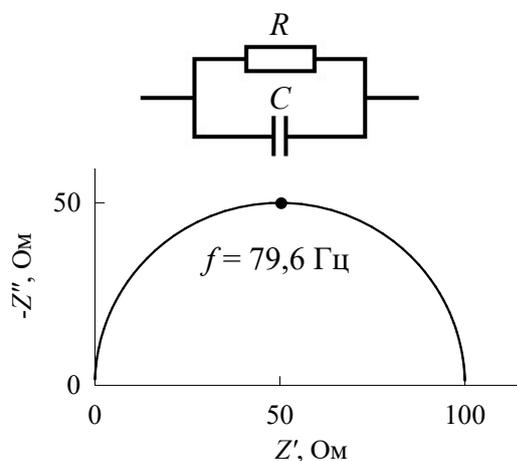
49.1



49.3



49.2

*Ответ:*49.1. $R = 150 \text{ Ом}; C = 40 \text{ мкФ}.$ 49.2. $R = 100 \text{ Ом}; C = 20 \text{ мкФ}.$ 49.3. $R_s = 50 \text{ Ом}; R_1 = 50 \text{ Ом}; R_2 = 200 \text{ Ом}; L_1 = 17,5 \text{ Гн}; C_1 = 10 \text{ мкФ}.$

50. Известно, что спектры импеданса некоторого металлического электрода в растворе электролита удовлетворительно описываются эквивалентной электрической схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления раствора R_s и элемента постоянной фазы CPE, который моделирует двойнослойную емкость на границе раздела электрод/электролит. Рассчитать емкость двойного электрического слоя C_{dl} , если величины R_s , Q и p (параметры элемента CPE) составляют $2,0 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $48,5 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-0,05}$ и $0,95$ соответственно.

Ответ: $C_{dl} = 29,8 \text{ мкФ}/\text{см}^2.$

51. Рассчитать емкость двойного электрического слоя C_{dl} на границе электрод/электролит для электрохимической системы, спектры импеданса которой удовлетворительно описываются эквивалентной электрической схемой, состоящей из параллельно соединенных сопротивления переноса заряда R_{ct} и элемента посто-

янной фазы СРЕ, который моделирует двойнослойную емкость. Величины R_{ct} , Q и p (параметры элемента СРЕ) составляют $2,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $64,5 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-0,08}$ и $0,92$ соответственно.

Ответ: $C_{dl} = 30,5 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

52. В процессе электроосаждения серебра из цианистого электролита действительная и мнимая составляющие фарадеевского импеданса при частоте переменного тока $f = 120 \text{ Гц}$ равны $20,6$ и $-1,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно. Рассчитать сопротивление переноса заряда, если известно, что процесс описывается эквивалентной электрической схемой Рэндлса – Эршлера.

Ответ: $19,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

53. При электроосаждении серебра из цианистого электролита действительная составляющая фарадеевского импеданса при частоте переменного тока $f = 130 \text{ Гц}$ равна $19,9 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ($T = 298 \text{ К}$). Рассчитать сопротивление переноса заряда, если известно, что процесс описывается эквивалентной электрической схемой Рэндлса – Эршлера, средняя поверхностная концентрация ионов серебра составляет $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$, а коэффициент диффузии равен $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Ответ: $18,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

54. При исследовании необратимой одностадийной электродной реакции, не осложненной адсорбцией реагентов, на комплексной Z -плоскости зарегистрирована одна емкостная полуокружность, выходящая из начала координат, с центром в области положительных значений мнимой составляющей импеданса. Отрезок, отсекаемый полуокружностью на оси действительной составляющей импеданса при $\omega \rightarrow \infty$, равен 1200 Ом ; значение фазового угла при $\omega \rightarrow \infty$ составляет $-77,4 \text{ град.}$; максимальная величина абсолютного значения Z'' достигается при частоте переменного тока $5,5 \text{ Гц}$. Определить сопротивление переноса заряда R_{ct} и емкость двойного электрического слоя C_{dl} на границе электрод/электролит, если известно, что спектры импеданса удовлетворительно описываются параллельной R_{ct} СРЕ-цепью.

Ответ: $R_{ct} = 1200 \text{ Ом}$; $C_{dl} = 24,1 \text{ мкФ}$.

55. Импеданс твердоэлектролитной ячейки, состоящей из золотых электродов и монокристалла полиалюмината натрия, отвечает схеме идеально поляризуемого электрода (последовательная $R_s C_{dl}$ -цепь, где R_s – сопротивление электролита, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя). Определить сопротивление электролита и двойнослойную емкость, если величины Z' и Z'' при частоте $f = 20 \text{ кГц}$ равны соответственно $27,6$ и $-13,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Ответ: $R_s = 27,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $C_{dl} = 0,58 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

56. При изучении частотной зависимости действительной и мнимой составляющих импеданса серебряного электрода в хлоридном расплаве при 1098 К найдено, что отношение $-Z''/Z'$ при частоте $f = 2$ кГц равно 1,15. Рассчитать коэффициент диффузии D ионов Ag^+ в расплаве, если емкость двойного электрического слоя составляет 58 мкФ/см^2 , а концентрация ионов серебра в расплаве равна $5,89 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$. Принять, что процесс описывается эквивалентной электрической схемой, состоящей из параллельно подключенных импеданса Варбурга и двойнослойной емкости.

Ответ: $D_{\text{Ag}^+} = 10,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

57. Для системы $\text{NiCl}_2, \text{KCl} | \text{Ni}$ при температуре 973 К определены постоянная Варбурга, равная $5,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$, и емкость двойного электрического слоя, равная $319,3 \text{ мкФ/см}^2$. Вычислить, при каких частотах переменного тока f в данном случае можно проводить измерения, пренебрегая влиянием двойного слоя (допустимый предел влияния не более 10 %). Принять, что для исследуемой системы выполняется эквивалентная схема, состоящая из параллельно подключенных импеданса Варбурга и двойнослойной емкости.

Ответ: $f < 120,2 \text{ Гц}$.

58. Известно, что поведение некоторой системы описывается эквивалентной электрической схемой, состоящей из параллельно подключенных импеданса Варбурга и двойнослойной емкости. Определены значения постоянной Варбурга и емкости двойного электрического слоя, равные $9,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ и $120,5 \text{ мкФ/см}^2$ соответственно. Установить, при какой частоте f величина переменного тока через емкость двойного слоя составит 10 % от значения фарадеевского тока.

Ответ: $f = 570,9 \text{ Гц}$.

59. Спектры импеданса твердоэлектролитной электрохимической системы на основе кислородно-ионного проводника $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ с блокирующими электродами состоят из двух хорошо разделенных емкостных полуокружностей (с центром на оси действительной составляющей импеданса) при высоких и средних частотах и вертикальной прямой при низких частотах. Диаметр ВЧ-полуокружности равен $0,6 \text{ МОм}$, диаметр СЧ-полуокружности – $1,2 \text{ МОм}$; максимальная величина абсолютного значения мнимой составляющей импеданса при регистрации ВЧ-полуокружности достигается при частоте $30,2 \text{ кГц}$, СЧ-полуокружности – при $32,4 \text{ Гц}$. Определить, какая из полуокружностей соответствует импедансу межзеренных границ, если известно, что емкость на границе зерен превышает емкость отдельных зерен.

Ответ: СЧ-полуокружность.

60. Для некоторого электродного процесса действительная составляющая фарадеевского импеданса при частоте $f = 0,16$ Гц равна $9 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (при 298 К). Определить, присутствуют ли в измеряемой системе диффузионные ограничения, если известно, что в электродной реакции участвует один электрон, процесс не осложнен адсорбцией, химическими стадиями, а плотность тока обмена равна $3 \text{ мА}/\text{см}^2$. Вычислить постоянную Варбурга σ .

Ответ: $\sigma = 0,44 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$.

61. При электроосаждении серебра из раствора, содержащего $0,2$ моль/л ионов Ag^+ , при температуре 298 К, катодной плотности тока $6,0\cdot 10^{-3} \text{ А}/\text{см}^2$ и поляризации $-0,34 \text{ В}$ была получена зависимость составляющих импеданса Z' и Z'' от частоты переменного тока f :

$f, \text{ Гц}$	10 000	4 000	2 000	630	340	200	80	20	5
$Z', \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	2,0	2,1	2,4	5,4	9,5	13,2	16,2	16,9	17,0
$-Z'', \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	~ 0	1,3	2,5	6,3	7,5	6,5	3,3	0,9	~ 0

Принять, что электродный процесс описывается эквивалентной электрической схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления раствора R_s и параллельной $R_{ct}C_{dl}$ -цепи, в которой R_{ct} – сопротивление переноса заряда, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя. Определить сопротивление электролита, сопротивление переноса заряда, емкость двойного слоя, коэффициент переноса α , константы a и b в уравнении Тафеля, плотность тока обмена.

Ответ: $R_s = 2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $R_{ct} = 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $C_{dl} = 31,2 \text{ мкФ}/\text{см}^2$; $\alpha = 0,29$; $a = -0,80 \text{ В}$; $b = -0,207 \text{ В}$, $i_0 = 1,36\cdot 10^{-4} \text{ А}/\text{см}^2$.

