

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ДЕПАРТАМЕНТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

---

## Электрокапиллярные явления. Свойства электродов

---

*Авторы:*

Светлана ФРОЛОВА

6113 группа

Анатолий КИСЕЛЁВ

6113 группа



г. Долгопрудный  
2018 г.

# 1 Цели работы

1. Определение 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;
3. Исследование влияния природы электролита на потенциал нулевого заряда;
4. Получение хлорсеребряного электрода;
5. Исследование поляризуемости различных электродов. Выявление электродных процессов, ограниченных стадией массопереноса и стадией переноса заряда.

# 2 Теоретическая часть

Суть электрокапиллярных явлений заключается в изменении межфазного натяжения на поверхности раздела в результате ее заряжения. При постоянном составе электролита зависимость натяжения  $\sigma$  от разности потенциалов  $E$  определяется уравнением Липпмана:

$$q = - \left( \frac{d\sigma}{dE} \right)_{\mu_i} \quad (1)$$

Очевидно, что максимальное натяжение соответствует потенциалу, при котором поверхность электрода не заряжена, так называемому потенциалу нулевого заряда.

Если на поверхность ртути или другого металла нанести каплю органической жидкости, нерастворимой в воде, то на трехфазной границе устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения в соответствии с уравнением Юнга:

$$\sigma_{31} = \sigma_{32} + \sigma_{12} \cdot \cos \theta \quad (2)$$

Это и позволяет исследовать изменение поверхностного натяжения на границе раздела ртутный электрод-раствор электролита в зависимости от потенциала электрода с помощью измерения краевого угла смачивания органической жидкости  $\theta$  (декана).

## Поляризуемые и неполяризуемые границы раздела фаз

Цели исследования электродных процессов в электрохимии могут быть направлены на измерение как заряда, так и протекающего тока. Различия наглядно объясняются с помощью эквивалентной схемы Эршлера-Релндса

Она включает в себя три элемента: параллельно соединенные емкость двойного электрического слоя  $C_{д.с.}$  и сопротивление фарадеевской реакции  $\Theta$ , последовательно к которым подключено омическое сопротивление в объеме раствора  $R_p$ . Величина фарадеевского сопротивления  $\Theta$  обусловлена тем, что для протекания любого электрохимического процесса на электроде существует определенный энергетический барьер, подобный энергии активации для химических реакций. Для протекания заметного электрического тока и преодоления этого барьера необходимо прикладывать к электроду определенную величину так называемого перенапряжения. Если реакция идет трудно, величина сопротивления  $\Theta$  велика и при незначительных приложенных напряжениях электрод ведет себя как конденсатор. Все приложенное напряжение идет на зарядку емкости двойного электрического слоя. В

этом идеальном случае эквивалентная электрическая схема электрода представляет собой конденсатор  $C_{д.с.}$  последовательно соединенный с резистором. Именно на таких, идеально поляризуемых, электродах принято изучать электрокапиллярные явления, описываемые уравнением Липпмана.

Другой крайний случай – электроды с очень низким сопротивлением реакции разряда  $\Theta$ . Они находятся в равновесии с продуктами электрохимической реакции и зарядить их поверхность с помощью внешних источников напряжения практически невозможно. В ответ на такую попытку возникает электрический ток, сбрасывающий «лишний» заряд. Такие, идеально неполяризуемые, электроды можно описать одним сопротивлением раствора  $R_p$ . Типичными представителями таких электродов, обладающих высокой плотностью тока обмена, являются все электроды сравнения. Их потенциал изменить с помощью внешнего напряжения практически невозможно.

