

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электрокапиллярные явления

Шамарина Екатерина, Б06-903

Хомутов Андрей, Б06-903

ФБМФ, 2021

Цели работы

1. Исследование зависимости поверхностного натяжения на границе ртуть-раствор электролита от электрического потенциала.
2. Определение потенциала нулевого заряда и емкости двойного электрического слоя на поверхности ртутного электрода в растворе; оценка параметров плотной части д.э.с.
3. Исследование влияния природы электролита на потенциал нулевого заряда и величину максимального натяжения.

1 Практическая часть

1.1 Исследование электрокапиллярной кривой

Исследование электрокапиллярной кривой на ртути проводилось с помощью измерения краевого угла смачивания декана на поверхности ртути в водном растворе 0.1M NaF по трёхэлектродной схеме.

После нанесения капли декана (5мкл) на пов-ть ртути была проведена тренировка капли. (Потенциал ртутного электрода от 300 до -1300 мВ относительно хлорсеребряного электрода в циклическом режиме со скоростью развертки 50 мВ/с.)

Произведены измерения краевого угла смачивания от величины потенциала ртутного электрода. (Результаты в Табл.1.) Далее из уравнения Юнга получены значения поверхностного натяжения на границе вода-ртуть.

$$\sigma_{вр} = \sigma_{др} + \sigma_{дв} \cos \theta$$

По полученным данным построен график зависимости $\sigma(E)$. ПНЗ может быть определён напрямую из графика (точка максимума): $\varphi_0 \simeq -400 \text{ mV}$. Также м.б. определён из аппроксимации кривой второй или четвёртой степенью:

$$\sigma_2 = -8.06 \cdot 10^{-5} E^2 - 0.069 E + 409 \Rightarrow \varphi_{02} = -428 \text{ mV}$$

$$\sigma_4 = 1.64 \cdot 10^{-11} E^4 + 4.96 \cdot 10^{-8} E^3 - 4.47 \cdot 10^{-5} E^2 - 0.0705 E + 405 \Rightarrow \varphi_{04} = -483 \text{ mV}$$

Если представить двойной слой в виде плоского конденсатора, то его удельную ёмкость в ПНЗ можно найти по формуле: $C_s = - \left. \frac{d^2 \sigma}{dE^2} \right|_{q=0}$

$$C_2 \simeq 16 \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2} \quad C_4 \simeq 18 \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$$

По полученной ёмкости можно оценить расстояние между обкладками конденсатора: $d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C_s} = \frac{4.8 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}}{0.17 \frac{\text{Ф}}{\text{м}^2}} \simeq 2.1 \text{ \AA}$

Соотнесём оценку с теориями Гельмгольца и Гуи-Чапмена строения двойного электрического слоя.

Гельмгольц) $C_{пл} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{r}$, где r - радиус гидратированного иона, может быть найден из модели Стокса: $r = \frac{1}{6\pi\eta b} = \frac{eF}{6\pi\eta\lambda^0} = 1.63 \text{ \AA}$ для Na^+ и 1.48 \AA для F^{-1} . Оба этих значения меньше оценочных 2.1 \AA . ДЭС удовлетворял бы приближению Гельмгольца, если бы $\epsilon \simeq 2.9$.

¹ $\lambda_{Na} = 50.28 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_F = 55.4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\Omega \text{mol}}$ соотв, Сухутин А.М. Справочник по электрохимии

Таблица 1: Результаты измерений

$E, \text{ mV}$	$\theta, \text{ deg}$	$\sigma, \text{ mN/m}$
-1300	106.2	360.7715
-1201	95.2	370.3777
-1102	77.1	386.3858
-1002	60.8	399.8808
-900.6	50.2	407.6456
-802	33.8	417.3802
-702	29.6	419.3442
-601	25.5	421.0318
-503	24.8	421.2967
-404	22.4	422.1518
-302	24.4	421.4449
-202	29.7	419.3002
-102	39.2	414.5222
0	49.6	408.0541
102	62.0	398.9430
199	78.6	385.0805
298	84.6	379.7995
399	88.4	376.4240