62. В импедансных измерениях на Ni-электроде в расплаве KCl , содержащем $1,74\cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{см}^3 \text{ NiCl}_2$, при равновесном потенциале получены значения сопротивления переноса заряда $0,055 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и постоянной Варбурга $25,0 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ ($T = 973 \text{ К}$). Определить плотность тока обмена i_0 , коэффициент диффузии D ионов Ni^{2+} в расплаве, коэффициент переноса α для катодного процесса, если известно, что процесс описывается эквивалентной схемой Рэндлса – Эршлера, а стандартная плотность тока обмена равна $113 \text{ А}/\text{см}^2$.

Ответ: $i_0 = 0,76 \text{ А}/\text{см}^2$; $D_{\text{Ni}^{2+}} = 1,25\cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $\alpha = 0,21$.

63. Реакции выделения водорода на ртутном электроде в растворе $1,0 \text{ М HClO}_4$ в области потенциалов регистрации линейной $E, \lg i$ -зависимости при температуре 298 К соответствует емкостная полуокружность с центром на оси действительной составляющей импеданса. Диаметр d полуокружности зависит от потенциала следующим образом:

$-E, \text{ В (ст.в.э.)}$	0,91	0,96	1,01	1,06
$d, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	535,0	203,0	67,1	27,7

Определить тафелевский наклон b и коэффициент переноса α для катодного процесса.

Ответ: $b = -0,115$ В; $\alpha = 0,51$.

64. Фарадеевский импеданс границы $\text{Ag}/(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,51 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3 \text{ Ag}^+)$ удовлетворительно описывается эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса Варбурга. Рассчитать плотность тока обмена i_0 и коэффициент диффузии D ионов Ag^+ в электролите, если зависимость действительной составляющей импеданса Z' от $\omega^{-1/2}$ при $T = 870$ К соответствует уравнению: $Z' (\text{Ом} \cdot \text{см}^2) = 0,065 + 26,9 \cdot \omega^{-1/2}$.

Ответ: $i_0 = 1,15 \text{ А/см}^2$; $D_{\text{Ag}^+} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

65. При исследовании анодного селективного растворения цинка из CuZn -сплава в кислом хлоридном растворе при температуре 298 К получены следующие параметры конечного диффузионного импеданса: диффузионное сопротивление $R_d = 10,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и характеристическое время диффузии $\tau = 6,1$ с. Рассчитать коэффициент твердофазной диффузии D атомов цинка в сплаве и толщину диффузионной зоны δ , если известно, что концентрация цинка в сплаве составляет $0,068 \text{ моль/см}^3$, а плотность тока растворения $-1,16 \text{ мА/см}^2$.

Ответ: $D_{\text{Zn}} = 1,95 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$; $\delta = 10,9 \text{ нм}$.

66. Спектры импеданса системы с твердым электролитом $\text{Ag}/(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,51 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3 \text{ Ag}^+)$, состоящие из емкостной ВЧ-полуокружности с центром на оси Z' и наклонной НЧ-прямой, описываются схемой Рэндлса – Эршлера. Уравнение окружности имеет вид: $(Z' - 0,175)^2 + (Z'')^2 = 5,3 \cdot 10^{-4}$; точка максимума полуокружности достигается при частоте $f = 47,7 \text{ кГц}$; прямая описывается уравнением $-Z'' = Z' - 0,132$; Z' и Z'' даны в $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$. Определить сопротивление электролита R_s , сопротивление переноса заряда R_{ct} , постоянную Варбурга σ , двойнослойную емкость C_{dl} , плотность тока обмена i_0 и коэффициент диффузии D ионов Ag^+ в электролите при температуре 800 К.

Ответ: $R_s = 0,152 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $R_{ct} = 0,046 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $\sigma = 21,3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$; $C_{dl} = 72,5 \text{ мкФ/см}^2$; $i_0 = 1,5 \text{ А/см}^2$; $D_{\text{Ag}^+} = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

67. Спектр импеданса твердоэлектролитной ячейки $\text{Ag}/\text{Na}_{3,27}\text{Zr}_{1,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}/\text{Ag}$ состоит из двух разделенных емкостных полуокружностей в области высоких и средних частот и наклонной прямой в области низких частот. Уравнение ВЧ-окружности имеет вид: $(Z' - 240)^2 + (Z'')^2 = 57 \text{ 600}$; максимум емкостной полуокружности достигается при частоте $f = 6,1 \text{ МГц}$; Z' и Z'' даны в $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$. Рассчитать диэлектрическую проницаемость твердого электролита ϵ , если известно, что ВЧ-полуокружность соответствует импедансу электролита, а межэлектрод-

ное расстояние равно 0,14 см. Принять, что межзеренный импеданс твердого электролита отсутствует.

Ответ: $\varepsilon = 86$.

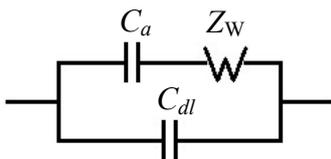
68. Адмиттанс Y (См/см²) процесса адсорбции CN⁻-ионов на Ag-электроре в растворе 1,0 М Na₂SO₄ + 0,0015 М NaCN описывается следующим уравнением зависимости от ω (дано с учетом поправки на омические потери в растворе):

$$Y = \frac{19,5 \cdot 10^{-6} j\omega}{1 + 1,13 \cdot 10^{-3} j\omega + 13,2 \cdot 10^{-3} (1 + j)} + 12,1 \cdot 10^{-6} j\omega.$$

Определить параметры процесса адсорбции (R_a – адсорбционное сопротивление, σ – постоянная Варбурга, C_a – адсорбционная емкость) и двойнослойную емкость C_{dl} , если известно, что кинетика адсорбции является смешанной.

Ответ: $R_a = 57,9$ Ом·см²; $\sigma = 676,9$ Ом·см²·с^{-1/2}; $C_a = 19,5$ мкФ/см²; $C_{dl} = 12,1$ мкФ/см².

69. Показать, что эквивалентная электрическая схема:



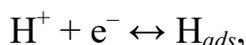
на комплексной Y/ω -плоскости дает четверть окружности; радиус окружности равен $C_a / \sqrt{2}$; при высоких частотах график отсекает на оси Y''/ω отрезок, равный по величине C_{dl} , а при низких частотах – $(C_{dl} + C_a)$. Определить координаты центра окружности.

Ответ: $\frac{Y'}{\omega} = -\frac{C_a}{2}$; $\frac{Y''}{\omega} = C_{dl} + \frac{C_a}{2}$.

70. В переменноточковых измерениях для границы C/RbAg₄I₅ при температуре 298 К получены следующие данные: Y''/ω (при $\omega \rightarrow \infty$) = 41,8 мкФ/см²; Y''/ω (при $\omega = 400$ рад/с) = 103,8 мкФ/см²; Y''/ω (при $\omega \rightarrow 0$) = 129,6 мкФ/см². Рассчитать коэффициент диффузии D ионов Rb⁺ в электролите, если их объемная концентрация равна $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Принять, что для границы выполняется схема Фрумкина – Мелик-Гайказяна с диффузионным контролем адсорбции.

Ответ: $D_{Rb^+} = 4,65 \cdot 10^{-14}$ см²/с.

71. Процесс электросорбции водорода на Pt-электроре в кислом растворе (при небольших отклонениях от равновесного потенциала):



удовлетворительно моделируется эквивалентной электрической схемой, состоящей из параллельно подключенных последовательной $R_{ct}C_a$ -цепи и емкости C_{dl} .

На комплексной Y/ω -плоскости этому процессу соответствует график в виде полуокружности. Уравнение окружности имеет вид: $\left(\frac{Y'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{Y''}{\omega} - 392 \cdot 10^{-6}\right)^2 = 115,6 \cdot 10^{-9}$; максимум полуокружности достигается при частоте $f = 5,9$ кГц; $\frac{Y'}{\omega}$ и $\frac{Y''}{\omega}$ даны в $\Phi/\text{см}^2$. Определить значения элементов эквивалентной схемы.

Ответ: $R_{ct} = 0,04 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; $C_a = 680 \text{ мкФ}/\text{см}^2$; $C_{dl} = 52 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

72. Спектр импеданса Fe-электрода с лакокрасочным покрытием в растворе 3 % NaCl имеет вид вертикальной прямой, расположенной в емкостной полуокружности. Определить толщину покрытия на электроде, если известно, что мнимая составляющая импеданса при частоте 10 кГц составляет $-79,6 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$; диэлектрическую проницаемость материала покрытия принять равной 6,0.

Ответ: 26,6 мкм.

73. В импедансных измерениях на стальном электроде в растворе 0,5 М H_2SO_4 в присутствии ингибитора коррозии ПГУ-2 получены следующие значения двойной емкости:

Концентрация ингибитора ПГУ-2, г/л	–	0,025	0,05	0,1	0,2
Емкость двойного электрического слоя, мкФ/см ²	90,8	62,3	35,2	22,6	16,4

Определить степень заполнения поверхности электрода ингибитором коррозии в зависимости от его концентрации.

Ответ:

Концентрация ингибитора ПГУ-2, г/л	0,025	0,05	0,1	0,2
Степень заполнения	0,35	0,68	0,84	0,92

74. При исследовании защитного эффекта ингибиторов коррозии ЭМ-1.4 и ЭМ-1.5 в растворе 3 % NaCl, насыщенном сероводородом, на стальном электроде получены следующие значения емкости двойного электрического слоя C_{dl} :

	Фон (3 % NaCl)	Концентрация, мг/л							
		ЭМ-1.4				ЭМ-1.5			
		25	50	100	200	25	50	100	200
C_{dl} , мкФ	132,5	93,7	49,6	30,1	19,8	64,5	35,3	20,2	12,6

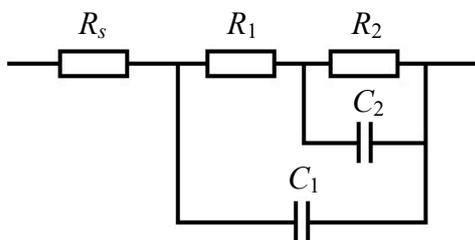
Определить степень заполнения поверхности электрода ингибиторами коррозии в зависимости от их концентрации.