## 3 Обработка результатов

### 3.1 Электроды

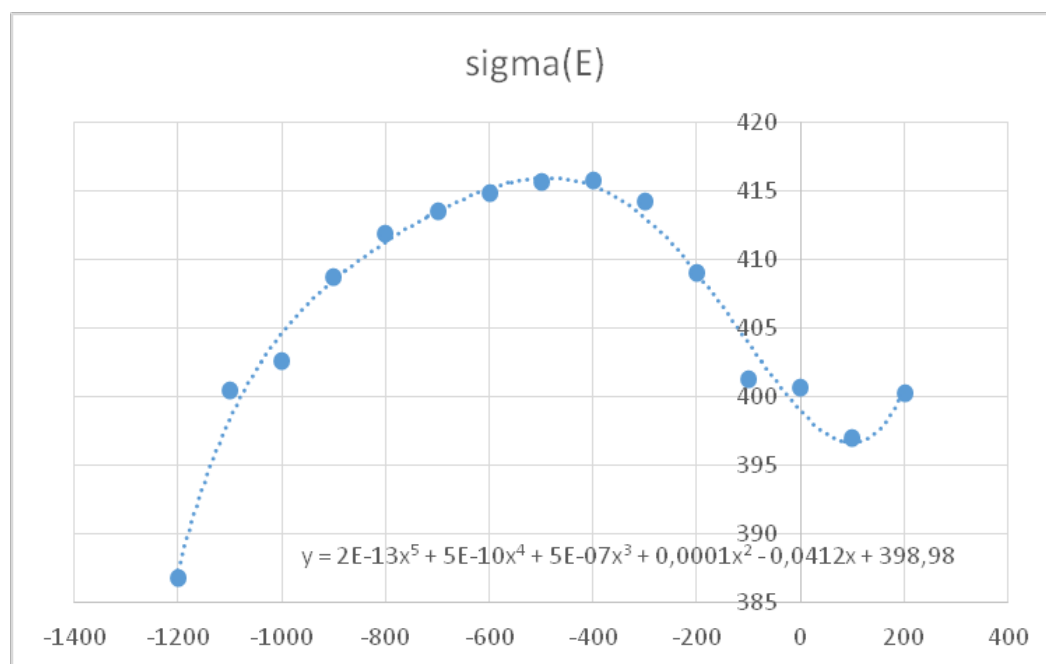
По измеренным данным (таблица 1) вычислим  $\sigma_{31}$ :

Таблица 1

$V$ , мВ	$d$ , пиксели	$h$ , пиксели	$\cos \alpha$	$\sigma_{31}$ , мН/м
200	1261,051	366,488745	0,494943	400,2421
100	1240,404	391,369391	0,430405	396,9506
0	1257,955	361,864616	0,502635	400,6344
-100	1285,172	363,309785	0,515539	401,2925
-200	1377,192	307,470324	0,667531	409,0441
-300	1479,684	267,226496	0,76919	414,2287
-400	1523,607	255,237145	0,79815	415,7057
-500	1521,316	255,158774	0,797715	415,6835
-600	1452,697	255,237145	0,780183	414,7893
-700	1483,683	277,218326	0,754934	413,5016
-800	1431,294	287,294274	0,722416	411,8432
-900	1379,192	311,04019	0,661898	408,7568
-1000	1287,206	351,115366	0,541282	402,6054
-1100	1261,032	365,034245	0,497928	400,3943
-1200	1141,127	451,134126	0,230634	386,7624

По формуле (2) найдем  $\sigma$  и построим график  $\sigma(E)$ .

Рис. 1



По графику определим п.н.з =  $-500$  мВ.  
Из уравнения Липмана (1) и второй производной  $\frac{d^2\sigma}{dE^2}$  находим емкость двойного электрического слоя:

$$C_{\text{д.с.}} = 0.3 \cdot 10^{-3} \frac{\Phi}{\text{м}^2}$$

Толщина двойного электрического слоя равна:

$$d = 5,9 \cdot 10^{-8} \text{ нм}$$

## 3.2 Электрокапиллярность

Получение и проверка работы хлорсеребряных электродов

Рис. 2

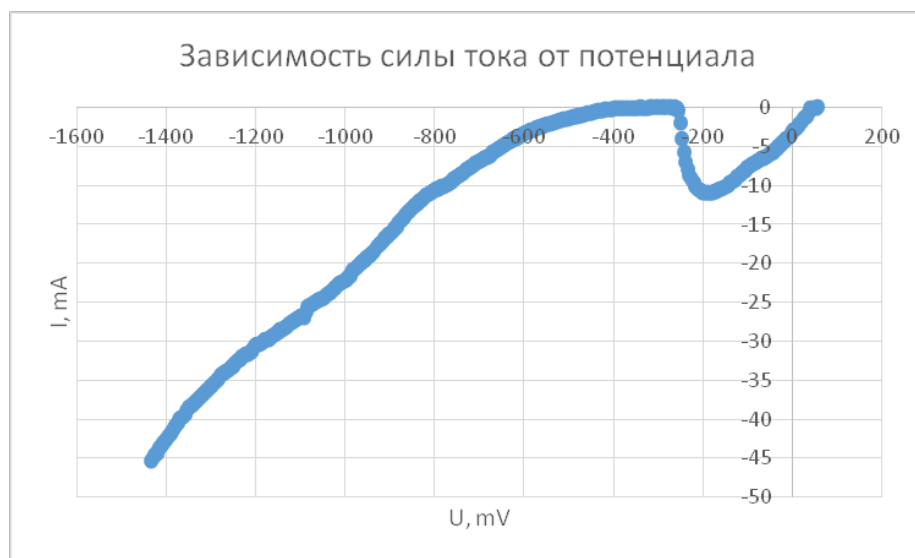
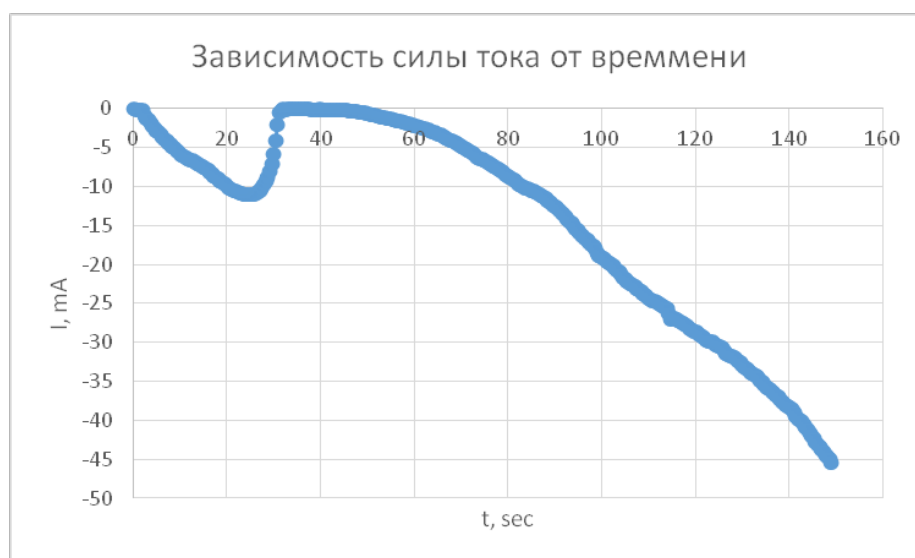