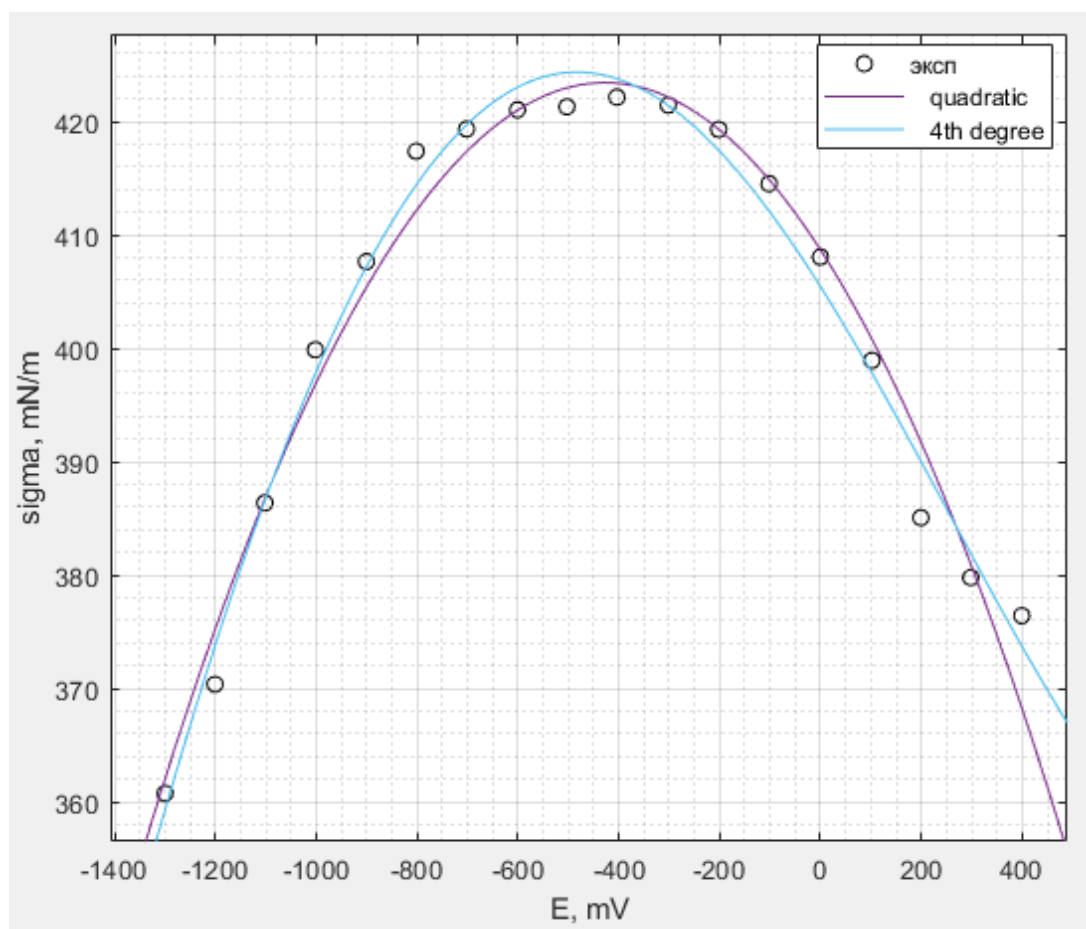


Рис. 1: Электрокапиллярная кривая

$$\text{Гуи-Чапмен)} C_d = \sqrt{C_\infty} \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 F^2}{RT}} ch\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) \simeq \sqrt{C_\infty} \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 F^2}{RT}} \simeq 73 \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$$

Тогда воспользуемся моделью Штерна: $C_{\text{пл}} = \frac{C \cdot C_d}{C_d - C} \simeq 22 \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$. В этом случае $d \simeq 1.59 \text{ \AA}$ что хорошо согласуется с радиусами гидратированных ионов и, соответственно, толщиной ДЭС в модели Гельмгольца.

1.2 Исследование поляризуемости Hg-электрода

Измерения проводились при концентрации $\text{NaF} = 0.1 \text{ М}$. Сначала была снята ЦВАХ рабочего электрода в диапазоне от -2.3 до 0.3 В. Потенциал разрыва цепи составил около 70 мВ, с течением времени он дрейфовал.