Ответ:

Ингибитор	ЭМ-1.4				ЭМ-1.5			
	25	50	100	200	25	50	100	200
Концентрация ингибитора, мг/л	25	50	100	200	25	50	100	200
Степень заполнения	0,31	0,67	0,83	0,91	0,54	0,77	0,88	0,94

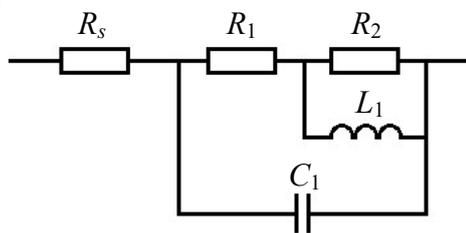
75. Определить поляризационное сопротивление R_p систем, поведение которых моделируется эквивалентными электрическими схемами, при заданных значениях их элементов:

75.1



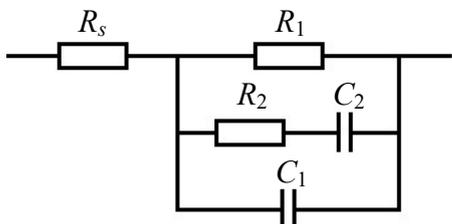
$$R_s = 1,8 \text{ Ом}; R_1 = 39,5 \text{ Ом}; R_2 = 80,5 \text{ Ом}; \\ C_1 = 20,6 \text{ мкФ}; C_2 = 0,005 \text{ Ф}$$

75.3



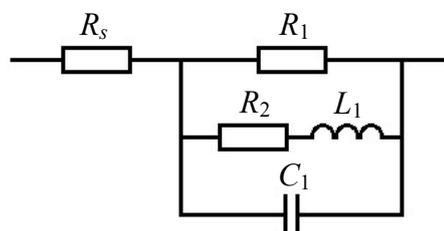
$$R_s = 2,1 \text{ Ом}; R_1 = 10,2 \text{ Ом}; R_2 = 40,6 \text{ Ом}; \\ C_1 = 30,5 \text{ мкФ}; L_1 = 0,08 \text{ Гн}$$

75.2



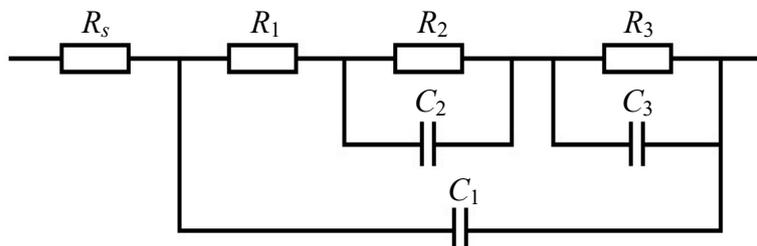
$$R_s = 2,5 \text{ Ом}; R_1 = 20,6 \text{ Ом}; R_2 = 40,8 \text{ Ом}; \\ C_1 = 30,5 \text{ мкФ}; C_2 = 80,2 \text{ мкФ}$$

75.4



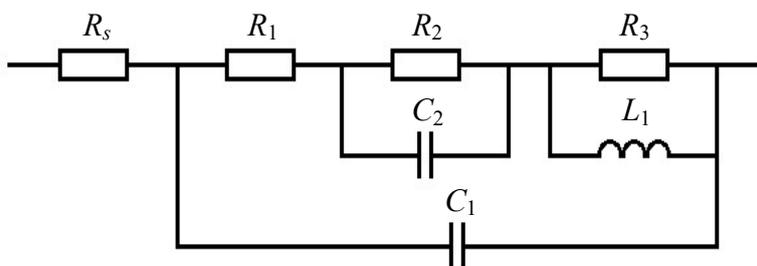
$$R_s = 2,6 \text{ Ом}; R_1 = 40 \text{ Ом}; R_2 = 60 \text{ Ом}; \\ C_1 = 10 \text{ мкФ}; L_1 = 0,35 \text{ Гн}$$

75.5



$$R_s = 1,3 \text{ Ом}; R_1 = 30,4 \text{ Ом}; R_2 = 68,2 \text{ Ом}; R_3 = 56,1 \text{ Ом}; \\ C_1 = 20,8 \text{ мкФ}; C_2 = 350 \text{ мкФ}; C_3 = 0,012 \text{ Ф}$$

75.6



$$R_s = 2,0 \text{ Ом}; R_1 = 26,4 \text{ Ом}; R_2 = 43,2 \text{ Ом}; R_3 = 32,3 \text{ Ом}; \\ C_1 = 18,5 \text{ мкФ}; C_2 = 0,15 \text{ Ф}; L_1 = 0,28 \text{ Гн}$$

Ответ:

75.1. 120 Ом

75.2. 20,6 Ом

75.3. 10,2 Ом

75.4. 24 Ом

75.5. 154,7 Ом

75.6. 69,6 Ом

76. При исследовании коррозии стального электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , содержащем бутиндиол, методом импедансной спектроскопии на комплексной Z -плоскости была зарегистрирована одна емкостная дуга с центром в области $Z'' > 0$. Для моделирования спектров импеданса использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рисунке 5.13, а. Параметры схемы приведены в таблице:

Концентрация бутиндиола, ммоль/л	R_s , Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	$C_2 \cdot 10^4$, Ф/см ²	$C_{dl} \cdot 10^6$, Ф/см ²
–	1,9	32,6	345,7	5,69	23,4
5	2,0	54,2	977,6	3,78	13,6
10	2,1	64,8	1 156	2,11	11,2
20	2,0	77,6	2 573	1,13	10,1

Определить защитный эффект и степень заполнения поверхности электрода ингибитором коррозии в зависимости от его концентрации.

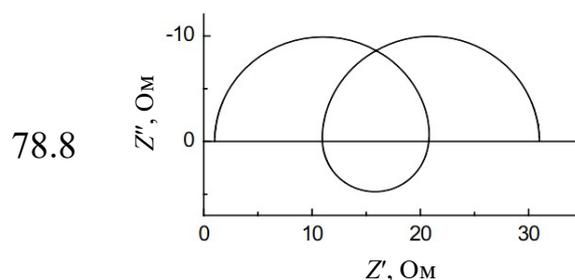
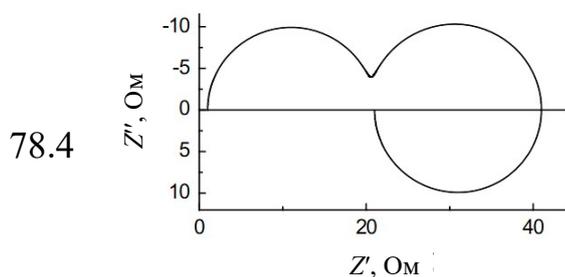
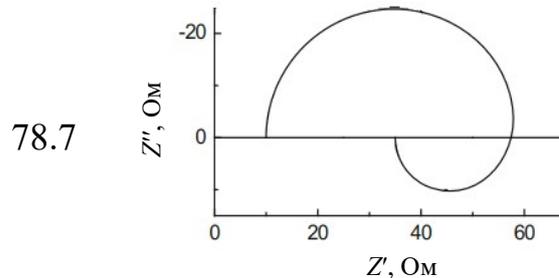
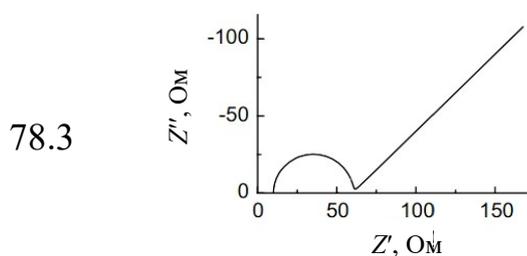
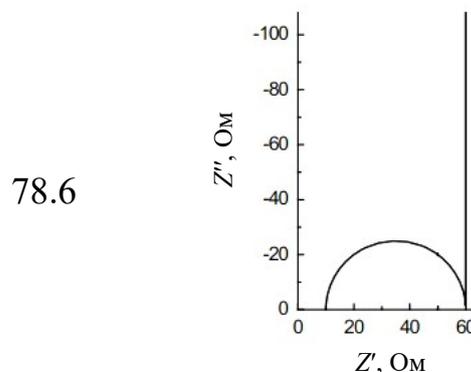
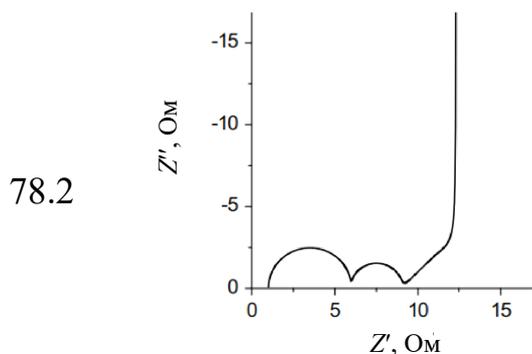
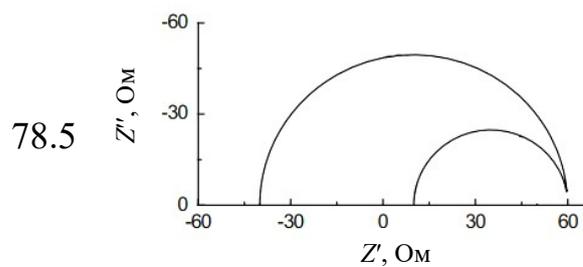
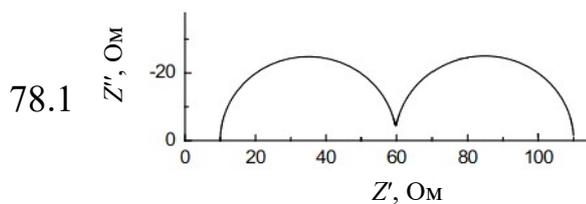
Ответ:

Концентрация бутиндиола, ммоль/л	5	10	20
Защитный эффект, %	63,3	69,0	85,7
Степень заполнения	0,68	0,84	0,92

77. В импедансных измерениях при изучении коррозии Fe-электрода с полимерным покрытием в растворе 0,5 М Na_2SO_4 на комплексной Z -плоскости зарегистрированы две хорошо разделенные емкостные полуокружности с центром на оси Z' . Диаметр первой полуокружности – 3400 Ом·см², второй – 2500 Ом·см². Точка максимума первой полуокружности достигается при частоте 11,7 кГц, второй – 15,9 Гц. Определить сопротивление раствора в порах R_{por} поврежденного покрытия, емкость покрытия C_c , сопротивление переноса заряда R_{ct} и двойнослойную емкость C_{dl} на границе электрод/раствор на дне пор. Оценить долю электрохимически активной поверхности A электрода, если известно, что емкость двойного слоя на непокрытом Fe-электроде в том же растворе равна 52,6 мкФ/см².

Ответ: $R_{por} = 3400$ Ом·см²; $R_{ct} = 2500$ Ом·см²; $C_c = 4$ нФ/см²; $C_{dl} = 4$ мкФ/см²; $A = 0,076$.

78. Предложить эквивалентные электрические схемы для описания спектров импеданса. Привести примеры физических процессов, моделируемых этими схемами.



79. Предложить и обосновать возможные эквивалентные электрические схемы для моделирования электрохимических и коррозионных систем:

79.1. Электроосаждение серебра из цианистого электролита в области невысоких и высоких катодных поляризаций.

79.2. Электросорбция атомарного водорода на Pt-электроде в кислом растворе при небольших отклонениях от равновесного потенциала.

79.3. Электровосстановление молекулярного кислорода в растворе 0,5 М Na_2SO_4 в условиях естественной аэрации.

79.4. Электрохимическое образование молекулярного водорода в растворе 0,5 М H_2SO_4 ; маршрут разряд – электрохимическая десорбция, процесс осложнен абсорбцией атомарного водорода с диффузионным контролем.

79.5. Электрохимическое образование молекулярного водорода в растворе 1,0 М H₂SO₄; маршрут разряд – рекомбинация, процесс осложнен латеральной диффузией атомарного водорода со смешанным диффузионно-кинетическим контролем.

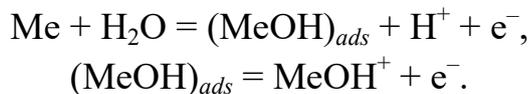
79.6. Активное анодное растворение Ni-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄; процесс протекает в две стадии и сопровождается адсорбцией промежуточного вещества на поверхности электрода.

79.7. Анодное селективное растворение меди из CuAu-сплава в кислом хлоридном растворе; процесс осложнен адсорбцией интермедиата на поверхности электрода.

79.8. Пассивное состояние Ti-электрода в растворе 0,1 М HClO₄; на поверхности электрода присутствует барьерная оксидная пленка.

79.9. Коррозия стального электрода в растворе 5 % H₂SO₄; анодный парциальный процесс протекает в две стадии с адсорбцией промежуточного вещества на электродной поверхности, катодный процесс – в одну стадию.

79.10. Коррозия металлического (Me) электрода в растворах 0,1 М H₂SO₄ и 0,1 NaCl в условиях естественной аэрации; процесс растворения металла описывается схемой:



79.11. Коррозия Fe-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,5 NaCl; на поверхности металла присутствует защитная пленка из продуктов коррозии.

79.12. Коррозия стального электрода в растворе 3 % NaCl, содержащем N-фенилантранилат натрия; катодный и анодный процессы контролируются переносом заряда, адсорбция N-фенилантранилата натрия протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем.

79.13. Адсорбция *n*-толуидина на Vi-электроде в растворе 1,0 М KF; процесс лимитируется стадией диффузии органического вещества к электроду.

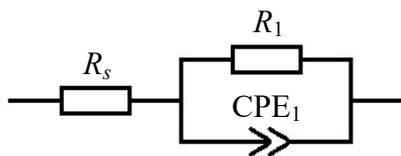
79.14. Адсорбция N-фенилантранилата натрия на предварительно запассивированном (окисленном) железе в растворе 0,5 М HNO₃; адсорбция протекает с диффузионным контролем.

79.15. Металлический электрод с нанесенным на него барьерным лакокрасочным покрытием погружен в раствор 10 % HCl.

79.16. Стальной электрод с нанесенным на него пористым полимерным покрытием погружен в раствор 0,1 М H₂SO₄.

80. Построить график зависимости $Z'' = f(Z')$, определить значения элементов эквивалентной электрической схемы.

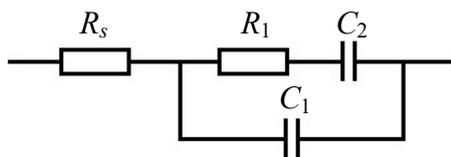
80.1



$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,1	-0,69	91,2	38,0	-41,1	0,832	109,8	-1,91
8 710	10,1	-0,78	79,4	43,1	-43,3	0,724	109,8	-1,68
7 586	10,1	-0,89	69,2	48,6	-44,9	0,631	109,9	-1,47
6 607	10,1	-1,02	60,3	54,5	-45,9	0,550	109,9	-1,29
5 754	10,1	-1,16	52,5	60,6	-46,2	0,479	109,9	-1,13
5 012	10,1	-1,33	45,7	66,6	-45,8	0,417	109,9	-0,99
4 365	10,1	-1,51	39,8	72,5	-44,6	0,363	109,9	-0,87
3 802	10,2	-1,72	34,7	78,0	-42,9	0,316	109,9	-0,76
3 311	10,2	-1,96	30,2	83,0	-40,6	0,275	109,9	-0,67
2 884	10,2	-2,24	26,3	87,5	-38,0	0,240	110,0	-0,59
2 512	10,3	-2,55	22,9	91,4	-35,2	0,209	110,0	-0,52
2 188	10,3	-2,90	20,0	94,7	-32,3	0,182	110,0	-0,45
1 905	10,4	-3,31	17,4	97,5	-29,3	0,158	110,0	-0,40
1 660	10,4	-3,77	15,1	99,9	-26,5	0,138	110,0	-0,35
1 445	10,5	-4,29	13,2	101,8	-23,8	0,120	110,0	-0,31
1 259	10,6	-4,89	11,5	103,4	-21,3	0,105	110,0	-0,27
1 096	10,8	-5,56	10,0	104,6	-19,0	0,091	110,0	-0,23
955,0	10,9	-6,33	8,71	105,7	-16,9	0,079	110,0	-0,21
831,8	11,1	-7,20	7,59	106,5	-14,9	0,069	110,0	-0,18
724,4	11,3	-8,18	6,61	107,1	-13,2	0,060	110,0	-0,16
631,0	11,6	-9,29	5,75	107,7	-11,7	0,052	110,0	-0,14
549,5	12,0	-10,5	5,01	108,1	-10,3	0,046	110,0	-0,12
478,6	12,4	-12,0	4,37	108,4	-9,06	0,040	110,0	-0,11
416,9	13,0	-13,5	3,80	108,7	-7,97	0,035	110,0	-0,09
363,1	13,7	-15,3	3,31	108,9	-7,01	0,030	110,0	-0,08
316,2	14,5	-17,3	2,88	109,1	-6,17	0,026	110,0	-0,07
275,4	15,6	-19,4	2,51	109,3	-5,42	0,023	110,0	-0,06
239,9	16,9	-21,8	2,19	109,4	-4,76	0,020	110,0	-0,06
208,9	18,6	-24,3	1,91	109,5	-4,18	0,017	110,0	-0,05
182,0	20,6	-27,1	1,66	109,6	-3,67	0,015	110,0	-0,04
158,5	23,0	-29,9	1,45	109,6	-3,22	0,013	110,0	-0,04
138,0	25,9	-32,9	1,26	109,7	-2,83	0,011	110,0	-0,03
120,2	29,4	-35,8	1,10	109,7	-2,48	0,010	110,0	-0,03
104,7	33,4	-38,6	0,955	109,8	-2,18			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 100 \text{ Ом}$; $Q_1 = 40 \text{ мкФ} \cdot \text{с}^{-0,05}$; $p_1 = 0,95$.