Рис. 3



## Определение диффузионного потенциала

$$U_{\text{HCl}} = 102$$

$$U_{\text{KCl}} = 63$$

$$\Delta U = 39$$

$$\lambda_{\text{K}} = 73,5$$

$$\lambda_{\text{Cl}} = 76,35$$

$$\lambda_{\text{H}} = 349,8$$

$I$	$U_{\text{диф}}$
0,1	-0,00112
1	0,037934

## Циклическая вольт-амперометрия

Рис. 4

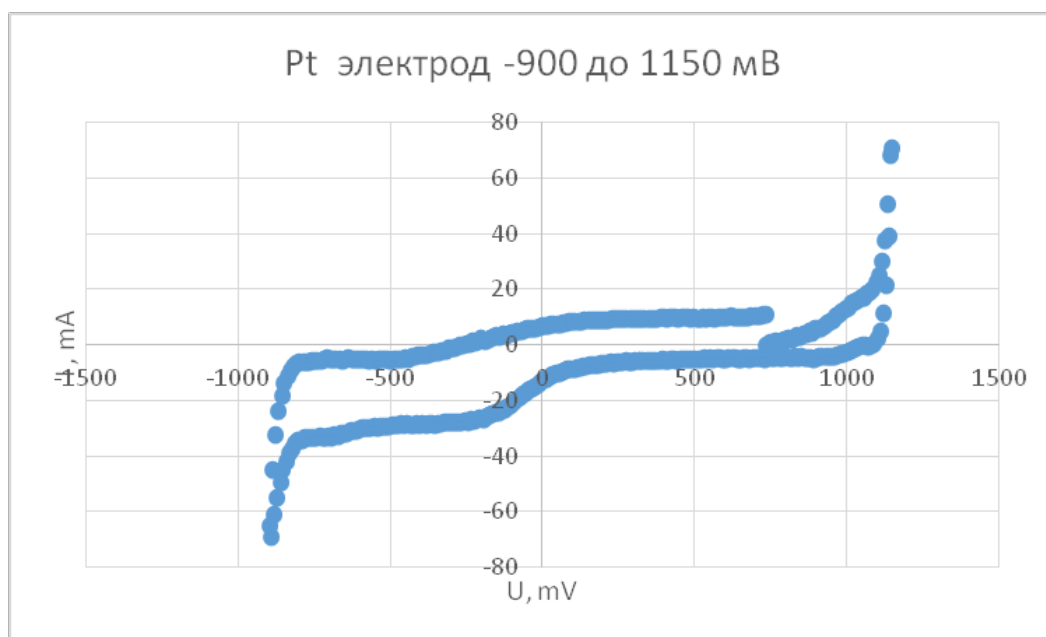


Рис. 5

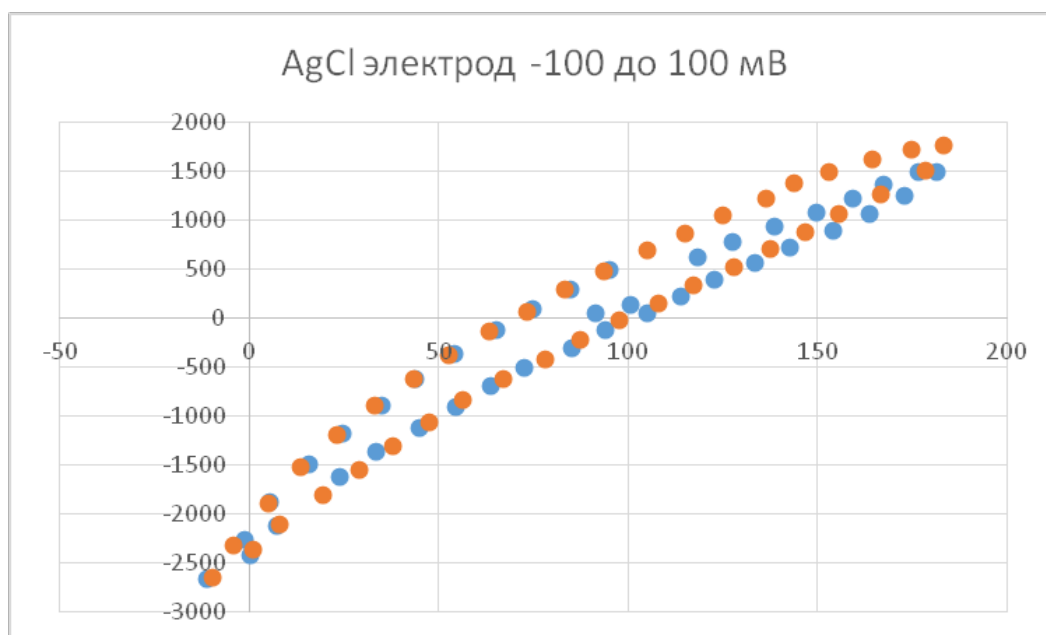