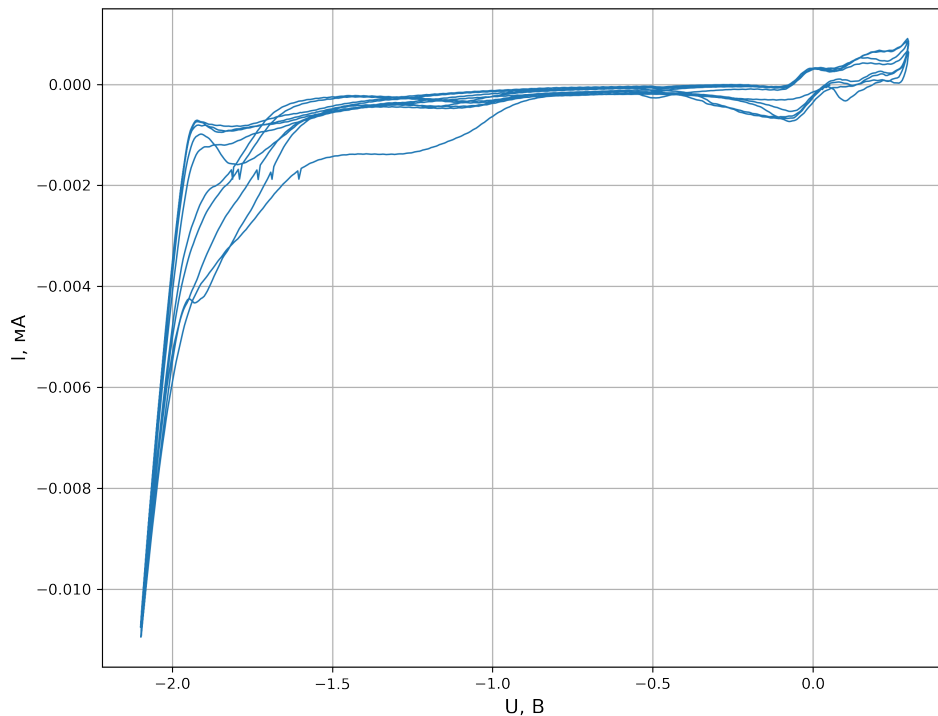


Рис. 2: ЦВАХ ртутного эл-да

Затем ртутный электрод был выдержан при потенциале -2.3 В относительно вспомогательного хлорсеребряного в течении 3 минут. При этом происходит восстановление натрия с переходом его в ртуть. Потенциал разрыва цепи установился на значении -2027 мВ

Было проведено измерение ЦВАХ ртути в диапазоне потенциалов от -2.3 до -1.8 В и от -2.1 до 0.3 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Видно, что получившаяся "батарея" разряжается до определенного момента, пока весь натрий не перейдет из амальгамы в окисленную форму (при этом можно наблюдать бурное выделение водорода), затем ЦВАХ возвращается к первоначальному и снова можно наблюдать область поляризуемости.

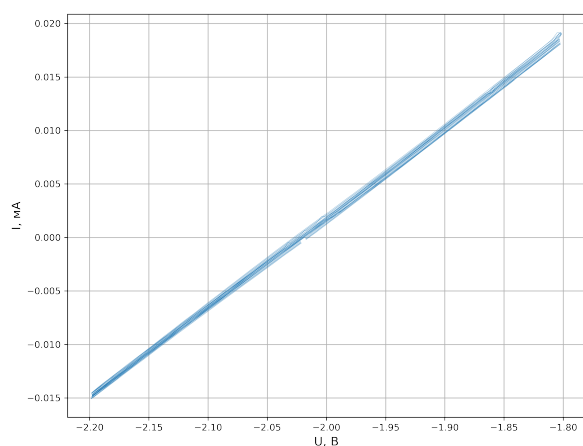


Рис. 3: ЦВАХ обработанного Hg эл-да (I)

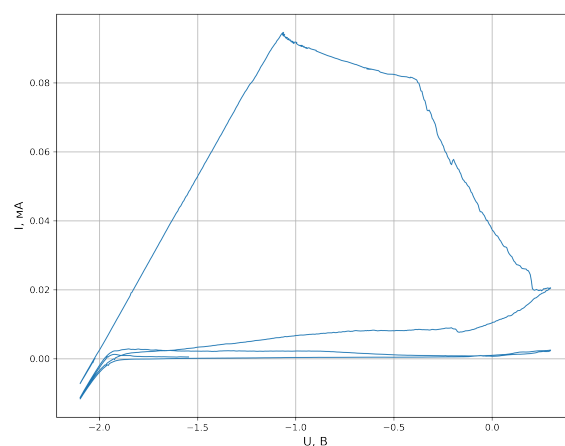


Рис. 4: ЦВАХ обработанного Hg эл-да (II)

2 Выводы

1. С помощью электрокапиллярной кривой измерен пнз ртути в растворе 0.1M NaF: -428мВ (по аппроксимации полиномом 2 степени) (отн. нас. ХС электрода). Справочное значение: -428мВ.
2. Оценена ёмкость ДЭС. Оценка удовлетворяет модели Штерна.
3. Была изменена поляризуемость (на обратимость) ртутного электрода, путем растворения в нем натрия, затем поляризуемость была восстановлена, после перевода натрия обратно в раствор