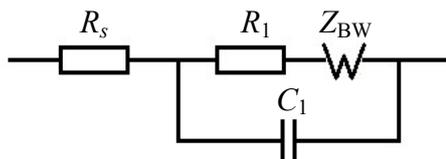
80.2



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,0	-0,80	91,2	51,5	-57,1	0,832	129,9	-5,33
8 710	10,0	-0,91	79,4	59,3	-59,0	0,724	129,9	-5,70
7 586	10,0	-1,05	69,2	67,4	-59,9	0,631	129,9	-6,18
6 607	10,0	-1,20	60,3	75,7	-59,7	0,550	129,9	-6,78
5 754	10,0	-1,38	52,5	83,8	-58,4	0,479	129,9	-7,51
5 012	10,0	-1,59	45,7	91,3	-56,1	0,417	129,9	-8,39
4 365	10,0	-1,82	39,8	98,2	-53,0	0,363	129,9	-9,42
3 802	10,0	-2,09	34,7	104,2	-49,3	0,316	129,9	-10,6
3 311	10,0	-2,40	30,2	109,3	-45,3	0,275	129,9	-12,1
2 884	10,1	-2,76	26,3	113,6	-41,2	0,240	129,9	-13,7
2 512	10,1	-3,17	22,9	117,1	-37,1	0,209	129,9	-15,6
2 188	10,1	-3,63	20,0	120,0	-33,2	0,182	129,9	-17,8
1 905	10,1	-4,17	17,4	122,2	-29,6	0,158	129,9	-20,4
1 660	10,2	-4,79	15,1	124,0	-26,2	0,138	129,9	-23,3
1 445	10,3	-5,49	13,2	125,4	-23,2	0,120	129,9	-26,7
1 259	10,3	-6,30	11,5	126,4	-20,4	0,105	129,9	-30,6
1 096	10,4	-7,23	10,0	127,2	-18,0	0,091	129,9	-35,1
955,0	10,6	-8,29	8,71	127,9	-15,8	0,079	129,9	-40,2
831,8	10,8	-9,51	7,59	128,4	-14,0	0,069	129,9	-46,1
724,4	11,0	-10,9	6,61	128,7	-12,3	0,060	129,9	-52,9
631,0	11,3	-12,5	5,75	129,0	-10,9	0,052	129,9	-60,7
549,5	11,7	-14,3	5,01	129,2	-9,64	0,046	129,9	-69,7
478,6	12,3	-16,3	4,37	129,4	-8,58	0,040	129,9	-80,0
416,9	13,0	-18,6	3,80	129,5	-7,69	0,035	129,9	-91,8
363,1	13,9	-21,2	3,31	129,6	-6,93	0,030	129,9	-105,4
316,2	15,1	-24,1	2,88	129,7	-6,31	0,026	129,9	-121,0
275,4	16,6	-27,3	2,51	129,7	-5,80	0,023	129,9	-138,9
239,9	18,5	-30,8	2,19	129,8	-5,40	0,020	129,9	-159,5
208,9	21,0	-34,6	1,91	129,8	-5,11	0,017	129,9	-183,1
182,0	24,1	-38,6	1,66	129,8	-4,91	0,015	129,9	-210,3
158,5	27,9	-42,7	1,45	129,9	-4,81	0,013	129,9	-241,4
138,0	32,5	-46,8	1,26	129,9	-4,80	0,011	129,9	-277,2
120,2	38,0	-50,7	1,10	129,9	-4,88	0,010	129,9	-318,2
104,7	44,3	-54,2	0,955	129,9	-5,06			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 120 \text{ Ом}$; $C_1 = 20 \text{ мкФ}$; $C_2 = 0,05 \text{ Ф}$.

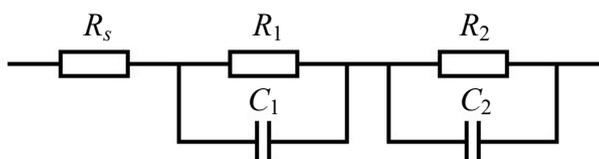
80.3



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,0	-0,80	91,2	40,0	-73,4	0,832	302,5	-106,9
8 710	10,0	-0,91	79,4	47,4	-80,5	0,724	309,9	-113,2
7 586	10,0	-1,05	69,2	56,3	-87,4	0,631	317,7	-120,0
6 607	10,0	-1,20	60,3	66,4	-93,8	0,550	326,1	-127,5
5 754	10,0	-1,38	52,5	77,8	-99,3	0,479	335,0	-135,7
5 012	10,0	-1,59	45,7	90,2	-103,7	0,417	344,6	-144,5
4 365	10,0	-1,82	39,8	103,3	-106,7	0,363	354,8	-154,0
3 802	10,0	-2,09	34,7	116,7	-108,2	0,316	365,7	-164,3
3 311	10,0	-2,40	30,2	130,0	-108,2	0,275	377,3	-175,4
2 884	10,0	-2,76	26,3	142,9	-107,0	0,240	389,8	-187,4
2 512	10,1	-3,17	22,9	155,1	-104,6	0,209	403,1	-200,3
2 188	10,1	-3,64	20,0	166,3	-101,4	0,182	417,3	-214,1
1 905	10,1	-4,17	17,4	176,5	-97,6	0,158	432,6	-229,0
1 660	10,1	-4,79	15,1	185,7	-93,6	0,138	448,9	-244,9
1 445	10,2	-5,50	13,2	193,9	-89,6	0,120	466,3	-262,1
1 259	10,2	-6,31	11,5	201,2	-85,8	0,105	485,0	-280,5
1 096	10,3	-7,24	10,0	207,8	-82,3	0,091	505,0	-300,3
955,0	10,3	-8,31	8,71	213,7	-79,3	0,079	526,5	-321,5
831,8	10,4	-9,54	7,59	219,2	-76,7	0,069	549,4	-344,2
724,4	10,6	-10,9	6,61	224,3	-74,7	0,060	574,1	-368,6
631,0	10,8	-12,6	5,75	229,0	-73,2	0,052	600,5	-394,8
549,5	11,0	-14,4	5,01	233,7	-72,3	0,046	628,8	-422,7
478,6	11,3	-16,5	4,37	238,2	-71,9	0,040	659,1	-452,4
416,9	11,8	-18,9	3,80	242,6	-72,0	0,035	691,3	-484,1
363,1	12,3	-21,6	3,31	247,1	-72,7	0,030	725,3	-518,0
316,2	13,0	-24,7	2,88	251,7	-73,8	0,026	761,0	-554,5
275,4	14,0	-28,2	2,51	256,3	-75,5	0,023	798,4	-594,5
239,9	15,2	-32,2	2,19	261,2	-77,7	0,020	838,0	-638,9
208,9	16,7	-36,6	1,91	266,2	-80,3	0,017	880,4	-688,5
182,0	18,7	-41,6	1,66	271,5	-83,5	0,015	926,8	-744,6
158,5	21,3	-47,1	1,45	277,0	-87,1	0,013	979,1	-807,6
138,0	24,6	-53,1	1,26	282,8	-91,3	0,011	1 039	-877,8
120,2	28,7	-59,5	1,10	289,0	-95,9	0,010	1 110	-954,9
104,7	33,7	-66,4	0,955	295,5	-101,1			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 200 \text{ Ом}$; $R_d = 3500 \text{ Ом}$; $\tau_d = 120 \text{ с}$; $p_d = 0,5$; $C_1 = 20 \text{ мкФ}$.

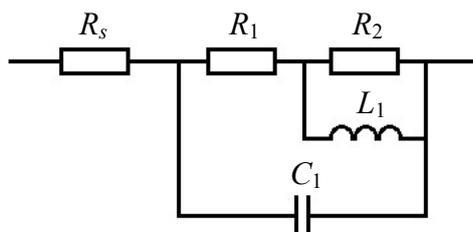
80.4



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,0	-2,39	91,2	37,0	-254,9	0,832	7 409	-3 163
8 710	10,0	-2,74	79,4	44,8	-290,4	0,724	7 703	-2 869
7 586	10,0	-3,15	69,2	54,7	-330,2	0,631	7 943	-2 579
6 607	10,0	-3,61	60,3	66,9	-374,5	0,550	8 136	-2 303
5 754	10,0	-4,15	52,5	81,9	-423,7	0,479	8 289	-2 045
5 012	10,0	-4,76	45,7	99,8	-477,9	0,417	8 409	-1 808
4 365	10,0	-5,47	39,8	121,0	-537,3	0,363	8 502	-1 593
3 802	10,0	-6,28	34,7	145,5	-602,5	0,316	8 574	-1 399
3 311	10,0	-7,21	30,2	173,2	-673,7	0,275	8 630	-1 227
2 884	10,0	-8,28	26,3	204,1	-752,0	0,240	8 673	-1 074
2 512	10,0	-9,50	22,9	238,2	-838,5	0,209	8 706	-939,2
2 188	10,1	-10,9	20,0	275,8	-934,8	0,182	8 731	-820,4
1 905	10,1	-12,5	17,4	317,5	-1 043	0,158	8 750	-716,2
1 660	10,1	-14,4	15,1	364,4	-1 165	0,138	8 764	-624,8
1 445	10,1	-16,5	13,2	418,7	-1 303	0,120	8 775	-544,9
1 259	10,2	-19,0	11,5	482,9	-1 460	0,105	8 784	-475,1
1 096	10,2	-21,8	10,0	560,6	-1 637	0,091	8 790	-414,1
955,0	10,3	-25,0	8,71	656,3	-1 836	0,079	8 795	-360,8
831,8	10,3	-28,7	7,59	775,5	-2 057	0,069	8 798	-314,4
724,4	10,5	-32,9	6,61	924,4	-2 300	0,060	8 801	-273,9
631,0	10,6	-37,8	5,75	1 110	-2 563	0,052	8 803	-238,7
549,5	10,8	-43,4	5,01	1 341	-2 841	0,046	8 805	-207,9
478,6	11,0	-49,8	4,37	1 623	-3 128	0,040	8 806	-181,1
416,9	11,4	-57,2	3,80	1 963	-3 411	0,035	8 807	-157,7
363,1	11,8	-65,6	3,31	2 365	-3 679	0,030	8 808	-137,4
316,2	12,4	-75,3	2,88	2 827	-3 914	0,026	8 808	-119,7
275,4	13,2	-86,4	2,51	3 343	-4 101	0,023	8 809	-104,2
239,9	14,1	-99,1	2,19	3 902	-4 224	0,020	8 809	-90,8
208,9	15,4	-113,7	1,91	4 484	-4 271	0,017	8 809	-79,1
182,0	17,1	-130,3	1,66	5 069	-4 238	0,015	8 809	-68,9
158,5	19,4	-149,3	1,45	5 635	-4 128	0,013	8 810	-60,0
138,0	22,2	-170,9	1,26	6 163	-3 950	0,011	8 810	-52,2
120,2	26,0	-195,5	1,10	6 639	-3 719	0,010	8 810	-45,5
104,7	30,8	-223,4	0,955	7 055	-3 451			