Рис. 6

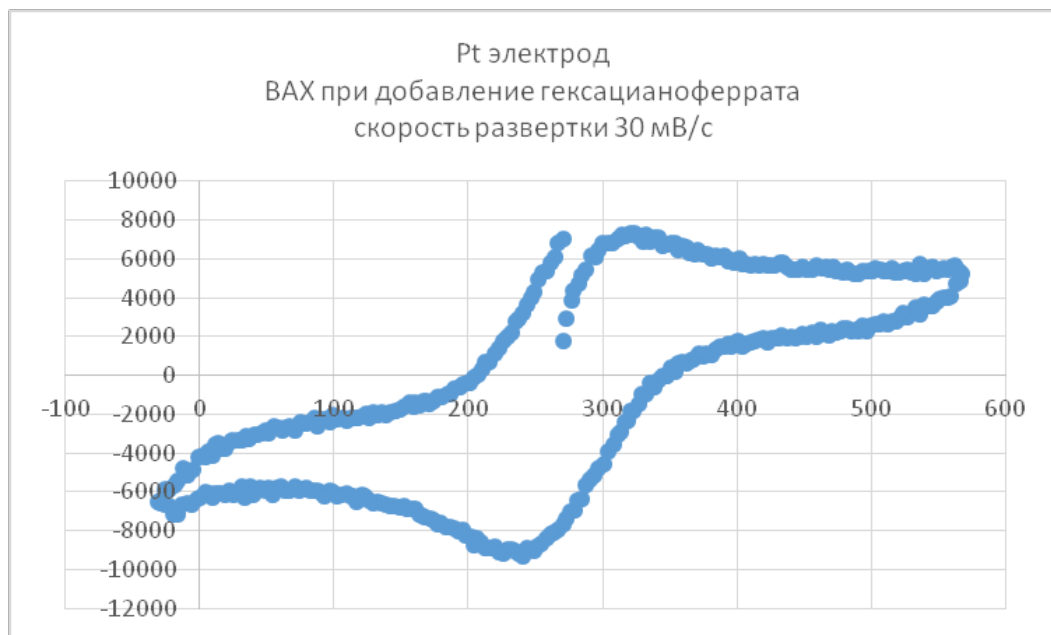


Рис. 7

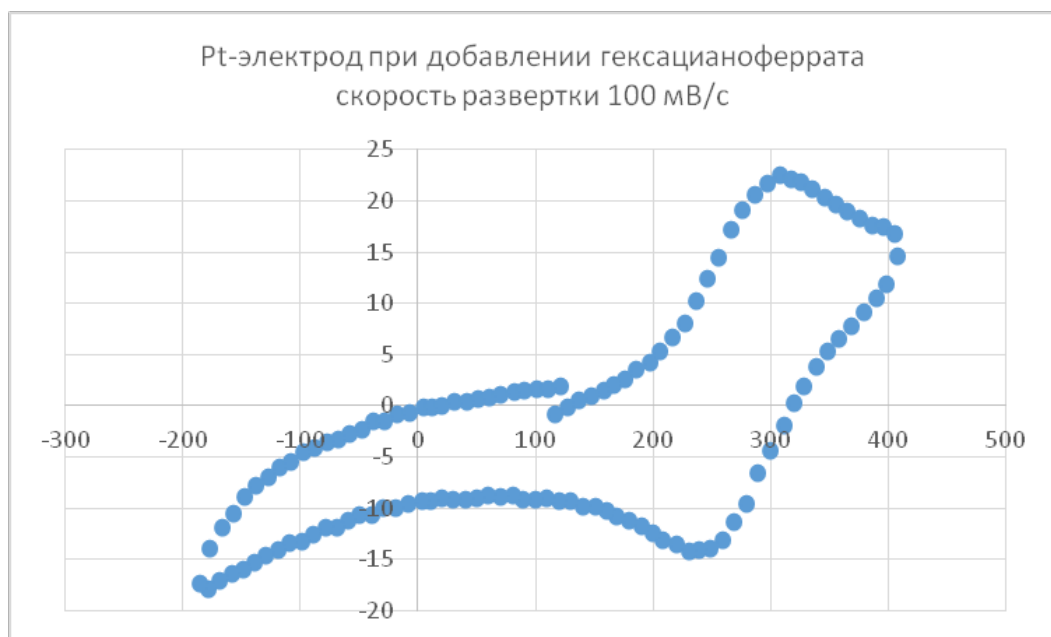
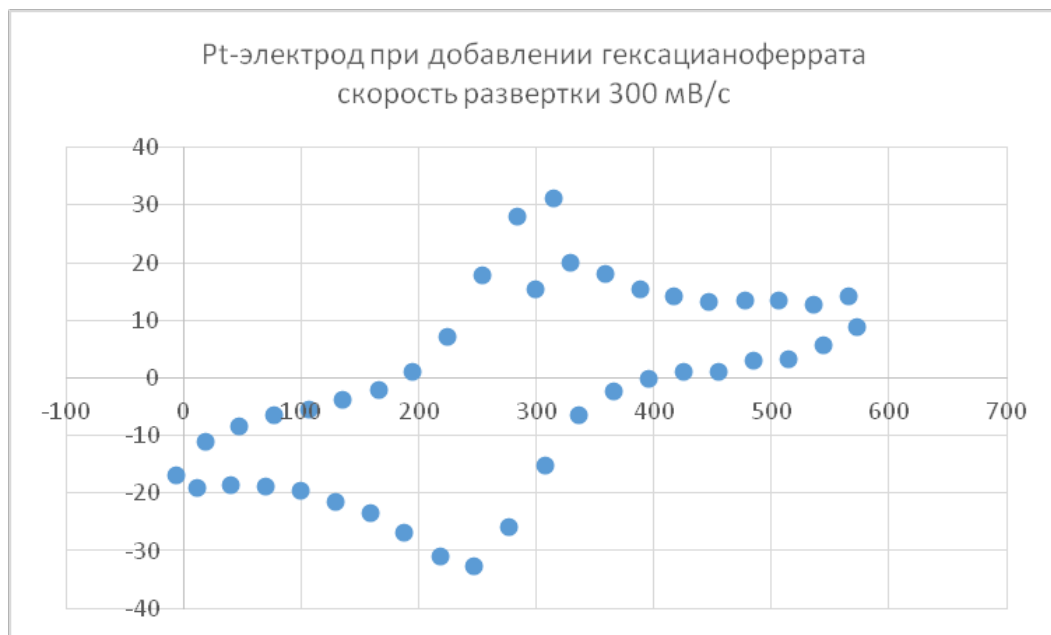
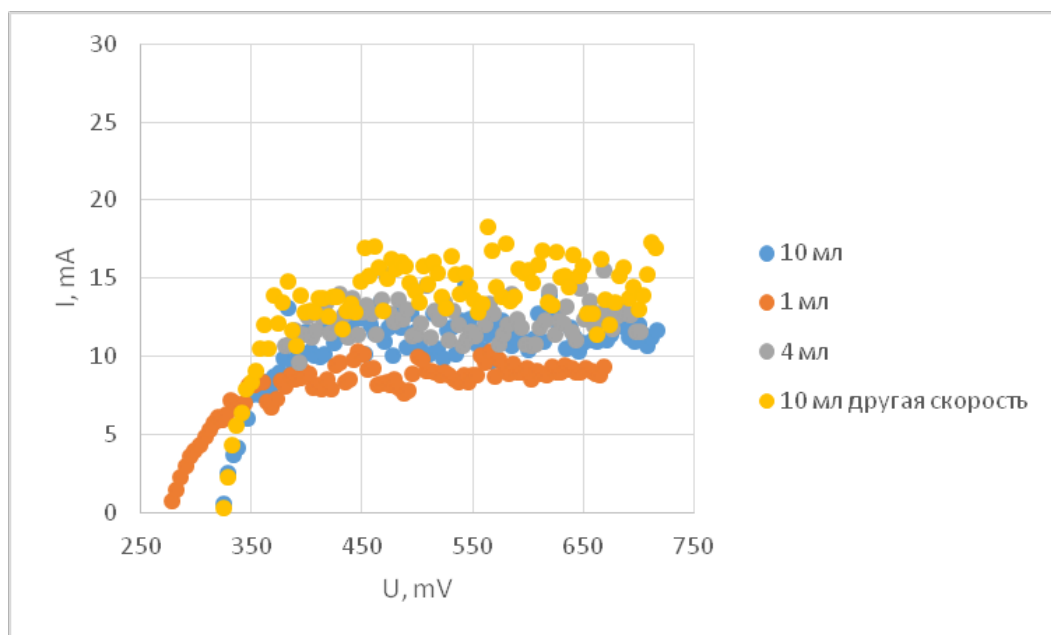