Отвeт: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 300 \text{ Ом}$; $C_1 = 20 \text{ мкФ}$; $R_2 = 8500 \text{ Ом}$; $C_2 = 10 \text{ мкФ}$.

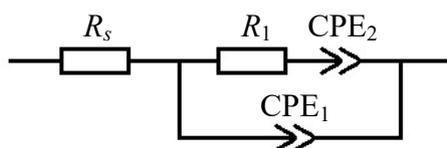
80.5



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,0	-0,80	91,2	54,2	-39,7	0,832	70,4	2,19
8 710	10,0	-0,91	79,4	59,8	-38,7	0,724	70,3	1,92
7 586	10,0	-1,05	69,2	65,0	-37,0	0,631	70,2	1,68
6 607	10,0	-1,20	60,3	69,8	-34,6	0,550	70,2	1,46
5 754	10,0	-1,38	52,5	74,0	-31,8	0,479	70,1	1,28
5 012	10,0	-1,59	45,7	77,6	-28,6	0,417	70,1	1,12
4 365	10,0	-1,82	39,8	80,5	-25,3	0,363	70,1	0,97
3 802	10,1	-2,09	34,7	82,9	-22,0	0,316	70,1	0,85
3 311	10,1	-2,40	30,2	84,7	-18,7	0,275	70,0	0,74
2 884	10,1	-2,76	26,3	86,0	-15,5	0,240	70,0	0,64
2 512	10,1	-3,16	22,9	86,9	-12,4	0,209	70,0	0,56
2 188	10,2	-3,63	20,0	87,4	-9,52	0,182	70,0	0,49
1 905	10,2	-4,17	17,4	87,6	-6,79	0,158	70,0	0,43
1 660	10,3	-4,78	15,1	87,4	-4,25	0,138	70,0	0,37
1 445	10,4	-5,48	13,2	87,0	-1,91	0,120	70,0	0,32
1 259	10,5	-6,28	11,5	86,3	0,20	0,105	70,0	0,28
1 096	10,7	-7,20	10,0	85,3	2,06	0,091	70,0	0,25
955,0	10,9	-8,24	8,71	84,1	3,64	0,079	70,0	0,21
831,8	11,1	-9,43	7,59	82,8	4,92	0,069	70,0	0,19
724,4	11,5	-10,8	6,61	81,3	5,88	0,060	70,0	0,16
631,0	11,9	-12,3	5,75	79,8	6,51	0,052	70,0	0,14
549,5	12,5	-14,0	5,01	78,4	6,85	0,046	70,0	0,12
478,6	13,3	-15,9	4,37	77,0	6,92	0,040	70,0	0,11
416,9	14,3	-18,1	3,80	75,7	6,78	0,035	70,0	0,093
363,1	15,6	-20,4	3,31	74,7	6,48	0,030	70,0	0,081
316,2	17,2	-22,9	2,88	73,7	6,07	0,026	70,0	0,071
275,4	19,3	-25,6	2,51	72,9	5,59	0,023	70,0	0,062
239,9	21,8	-28,4	2,19	72,3	5,09	0,020	70,0	0,054
208,9	24,9	-31,1	1,91	71,8	4,59	0,017	70,0	0,047
182,0	28,5	-33,8	1,66	71,4	4,10	0,015	70,0	0,041
158,5	32,8	-36,1	1,45	71,1	3,64	0,013	70,0	0,035
138,0	37,6	-38,0	1,26	70,8	3,22	0,011	70,0	0,031
120,2	42,9	-39,4	1,10	70,6	2,84	0,010	70,0	0,027
104,7	48,5	-39,9	0,955	70,5	2,50			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 60 \text{ Ом}$; $R_2 = 20 \text{ Ом}$; $L_1 = 0,5 \text{ Гн}$; $C_1 = 20 \text{ мкФ}$.

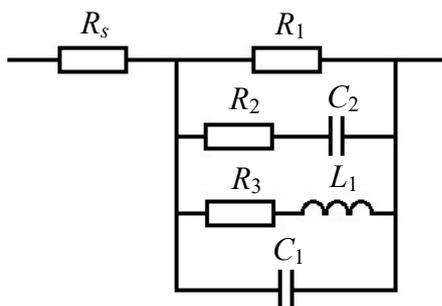
80.6



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,1	-0,79	91,2	34,2	-41,4	0,83	139,6	-11,6
8 710	10,1	-0,89	79,4	38,6	-44,5	0,72	139,8	-12,0
7 586	10,2	-1,01	69,2	43,6	-47,5	0,63	140,0	-12,7
6 607	10,2	-1,15	60,3	49,1	-50,2	0,55	140,3	-13,6
5 754	10,2	-1,30	52,5	55,1	-52,5	0,48	140,5	-14,6
5 012	10,2	-1,47	45,7	61,6	-54,2	0,42	140,8	-15,9
4 365	10,3	-1,66	39,8	68,4	-55,2	0,36	141,1	-17,5
3 802	10,3	-1,88	34,7	75,4	-55,5	0,32	141,4	-19,4
3 311	10,4	-2,13	30,2	82,3	-55,1	0,28	141,7	-21,5
2 884	10,4	-2,41	26,3	89,0	-54,0	0,24	142,1	-24,0
2 512	10,5	-2,72	22,9	95,5	-52,3	0,21	142,5	-26,9
2 188	10,6	-3,08	20,0	101,4	-50,0	0,18	143,0	-30,3
1 905	10,6	-3,48	17,4	106,9	-47,4	0,16	143,5	-34,1
1 660	10,7	-3,94	15,1	111,8	-44,4	0,14	144,1	-38,5
1 445	10,9	-4,45	13,2	116,0	-41,3	0,12	144,8	-43,5
1 259	11,0	-5,04	11,5	119,8	-38,1	0,10	145,5	-49,2
1 096	11,2	-5,69	10,0	123,0	-35,0	0,091	146,3	-55,7
955,0	11,4	-6,43	8,71	125,7	-32,0	0,079	147,3	-63,1
831,8	11,6	-7,26	7,59	128,0	-29,2	0,069	148,4	-71,5
724,4	11,8	-8,19	6,61	129,9	-26,5	0,060	149,6	-81,1
631,0	12,2	-9,24	5,75	131,5	-24,1	0,052	151,0	-91,9
549,5	12,5	-10,4	5,01	132,9	-21,8	0,046	152,6	-104,3
478,6	13,0	-11,7	4,37	134,0	-19,9	0,040	154,4	-118,4
416,9	13,5	-13,2	3,80	134,9	-18,1	0,035	156,4	-134,3
363,1	14,2	-14,8	3,31	135,7	-16,6	0,030	158,7	-152,5
316,2	15,0	-16,7	2,88	136,4	-15,2	0,026	161,3	-173,1
275,4	15,9	-18,7	2,51	136,9	-14,1	0,023	164,3	-196,5
239,9	17,0	-20,9	2,19	137,4	-13,1	0,020	167,6	-223,1
208,9	18,4	-23,3	1,91	137,8	-12,4	0,017	171,4	-253,3
182,0	20,1	-25,9	1,66	138,2	-11,8	0,015	175,8	-287,6
158,5	22,0	-28,8	1,45	138,5	-11,4	0,013	180,7	-326,5
138,0	24,4	-31,8	1,26	138,8	-11,2	0,011	186,3	-370,8
120,2	27,2	-34,9	1,10	139,1	-11,1	0,010	192,6	-421,0
104,7	30,4	-38,1	0,95	139,3	-11,3			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 130 \text{ Ом}$; $Q_1 = 60 \text{ мкФ} \cdot \text{с}^{-0,1}$; $p_1 = 0,90$; $Q_2 = 0,03 \text{ Ф} \cdot \text{с}^{-0,08}$; $p_2 = 0,92$.