Рис. 8



Поляризуемые и неполяризуемые электроды, стационарные кривые поляризации для Ох-Red электрода

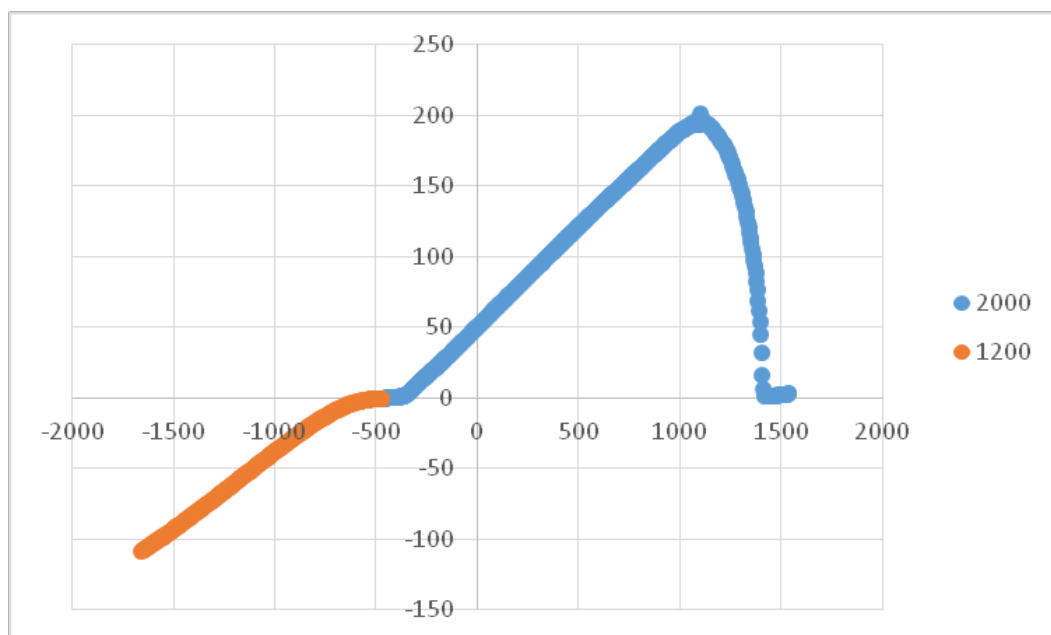
Рис. 9





## Коррозия

Рис. 10



## 4 Вывод

Мы определили зависимость поверхностного натяжения на границе ртуть-раствор электролита от электрического потенциала, нашли потенциал нулевого заряда и емкость двойного электрического слоя на поверхности ртутного электрода в растворе. Также исследовали влияние природы электролита на потенциал нулевого заряда, получили хлорсеребряный электрод и исследовали поляризуемости различных электродов.