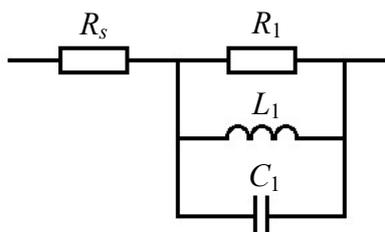
80.7



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,0	-0,53	91,2	31,5	-7,04	0,83	23,5	0,024
8 710	10,0	-0,61	79,4	32,2	-5,82	0,72	23,5	-0,10
7 586	10,0	-0,70	69,2	32,7	-4,60	0,63	23,5	-0,23
6 607	10,0	-0,80	60,3	33,0	-3,39	0,55	23,5	-0,36
5 754	10,0	-0,92	52,5	33,2	-2,21	0,48	23,5	-0,50
5 012	10,0	-1,06	45,7	33,2	-1,07	0,42	23,6	-0,64
4 365	10,1	-1,21	39,8	33,0	0,00	0,36	23,7	-0,78
3 802	10,1	-1,39	34,7	32,7	1,00	0,32	23,7	-0,93
3 311	10,1	-1,60	30,2	32,2	1,90	0,28	23,8	-1,08
2 884	10,1	-1,83	26,3	31,6	2,68	0,24	24,0	-1,23
2 512	10,2	-2,10	22,9	30,9	3,33	0,21	24,1	-1,38
2 188	10,2	-2,40	20,0	30,2	3,83	0,18	24,3	-1,51
1 905	10,3	-2,75	17,4	29,3	4,18	0,16	24,5	-1,63
1 660	10,4	-3,14	15,1	28,5	4,36	0,14	24,7	-1,73
1 445	10,5	-3,59	13,2	27,7	4,40	0,12	25,0	-1,80
1 259	10,7	-4,09	11,5	27,0	4,31	0,10	25,2	-1,83
1 096	10,9	-4,66	10,0	26,3	4,13	0,091	25,5	-1,82
955,0	11,2	-5,28	8,71	25,8	3,87	0,079	25,7	-1,78
831,8	11,6	-5,97	7,59	25,3	3,57	0,069	26,0	-1,70
724,4	12,1	-6,72	6,61	24,9	3,25	0,060	26,2	-1,61
631,0	12,6	-7,51	5,75	24,5	2,92	0,052	26,4	-1,49
549,5	13,4	-8,34	5,01	24,3	2,60	0,046	26,5	-1,37
478,6	14,3	-9,18	4,37	24,1	2,29	0,040	26,7	-1,24
416,9	15,3	-9,99	3,80	23,9	2,01	0,035	26,8	-1,12
363,1	16,6	-10,7	3,31	23,8	1,74	0,030	26,8	-1,00
316,2	18,1	-11,3	2,88	23,7	1,50	0,026	26,9	-0,89
275,4	19,7	-11,8	2,51	23,6	1,28	0,023	27,0	-0,78
239,9	21,4	-12,0	2,19	23,6	1,08	0,020	27,0	-0,69
208,9	23,1	-11,9	1,91	23,5	0,90	0,017	27,0	-0,61
182,0	24,9	-11,6	1,66	23,5	0,73	0,015	27,1	-0,53
158,5	26,6	-11,0	1,45	23,5	0,57	0,013	27,1	-0,47
138,0	28,1	-10,3	1,26	23,5	0,43	0,011	27,1	-0,41
120,2	29,4	-9,30	1,10	23,4	0,29	0,010	27,1	-0,36
104,7	30,6	-8,21	0,95	23,4	0,15			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 40 \text{ Ом}$; $R_2 = 60 \text{ Ом}$; $R_3 = 30 \text{ Ом}$; $C_1 = 30 \text{ мкФ}$; $C_2 = 0,02 \text{ Ф}$; $L_1 = 0,5 \text{ Гн}$.

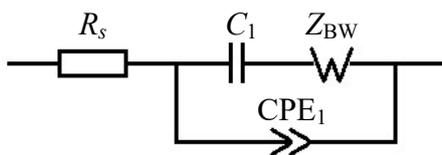
80.8



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,0	-0,40	91,2	35,4	-10,8	0,83	10,0	1,04
8 710	10,0	-0,46	79,4	37,5	-8,22	0,72	10,0	0,91
7 586	10,0	-0,52	69,2	39,1	-5,14	0,63	10,0	0,79
6 607	10,0	-0,60	60,3	39,9	-1,74	0,55	10,0	0,69
5 754	10,0	-0,69	52,5	39,9	1,77	0,48	10,0	0,60
5 012	10,0	-0,79	45,7	39,1	5,17	0,42	10,0	0,52
4 365	10,0	-0,91	39,8	37,5	8,25	0,36	10,0	0,46
3 802	10,0	-1,05	34,7	35,4	10,8	0,32	10,0	0,40
3 311	10,0	-1,20	30,2	32,8	12,8	0,28	10,0	0,35
2 884	10,1	-1,38	26,3	30,0	14,2	0,24	10,0	0,30
2 512	10,1	-1,58	22,9	27,1	14,9	0,21	10,0	0,26
2 188	10,1	-1,81	20,0	24,3	15,0	0,18	10,0	0,23
1 905	10,1	-2,08	17,4	21,8	14,7	0,16	10,0	0,20
1 660	10,2	-2,39	15,1	19,6	14,0	0,14	10,0	0,17
1 445	10,3	-2,73	13,2	17,6	13,1	0,12	10,0	0,15
1 259	10,3	-3,13	11,5	16,0	12,0	0,10	10,0	0,13
1 096	10,4	-3,59	10,0	14,7	10,9	0,091	10,0	0,11
955,0	10,6	-4,10	8,71	13,7	9,84	0,079	10,0	0,100
831,8	10,8	-4,69	7,59	12,8	8,79	0,069	10,0	0,087
724,4	11,0	-5,34	6,61	12,2	7,80	0,060	10,0	0,076
631,0	11,3	-6,08	5,75	11,7	6,90	0,052	10,0	0,066
549,5	11,7	-6,91	5,01	11,3	6,08	0,046	10,0	0,057
478,6	12,2	-7,81	4,37	11,0	5,34	0,040	10,0	0,050
416,9	12,9	-8,80	3,80	10,7	4,68	0,035	10,0	0,044
363,1	13,7	-9,85	3,31	10,6	4,10	0,030	10,0	0,038
316,2	14,7	-10,9	2,88	10,4	3,58	0,026	10,0	0,033
275,4	16,0	-12,0	2,51	10,3	3,13	0,023	10,0	0,029
239,9	17,7	-13,1	2,19	10,3	2,73	0,020	10,0	0,025
208,9	19,6	-14,0	1,91	10,2	2,38	0,017	10,0	0,022
182,0	21,8	-14,7	1,66	10,1	2,08	0,015	10,0	0,019
158,5	24,3	-15,0	1,45	10,1	1,81	0,013	10,0	0,017
138,0	27,1	-14,9	1,26	10,1	1,58	0,011	10,0	0,014
120,2	30,0	-14,1	1,10	10,1	1,38	0,010	10,0	0,013
104,7	32,8	-12,8	0,95	10,0	1,20			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 30 \text{ Ом}$; $L_1 = 0,2 \text{ Гн}$; $C_1 = 40 \text{ мкФ}$.

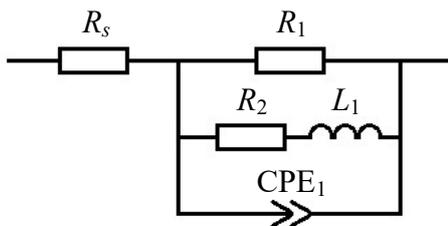
80.9



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,2	-0,74	91,2	24,1	-22,3	0,83	253,3	-300,2
8 710	10,2	-0,83	79,4	25,6	-24,2	0,72	270,6	-326,0
7 586	10,2	-0,94	69,2	27,3	-26,2	0,63	289,5	-355,1
6 607	10,3	-1,05	60,3	29,0	-28,4	0,55	310,4	-388,1
5 754	10,3	-1,18	52,5	31,0	-30,7	0,48	334,3	-425,2
5 012	10,4	-1,32	45,7	33,1	-33,3	0,42	362,2	-466,6
4 365	10,4	-1,48	39,8	35,3	-36,0	0,36	395,2	-512,2
3 802	10,5	-1,66	34,7	37,8	-38,9	0,32	434,5	-561,3
3 311	10,6	-1,85	30,2	40,5	-42,0	0,28	481,1	-613,1
2 884	10,6	-2,07	26,3	43,3	-45,3	0,24	535,9	-666,1
2 512	10,7	-2,31	22,9	46,4	-48,9	0,21	599,1	-718,4
2 188	10,8	-2,57	20,0	49,8	-52,8	0,18	670,3	-768,2
1 905	11,0	-2,86	17,4	53,4	-56,9	0,16	748,1	-813,4
1 660	11,1	-3,18	15,1	57,3	-61,4	0,14	830,5	-852,6
1 445	11,3	-3,53	13,2	61,5	-66,2	0,12	914,6	-885,3
1 259	11,5	-3,92	11,5	66,0	-71,3	0,10	997,3	-912,0
1 096	11,7	-4,34	10,0	70,9	-76,9	0,091	1 076	-934,2
955,0	11,9	-4,80	8,71	76,1	-82,8	0,079	1 148	-954,7
831,8	12,2	-5,30	7,59	81,7	-89,3	0,069	1 211	-976,5
724,4	12,5	-5,85	6,61	87,8	-96,2	0,060	1 266	-1 003
631,0	12,8	-6,45	5,75	94,3	-103,7	0,052	1 312	-1 038
549,5	13,2	-7,10	5,01	101,3	-111,7	0,046	1 350	-1 085
478,6	13,7	-7,80	4,37	108,8	-120,4	0,040	1 381	-1 146
416,9	14,1	-8,57	3,80	116,9	-129,8	0,035	1 406	-1 225
363,1	14,7	-9,40	3,31	125,5	-139,9	0,030	1 425	-1 324
316,2	15,3	-10,3	2,88	134,8	-150,9	0,026	1 440	-1 447
275,4	15,9	-11,3	2,51	144,8	-162,7	0,023	1 452	-1 595
239,9	16,6	-12,3	2,19	155,5	-175,5	0,020	1 461	-1 773
208,9	17,4	-13,4	1,91	167,1	-189,3	0,017	1 468	-1 984
182,0	18,3	-14,7	1,66	179,5	-204,2	0,015	1 474	-2 233
158,5	19,3	-16,0	1,45	192,7	-220,2	0,013	1 478	-2 524
138,0	20,3	-17,4	1,26	206,7	-237,6	0,011	1 481	-2 863
120,2	21,5	-18,9	1,10	221,4	-256,5	0,010	1 484	-3 257
104,7	22,7	-20,5	0,95	236,9	-277,2			

Ответ: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_d = 1500 \text{ Ом}$; $\tau_d = 3 \text{ с}$; $p_d = 0,5$; $C_1 = 0,005 \text{ Ф}$;
 $Q_1 = 30 \text{ мкФ} \cdot \text{с}^{-0,05}$; $p_1 = 0,95$.

80.10



$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \Gamma\text{ц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10 000	10,1	-0,68	91,2	38,9	-16,0	0,83	27,3	1,47
8 710	10,1	-0,78	79,4	41,1	-14,6	0,72	27,2	1,28
7 586	10,1	-0,89	69,2	43,1	-12,9	0,63	27,2	1,11
6 607	10,1	-1,01	60,3	44,7	-11,0	0,55	27,2	0,97
5 754	10,1	-1,15	52,5	46,1	-8,98	0,48	27,2	0,84
5 012	10,1	-1,32	45,7	47,0	-6,81	0,42	27,2	0,73
4 365	10,2	-1,50	39,8	47,6	-4,60	0,36	27,2	0,64
3 802	10,2	-1,71	34,7	47,9	-2,38	0,32	27,2	0,56
3 311	10,3	-1,95	30,2	47,8	-0,20	0,28	27,2	0,48
2 884	10,3	-2,21	26,3	47,4	1,89	0,24	27,2	0,42
2 512	10,4	-2,52	22,9	46,6	3,85	0,21	27,1	0,37
2 188	10,4	-2,87	20,0	45,5	5,60	0,18	27,1	0,32
1 905	10,5	-3,26	17,4	44,1	7,11	0,16	27,1	0,28
1 660	10,6	-3,70	15,1	42,5	8,30	0,14	27,1	0,24
1 445	10,8	-4,20	13,2	40,8	9,16	0,12	27,1	0,21
1 259	11,0	-4,77	11,5	39,0	9,67	0,10	27,1	0,18
1 096	11,2	-5,40	10,0	37,2	9,85	0,091	27,1	0,16
955,0	11,5	-6,11	8,71	35,6	9,74	0,079	27,1	0,14
831,8	11,8	-6,89	7,59	34,1	9,39	0,069	27,1	0,12
724,4	12,2	-7,76	6,61	32,7	8,87	0,060	27,1	0,10
631,0	12,8	-8,71	5,75	31,6	8,23	0,052	27,1	0,09
549,5	13,4	-9,74	5,01	30,7	7,54	0,046	27,1	0,08
478,6	14,2	-10,8	4,37	29,9	6,83	0,040	27,1	0,07
416,9	15,2	-11,9	3,80	29,3	6,13	0,035	27,1	0,06
363,1	16,4	-13,1	3,31	28,8	5,46	0,030	27,1	0,05
316,2	17,8	-14,3	2,88	28,4	4,84	0,026	27,1	0,04
275,4	19,5	-15,4	2,51	28,1	4,27	0,023	27,1	0,04
239,9	21,4	-16,5	2,19	27,9	3,76	0,020	27,1	0,03
208,9	23,6	-17,3	1,91	27,7	3,30	0,017	27,1	0,03
182,0	26,0	-18,0	1,66	27,6	2,89	0,015	27,1	0,02
158,5	28,5	-18,3	1,45	27,5	2,53	0,013	27,1	0,02
138,0	31,2	-18,3	1,26	27,4	2,21	0,011	27,1	0,02
120,2	33,8	-17,9	1,10	27,3	1,93	0,010	27,1	0,01
104,7	36,4	-17,1	0,95	27,3	1,68			

Отвeт: $R_s = 10 \text{ Ом}$; $R_1 = 40 \text{ Ом}$; $R_2 = 30 \text{ Ом}$; $L_1 = 0,9 \text{ Гн}$; $Q_1 = 40 \text{ мкФ} \cdot \text{с}^{-0,05}$;
 $p_1 = 0,95$.

Список литературы

1. Укше Е.А. Электрохимический импеданс. Теория и методы анализа / Е.А. Укше, Д.И. Лейкис // Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков: труды IV Всесоюз. совещания по физ. химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков (Киев, октябрь 1969 г.). Ч. 3: Пленарные доклады. – Киев: Наук. думка, 1971. – С. 44–64.
2. Новосельский И.М. О тождественных эквивалентных схемах замещения импеданса / И.М. Новосельский, Н.Н. Гудина, Ю.И. Фетисов // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, № 4. – С. 565–567.
3. Графов Б.М. Электрохимические цепи переменного тока: моногр. / Б.М. Графов, Е.А. Укше; отв. ред. А.Н. Фрумкин; АН СССР. Ин-т электрохимии, АН СССР. Ин-т новых химических проблем. – М.: Наука, 1973. – 128 с.
4. Укше Е.А. Твердые электролиты / Е.А. Укше, Н. Г. Букун; АН СССР, Ин-т новых химических проблем. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
5. Графов Б.М. Метод электрохимического импеданса / Б.М. Графов, Е.А. Укше // Кинетика сложных электрохимических реакций. – М.: Наука, 1981. – С. 7–49.
6. Сборник задач по теоретической электрохимии: учеб. пособие для вузов / Ф.И. Кукоз, И.Д. Кудрявцева, В.И. Гончаров, К.А. Рыбьянец; под ред. Ф.И. Кукоза. – М.: Высш. школа, 1982. – 160 с.
7. Кнеллер В.Ю. Определение параметров многоэлементных двухполюсников / В.Ю. Кнеллер, Л.П. Боровских. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 144 с.
8. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, В.В. Елкин, Б. Савова-Стойнова; АН СССР, Ин-т электрохимии им. А.Н. Фрумкина. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
9. Электрохимическая импедансная спектроскопия: тематический выпуск // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 1. – 161 с.
10. Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications / J.R. Macdonald ; ed. E. Barsoukov. – 2nd ed. – New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 595 p.
11. Поклонский Н.А. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. – Минск: БГУ, 2005. – 130 с.
12. Электроаналитические методы. Теория и практика / А.М. Бонд, Д. Инцельт, Х. Калерт и др.; под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 326 с.
13. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учеб. пособие / сост. Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова. – Екатеринбург: Урал. гос. ун-т, 2008. – 70 с.

14. *Orazem M.E.* Electrochemical Impedance Spectroscopy / М.Е. Orazem, В. Tribollet. – Hoboken : John Wiley and Sons, 2008. – 533 p.
15. *Кичигин В.И.* Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу / В.И. Кичигин, И.Н. Шерстобитова, А.Б. Шеин; Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2009. – 239 с.
16. *Васильев Р.Б.* Метод спектроскопии импеданса для исследования электрофизических свойств материалов: метод. разработка к программам повышения квалификации / Р.Б. Васильев. – М.: Изд-во МГУ, 2011. – 49 с.
17. *Виноградова С.С.* Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях: учеб. пособие / С.С. Виноградова, И.О. Исхакова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2012. – 96 с.
18. *Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications / А. Lasia. – New York: Springer, 2014. – 367 p.
19. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие / Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова; под общ. ред. Е. С. Буяновой; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 156 с.
20. Методы расчета и экспериментального определения параметров электрохимических систем: учеб.-метод. пособие / В.М Рудой, А.А. Трофимов, М.В. Ананьев и др.; под общ. ред. Т.Н. Останиной; науч. ред. Ю.П. Зайков; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 128 с.
21. *Астафьев Е.А.* Практическое руководство по методу электрохимического импеданса / Е.А. Астафьев; Федер. исслед. центр проблем хим. физики и мед. химии РАН. – Черноголовка: ФИЦ ПХФимХ РАН, 2022. – 132 с.

Учебное издание

Пантелеева Виктория Вячеславовна

**Импедансная спектроскопия электрохимических систем:
задачи и упражнения**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Т. И. Ускова*

Корректор *М. И. Иванова*

Компьютерная верстка: *В. В. Пантелеева*

Объем данных 5,11 Мб

Подписано к использованию 04.04.2024

Размещено в открытом доступе

на сайте www.psu.ru

в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Управление издательской деятельности

Пермского государственного

национального исследовательского университета.

614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15